



Métallurgie extractive protohistorique du cuivre: Etude thermodynamique et cinétique des réactions chimiques de transformation de minerais de cuivre sulfurés en métal et caractérisation des procédés

Emilien Burger

► To cite this version:

Emilien Burger. Métallurgie extractive protohistorique du cuivre: Etude thermodynamique et cinétique des réactions chimiques de transformation de minerais de cuivre sulfurés en métal et caractérisation des procédés. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00368257

HAL Id: tel-00368257

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00368257>

Submitted on 15 Mar 2009

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.

THESE DE DOCTORAT de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS 6)

SPECIALITE :
CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS CENTRE (ED 388)

Présentée

par Emilien BURGER

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE
PIERRE ET MARIE CURIE

Métallurgie extractive protohistorique du cuivre :

**Etude thermodynamique et cinétique des réactions chimiques de
transformation de minerais de cuivre sulfurés en métal et caractérisation
des procédés**

Soutenue le : 18 Décembre 2008
Devant le jury composé de

M. Richard PORTIER	Professeur à l'Université Paris 6, Examineur
M. Jacques CASTAING	Directeur de Recherche CNRS, Directeur de thèse
M. David BOURGARIT	Ingénieur de Recherche, Tuteur de thèse
M. Francis MILLOT	Directeur de Recherche CNRS, Rapporteur
M. Gilberto ARTIOLI	Professeur à l'Université de Padova, Rapporteur
M. Michel FIALIN	Ingénieur de Recherche à Paris 6, Examineur
M. Fabien PILON	Ingénieur de Recherche au CEA Le Ripault, Examineur
M. Andreas HAUPTMANN	Professeur de l'Université de Bochum, Examineur

CENTRE DE RECHERCHE ET DE RESTAURATION DES MUSEES DE FRANCE –
UMR171 CNRS
14, quai François Mitterrand – 75001 PARIS CEDEX

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France.

Je remercie Madame Christiane Naffah, directrice du C2RMF (UMR171 du CNRS) et Philippe Walter co-directeur de l'UMR171 de m'avoir accueilli durant trois ans dans ce laboratoire. Je suis également très reconnaissant à Monsieur Michel Menu, responsable du département Recherche.

Je remercie également Monsieur Christian Amatore et Mme Valérie Cabuil, co-directeurs de l'Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED 388), qui m'ont permis de réaliser cette thèse.

Je remercie Monsieur Jacques Castaing pour avoir dirigé ce travail, et David Bourgarit pour avoir encadré les recherches.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Francis Millot et Monsieur Gilberto Artioli pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail.

Je remercie également tous les membres du jury pour avoir accepté de relire ces pages et de participer à la soutenance: Andreas Hauptman, Richard Portier, Fabien Pilon, Michel Fialin

Une partie de ce travail a également vu le jour grâce au GdR ChimArt (GdR CNRS 2114) et au GdR Matériaux du Patrimoine et Synchrotron Soleil (GdR CNRS 2762). Je leur en suis très reconnaissant.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé lors des différentes expériences :

Eric Laval pour la microscopie électronique, Michel Dubus pour la Diffraction de Rayons X, Sandrine Pagès-Camagna pour la microscopie Raman,

Merci à Alain Wattiaux pour son accueil et sa précieuse aide à l'ICMCB,

Egalement Gilberto Artioli, Fabio Colpani, Ivana Angeli et Monica Dapiaggi pour leur aide à l'Université de Milan,

Un grand merci à Jean-Louis Hodeau pour sa patience incroyable sur la ligne BM2, et à Marine Cotte sur ID21 (Merci à ta Maman pour mon fond d'écran...).

Merci Albane Burens, Laurent Carozza et Benoit Mille pour les expérimentations sur le terrain.

Merci aux stagiaires qui ont contribué au développement du four en laboratoire.

Merci également à Patrice Lehuédé, Marc Aucouturier et Mr Limoges pour les discussions sur mes travaux. Un grand merci à Yves Adda pour tout.

J'aimerais remercier tous les membres du Département des Matériaux du CEA (Centre Le-Ripault), pour leur accueil remarquable. Tout particulièrement Vincent Frotté pour son aide précieuse. Merci aussi à Fabien Pilon et à Lucille Beck d'avoir organisé la rencontre. Merci à Anne-Cécile pour la visite de Tours.

Toute ma gratitude également pour Michel Fialin, pour son formidable accueil au Service Camparis.

Je remercie tous ces petits anges avec qui j'ai partagé bien plus que mon bureau: d'abord Sigrid, Léo, Isabelle (complètement gaga), puis Véro, Sophia, Johanovic, David, Adrian Duran Duran, Ma petite Lolo et Céline. Merci aussi Dennis, Ruven, Agnes, Elsa, Yvan, Marine, Robert, AbdelKader, Laurent Ménard, Oly Pryce & Family, Bastian Asmus & Family...

Je remercie Sigrid une seconde fois.

Je remercie ma famille: la famille Burger et la famille Jouglà.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude des deux étapes principales des procédés de transformation de la chalcopysite (CuFeS_2) en cuivre, le grillage et la fusion scorifiante, pour répondre à un problème archéologique.

Pour chaque étape, des simulations expérimentales sont effectuées en laboratoire en modélisant les conditions d'un réacteur protohistorique.

D'une part, la cinétique de grillage est étudiée par thermogravimétrie couplée à l'analyse physico-chimique des produits intermédiaires. D'autre part, les simulations de fusion scorifiante sont principalement menées pour mesurer l'influence respective de deux sources d'oxygène sur la microstructure des produits obtenus : la quantité initiale d'oxyde et la $p\text{O}_2$ de l'atmosphère régnant dans le système.

Ces simulations expérimentales aboutissent à :

- La caractérisation des réactions chimiques mises en jeu lors du procédé, et la proposition de leur mécanismes réactionnels.
- L'élaboration de référentiels expérimentaux qui mettent en évidence les correspondances entre conditions opératoires et produits obtenus. Ces référentiels sont reproduits en conditions protohistoriques afin de vérifier leur pertinence.

Ces données physico-chimiques sont ensuite exploitées pour répondre à une problématique archéologique en particulier : la métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes et le Sud de la France au Chalcolithique et à l'âge du Bronze Ancien.

Mots-clés : Métallurgie extractive, cuivre, sulfures, grillage, fusion scorifiante, Chalcolithique

Abstract

This PhD thesis is aimed at studying the two main steps of the copper extractive metallurgy processes starting from chalcopysite (CuFeS_2) : roasting and smelting for shedding light on an archeological problem.

For each step, experimental simulations are performed at laboratory scale by modelizing the conditions of protohistoric furnaces.

On one hand, kinetic of roasting is studied by thermogravimetry combined with the analysis of synthetic products. On the other hand, smelting simulations are performed to mainly establish a calibrated correspondance between slag microstructure and two parameters affecting the chemical potential of oxygen : initial quantity of oxide and $p\text{O}_2$ in the system.

These experimental simulations leads to:

- characterizing the chemical reactions governing the transformation of iron-copper sulphides and proposing the mechanisms of these reactions;
- developing referential batteries of synthetic products. These referentials have been recreated under protohisoric conditions, in order to check their viability.

These results are used to shed light on a particular archaeological issue: The reconstruction of the copper extractive metallurgy processes during protohistory (IV^e-II^e millennium BC).

Key words : Extractive metallurgy, copper, sulphides, roasting, smelting, Chalcolithic

Sommaire

REMERCIEMENTS	3
RESUME	5
ABSTRACT.....	5
SOMMAIRE.....	7
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I.....	17
REFORMULATION DE LA PROBLEMATIQUE ARCHEOLOGIQUE EN TERME PHYSICO-CHIMIQUE	17
I) ETAPES POSSIBLES DES PROCEDES PYROMETALLURGIQUES DE REDUCTION DE MINERAIS DE CUIVRE	
SULFURES.....	19
I.1) <i>Le grillage</i>	20
I.1.1) Objectif du grillage	20
I.1.2) Physico-chimie du grillage.....	20
I.2) <i>La fusion scorifiante</i>	22
I.2.1) Objectif de la fusion scorifiante	22
I.2.2) Physico-chimie de la fusion scorifiante.....	23
I.2.3) Propriétés physico-chimiques de la matte	25
I.2.4) Propriétés physico-chimiques de la scorie	26
I.3) <i>La conversion de la matte</i>	28
II) HISTORIQUE DES PROCEDES DE METALLURGIE EXTRACTIVE DU CUIVRE A BASE DE MINERAIS SULFURES	29
II.1) <i>Le Chalcolithique (-3100 / - 2100 av J.C.)</i>	31
II.2) <i>L'Age du Bronze Moyen/ Bronze Final dans les Alpes (-2100 / -1800 av J.C.)</i>	34
II.2.1) Etudes de reconstitution des procédés anciens.....	34
II.2.2) Description des réacteurs de l'âge du Bronze Moyen /Final	37
II.3) <i>La métallurgie pré-moderne : Du Moyen-Age à l'ère industrielle</i>	41
II.4) <i>Ere industrielle - Première moitié du XX^e siècle</i>	42
II.4.1) Description des procédés	42
II.4.2) Description des fours	43
II.4.3) La recherche d'optimisation de l'ère industrielle.....	48
II.5) <i>Ere industrielle : Deuxième moitié du XX^e siècle</i>	50
II.5.1) Les procédés hydrométallurgiques.....	50
II.5.2) Les procédés « Flash »	51
III) DESCRIPTION SOMMAIRE DES SITES DE METALLURGIE PROTOHISTORIQUE CONCERNES.....	54
III.1) <i>La Capitelle (District de Cabrières, Hérault)</i>	54
III.2) <i>Al-Claus (Tarn-Et-Garonne)</i>	59

III.3)	<i>Les sites du Chalcolithique en Italie</i>	63
III.4)	<i>Saint-Véran (Hautes-Alpes)</i>	66
IV)	MISE EN PLACE D'UN MODELE ARCHEOLOGIQUE	71
IV.1)	<i>Nature du minerai</i>	71
IV.2)	<i>Nature et forme du réacteur</i>	72
IV.3)	<i>Nature du combustible</i>	72
IV.4)	<i>La ventilation</i>	73
V)	EXPOSE DE LA PROBLEMATIQUE ARCHEOLOGIQUE	76
V.1)	<i>Hypothèse 1 : Une seule étape de fusion au fond du réacteur</i>	77
V.2)	<i>Hypothèse 2 : Une seule étape de fusion en présence d'un oxyde</i>	79
V.3)	<i>Hypothèse 3 : Deux étapes (grillage et fusion scorifiante) dans un seul réacteur</i>	80
VI)	OBJECTIF DE CETTE ETUDE	81
VII)	LA CARACTERISATION ANALYTIQUE DES SCORIES ARCHEOLOGIQUES	83
VII.1)	<i>La morphologie des scories</i>	84
VII.1.1)	Les scories chalcolithiques	85
VII.1.2)	Les « Schlackenküche » (scories « cake »)	85
VII.1.3)	Les « Plattenschlacken » (scories « plates »)	86
VII.1.4)	Le sable de scories (ou « Schlackensand »)	87
VII.1.5)	Interprétation des différents types de scories	87
VII.2)	<i>La viscosité des scories</i>	88
VII.3)	<i>Composition chimique élémentaire globale des scories</i>	89
VII.4)	<i>La minéralogie des scories</i>	89
VII.4.1)	Les inclusions de silice	90
VII.4.2)	Les inclusions de matte et de cuivre métallique piégées dans les scories	91
VII.4.3)	Les olivines	91
VII.4.4)	Les clino-pyroxènes	94
VII.4.5)	Les oxydes de fer	96
VII.5)	<i>Degré d'oxydation de la scorie</i>	98
VII.5.1)	Méthodologie de mesure de degré d'oxydation du fer	99
VII.5.2)	Calibrations empiriques des correspondances entre taux de Fe^{3+} et pO_2 régnant dans le système	101
VII.5.3)	Etudes antérieures des degrés d'oxydation des scories archéologiques	102
VIII)	ETUDES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES DES TRANSFORMATIONS DE SULFURES DE CUIVRE A HAUTE TEMPERATURE	104
VIII.1)	<i>Décomposition de sulfures de cuivre sous atmosphère inerte</i>	104
VIII.2)	<i>Oxydation de sulfures de cuivre à l'état solide sous air</i>	105
VIII.2.1)	Etudes Thermodynamiques	105
VIII.2.2)	Etudes cinétiques	106
VIII.3)	<i>Oxydation de sulfures de cuivre à l'état liquide</i>	111
VIII.4)	<i>Interaction oxyde sulfure à l'état liquide</i>	113
IX)	CONCLUSION	115
CHAPITRE II		117

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE L'OXYDATION DE SULFURES DE CUIVRE A L'ETAT SOLIDE..... 117

I)	OBJECTIF	119
II)	PROTOCOLE EXPERIMENTAL	120
II.1)	<i>Configuration du minerai</i>	120
II.2)	<i>Domaine de température</i>	120
II.3)	<i>Débit d'air</i>	121
II.4)	<i>Granulométrie</i>	121
II.5)	<i>Description du système chimique</i>	122
II.6)	<i>Mise en place d'une méthodologie spécifique pour mesurer la vitesse d'oxydation de la chalcoppyrite</i>	124
II.7)	<i>Plan d'expériences</i>	125
II.8)	<i>Dispositif expérimental</i>	126
II.8.1)	Les minerais étudiés.....	126
II.8.2)	Dispositifs de mesure thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle	127
II.8.3)	Les atmosphères.....	128
II.8.4)	Conduite des expériences	129
II.9)	<i>Caractérisation analytique des produits formés</i>	131
III)	RESULTATS.....	133
III.1)	<i>Résultats préliminaires : Produits formés au point de départ des paliers isothermes</i>	133
III.2)	<i>Décomposition de la chalcoppyrite sous atmosphère inerte</i>	135
III.2.1)	Description des courbes thermogravimétriques et des produits finaux	135
III.2.2)	Description de la microstructure de particules de 1mm chauffées à 500 °C	138
III.2.3)	Interprétation de la décomposition de la chalcoppyrite sous palier isotherme en atmosphère inerte	138
III.3)	<i>Oxydation de particules de chalcoppyrite sous air</i>	140
III.3.1)	Composés thermodynamiquement stables	140
III.3.2)	Oxydation de particules de chalcoppyrite en palier isotherme sous air à 500°C	141
III.3.3)	Oxydation de particules de chalcoppyrite en palier isotherme sous air à 700°C et 900°C	150
III.3.4)	Bilan des cinétiques d'oxydation de particules de chalcoppyrite en palier isotherme sous air.....	152
III.4)	<i>Oxydation de chalcocite sous air et en présence de ténorite</i>	155
III.4.1)	Oxydation de chalcocite sous air.....	155
III.4.2)	Oxydation de chalcocite en présence de ténorite sous atmosphère inerte	157
III.4.3)	Oxydation de chalcocite sous air en présence d'oxyde	160
IV)	DISCUSSION	164
IV.1)	<i>Description générale de l'oxydation d'un métal</i>	164
IV.2)	<i>Description de l'oxydation de la chalcoppyrite sous air</i>	165
IV.3)	<i>Détermination de l'étape du mécanisme contrôlant la cinétique</i>	166
IV.4)	<i>Influence de la température et de la granulométrie</i>	170
IV.4.1)	Effet de l'augmentation de la température	170
IV.4.2)	Effet de la taille des particules	172
IV.5)	<i>Intérêt de la présence d'un oxyde d'origine solide dans le système</i>	173

CHAPITRE III.....	177
ETUDE DES CORRESPONDANCES ENTRE LES PARAMETRES THERMOCINETIQUES ET LA NATURE DES PRODUITS FORMES LORS DE LA FUSION SCORIFIANTE	177
I) OBJECTIF.....	179
II) METHODOLOGIE.....	180
II.1) Mise en place d'un référentiel de scories synthétiques	180
II.1.1) Dispositif expérimental.....	180
II.1.2) Conduite des expériences.....	184
II.2) Caractérisation analytique des produits formés	186
II.2.1) Mesure du degré d'oxydation des scories	187
III) RESULTATS.....	191
III.1) Préambule	191
III.2) Evolution des macrostructures des produits formés.....	191
III.3) Microstructure du cuivre et de la matte	196
III.4) Microstructure de la phase « scorie »	197
III.4.1) Effet du temps de palier isotherme.....	203
III.4.2) Effet de la vitesse de refroidissement.....	204
III.5) Bilans de matière.....	206
III.6) Degré d'oxydation des scories	212
III.6.1) Taux de Fe^{3+} globaux.....	212
III.6.2) Distribution des Fe^{2+} et des Fe^{3+}	214
IV) DISCUSSION	219
IV.1) Oxydation de la chalcopirite par l'oxyde	219
IV.2) Oxydation de la scorie.....	221
IV.3) Méthodologie pour quantifier chacune des sources d'oxygène à partir de l'étude des produits formés	222
CHAPITRE IV	225
VALIDATION DES REFERENTIELS EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES	225
I) OBJECTIF.....	227
II) METHODOLOGIE.....	228
II.1) Protocole expérimental de l'étape de grillage	229
II.2) Protocole expérimental de l'étape de fusion scorifiante	230
III) RESULTATS.....	231
III.1) Grillage.....	231
III.2) Fusion scorifiante.....	235
III.2.2) Caractérisation des scories formées	238
IV) CONCLUSION	244
CHAPITRE V :	247
APPLICATION AUX SCORIES ARCHEOLOGIQUES.....	247

I) OBJECTIF	249
II) METHODOLOGIE.....	250
II.1) <i>Corpus archéologique étudié</i>	250
II.2) <i>Protocole analytique</i>	251
III) CARACTERISATION DES SCORIES ARCHEOLOGIQUES.....	253
III.1) <i>Résultats préliminaires : Qualité de fusion</i>	253
III.2) <i>Utilisation de marqueurs accessibles</i>	255
III.2.1) Composition élémentaire globale du mélange fondu	255
III.2.2) Minéralogie des scories.....	257
III.2.3) Gradient de composition chimique des olivines.....	261
III.2.4) Conclusion de cette première étude	263
III.3) <i>Application des nouveaux référentiels</i>	264
IV) DISCUSSION	274
IV.1) <i>Un grillage plus avancé à Saint-Véran</i>	275
IV.2) <i>Comment un tel avancement de grillage est-il possible ?</i>	276
IV.2.1) Représentativité des cuivres résiduels dans les scories	277
IV.3) <i>Une fusion plus réductrice à Saint-Véran</i>	278
IV.4) <i>Reconstitution des procédés de Saint-Véran</i>	279
CONCLUSION GENERALE	281
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	287
TABLE DES FIGURES ET TABLEAUX	305
ANNEXES	315
ANNEXE 1: GLOSSAIRE DES MINERAUX	317
ANNEXE 2: PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	318
1. <i>Diffraction de Rayons X</i>	319
2. <i>Méthode de Rietveld :</i>	319
3. <i>Microscope Electronique à Balayage et le Spectroscopie à Dispersion d'Energie X</i>	320
4. <i>Microsonde électronique couplé à un analyseur de rayons X (WDS)</i>	320
5. <i>Spectroscopie Mössbauer</i>	322
6. <i>μ-XANES :</i>	324
ANNEXE 3: CARACTERISTIQUES DES BALANCES THERMOGRAVIMETRIQUES	327
ANNEXE 4: TABLEAU RECAPITULATIF DES EXPERIENCES DE GRILLAGE EN THERMOGRAVIMETRIE	328
ANNEXE 5 : VARIATIONS DE MASSE ACCOMPAGNANT LES REACTIONS CHIMIQUES POSSIBLES LORS DES TRANSFORMATIONS DE SULFURES DE CUIVRE :	332
ANNEXE 6 : CALCUL D'ERREUR SUR LES BILANS DE MATIERE	333

ANNEXE 7 : SIMULATIONS EXPERIMENTALES DE FUSION SCORIFIANTE : BILAN DU SOUFRE ET DU FER A O/S=0,8.....	334
ANNEXE 8 : DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE SIMULATION DE FUSION SCORIFIANTE.....	336
ANNEXE 9 : TABLEAU RECAPITULATIF DES SIMULATIONS EXPERIMENTALES DE FUSION SCORIFIANTE EN LABORATOIRE.....	339
ANNEXE 10 : METHODE INDIRECTE DE MESURES DU TAUX DE Fe^{3+} DANS LA PHASE VITREUSE.....	340
ANNEXE 11: TABLEAU RECAPITULATIF DES SIMULATIONS DE FUSION SCORIFIANTE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES.....	343
ANNEXE 12: TABLEAU RECAPITULATIF DES SCORIES ARCHEOLOGIQUES ETUDIEES.....	345
ANNEXE 13 : COMPOSITIONS ELEMENTAIRES ET STRUCTURALES DES SCORIES ARCHEOLOGIQUES ETUDIEES.....	349
ANNEXE 14 : CARACTERISTIQUES DES PRE SEUILS DES SPECTRES μ-XANES	351
ANNEXE 15 : SPECTRES MÖSSBAUER.....	352

Introduction générale

L'objectif de cette thèse est d'apporter un éclairage physico-chimique pour la résolution d'un problème archéologique: la reconstitution des premiers procédés de métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes et le Sud de la France.

En effet, la reconstitution des techniques anciennes constitue un outil précieux pour comprendre l'histoire des sociétés préhistoriques, caractérisées par l'absence de témoignages écrits. Et en particulier, l'évolution de la métallurgie est considérée par les archéologues comme de première importance dans l'histoire des sociétés protohistoriques, notamment en Europe Occidentale et en France. D'ailleurs, depuis le début du XIX^e siècle, la chronologie des périodes protohistoriques se réfère au travail des métaux (la classification dite « des trois âges » de C.J.Thomsen inclut l'âge du Bronze et l'âge du Fer). Plus tard, le terme Chalcolithique a été introduit comme une période transitoire entre le Néolithique et l'Age du Bronze, en référence au travail du cuivre (« chalcos » en grec) et de la pierre (« lithos » en grec) [Lichardus, 1985 ; Strahm, 2005].

Il faut distinguer ici deux sortes de métallurgie :

- d'une part, la métallurgie extractive, qui consiste à produire le métal par transformation physique et chimique d'un minerai;
- d'autre part, le travail du métal (fusion, mise en forme, synthèse d'alliages) pour produire l'objet final.

L'origine de cette thèse tient au fait que les données protohistoriques recueillies sur les sites de métallurgie extractive du cuivre des Alpes et du Sud de la France suscitent trois types d'interrogations :

- La première de ces interrogations est liée à un problème chronologique. Jusqu'au début des années 90, il était admis que l'exploitation des minerais sulfurés, qui nécessite des procédés complexes, n'avait pas débuté dans cette région avant le plein âge du Bronze (seconde moitié du II^e millénaire avant notre ère). Or, les découvertes récentes démontrent que ces minerais ont été traités dès le début du III^e millénaire avant notre ère;
- Mais plus étonnant encore pour le métallurgiste est le fait que ces sites ne révèlent qu'un type de réacteur, ce qui est contradictoire avec les procédés connus de réduction des

minerais sulfurés. En effet, la réduction des sulfures nécessite en principe au moins deux étapes : le grillage, qui consiste en l'élimination partielle du soufre et du fer par oxydation sélective, et la fusion scorifiante, ou séparation, à l'état liquide, du cuivre et de l'oxyde de fer. Ces deux étapes impliquent, dans tous les procédés connus, deux réacteurs séparés.

- Enfin, dans ce groupe particulier de sites, l'un d'entre eux se démarque de manière surprenante. Il s'agit du complexe minier et métallurgique de Saint-Véran, qui atteste à une époque très ancienne, en Europe Occidentale, d'une production de cuivre à grande échelle, toujours sans recourir à un procédé multi séquences de type « moderne ».

Pour répondre à ces interrogations, le C2RMF entreprend depuis 1997 des études visant à reconstruire les premiers procédés pyrométallurgiques dans ce contexte particulier, en s'appuyant sur les données archéologiques.

Un premier modèle a été proposé faisant appel à un procédé en une seule étape à l'état liquide en présence d'oxyde de cuivre. Ce modèle a été simulé expérimentalement en laboratoire et en conditions protohistoriques [Bourgarit, 2007].

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces travaux. Son objet est d'explorer une autre hypothèse: un procédé au cours duquel les deux étapes, le grillage et la fusion scorifiante, se déroulent sans interruption dans un seul réacteur.

L'objectif de cette thèse est donc double :

- Montrer que ce procédé est compatible avec les conditions protohistoriques.
- Trouver dans la microstructure des déchets de métallurgie, de nouveaux marqueurs qui permettent de remonter aux conditions de grillage et de fusion scorifiante.

Afin de mener à bien cette recherche mon travail a consisté à :

- Reformuler la problématique archéologique en terme physico-chimique.
- Etablir un référentiel des correspondances entre conditions opératoires et produits obtenus.
- Utiliser ce référentiel pour l'étude des déchets archéologiques retrouvés sur les sites Alpains et du Sud de la France.

A] Reformuler la problématique archéologique en terme physico-chimique (Chapitre I)

Le premier travail consistait à effectuer une recherche bibliographique pour fixer un objectif physico-chimique clair. Cette recherche comprenait quatre parties :

- Un bref historique de l'évolution des procédés de métallurgie des sulfures depuis la protohistoire jusqu'à nos jours
- Une description de l'ensemble des sites métallurgiques concernés.
- Une revue synthétique des différentes méthodes d'investigations des déchets de métallurgies archéologiques pour reconstituer les procédés.
- Une revue synthétique de l'étude thermodynamique et cinétique des transformations chimiques des sulfures de cuivre à haute température.

Ce chapitre aboutira à la définition d'une problématique physico-chimique et à l'élaboration d'une stratégie pour y répondre.

B] Etablir un référentiel des correspondances entre conditions opératoires et produits obtenus (Chapitre II, III et IV).

Cet objectif passe par la compréhension des réactions mises en jeu et les mécanismes qui régissent ces transformations. Pour cela, les deux étapes du procédé, le grillage et la fusion scorifiante, ont toutes deux été modélisées expérimentalement en laboratoire.

Concernant le grillage, il s'agissait d'établir des correspondances entre d'un côté, les conditions opératoires (T° , taille des particules) et la durée de l'opération, et d'un autre côté son degré d'avancement. Pour cela, nous avons suivi la cinétique de l'oxydation de la chalcopirite (CuFeS_2) par analyse thermogravimétrique (Chapitre II). Nous verrons que sous des conditions protohistoriques réalistes, le grillage est partiel, et peut conduire, en fonction des conditions opératoires, à un grand nombre de mélanges oxyde-sulfure possibles.

Ensuite, nous avons étudié l'effet de l'avancement du grillage sur les produits obtenus après fusion scorifiante (Chapitre III). Tout le domaine des situations possibles, depuis un grillage nul (i.e. fusion de chalcopirite seule) jusqu'à un grillage total (i.e. fusion d'oxyde) en passant par plusieurs situations intermédiaires a été simulé dans un four à atmosphère contrôlée. La mise en évidence de marqueurs spécifiques des procédés passait par l'élaboration d'un protocole analytique de caractérisation des produits obtenus, notamment de leur degré d'oxydo-réduction.

Finalement, ces deux études débouchent sur un référentiel expérimental des correspondances entre conditions thermocinétiques et produits obtenus. Ces référentiels seront ensuite reproduits en « conditions protohistoriques », c'est-à-dire à l'échelle réelle et dans un feu de charbon (Chapitre IV).

C] Application de ces référentiels au cas des premiers procédés dans les Alpes et le Sud de la France (Chapitre V)

La caractérisation analytique des déchets archéologiques, à la lumière des résultats des simulations expérimentales, permet d'apporter des nouvelles informations sur les procédés.

En particulier, il s'agira d'appliquer les référentiels pour déduire des informations sur le grillage et la fusion scorifiante. Cette étude sera principalement centrée sur les scories du site de Saint-Véran, qui témoigne d'une productivité et d'un savoir-faire exceptionnels.

Chapitre I

Reformulation de la problématique archéologique en terme physico-chimique

Résumé

La métallurgie extractive du cuivre à base de minerais sulfurés nous est connue par une bibliographie abondante sur l'histoire des procédés, de la protohistoire à nos jours. Elle comporte en particulier des données recueillies sur un ensemble de centres métallurgiques archéologiques situés dans les Alpes et le sud de la France datés des périodes précédant la Révolution de l'Âge du Bronze (3100-1700 av J.C.).

Dans ce chapitre nous présentons tout d'abord l'état de ces connaissances au travers d'une revue bibliographique synthétique.

Cette étude nous amène à identifier certaines caractéristiques propres aux sites archéologiques des Alpes et du sud de la France, en particulier le fait qu'ils ne révèlent qu'un seul type de réacteur. Cela nous a amené à proposer un modèle de procédé, dans lequel les deux étapes cruciales, le grillage et la fusion scorifiante, sont effectuées sans interruption, dans un seul réacteur. S'il existe bien aujourd'hui des procédés industriels possédant cette caractéristique, connus sous le nom de procédés « Flash », les conditions opératoires en sont très différentes (particules très fines prémélangées au comburant, débits de gaz importants). Ils ne semblent donc pas pouvoir fournir un modèle explicatif du procédé protohistorique supposé.

La validation de ce modèle conduit à proposer deux types d'expériences:

1. Ce type de procédé impose comme condition que l'étape de grillage soit suffisamment rapide pour éliminer assez de soufre avant la fusion scorifiante. Or les études disponibles concernant la cinétique d'oxydation de la chalcoppyrite ne nous fournissent pas les données nécessaires, car elles concernent les procédés industriels modernes pour lesquelles les conditions sont très différentes. C'est pourquoi des **simulations expérimentales, modélisant les conditions protohistoriques sont nécessaires.**
2. Les scories retrouvées sur les sites, dont la microstructure constitue une signature chimique du procédé, doivent également apporter des éléments de preuve en faveur de notre modèle. La littérature existant aussi bien en archéométallurgie qu'en géologie fournit plusieurs marqueurs (composition élémentaire globale, minéralogie, etc.), mais aucun d'eux ne permet de caractériser le grillage. Il faut donc rechercher de nouveaux marqueurs, spécifiques du grillage. Ceux-ci peuvent être fournis par des **études physico-chimiques de la microstructure des scories, et notamment de leur degré d'oxydation.**

Chapitre I

Reformulation de la problématique archéologique en terme physico-chimique

I) Etapes possibles des procédés pyrométallurgiques de réduction de minerais de cuivre sulfurés

Les procédés de métallurgie extractive du cuivre à partir de minerais sulfurés s'articulent en plusieurs étapes successives. Une étape de procédé est définie par un processus chimique, dont la nature et la cinétique sont imposées par les conditions opératoires et qui peut se modéliser par une équation bilan.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, l'objectif de ce premier paragraphe est de présenter les principales étapes possibles de ces procédés. Pour chaque étape, nous expliciterons le but, les conditions opératoires et les réactions chimiques qui la gouvernent. Nous définirons ainsi les termes-clés que nous utiliserons dans la suite de ce mémoire de thèse.

Pour une grande majorité des procédés de métallurgie extractive du cuivre à partir de minerais sulfurés les étapes sont au nombre de trois [Biswas et Davenport, 1980 ; Thiriart *et al.*, 2001 ; Yazawa, 1974].

- le grillage du minerai;
- la fusion scorifiante;
- la conversion de la matte.

Les différents procédés varient principalement en fonction de la manière dont ces étapes sont combinées, et des techniques employées pour chaque étape (la ventilation, le combustible, etc.).

Concernant le premier point, chaque étape peut être réalisée dans un réacteur différent, ou au contraire plusieurs étapes peuvent être effectuées dans un même réacteur, certaines étapes pouvant être effectuées plusieurs fois de suite, etc.

I.1) Le grillage

I.1.1) Objectif du grillage

Le grillage est une oxydation du minerai sulfuré à l'état solide. Son objectif est double :

- Le grillage permet d'éliminer une partie du soufre et du fer, par oxydation sélective : le soufre est éliminé sous forme de SO_2 gazeux, le fer est séparé du cuivre en formant des oxydes (hématite Fe_2O_3 , magnétite Fe_3O_4 , etc.) ou des sulfates (le plus souvent de formule $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).
- L'oxydation est une réaction exothermique. Dans les procédés modernes tout au moins, la chaleur de réaction est utilisée pour sécher et préchauffer le minerai avant l'étape suivante du procédé.

I.1.2) Physico-chimie du grillage

La chalcopryrite, un sulfure mixte de cuivre et de fer de formule CuFeS_2 , est le minerai sulfuré le plus abondant et le plus fréquemment traité. Le grillage de la chalcopryrite peut être modélisé par une double oxydation : celle du sulfure de fer et celle du sulfure de cuivre. Pour chacune de ces oxydations, la thermodynamique permet de prévoir quelles sont, à l'équilibre, les espèces chimiques formées en fonction de la température et des pressions partielles de O_2 et de SO_2 . Les diagrammes d'équilibre des systèmes Fe-O-S et Cu-O-S (Figure1 et Figure 2 ci dessous) illustrent ces domaines thermodynamiques.

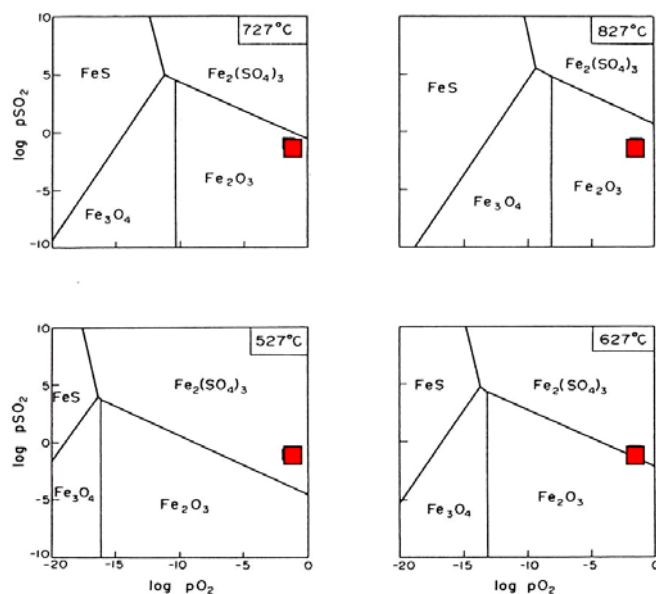


Figure1: Diagrammes solide-gaz représentant, pour quatre températures (527°C, 627°C, 727°C, 827°C), les équilibres thermodynamiques du système Fe-O-S en fonction des pressions partielles de SO₂ et de O₂, d'après [Biswas et Davenport, 1980].

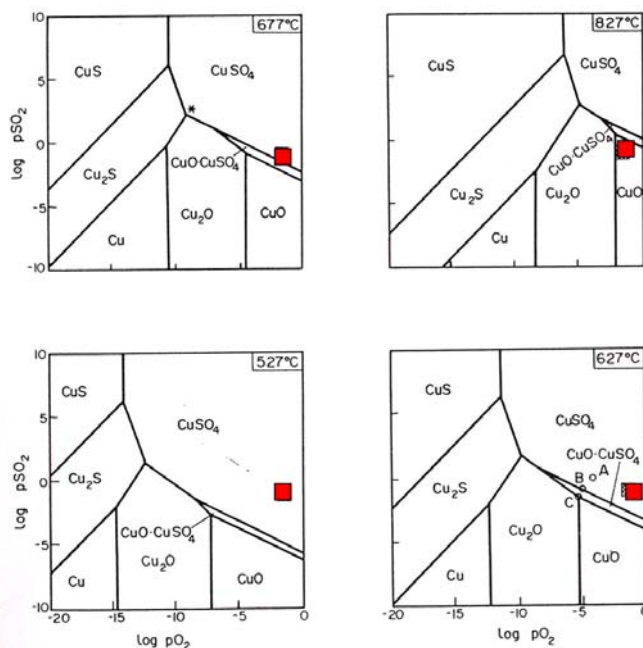


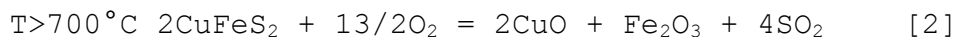
Figure 2: Diagrammes solide-gaz représentant, pour quatre températures (527°C, 627°C, 677°C, 827°C), les équilibres thermodynamiques du système Cu-O-S en fonction des pressions partielles de SO₂ et de O₂, d'après [Biswas et Davenport, 1980].

Par exemple, en se plaçant dans les conditions de grillage industriel ($p_{O_2} \sim 0,21$ et $p_{SO_2} \sim 0$) (le carré sur la Figure1 et la Figure 2), nous pouvons distinguer deux cas extrêmes :

- Autour de 500°C-600°C, les produits thermodynamiquement stables sont des sulfates :



- Au-delà de 700°C, les produits thermodynamiquement stables sont des oxydes :



Les figures 1 et 2 montrent également qu'il existe, à température constante, deux manières de passer des sulfates aux oxydes : 1) diminuer la $p\text{O}_2$ ou 2) diminuer la $p\text{SO}_2$. Mais comme l'étape de grillage est réalisée en système ouvert, avec balayage de gaz, les pressions partielles de O_2 et de SO_2 sont des paramètres difficiles à connaître précisément.

En réalité, pour la quasi-totalité des procédés, aussi bien protohistoriques qu'industriels, l'état d'équilibre thermodynamique du système est très rarement atteint. Ainsi, si les réactions [1] et [2] représentent les réactions totales, elles ne sont en réalité que partielles et conduisent à toutes les situations intermédiaires possibles. Le produit obtenu à l'issue du grillage est un mélange de sulfures et/ou de sulfates et/ou d'oxydes de cuivre/fer, dont les natures et les proportions dépendent à la fois des conditions thermodynamiques et de la durée du traitement.

I.2) La fusion scorifiante

I.2.1) Objectif de la fusion scorifiante

Le but de la fusion scorifiante est de séparer physiquement les oxydes formés lors du grillage et les sulfures restants. Cette séparation se fait à l'état liquide, par gravité.

Les oxydes de fer ayant des températures de fusion élevées (hématite: 1565°C ; magnétite : 1597°C), il est nécessaire d'ajouter, lors de cette étape, un composé jouant le rôle de fondant (le plus souvent le quartz SiO_2). Ce dernier permet de piéger les oxydes de fer dans une phase silicatée de température de fusion plus basse, appelée « scorie » (à base de Fe-Si-O). Le mélange de sulfure de cuivre-fer restant est, quant à lui, appelé « matte » (à base de Cu-Fe-S). La matte ou le cuivre formé, plus denses que la scorie ($d_{\text{matte}} = 4,1-5,2$; $d_{\text{scorie}} = 3-3,7$), se séparent par gravité en se rassemblant au fond du mélange.

La qualité de séparation matte/scorie est d'autant meilleure que la scorie liquide est peu visqueuse. Or, le diagramme binaire FeO- SiO_2 montre que la composition idéale pour abaisser au maximum le point de fusion de la scorie correspond à un rapport Fe/Si=2 (en atomique). C'est la composition eutectique de la fayalite. Souvent, d'autres éléments (Ca, Mg, ...) sont présents dans le mélange. Nous parlerons dans ce cas d'olivines (voir le diagramme FeO-CaO- SiO_2 , Figure 3): les olivines sont des silicates de formules générales XYSiO_4 , dont les compositions sont

comprises dans un tétraèdre ayant pour sommets les phases : Forsterite (Mg_2SiO_4), Fayalite (Fe_2SiO_4), Tephroite (Mn_2SiO_4), Bredigite (Ca_2SiO_4). La fayalite est donc le pôle purement ferreux de l'olivine.

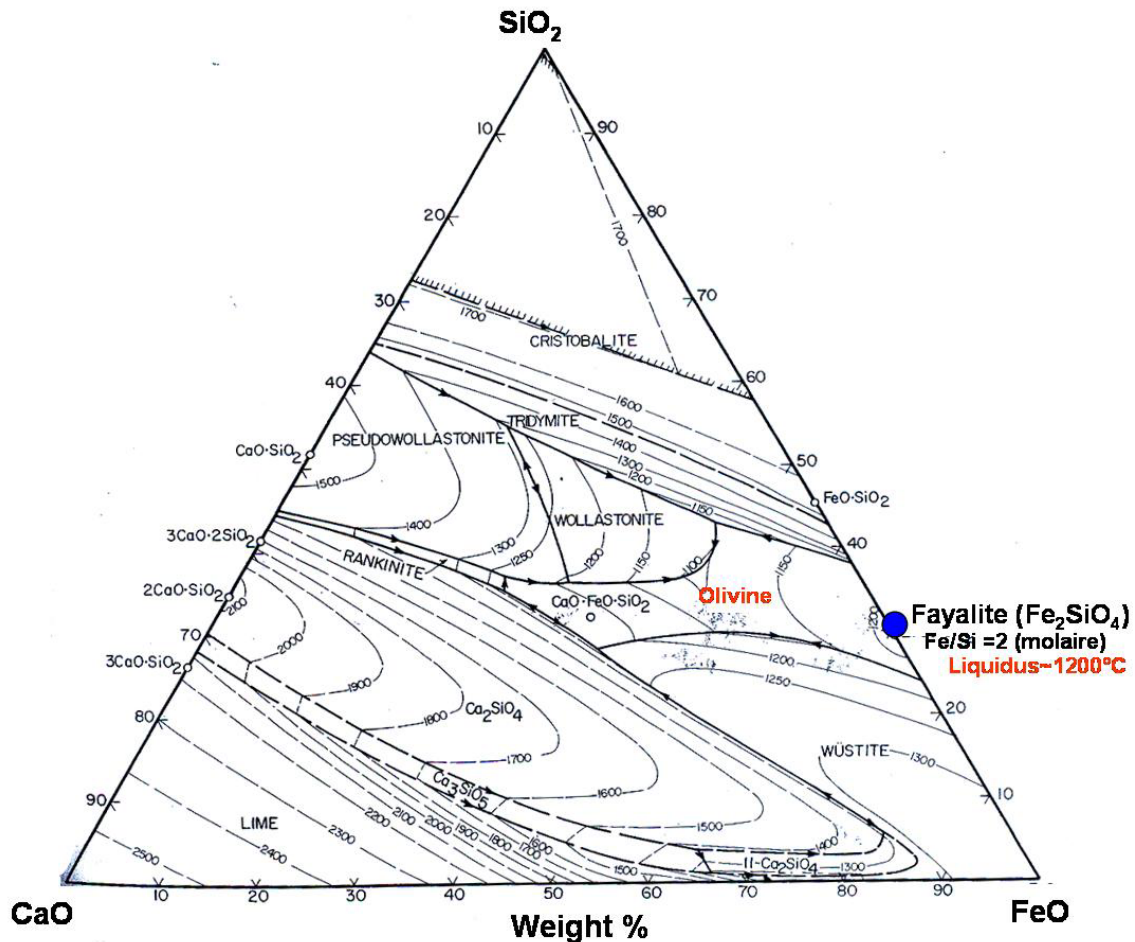


Figure 3: Diagramme d'équilibre SiO_2 - FeO - CaO d'après [Bowen, *et al.*, 1933] et [Allen et Snow, 1955]. Les courbes isotempératures des liquidus sont représentées en pointillé. La vallée eutectique de l'olivine correspond à une température de liquidus comprise entre 1100°C et 1250°C .

I.2.2) Physico-chimie de la fusion scorifiante

Le diagramme d'équilibre FeO - FeS - SiO_2 (Figure 4, ci-dessous) illustre, à 1200°C , la séparation de la scorie et de la matte à l'état liquide (1200°C). Considérons un mélange composé de FeS et FeO en proportion 50%/50% (en masse) : tant que le taux massique de SiO_2 est inférieur à 5%, les phases FeO et FeS sont complètement miscibles à l'état liquide. Au-delà de cette valeur critique apparaît un gap de miscibilité qui augmente avec la concentration de SiO_2 . Il se forme alors deux phases séparées, la matte et la scorie, dont les concentrations sont données par chaque extrémité des lignes conjuguées a, b, c et d. (Figure 4).

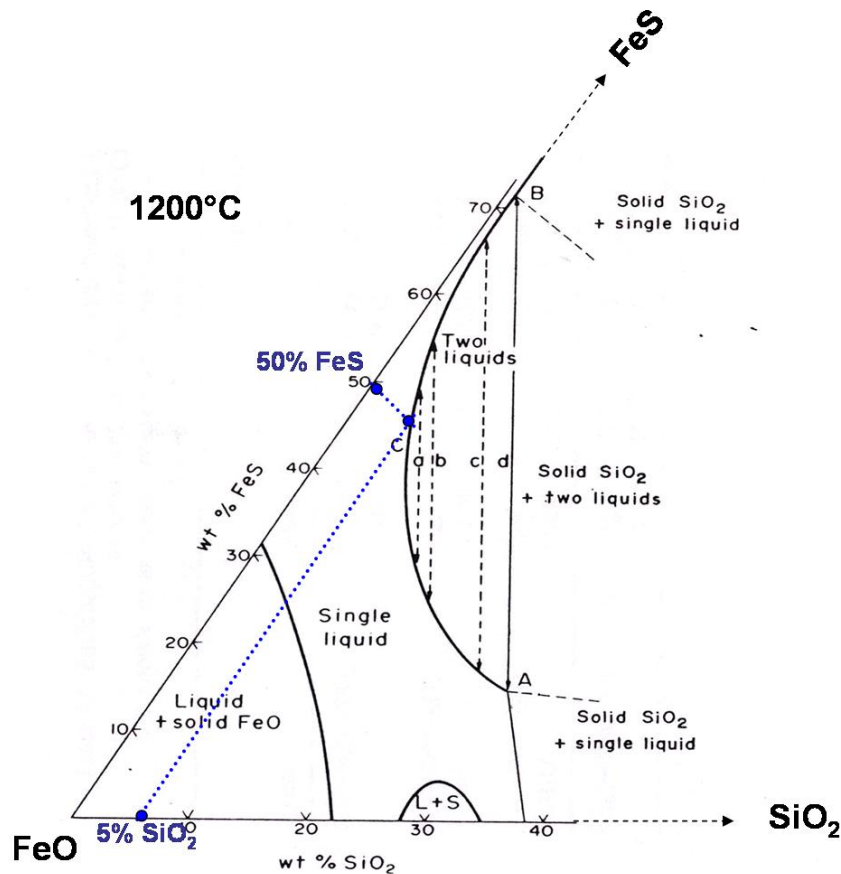


Figure 4: Diagramme d'équilibre du système FeO-FeS-SiO₂ à 1200 °C et 1 atm, centré autour du pôle FeO [D'après Toguri *et al.*, 1964]. En ajoutant une quantité très faible (~5 % en masse) de SiO₂ à un mélange FeS/FeO en proportion 50/50, il se forme deux phases liquides immiscibles : la matte et la scorie.

Ce gap de miscibilité est expliqué par la différence de structure de chacune des phases.

La matte est un réseau de liaisons iono-covalentes, tandis que la scorie est une structure assemblée de poly-ions [Rosenqvist, 2004 ; Biswas et Davenport, 1980 ; Mc Key, 1982].

Par conséquent, lorsque de la silice est ajoutée à un oxy-sulfure Cu-Fe-S-O, celle-ci se combine avec les oxydes pour former des polyanions (Si₃O₈⁴⁻) selon la réaction :



En revanche, la matte n'a pas d'affinité pour former des complexes poly anioniques et reste non miscible.

I.2.3) Propriétés physico-chimiques de la matte

Comme nous l'avons dit, la matte est un mélange de sulfures de cuivre et de fer.

Lors de l'étape à haute température, sa composition chimique est, à l'équilibre thermodynamique, limitée dans un domaine restreint. La Figure 5 (ci-dessous) montre qu'à 1250°C, elle ne peut (quasiment) que se déplacer sur le binaire Cu_2S - FeS , pour les raisons suivantes :

- D'un côté, si la matte initiale est très riche en soufre (i.e. les compositions situées à droite du binaire Cu_2S - FeS), le soufre en excès se vaporise jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique avec le gaz environnant (1atm en système ouvert).
- D'un autre coté, si la matte initiale est très pauvre en soufre (i.e. les composition située à gauche du binaire Cu_2S - FeS), une seconde phase métallique va précipiter, dont la nature change en fonction du rapport Cu/Fe. Il peut s'agir de fer métallique, du cuivre métallique, ou les deux.

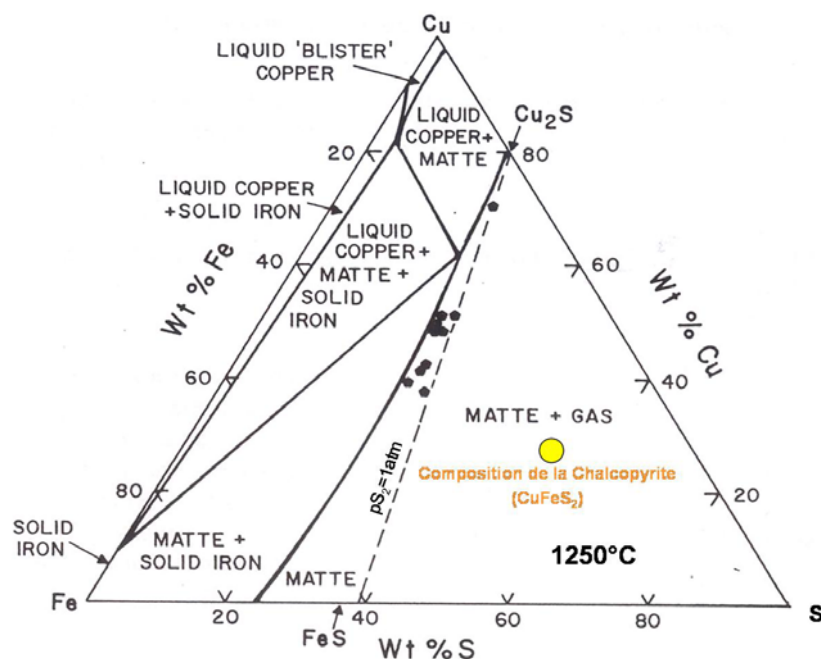


Figure 5: Diagramme d'équilibre du système Cu-Fe-S à 1250 °C [D'après Krivsky et Schuhmann,1952]. A cette température, la composition de la matte est restreinte à un petit domaine situé autour du binaire Cu_2S - FeS . Ce domaine est limité, à gauche, par la saturation du cuivre et du fer, conduisant à leur précipitation, et à droite, par la saturation du soufre à la pression de vapeur $pS_2=1 \text{ atm}$.

Lorsqu'une chalcopyrite est fondue à 1200 °C, à l'équilibre thermodynamique, la matte obtenue est une solution homogène du système binaire Cu_2S - $\text{FeS}_{1,08}$. Les températures de *liquidus* de ce système sont représentées sur la Figure 6 (ci-dessous). Selon la composition en cuivre et en fer,

elles varient entre 940 °C (point eutectique correspondant au mélange Cu_2S - $2\text{FeS}_{1,08}$ en molaire) et 1191 °C (pôle $\text{FeS}_{1,08}$).

Ce diagramme explique également le comportement de la matte au refroidissement : celle-ci, homogène à l'état liquide, subit, dans la plupart des cas, une démixtion en plusieurs phases lorsque la température décroît.

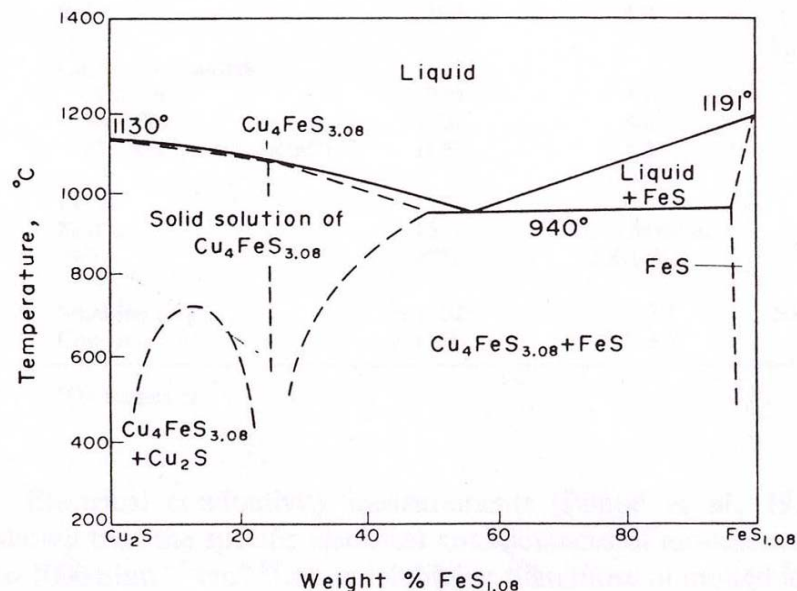


Figure 6: Diagramme d'équilibre du système binaire Cu_2S - $\text{FeS}_{1,08}$ décrivant les variations du liquidus en fonction de sa composition chimique [D'après Schlegel et Schüller, 1952].

I.2.4) Propriétés physico-chimiques de la scorie

La scorie liquide peut être décrite comme une solution d'oxydes.

Dans le cas des scories siliceuses, les oxydes majoritaires sont SiO_2 , FeO et Fe_2O_3 . Lorsque le SiO_2 n'est pas présent dans le minerai initialement traité, il peut être ajouté pour obtenir un effet de fondant.

Les scories contiennent parfois également des oxydes minoritaires, Al_2O_3 , CaO , MgO , et nous verrons que les scories protohistoriques et expérimentales peuvent également contenir, en faible quantité, d'autres éléments qui proviennent du minerai ou de la pollution par les parois du réacteur : ZnO , K_2O , P_2O_5 , etc.

Une partie du cuivre peut également se dissoudre dans la scorie. La minimisation de ces pertes chimiques constitue un enjeu majeur des recherches industrielles modernes. Nous reviendrons sur ce point lors de la revue de l'histoire des procédés de métallurgie extractive du cuivre à base de minerai sulfuré (paragraphe II.4.3).

Afin de modéliser de façon simple comment la viscosité des scories varie avec la composition, il est usuel de répartir les cations présents dans la scorie en trois types [Urbain, 1987]:

- Les cations Si^{4+} sont des formateurs de réseau. Lorsqu'ils fondent, ils polymérisent et s'assemblent en longs réseaux de polyanions (Figure 7), qui forment des scories à viscosité élevée. En première approximation, la scorie est donc un liquide de silice, c'est-à-dire un agencement de tétraèdres SiO_4 désordonnés à longue distance.
- Les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} sont des modificateurs de réseaux. Ils dépolymérisent le réseau de polyions en formant des liaisons ioniques. En réduisant la taille des unités structurales, ils abaissent la viscosité de la scorie (Figure 7).
- Certains cations comme Al^{3+} sont amphotères. Ils peuvent agir comme formateurs ou comme modificateurs de réseau selon la composition du mélange. Dans le cas de scorie de métallurgie du cuivre, l'aluminium agit plutôt comme un formateur de réseau, et le Fe^{3+} comme un modificateur [McKey, 1982].

Le comportement du fer dépend de son état d'oxydation : le Fe^{3+} est généralement considéré comme un formateur de réseau, et le Fe^{2+} comme un modificateur de réseau.

Souvent, les métallurgistes expriment le degré de polymérisation des scories par leur caractère acido-basique. Une scorie très riche en cations formateurs de réseau est dite acide, et plus le réseau est dépolymérisé par la présence de cations modificateurs, plus la basicité de la scorie augmente. L'acidité d'une scorie va donc dans le même sens que la viscosité (Chapitre I, paragraphe VII.2).

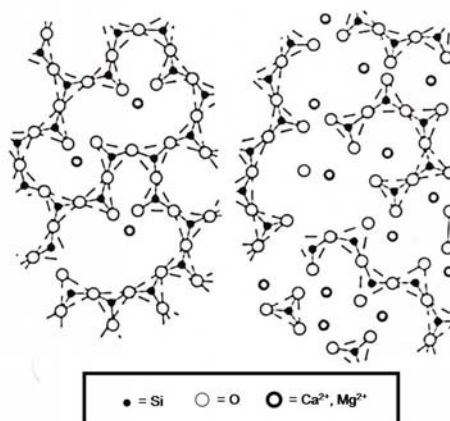
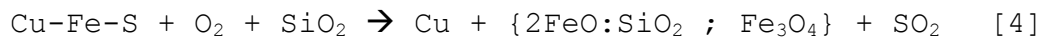


Figure 7: Influence des cations modificateurs de réseaux (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) sur la structure de polyions silicatés dans les scories liquides, d'après [Biswas et Davenport, 1980]. Les tétraèdres sont SiO_4 .

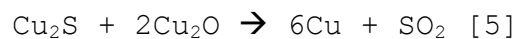
I.3) La conversion de la matte

Dans le cas des procédés industriels modernes, la matte obtenue après l'étape de fusion scorifiante titre généralement entre 30 et 50 % de cuivre. La conversion de la matte consiste à refondre cette matte restante sous atmosphère oxydante, vers 1150-1250 °C afin d'éliminer ses dernières impuretés de fer et de soufre (et éventuellement quelques impuretés métalliques), par oxydation sélective.

L'équation bilan de l'étape de conversion de la matte est :



Nous verrons plus tard (paragraphe VIII.4) que la conversion de la matte est également gouvernée par une réaction d'interaction entre un oxyde de cuivre produit et le sulfure de cuivre de départ, qui peut être modélisée par la réaction [5] :



Maintenant que nous avons défini les différentes étapes du procédé de métallurgie extractive de cuivre à partir de minerais sulfurés, nous pouvons retracer l'évolution de ces procédés de la protohistoire à nos jours.

II) Historique des procédés de métallurgie extractive du cuivre à base de minerais sulfurés

L'objectif de ce paragraphe est de dresser une revue synthétique de l'histoire des procédés de métallurgie extractive du cuivre à partir de minerais sulfurés, de la protohistoire à nos jours.

Cette revue n'est pas exhaustive, une attention particulière sera portée sur les deux révolutions majeures qui ont animé l'histoire de la production du cuivre:

- La révolution de l'Age du Bronze, qui marque, entre le Chalcolithique et l'Age du Bronze Ancien le passage d'un système de production à faible rendement à une production de masse. Les fondements de ce développement spectaculaire ne sont pas encore bien compris en terme de procédés. Nous dresserons ici l'état des connaissances à l'heure actuelle. L'un des enjeux de cette thèse est justement d'y apporter des nouveaux éléments de réponse à partir de l'étude physico-chimique des scories du complexe minier et métallurgique de Saint-Véran, l'un des tout premiers témoignages de sites de productions à grande échelle (voir l'étude de cas du Chapitre V).
- La révolution industrielle, au XIX^e siècle, qui a vu des modifications importantes des procédés. En particulier, les progrès croissants sur les rendements des procédés ont provoqué une baisse du prix des métaux.

Cette synthèse se découpe en quatre périodes : deux périodes protohistoriques, le Chalcolithique et l'Age du Bronze Moyen / Bronze Final, et deux périodes historiques, l'une s'étendant du Moyen Age au XIX^e siècle et l'autre du XIX^e siècle à nos jours.

Pour la protohistoire, nous baserons notre chronologie sur celle proposée par Christian Strahm [Strahm, 2005]. Dans cette chronologie, « Chalcolithique » est un terme générique désignant un stade qui peut être défini sur le plan technologique ou social. Cette notion a été maintes fois débattue [Lichardus, 1985 ; Strahm, 2005 ; Carozza et Mille, 2007].

Nous adoptons dans cette thèse la signification technologique : le Chalcolithique est défini comme la période durant laquelle les sociétés utilisent encore des outils en pierre et déjà des outils en cuivre. Cette période de transition entre le Néolithique et l'Age du Bronze, s'étend, en Europe

Occidentale, majoritairement sur l'ensemble du 3^e millénaire avant notre ère (-3100/2100 av J.C.). L'Age du Bronze Ancien, ou « Metallikum » d'après Christian Strahm , s'étend en Europe Occidentale de la fin du 3^e millénaire au début du 2^e millénaire avant notre ère (2100-1800 av J.C.).

Nous ne discuterons pas de la période s'étendant du Bronze Final au Moyen Age. Pourtant, il existe pour l'Age du Fer quelques gisements connus et fouillés en Suisse, dans l'Est de la Méditerranée (Grèce Centrale et Chypre) et en Chine, mais les rares études archéométallurgiques associées ne permettent pas à ce jour de commenter les procédés. A noter également deux sites de métallurgie très importants du Sud-Levant : Timna (Israël) et Feinan (Jordanie), mais dont les minerais traités sont des oxydes de cuivre, et non des sulfures.

Avant de débiter cette revue des procédés, citons quelles en sont les principales sources bibliographiques. Toutes les informations sur les procédés protohistoriques proviennent des travaux des archéométallurgistes basés sur les données archéologiques. En particulier, l'examen des scories archéologiques est un outil précieux, car celles-ci constituent une véritable empreinte des paramètres thermocinétiques qui prévalaient lors du procédé pyrométallurgique : potentiels chimiques des différents composants, température, temps, etc. (voir paragraphe VII). Dans ce travail de thèse, nous définirons une scorie comme le déchet produit lors de l'étape de fusion scorifiante au sens large, et sous toutes ses formes, y compris les résidus scorifiés déposés sur les tessons de céramiques.

Pour le Chalcolithique, nous avons considéré l'ensemble des sites fouillés sur une très vaste zone géographique (de la Péninsule Ibérique jusqu'au Plateau Iranien). En revanche, pour l'Age du Bronze Final, nous nous sommes limités à l'exemple des Alpes : c'est la principale zone qui a livré des témoignages de réduction des sulfures, et la seule à avoir été étudiée du point de vue des procédés.

En ce qui concerne la métallurgie moderne, nous nous sommes basés sur les documentations techniques des procédés industriels.

II.1) Le Chalcolithique (-3100 / - 2100 av J.C)

Il existe à ce jour dans le monde une quinzaine de sites qui témoignent d'une métallurgie extractive de cuivre à partir de minerais sulfurés dès le Chalcolithique (Figure 8). Ces données, qui se sont multipliées depuis une dizaine d'années, ont permis d'avancer quelques hypothèses sur les procédés [Bourgarit, 2007].



Figure 8: Carte des sites chalcolithiques de métallurgie extractive du cuivre, d'après [Bourgarit, 2007].

Nous ne détaillerons pas ici les différents témoins archéologiques retrouvés sur les sites. (Une description détaillée des sites concernés dans cette thèse, Alpes et Sud de la France au Chalcolithique/Bronze Ancien, fera l'objet du paragraphe III). Il s'agit simplement ici de faire une brève synthèse de l'état des connaissances de ce qu'il conviendrait d'appeler les « procédés de métallurgie extractive chalcolithiques ».

La première question à se poser est de savoir si cette étude généralisée des procédés chalcolithiques comme un ensemble a un sens. A première vue, ça n'est pas évident, tant les caractéristiques et les témoins archéologiques des différents sites sont variés, aussi bien sur le plan socio-économique que technologique. D'abord, certains sites sont des habitats polyfonctionnels, d'autres des zones d'activités plus spécialisées. Ensuite, la nature des minerais traités, des réacteurs, et des systèmes de ventilation sont très variés d'un site à l'autre (paragraphe III). Ceci témoigne d'une grande hétérogénéité des procédés et des savoir faire.

Cependant, l'ensemble de ces sites est traversé par des caractéristiques récurrentes, ce qui a permis d'établir le concept de « procédé de métallurgie extractive du cuivre Chalcolithique » [Craddock, 1995 ; Craddock, 1999 ; Bourgarit, 2007].

En particulier, quatre caractéristiques récurrentes de ces scories ont été dégagées et interprétées [Bourgarit, 2007]:

1. La présence même des scories sur les sites témoigne de procédés avec **scorification**.
2. Les scories chalcolithiques ne sont, dans leur majorité, que partiellement fondues, ce qui conduit à des microstructures très hétérogènes (Figure 9). Leur teneur en cuivre résiduel est très variable, mais peut atteindre des valeurs très importantes (de 2 à 30 % de CuO en masse). Cette particularité va dans le sens d'un procédé pyrométallurgique mal maîtrisé. De plus, l'hétérogénéité des scories du Chalcolithique rend difficile toute interprétation sur leurs conditions de formation.

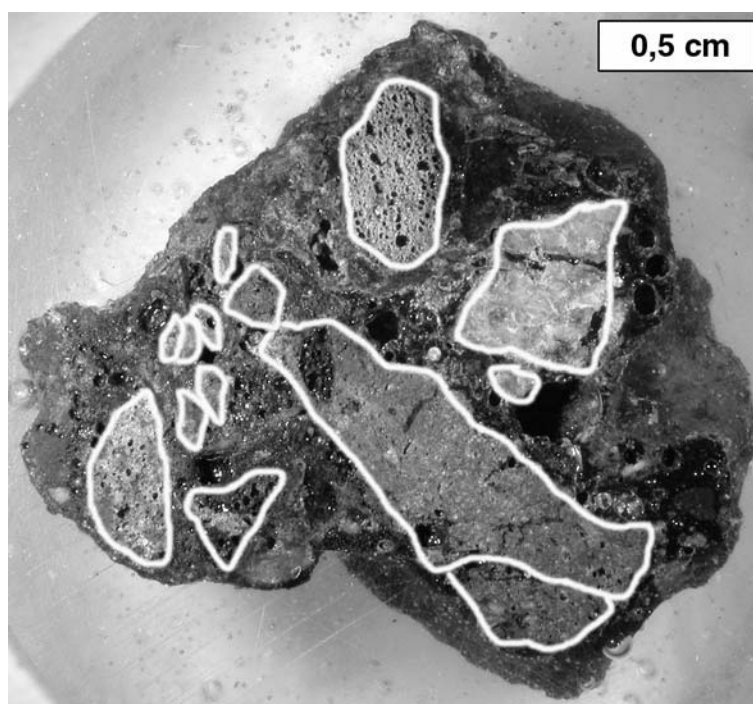


Figure 9: Photographie à la loupe binoculaire d'une coupe transversale de scorie chalcolithique (site de La Capitelle, Hérault). Cette scorie présente de nombreux résidus de silice ou argile non fondus, ce qui témoigne d'un procédé pyrométallurgique mal maîtrisé. ©C2RMF.

3. Si la formation d'une scorie nécessite la présence d'un **fondant**, il est difficile de conclure sur l'ajout intentionnel de celui-ci. La représentation des compositions globales d'un large échantillonnage de scories du Chalcolithique (141 scories) dans le diagramme

$\text{CaO-SiO}_2\text{-(FeO+MgO)}$ constitue un argument en faveur d'une présence de fondant non contrôlée (Figure 10). Elle montre des compositions très dispersées (y compris dans un même site) et/ou éloignées de la vallée eutectique de l'olivine, évoquée au paragraphe I.2.2) (Figure 3). Remarquons cependant que cet argument doit être pris avec précaution car à la vue de l'hétérogénéité des scories du Chalcolithique se pose la question primordiale de leur représentativité.

4. Les microstructures des scories du Chalcolithique, très riches en phases oxydées (magnétite Fe_3O_4 et oxydes de cuivre) témoignent dans leur ensemble de **procédés oxydants**. Ces conditions oxydantes montrent que le rapport Oxygène/Soufre dans le réacteur est élevé. Or, ce paramètre est complexe à interpréter car l'oxygène peut provenir de deux sources: l'atmosphère du four, qui peut être rendue oxydante par une morphologie de four ouverte et/ou de faibles épaisseurs de charbon [Rehder, 1999], mais également la présence d'oxydes d'origine solide dans le système, qui peut constituer une source d'oxygène équivalente. Il n'est pour l'instant pas possible de statuer sur l'origine de l'oxygène présent dans le réacteur. Cette question constitue l'un des principaux objectifs de cette thèse.

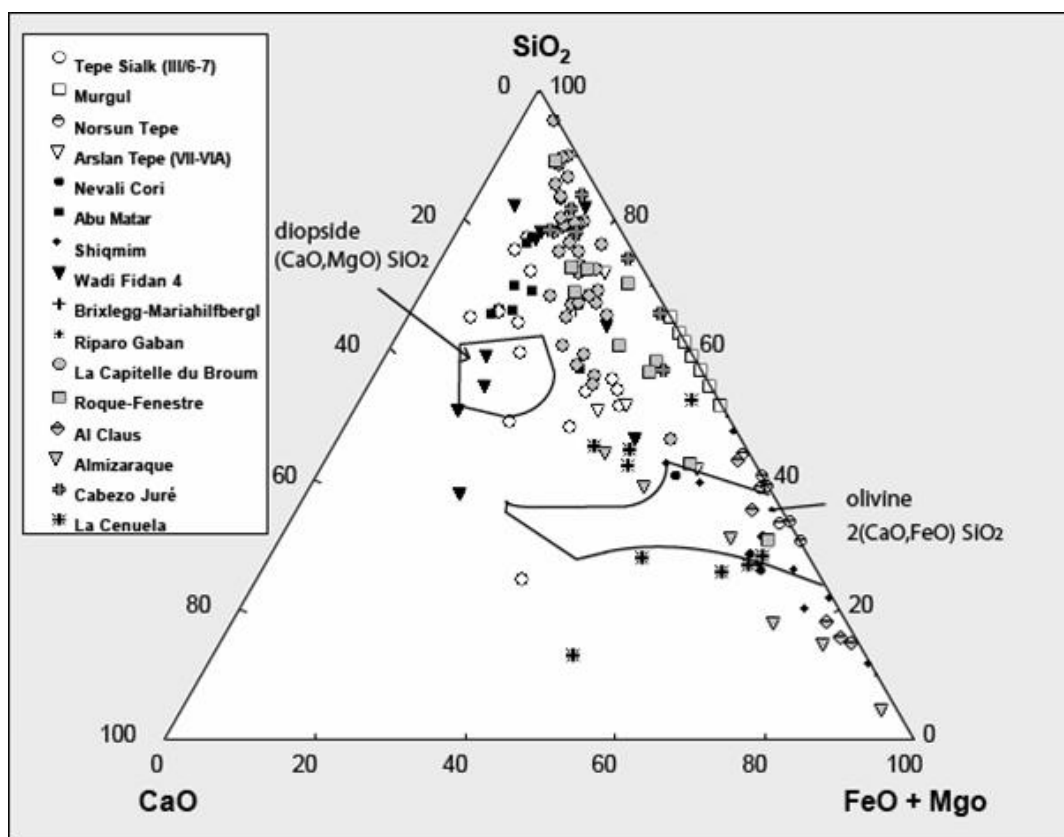


Figure 10: Compositions de scories chalcolithiques dans le diagramme $\text{SiO}_2\text{-(FeO+MgO)-CaO}$ d'après [Bourgarit, 2007].

II.2) L'Age du Bronze Moyen/ Bronze Final dans les Alpes (-2100 / -1800 av J.C.)

La "révolution de l'Age du Bronze" se traduit par la production d'une quantité de métal beaucoup plus grande. Ce changement d'échelle de production est notamment observé à partir des quantités de scories retrouvées sur les sites.

Du point de vue des procédés, deux nouvelles caractéristiques majeures sont à noter :

- Les scories sont totalement fondues, signe d'une fusion scorifiante mieux maîtrisée.
- Sur la plupart des sites archéologiques sont découverts des lits de grillage, qui permettent d'effectuer un grillage préalable dans une structure à part.

Le gisement minier et métallurgique de Saint-Véran constitue un chaînon manquant entre ces deux périodes. En effet, il ne révèle qu'une caractéristique sur les deux mentionnées ci-dessus: les scories retrouvées sur le site sont totalement fondues, mais aucune structure de grillage n'a été interprétée comme tel. C'est à ce titre que le procédé de Saint-Véran se démarque de manière surprenante : il témoigne d'une grande maîtrise technique, mais toujours sans recourir à un procédé multi séquences de type « moderne ».

II.2.1) Etudes de reconstitution des procédés anciens

Un grand nombre d'études ont été menées, depuis le début du XX^e siècle, sur les sites de métallurgie extractive du cuivre de l'Age du Bronze moyen/Bronze final dans les Alpes. La situation géographique et les principales caractéristiques de ces sites sont présentées sur la Figure 11 et dans le Tableau 1. Ces études ont apporté de nombreuses informations pour reconstituer les procédés.



Figure 11: Carte des sites des Alpes autrichiennes et italiennes de l'Age du bronze.

Tableau 1 : Description sommaire des principaux sites alpins de métallurgie extractive du cuivre à base de minerai sulfuré à l'Age du Bronze Moyen (BM) / Bronze Final (BF)

Site	Région	Date	Minerai traité	Nature du site	Référence
Mülhbach	Salzburg, Mitterberg	BM-BF	Chalcopyrite	Atelier	[Herdits <i>et al.</i> , 2003] [Herdits <i>et al.</i> , 2004]
Ramsau Vallée	Steriermark, Eisenerz	BM-BF	Sulfure de cuivre (?)	?	[Doonan, 1994] [Klemm, 2004]
Jochberg	Nord-Tirol, Kitbühl	BM	Chalcopyrite	Atelier	[Goldenberg, 2004]
Aquafredda	Trentin	BF	Chalcopyrite / Pyrite	Atelier	[Hohlmann, 1995] [Mette, 2003] [Cierny, 2004] [Hohlmann, 2004]

La Figure 12 illustre les différentes hypothèses, qui ont été synthétisées par [Mette, 2003].

Si l'on écarte l'hypothèse de [Klose, 1920], qui semble être la moins réaliste, toutes les études proposent un procédé multi étapes, au cours duquel le minerai est traité successivement dans différents réacteurs. D'abord par une étape de grillage effectuée dans des « lits à ciel ouverts », sous balayage naturel par l'air ambiant. Ensuite, le produit obtenu est traité par une fusion scorifiante dans des « fourneaux » quadrangulaires (« shaft furnaces »). L'ensemble de ces deux étapes conduit à la formation de matte Cu-Fe-S. (Les descriptions de chacune de ces structures sont détaillées au II.2.2).

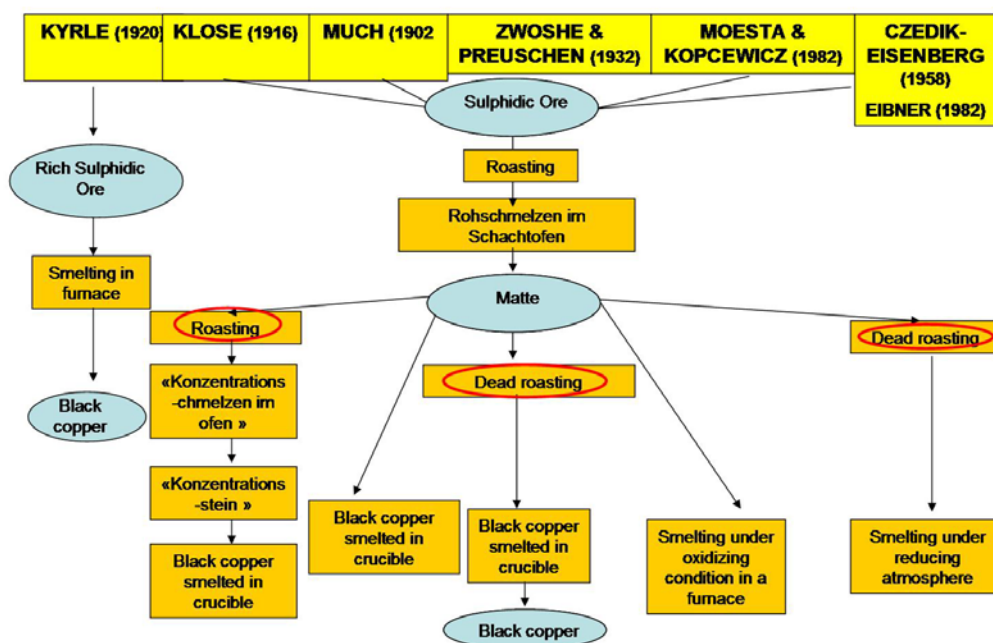


Figure 12: Synthèse des différentes hypothèses des procédés proposés pour la métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes autrichiennes à l'Age du Bronze Moyen et Final, d'après [Mette, 2003].

En revanche, ces études divergent sur la manière dont cette matte a pu être traitée. Nous détaillerons ici les deux hypothèses les plus récentes, celles de Czedick-Eisenberg (1982) et de Moesta (1982).

Hypothèse 1 [Czedick-Eisenberg, 1982] : La matte est à nouveau exposée à une opération de grillage. Cette fois, le grillage est total (« Dead Roasting ») et conduit ainsi à la formation d'un oxyde de cuivre. Celui-ci est alors réduit en cuivre métallique dans un fourneau quadrangulaire. Le procédé reposerait donc sur la transformation de la matte en cuivre par le biais d'un oxyde de cuivre intermédiaire. Dans cette hypothèse, la dernière étape est une réduction des oxydes, et nécessite donc des conditions très réductrices.

Cette hypothèse est inspirée par le Old German Process, décrit dans un traité de métallurgie du XVI^{ème} siècle [Agricola, 1556], et schématisé en Figure 13.

Cependant, une approche pluri-disciplinaire incluant des considérations thermodynamiques et les analyses physico-chimiques des scories, a conduit à critiquer ce modèle [Moesta et Schlick, 1990 ; Moesta, 1986]. En mettant en relation les degrés d'oxydation élevés des scories avec une forte pO_2 régnant dans le réacteur, ces nouvelles considérations plaident pour une dernière étape oxydante. Une autre hypothèse est donc proposée.

Hypothèse2 [Moesta, 1982 ; Moesta, 1990]: Dans cette hypothèse, la matte subit une transformation directe en cuivre métallique, sans passer par la synthèse d'un oxyde intermédiaire. Au contraire de la première hypothèse, la dernière étape du procédé est une conversion de la matte en condition oxydante. Les données thermodynamiques indiquent qu'il faudrait pour cela une pO_2 supérieure à 10^{-5} atm [Yazawa, 1974]. D'après Moesta, une telle atmosphère est réaliste dans un fourneau protohistorique, à condition que l'épaisseur de la couche de charbon ne dépasse pas 30 cm.

Ce procédé au cours duquel se succèdent trois étapes (1) un grillage, 2) une fusion scorifiante et 3) une conversion de la matte obtenue) est directement inspiré des procédés industriels utilisés au début du XX^e siècle (II.4.1), transposés dans un four protohistorique. Un seul four permet d'effectuer deux étapes de métallurgie différentes: la fusion scorifiante et la conversion de la matte. D'après [Moesta, 1990], il suffit de régler la hauteur de charbon pour effectuer l'une ou l'autre. Ce modèle est appelé le Mitterberg Process (Figure 13).

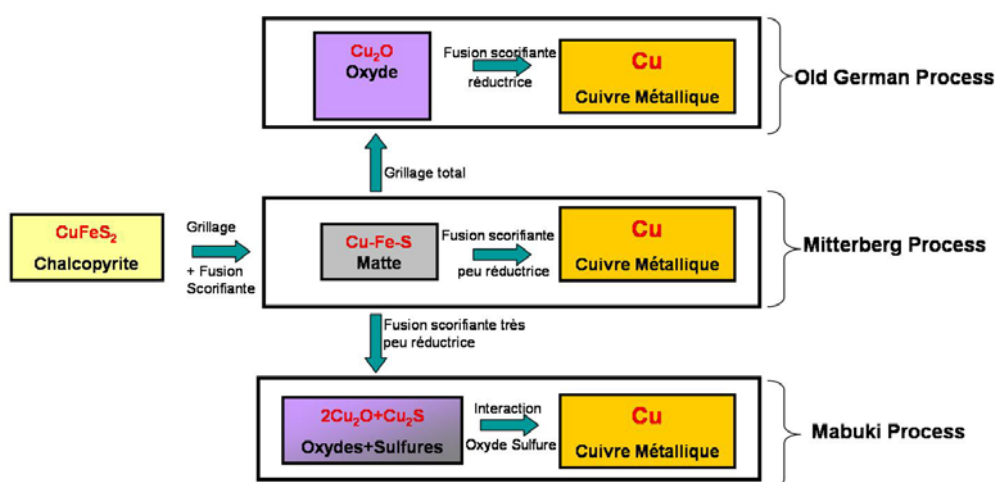


Figure 13: Les procédés anciens de métallurgie extractive du cuivre (D'après [Moesta, 1990]).

II.2.2) Description des réacteurs de l'âge du Bronze Moyen /Final

Nous avons vu qu'à partir de l'âge du Bronze Moyen/Bronze Final, les procédés font intervenir deux réacteurs différents. Nous allons maintenant les décrire.

II.2.2.a) Structures de grillage

Les structures de grillage, ou « lits de grillage », sont systématiquement situées dans la pente en amont des réacteurs de fusion. Gert Goldenberg les décrit comme des « structures allongées de quelques mètres jusqu'à 20 m de longueur, bordées par deux rangées de pierres posées

verticalement sur le sol [...] parfois subdivisées en deux ou plusieurs segments» [Goldenberg,1998] (Figure 14).

Cependant, leur longueur semble diminuer avec le temps, passant de 18 à 2 m, entre le début de l'Age du Bronze Moyen et la fin de l'Age du Bronze Final [Doonan, 1999].

Le fond des lits de grillage peut être constitué d'argile (éventuellement recouvert d'une couche de scories concassées), d'un dallage de pierres, ou encore d'un empilement successif d'argile-scories-argile, qui témoigne d'une superposition de lits de grillage.

Le combustible utilisé semble être du bois vert [Eibner, 1982 ; Zschoke et Preuschen, 1932].

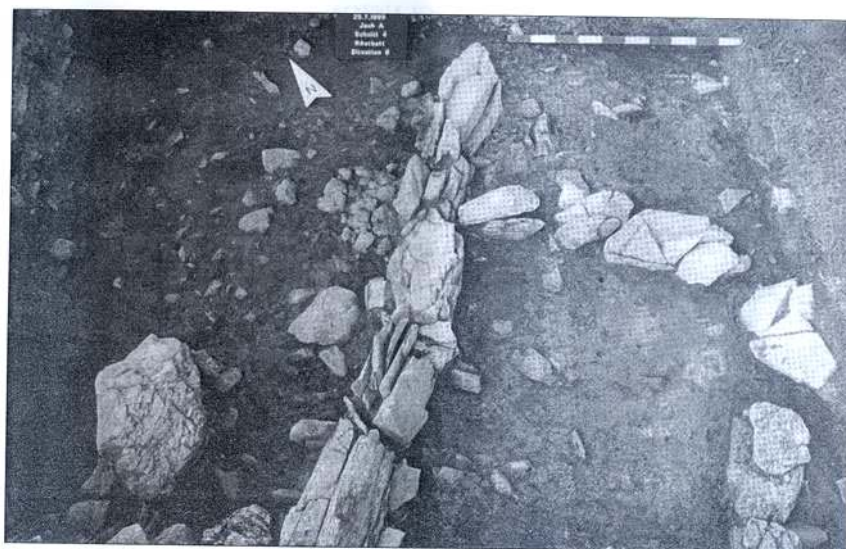


Figure 14: Lits de grillage retrouvés sur le site de Jochberg (Age du Bronze Moyen-Bronze Final, Autriche), d'après [Goldenberg, 2004].

II.2.2.b) Réacteurs de fusion scorifiante

Les réacteurs utilisés pour la fusion scorifiante sont des fourneaux quadrangulaires, avec un côté manquant (Figure 15). Cette configuration très particulière pose la question de la forme des réacteurs à l'origine : s'agit-il de structure à trois côtés ouverts, afin de permettre une ventilation naturelle [Moesta, 1990], ou d'un réacteur quadrangulaire fermé dont le quatrième côté est détruit après chaque opération dans le but de récupérer le cuivre [Eibner, 1982 ; Doonan, 1999] ? Cette question, non résolue à ce jour, constitue une clé importante pour la compréhension des procédés, car elle permettrait de trancher entre la thèse d'une dernière étape réductrice (four fermé = Old german Process) ou oxydante (four ouvert = Mitterberg Process) [Moesta, 1990].

Les dimensions de la base carrée des réacteurs sont d'environ 45x45 cm² et varient entre les différents sites et les différentes périodes. En revanche, il est difficile de connaître leur hauteur à l'origine.

L'organisation spatiale de ces réacteurs est également intéressante. Ils sont souvent construits par séries de deux (Mitterberg et Ramsau). Par exemple, le site d'Aquafredda (Trentin, Age du Bronze Final) a révélé une batterie de six fours de réduction assemblés deux par deux, dont quatre sont représentés sur la Figure 16. Là encore, plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer cette caractéristique.

- D'un côté, nous pouvons imaginer différentes étapes du procédé réalisées dans des réacteurs différents.
- Au contraire, une même opération est effectuée dans les deux réacteurs qui fonctionnent en parallèle ou en alternance.

Fig.15a)



Fig.15.b)



Fig.15c)



Fig.15.d)



Figure 15: Exemples de 4 fours des Alpes autrichiennes à l'Age du Bronze Moyen et Final :
a) Jochberg, d'après [Goldenberg, 2004] b) Mühlbach, d'après [Herdits, 2003]
c) Mühlbach, d'après [Craddock, 1995] d) Ramsau, d'après [Klemm, 2004]



Figure 16: Zone d'activité métallurgique du site d'Acqua Fredda dans les Alpes italiennes, Trentin, Age du Bronze Final. Nous pouvons y voir une batterie de quatre réacteurs, vraisemblablement utilisés pour la réduction de chalcoppyrite (notés 1 à 4), et une fosse (notée f) d'après [Cierny, 1998]. © Deutsches Bergbau Museum, Bochum, Prof. Dr. G. Weisgerber (diamètre de fosse environ 1 m).

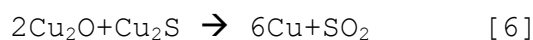
II.3) La métallurgie pré-moderne : Du Moyen-Age à l'ère industrielle

Il ne semble cependant pas y avoir eu beaucoup d'évolutions des procédés entre l'Age du bronze et la période médiévale. Par exemple, comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe II.2.1), le « Old German Process », décrit dans l'ouvrage d'Agricola pour le Moyen-Age [Agricola, 1554] a pu être, d'après certaines études, déjà utilisé durant l'Age du Bronze dans les Alpes autrichiennes.

Les améliorations des procédés concernent principalement les techniques de ventilation.

L'utilisation de la force hydraulique pour assurer le soufflage a permis d'atteindre des températures plus importantes [Agricola, 1556] (cette innovation a d'ailleurs donné naissance, en sidérurgie, aux premières coulées de fonte dans des hauts-fourneaux).

Le Zodo Zuroku, ouvrage qui décrit les procédés de métallurgie japonaise pré-moderne [Masuda, 1801], représente de grands soufflets en bois munis de pistons pour l'étape de conversion de la matte. Ainsi, grâce à cette ventilation plus importante, les taux de conversion sont beaucoup plus élevés et conduisent à un mélange d'oxydes et de sulfures de cuivre à l'état liquide, qui interagissent selon la réaction :



Ce procédé est appelé « Mabuki Process », Mabuki signifiant en japonais « fondre à nouveau » (Ce procédé est schématisé sur la Figure 12).

Nous verrons plus tard que ce phénomène est également rencontré lors de l'étape de conversion de la matte dans les procédés industriels modernes (paragraphe VIII.4).

II.4) Ere industrielle - Première moitié du XX^e siècle

II.4.1) Description des procédés

Au XIX^e et au début du XX^e siècles, le principe général des procédés pyrométallurgiques de traitement des sulfures de cuivre ne semble pas avoir évolué depuis la protohistoire. Les étapes du procédé sont les mêmes.

- Le grillage est la plupart du temps partiel. Une quantité variable du soufre et du fer est oxydée. Selon les usines, le produit calciné obtenu peut contenir de 9 à 25 % de soufre restant. Nous pouvons citer le cas extrême d'une usine de Brixlegg (Autriche), dans lequel le procédé passe par un grillage total;
- Après le grillage, la fusion scorifiante conduit à une matte qui titre de 35 à 65 % de cuivre, de 5 à 30 % de fer et de 20 à 25 % de S;
- La conversion de cette matte, conduit au « cuivre blister », pur à 99,9 %. (impuretés : 0,02-0,1 %S et 0,5-0,8 %O).

Les innovations technologiques concernent principalement :

- La préparation du minerai traité, en amont du procédé pyrométallurgique;
- Le rendement et la productivité des fours industriels;
- Un meilleur contrôle des conditions d'oxydo-réduction, pour minimiser les pertes de cuivre par dissolution.

Concernant le premier point, dès les premiers procédés industriels, lorsque les minerais sont trop pauvres en cuivre, ils sont préalablement enrichis lors d'une opération de concentration par flottation. Celle-ci se poursuit jusqu'à ce que le cuivre atteigne une teneur de 30% en masse (le plus souvent elle ne dépasse pas 0,5 à 2 % en masse dans le minerai initial) [Biswas et Davenport, 1980].

Les fours industriels bénéficient de plusieurs modifications techniques, qui améliorent leur rendement et leur productivité. Ils sont de tailles plus importantes et la configuration du minéral permet d'accélérer les vitesses de chaque étape.

De nouvelles sources d'énergie apparaissent (gaz, électricité, etc.), et notamment de nouveaux combustibles qui produisent une plus grande quantité de chaleur, comme le coke au XVII^e siècle (obtenu par carbonisation du charbon) ou les hydrocarbures au XIX^e siècle.

II.4.2) Description des fours

II.4.2.a) Fours industriels de grillage

Les fours de grillage sont cylindriques et font, selon les usines, approximativement de 4 à 6 m de diamètre par 5 à 13 m de hauteur. Dans ces fours, environ 200 à 300 tonnes de minerais sulfurés peuvent être grillés chaque jour [Biswas et Davenport, 1980].

Dans les fours de grillages, les pressions partielles de SO₂ et de O₂ sont estimées (en mesurant le taux de chacun de ces composés en sortie de four) à $10^{-0,5} > p_{O_2} > 10^{-1,5}$ atm et $10^{-1} > p_{SO_2} > 10^{-2}$ atm .

Les fours de grillage industriels bénéficient d'une innovation majeure par rapport aux réacteurs des périodes plus anciennes : la configuration de la charge de minerais dans le four.

Le gaz est insufflé par un grand nombre de tuyères placées dans le fond du four, et le courant de gaz est ascendant. Il existe deux types de configurations :

- Dans les fours à lits fluidisés (Figure 17), les particules de minerais sont maintenues en suspension sur ce courant de gaz.
- Dans les fours à soles multiples (Figure 18), ils sont brassés sur une superposition de soles circulaires percées en leur centre, et tombent par gravité à contre-courant du gaz ascendant.

Ces deux configurations présentent le double avantage d'optimiser le contact avec le gaz et d'entraîner par agitation des particules une grande homogénéité de température dans le four. Les vitesses d'oxydation des particules de chalcopirite sont beaucoup plus grandes en lit fluidisé qu'en configuration stationnaire (paragraphe VIII).

Cette configuration permet également de récupérer les particules oxydées par un double système : Les particules les plus fines (entre 75 et 90 %) s'envolent et sont récupérées au dessus des fours

de grillage avec les gaz de sortie, tandis que le reste des particules (les plus larges) est maintenu dans le four pendant toute la durée et récupéré dans le fond du four.

Cette particularité permet de travailler à la fois avec des granulométries plus fines et des débits de gaz plus élevés sans craindre des pertes de matières. De plus, dans ces conditions les hétérogénéités de granulométrie ne posent plus de problème. Grâce au système de double récupération, les particules les plus larges sont maintenues dans le four pendant une durée plus longue que les particules les plus fines, ce qui a pour effet d'homogénéiser les taux d'oxydation.

Ainsi, dans les fours de grillage industriel, le diamètre des particules peut varier entre 1 μm et 100 μm . Le débit de gaz (le plus souvent de l'air pur) varie entre 100000 et 200000 L/min, soit une vitesse de 20 cm/s.

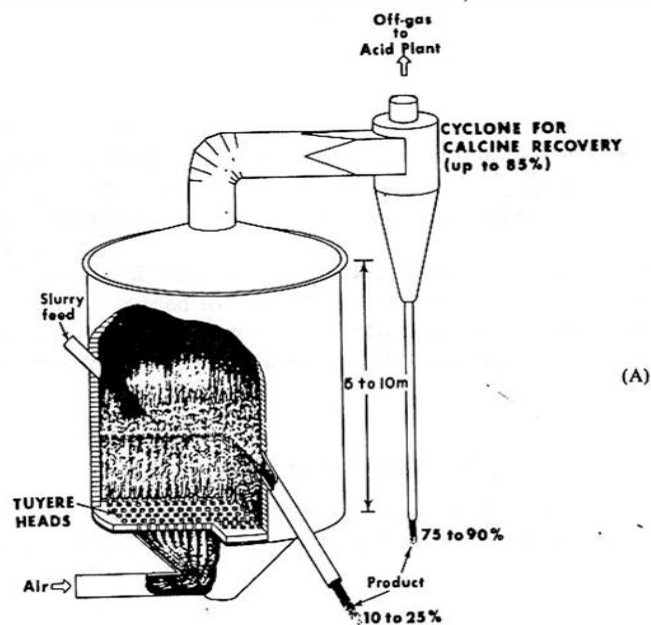


Figure 17: Four de grillage à lit fluidisé d'après [Boldt et Queneau, 1967].

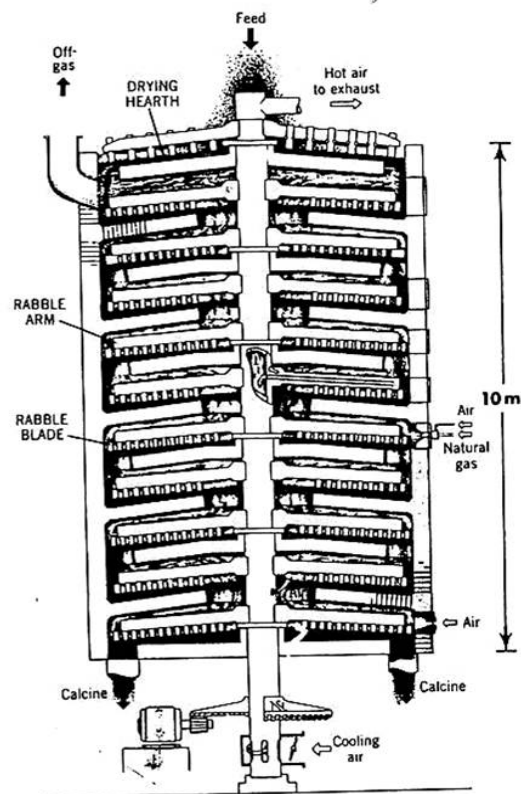


Figure 18: Four de grillage à sole multiple d'après [Boldt et Queneau, 1967].

II.4.2.b) Fours industriels de fusion scorifiante

Trois types de fours sont utilisés pour la fusion scorifiante:

- Les fours à vent soufflé (Figure 19) ;
- Les fours à réverbère (Figure 20);
- Les fours électriques (Figure 21).

Dans les fours à vent soufflé (Figure 19), de l'air est insufflé à fort débit par des tuyères situées au fond du four.

La chaleur est apportée par la combustion du coke, mais également par l'oxydation du minerai. Ainsi, des températures élevées sont atteintes sans utiliser de grandes quantités de combustible.

Compte tenu des débits de gaz, ce type de four n'est adapté que pour des charges de granulométrie élevées (de l'ordre de 1mm), naturellement riches en cuivre (5-20 %), qui n'ont donc pas besoin d'être « concentrées ». L'utilisation de charges de granulométries plus fines a donc conduit l'industrie du cuivre à se tourner vers d'autres types de fours, notamment les fours à réverbère.

Les fours à réverbère (Figure 20) s'adaptent à toutes les formes de charges de minerais : particules fines ou larges, charges sèches ou humides. Ils servent également au recyclage des scories de conversion de matte.

Dans les fours à réverbère, l'étape de fusion est effectuée en continu. La matte et la scorie sont évacuées continûment au cours de l'opération.

Les fours à réverbère contiennent deux zones distinctes. La zone de fusion scorifiante et la zone d'évacuation de la scorie et de la matte (Figure 20). La distance entre les deux zones est maximale (~20 m), afin d'optimiser la séparation de la matte et de la scorie par gravité.

Dans la zone de fusion, la chaleur (~1150-1250 °C) est apportée par la combustion de pétrole, gaz ou charbon.

Les fours électriques (Figure 21) présentent la même versatilité que les fours à réverbères.

Leur défaut majeur est qu'ils n'utilisent pas la chaleur dégagée par l'oxydation du sulfure, ce qui rend leur coût en énergie élevé. De plus, les gaz de sortie sont appauvris en SO₂, ce qui empêche leur retraitement en acide sulfurique.

Pour ces deux raisons, l'utilisation des fours électriques n'est pas très répandue dans l'industrie moderne. Ils sont utilisés dans des situations particulières, en particulier lorsque l'énergie électrique est peu chère (par exemple, les usines Bolinden en Suède).

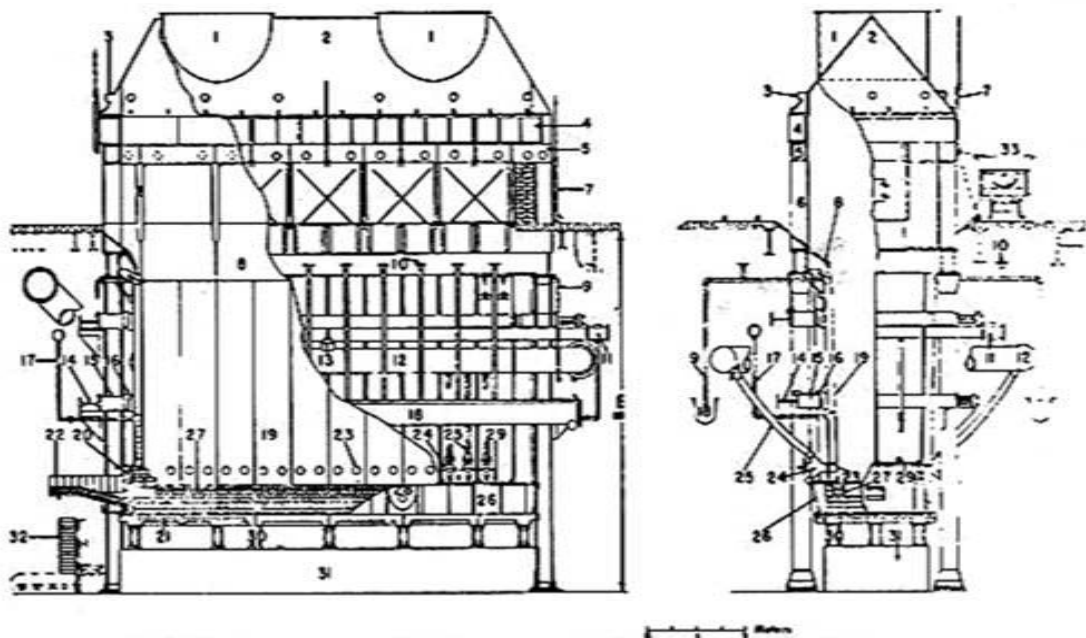


Figure 19: Schéma d'un four à vent soufflé développé par Falcon Bridge Nickel Mines Limited, d'après [Falconbridge, 1963]. Ce four est spécifique pour les minerais Cu-Ni.

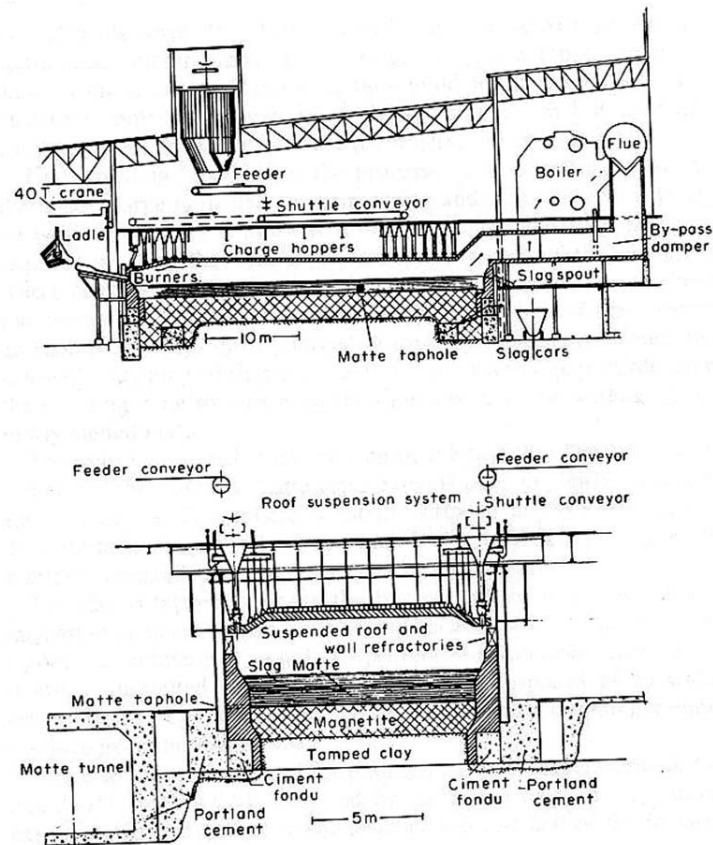


Figure 20: Schéma (vue de côté et vue de dos) d'un four à réverbère, d'après [Anderson, 1961].

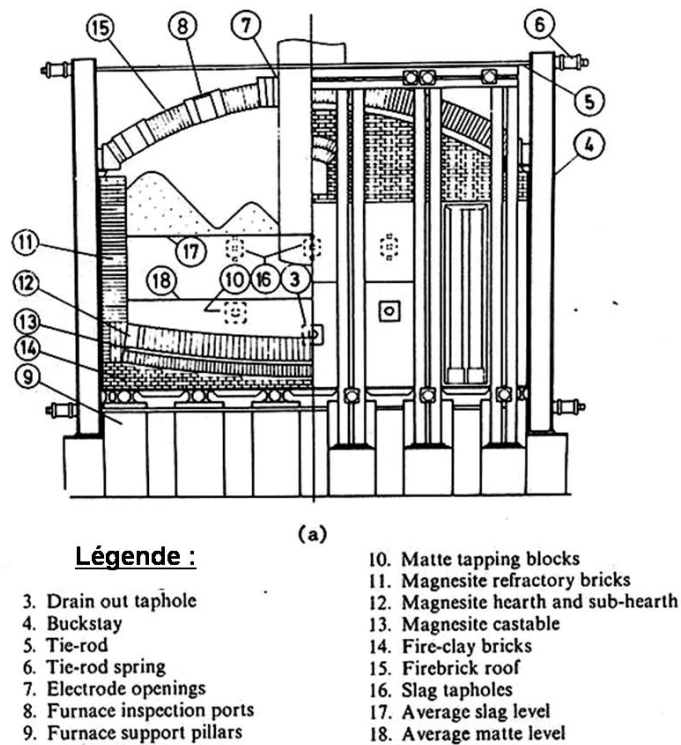


Figure 21: Schéma d'un four électrique d'après [Mostert, 1973].

II.4.3) La recherche d'optimisation de l'ère industrielle

Les pertes de cuivre dans la scorie sont de deux types : les pertes mécaniques, qui sont liées à la mauvaise séparation de la scorie et de la matte lors de l'étape de fusion scorifiante et les pertes par dissolution.

Comme nous avons vu, les sociétés protohistoriques, et en particulier chalcolithiques, étaient certainement déjà sensibilisées aux pertes mécaniques. En témoigne la faible taille des fragments de scories retrouvés, qui attestent d'une étape ultérieure de broyage des scories destinée à récupérer les nodules de cuivre mal séparés. En revanche, il semble que ce n'est qu'à partir de la révolution industrielle que les conditions d'oxydo-réduction sont contrôlées pour minimiser les pertes par dissolution.

1. Les pertes mécaniques sont une conséquence directe de la viscosité de la scorie. Dans les procédés modernes, la principale cause de l'augmentation de la viscosité de la scorie est la précipitation de magnétite. La Figure 22 montre que pour éviter la saturation de magnétite, à 1200 °C, la p_{O_2} doit être inférieure à 10^{-9} atm. La formation d'oxyde de fer (magnétite Fe_3O_4 , hématite Fe_2O_3) doit également être évitée lors du grillage. C'est pourquoi ce dernier est mené entre 500 et 600 °C (voir diagramme d'équilibre de la Figure1).

2. Les pertes par dissolution du cuivre dans la scorie sont une conséquence directe de son état d'oxydation. En effet, dans une scorie siliceuse, les oxydes de cuivre sont beaucoup plus solubles que le cuivre métallique ou sous forme de sulfure [Toguri et Santander, 1969 ; Sridhar et al., 1997 ; Simeonov, 1996 ; Yazawa, 1974]. Afin d'éviter de former trop d'oxydes de cuivre, deux paramètres doivent être contrôlés [Biswas et Daveport, 1980] :

- D'abord, lors de l'étape de grillage, une oxydation trop importante du minerai est dramatique.

- Ensuite, lors de l'étape de fusion, la transformation de la matte ne doit pas être trop avancée. La Figure 23 montre qu'il ne faut pas dépasser 60 % (en masse) de cuivre dans la matte. En dessous de cette valeur critique, le taux de cuivre dissout dans la scorie est très faible (<1 %), mais augmente dramatiquement dès que cette valeur est dépassée (jusqu'à ~5 %).

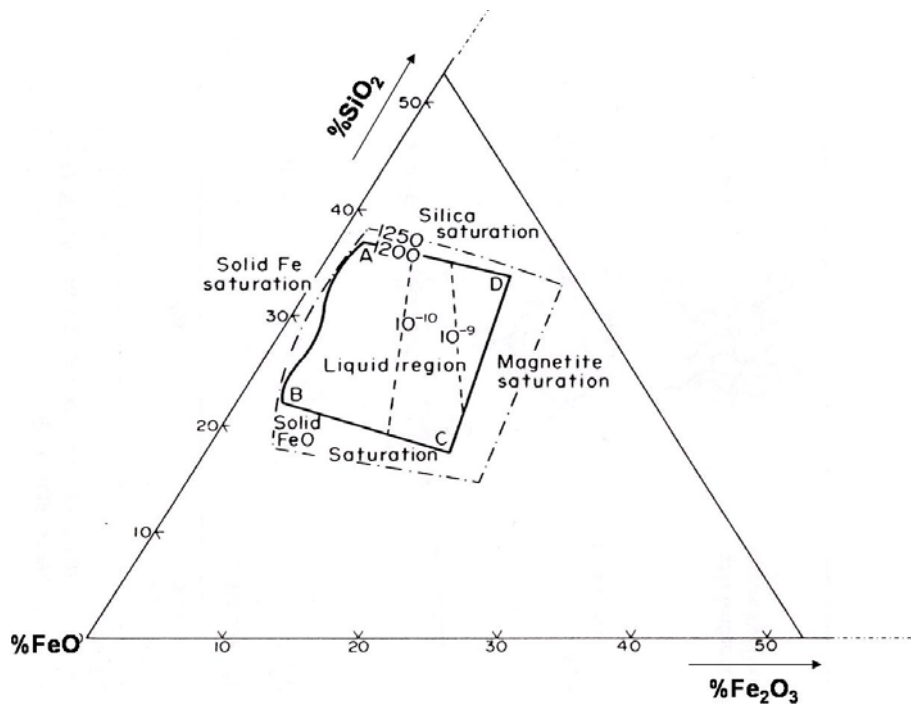


Figure 22: Fraction du diagramme d'équilibre du système $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, centré sur le pôle FeO d'après [Muan, 1955] à 1200 °C. La limite de saturation de la magnétite correspond à une $p\text{O}_2$ supérieure à 10^{-9} atm.

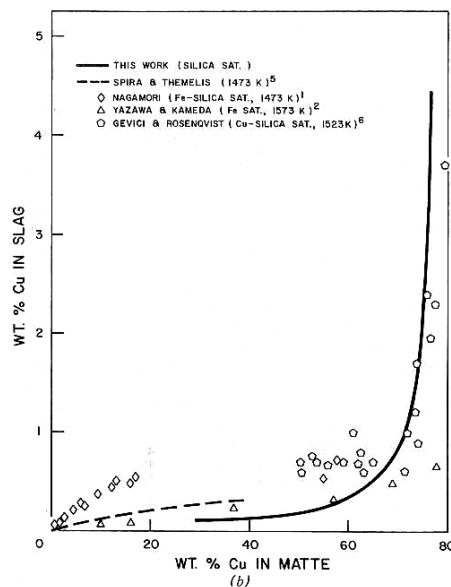


Figure 23: Mesures expérimentales du taux de cuivre dans les scories en fonction du taux de cuivre dans la matte, d'après [Tavera et Davenport, 1979].

En conclusion, les métallurgistes de l'industrie moderne cherchent à éviter des conditions trop oxydantes, afin d'éviter une trop grande dissolution du cuivre dans la scorie.

Ainsi, les températures de grillage sont limitées à 500-700 °C, tandis que les procédés chalcolithiques pouvaient faire appel à des températures plus importantes. Cette caractéristique

constitue l'une des principales différences entre grillage au Chalcolithique et grillage industriel moderne. Nous reviendrons sur les autres différences au paragraphe VIII).

II.5) Ere industrielle : Deuxième moitié du XX^e siècle

Au cours du XX^e siècle, la recherche de nouveaux procédés est animée par deux motivations :

- Des rendements croissants des procédés;
- La recherche de procédés non polluants.

Ces préoccupations ont conduit au développement de deux grands projets : l'utilisation de procédés hydrométallurgiques pour les minerais sulfurés, et les procédés « Flash ».

II.5.1) Les procédés hydrométallurgiques

Ces procédés sont apparus pour répondre aux besoins croissants de cuivre à haute pureté. Ils restent néanmoins minoritaires, et ne concernent, de nos jours, qu'environ 20 % de la production mondiale de cuivre.

Les procédés hydrométallurgiques consistent en des traitements du minerai par voie chimique, à température quasi-ambiante. Le minerai est d'abord dissout par attaque à l'acide sulfurique, puis précipite sous forme métallique par électrolyse.

Ce procédé concerne essentiellement les minerais oxydés. Pourtant, au cours du XX^e siècle, les préoccupations anti-pollution ont activé les recherches visant à traiter également des minerais sulfurés par voie hydrométallurgique, qui présente l'avantage de ne pas émettre de fumées nocives (SO₂) [Prasad et Panday,1998]. Le but de ces recherches est de faire subir aux sulfures un pré-traitement par grillage sulfatant de façon à rendre soluble le cuivre. Ce procédé est néanmoins très peu utilisé, car cette opération de grillage est très délicate. Lors du grillage industriel, il est très difficile d'éviter la décomposition du sulfate par la réaction:



Même si ces procédés n'ont pas dépassé le stade pilote, les études thermodynamiques du grillage nous fournissent tout de même une importante source bibliographique sur les mécanismes d'oxydation de minerais sulfurés (nous en ferons une brève synthèse au paragraphe VIII).

II.5.2) Les procédés « Flash »

Les procédés « Flash » sont apparus dans les années 1960. Dans ces dispositifs, l'étape de grillage et l'étape de fusion scorifiante ont lieu dans le même four, quasiment simultanément (Figure 24). Le concentré sec est préalablement dispersé dans le comburant (de l'air enrichi jusqu'à 40 % en oxygène). Ce mélange pénètre au sommet d'un cylindre vertical dans lequel il est porté instantanément à haute température.

Dans ces conditions, les sulfures s'oxydent quasiment instantanément.

Ce gain de temps entraîne en premier lieu l'avantage de meilleurs rendements, mais également deux corollaires :

- Si l'oxydation des particules de sulfure, qui est une réaction exothermique, est accélérée, la chaleur dégagée peut être utilisée, ce qui permet de diminuer la quantité de combustible. Cet avantage est très important sur le plan économique. Dans les fours de grillage du début du XX^e siècle, le combustible représente environ 10-20 % de la masse totale de la charge. Dans les fours « Flash », grâce la chaleur dégagée par l'oxydation, aucun combustible n'est nécessaire. Le procédé est autogène
- L'accélération de l'oxydation entraîne, en sortie des fours, des fumées très riche en SO₂, ce qui permet de les recycler en les transformant en acide sulfurique (H₂SO₄).

Le seul inconvénient du procédé Flash est que le taux d'oxydation très élevé entraîne des pertes par dissolution de cuivre sous forme oxydée. Une littérature abondante existe sur ces problèmes de « Copper Losses » [McKey, 1962].

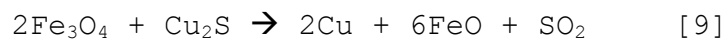
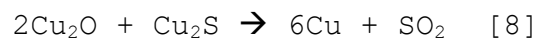
Il existe quasiment autant de types de four Flash que d'usines (Caraïba Metais au Brésil, Norddeutsche Affinerie en Allemagne, Nikko Mining au Japon, etc.). Tous ces procédés se ressemblent, mais peuvent différer par le mode d'insufflation d'air, le mode de circulation des produits intermédiaires entre les fours, le degré d'enrichissement en oxygène de l'air dans le comburant, la nature de l'énergie consommée et les combustibles.

La nature du produit obtenu, notamment la teneur en cuivre de la matte produite, peut varier selon le procédé utilisé. Le lecteur pourra trouver plus de détails sur ces différents procédés dans [Davenport *et al.*, 2002].

Nous nous contenterons ici d'en détailler deux, qui ont la particularité de faire intervenir des réactions chimiques d'interaction entre sulfures et oxydes : le « Direct-to-Copper Process » et le « Ausmelt/Isasmelt Process ». L'objectif de ces nouveaux procédés est de combiner les étapes de fusion scorifiante et de conversion de la matte en une seule.

Le "Direct-to-copper Process" :

Il consiste à contrôler très précisément les conditions redox régnant dans le four de façon à former des particules suroxydées (Cu_2O) à l'extérieur et sous oxydées (Cu_2S) à cœur, dont les proportions stoechiométriques sont idéales pour interagir, selon les réactions bilan suivantes :

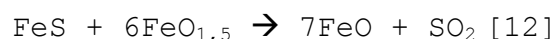
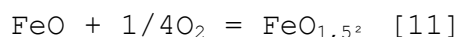
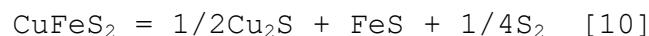


En 2002, il existait deux fours « Flash » dans le monde qui utilisaient ce procédé (Glogow en Pologne et Olympic Dam en Australie) [Davenport *et al.*, 2002].

Les procédés Ausmelt/Isasmelt :

Le principe des procédés Ausmelt et Isasmelt, développés dans les années 1970 en Australie, repose également sur la technologie des fours Flash, à la différence près que l'air est soufflé par des lances verticales plongeant directement dans le bain en fusion.

Dans ce procédé, les réactions se produisent dans le bain et non au dessus du mélange. Le chemin réactionnel est différent : il est communément admis que la magnétite dissoute dans la scorie (~5 % en moyenne) sert de catalyseur de réactions :



Ce mécanisme requiert des températures relativement faibles ($T \sim 1050-1200^\circ\text{C}$) et des scories saturées en fer (rapport atomique $\text{Fe/Si} \sim 0,6-0,8$)

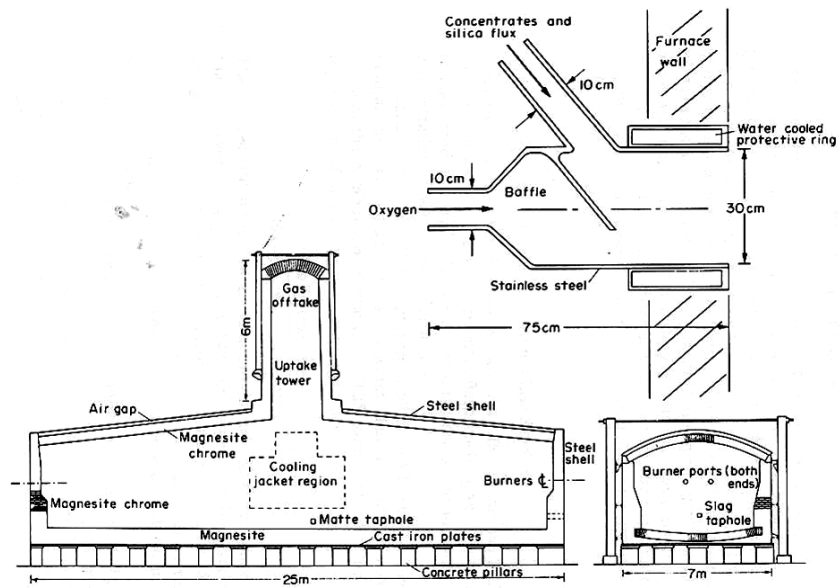


Figure 24: Schéma d'un four Flash (procédé INCO), d'après [Merla *et al.*, 1972].

III) Description sommaire des sites de métallurgie protohistorique concernés

Cette thèse traite de la période précédant directement la révolution de l'Âge du Bronze.

L'objectif de ce paragraphe est de dégager des caractéristiques communes parmi les différents sites concernés (Figure 25), afin de poser les hypothèses archéologiques de départ. Ce paragraphe débouchera sur la proposition d'un procédé et l'objectif de ce travail de thèse sera de valider ce modèle du point de vue physico-chimique.

Nous allons maintenant passer en revue les principales caractéristiques archéologiques de chacun de ces sites.

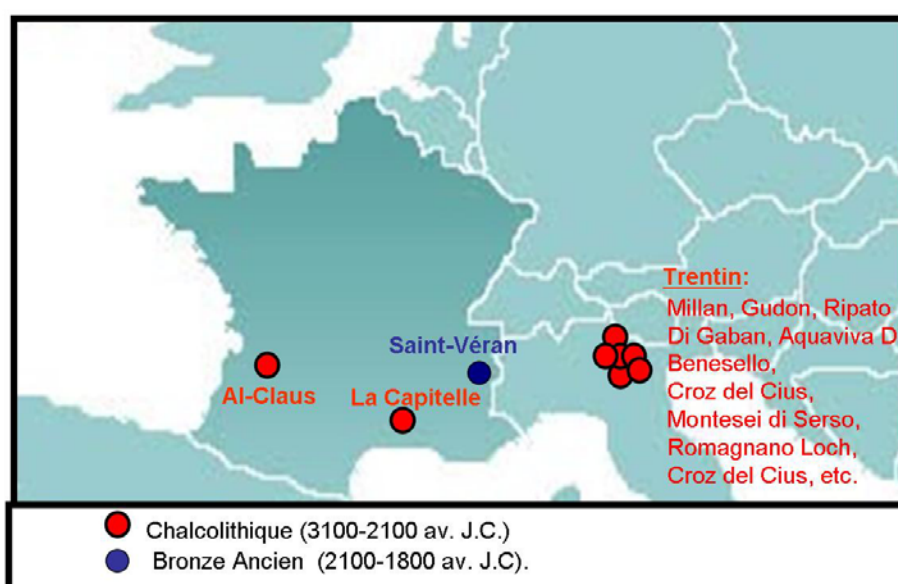


Figure 25: Les premiers sites de métallurgie extractive de cuivre à partir de minerais sulfuré dans le Sud de la France et les Alpes.

III.1) La Capitelle (District de Cabrières, Hérault)

Les fouilles du district minier et métallurgique de Cabrières, conduites par Paul Ambert, ont démarré depuis 1979 (Figure 26). Dans un premier temps, elles ont permis de découvrir de nombreuses mines préhistoriques [Ambert, 1995] ainsi que plusieurs indices de traitements métallurgiques, repérés en plusieurs points (Roque-Fenestre, Pioch Farrus 448) (Figure 26.a).

Notamment, à Roque-Fenestre la découverte de cuvettes associées à une grande quantité (quelques centaines de grammes) de résidus (minerai, gouttes de cuivre, scories) ont permis d'établir que le traitement du minerai se faisait au moins en partie sur place. Cependant, ces témoins constituent des rebus d'activité métallurgiques, mais aucun site métallurgique in-situ n'avait été jusqu'ici identifié [Esperou, 1993].

C'est en 2001 qu'ont été découvertes des aires de métallurgie, ainsi qu'un habitat des premiers mineurs-métallurgistes, le site de La Capitelle du Broum [Ambert *et al*, 2002 ; Ambert *et al*., 2005] (Figure 26.a).

Les datations réalisées dans les mines et les zones métallurgiques, indiquent un diachronisme de l'occupation du site. Les dates s'échelonnant de 3100 à 2900 avant JC (Chalcolithique), puis de 2310 à 2130 avant J.C. (Age du Bronze Ancien). Les plus anciennes dates sont donc attribuables à la période Chalcolithique et en font le plus ancien site du district minier-métallurgique de Cabrières.

Sur le site de La Capitelle, quatre réacteurs pyrométallurgiques ont été mis au jour. Ils se limitent à de simples aménagements de cuvettes d'une vingtaine de centimètres de diamètre qui accueillent un foyer [Ambert *et al*, 2002] (Figure 26.c).

Quelques outils ont également été retrouvés: des pics, des maillets, des galets à cupules et un fragment de « creuset-lingotière » [Cert, 2003] (Figure 26.e, f et g).

Au voisinage immédiat des structures pyrométallurgiques ont été découvert des scories, des gouttes de cuivre, ainsi que des fragments de minerai de cuivre (Figure 26.d). Les scories, de taille centimétrique et infracentimétrique, sont semblables à celles découvertes sur les autres sites métallurgiques chalcolithique de Cabrières [Bourgarit et Mille, 1997]. La composition élémentaire de leurs inclusions montre que le minerai traité était constitué de tétraédrite de formule $(\text{Cu,Fe,Ag})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ avec ou sans chalcoppyrite [Bourgarit et Mille, 1997 ; Bourgarit et Mille, 2001 ; Bourgarit *et al*., 2003 ; Bourgarit et Mille, 2005]. Ceci coïncide avec les minerais qui ont été extraits à proximité immédiate des mines de Roque Fenestre : des mélanges de malachite et de tétraédrite (à Pioch Farrus 448) avec éventuellement de la chalcoppyrite (Pioch Farrus I), le tout développé au sein de filons de quartz et de dolomie.

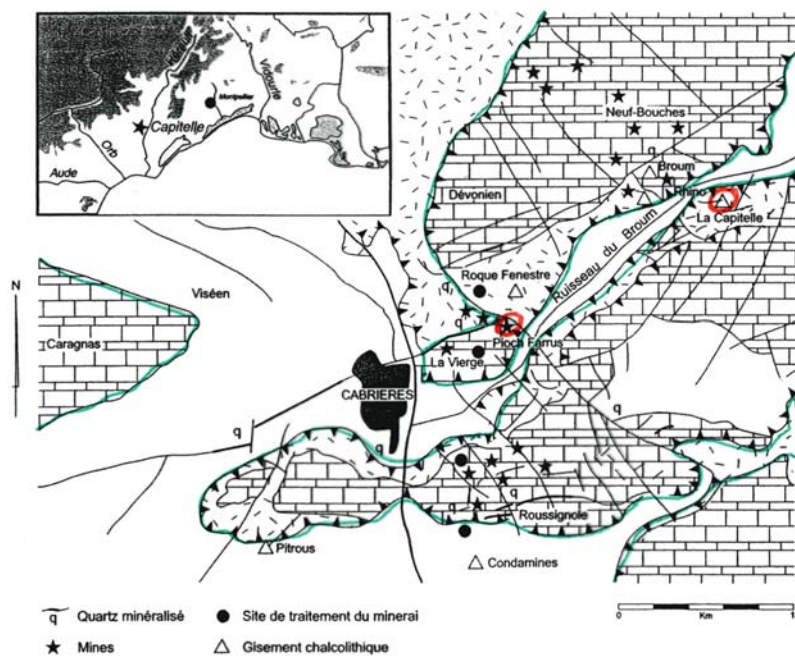


Figure 26.a) : Contexte topographique et géologique du district minier et métallurgique de Cabrières, d'après [Ambert, 2002].



Figure 26.b): Photographie du district de Cabrières (crédit photo: D. Bourgarit, C2RMF).



Figure 26.c) :Foyer de La Capelle (Crédit photo: C2RMF).

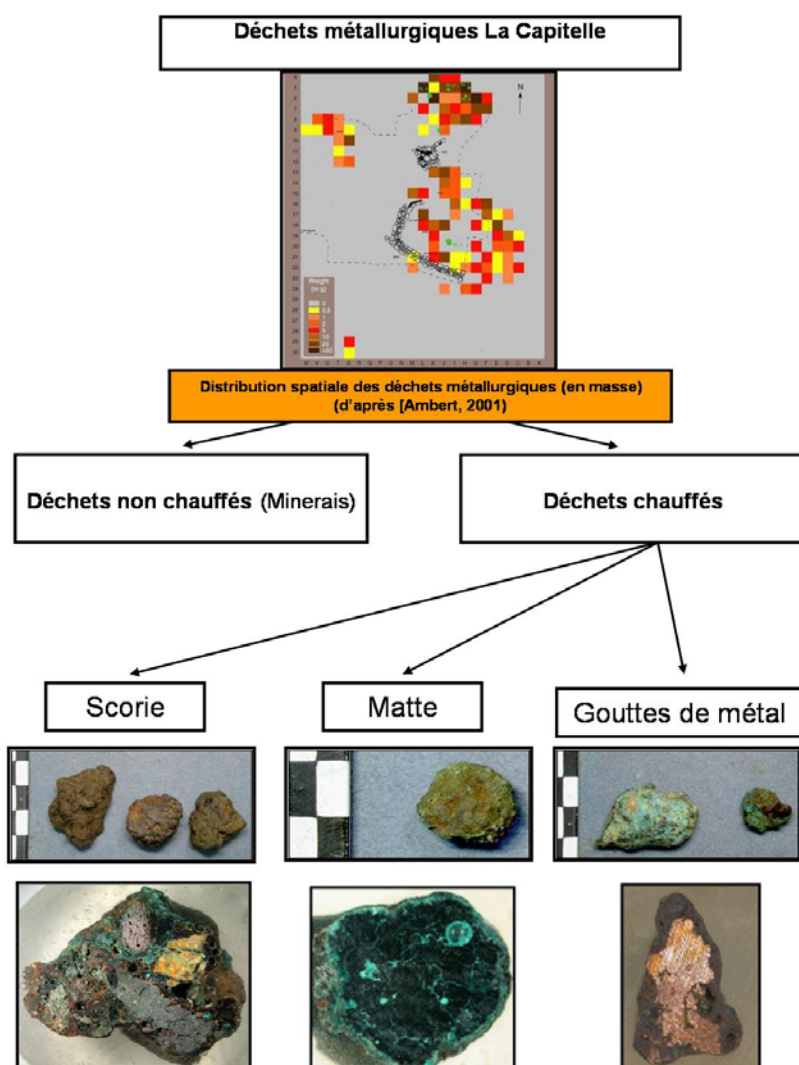


Figure 26.d): Distribution et nature des différents déchets de métallurgies retrouvés sur le site de La Capelle (crédit photo : C2RMF).

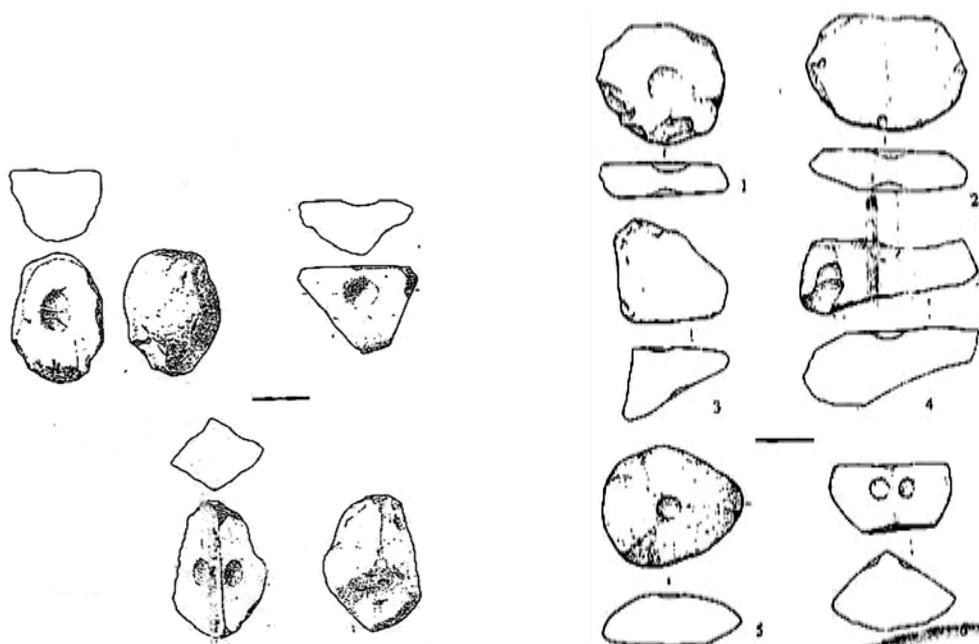


Figure 26.e) (à gauche): Galets à cupule de Roque-Fenestre, Cabrières (Hérault)
(Dessin d'après [Cert, 2003]).

Figure 26.f) (à droite): Galets à cupule de La Capitelle du Broum, Péret (Hérault)
(Dessin d'après [Cert, 2003]).

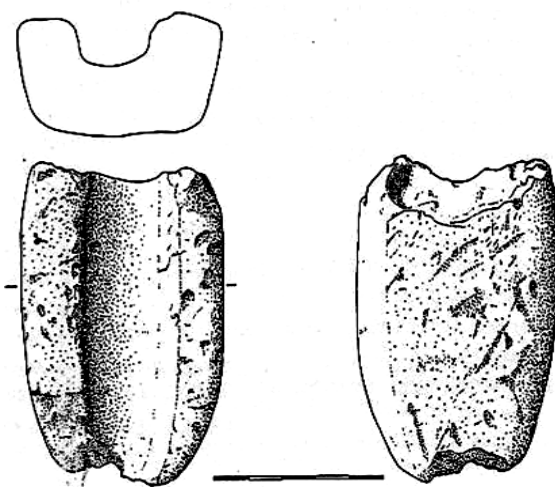


Figure 26g) : Creuset-lingotière de la Capitelle du Broum, Péret (Hérault) (Dessin d'après [Cert, 2003]).

III.2) Al-Claus (Tarn-Et-Garonne)

Le site d'Al-Claus, dans la vallée de l'Aveyron, a été fouillé au milieu des années 1990 par Laurent Carozza [Carozza *et al.*, 1997 ; Carozza, 1998] (Figure 27).

Daté de la deuxième moitié du 3^e millénaire (2400-2200 av J.C.), cet habitat chalcolithique atteste, contrairement à La Capitelte, d'une activité métallurgique à caractère occasionnel, qui s'intègre dans un cadre domestique.

La fouille a mis au jour des fragments de céramique altérés par la chaleur, et dont la surface interne est recouverte de résidus scorifiés (environ 30 g au total) (Figure 27. c, d, e). La fragmentation systématique des vases tend à faire penser qu'ils l'ont été intentionnellement, certainement pour en extraire le cuivre, ce qui atteste qu'ils étaient bien utilisés pour une utilisation de métallurgie extractive. De plus, la présence dans les résidus scorifiés, de nodules de sulfures mixtes de cuivre et de fer atteste de l'exploitation de chalcoppyrite (CuFeS_2) ou de bornite (Cu_5FeS_4). Les minéralisations de chalcoppyrite non loin du site jouent en faveur du premier.

A Al-Claus, l'opération de réduction de minerais sulfurés semble donc avoir été effectuée dans des vases en céramique. Un gradient de porosité décroissant, depuis l'intérieur de la céramique, atteste que le chauffage était effectué par l'intérieur du récipient [Mille et Bourgarit, 1998] (Figure 27. c).

En plus des déchets métallurgiques, les fouilles ont révélé un petit mortier (Figure 27.g), quelques percuteurs (Figure 27. f) ainsi qu'un possible fragment de tuyère. Les tuyères sont des embouts réfractaires servant à introduire l'air de combustion dans le réacteur. Elles peuvent être pointées directement dans le feu (dans le cas de réacteurs ouverts) ou logées dans une ouverture pratiquée dans la paroi du réacteur (dans le cas d'un réacteur fermé).

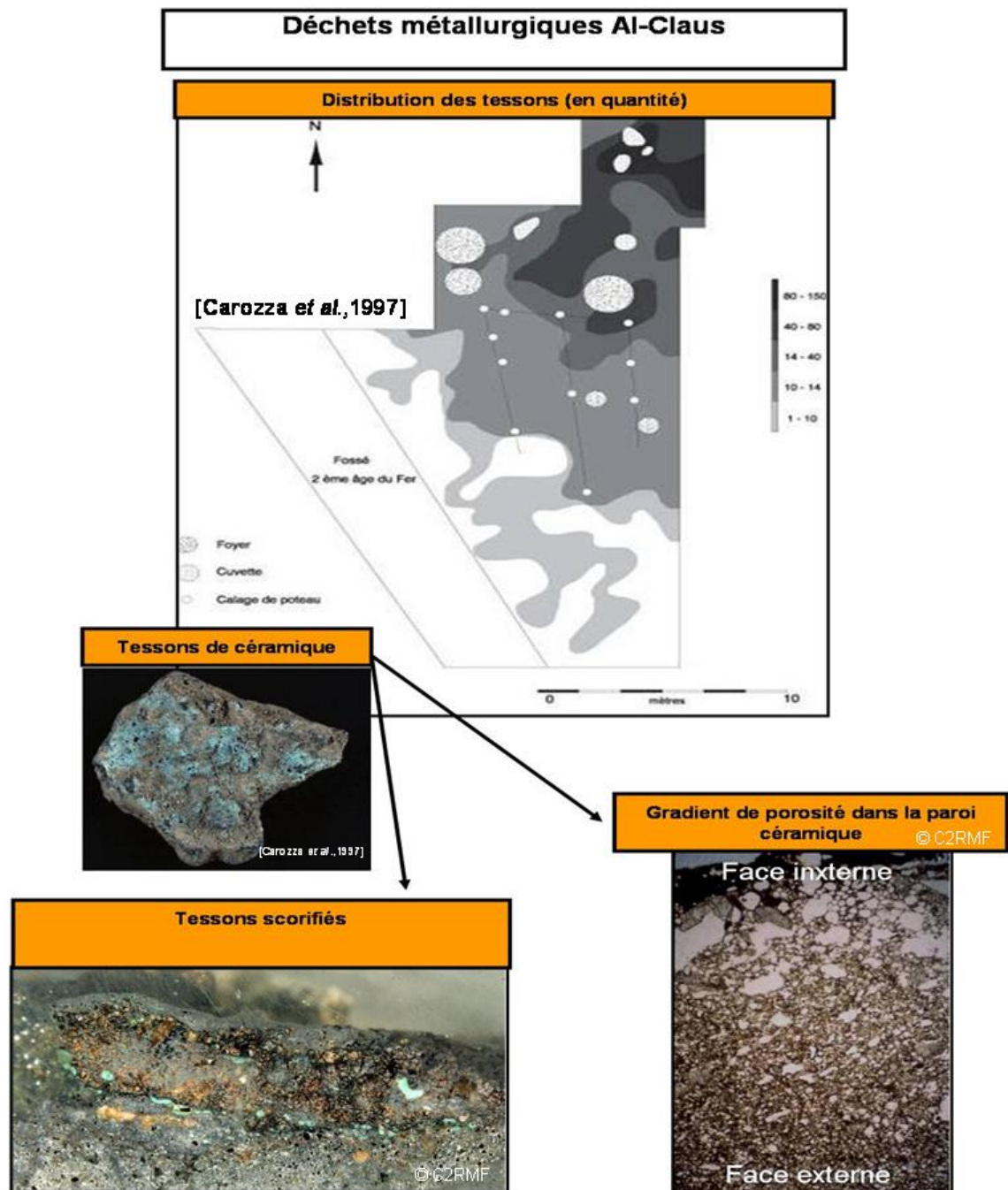


Figure 27.c): Les déchets de métallurgie du site d'Al-Claus.

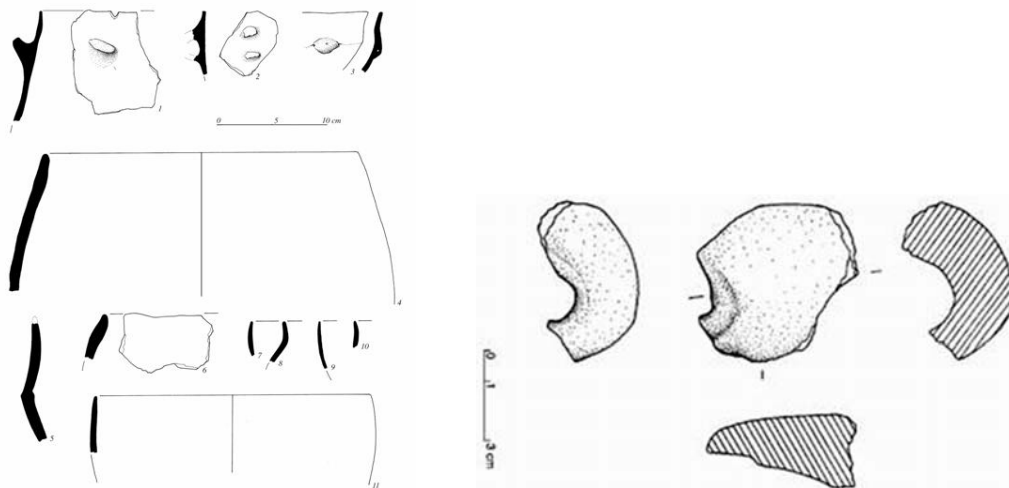


Figure 27.d) (à gauche) et e) (à droite) : Fragments de céramique retrouvés sur le site d'Al-Claus. Dessin d'après [Carozza, 1997].

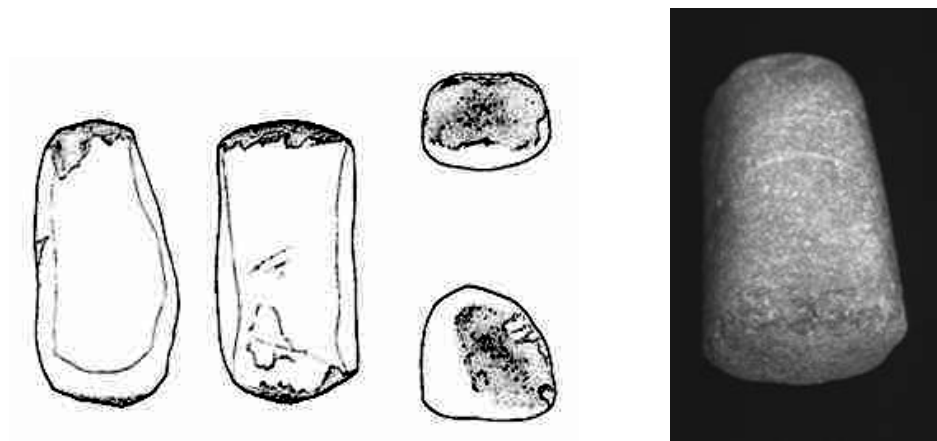


Figure 27.f) Percuteur retrouvé sur le site d'Al-Claus. A gauche: Dessin ; A droite: photographie d'après [Carozza, 1997].



Figure 27g) Mortier retrouvé sur le site d'Al-Claus [Carozza, 1997].

III.3) Les sites du Chalcolithique en Italie

Les premières traces d'activité de métallurgie extractive du cuivre en Italie proviennent principalement des Alpes, dans les régions du Trentin et du Haut-Adige.

L'étude physico-chimique de scories archéologiques présentée dans cette thèse correspond à un ensemble de plusieurs sites : Millan, Gudon, Riparo Di Gaban, Aquaviva Di Benesello, Romagnano Tof de la Val, Romagnano Angeli, Vela Valbusa, Croz del Cius, Montesei di Serso, Romagnano Loch, Croz del Cius. [Anguilano *et al.* 2002 ; Artioli *et al.*, 2005 ; D'Amico *et al.*, 1997] (Figure 28.a).

Nous pouvons mentionner au passage la découverte récente, sur deux sites de Toscane (Orti Bottagnone et Cava Solvay) (Figure 28.a) de minerais chauffés (malachite, brochantite, goethite, siderite) ainsi que des traces de résidus scorifiés, qui témoignent d'une transformation à haute température. Ces deux sites pourraient constituer une nouvelle pièce importante pour reconstituer le scénario d'apparition de la métallurgie en Italie. Néanmoins, nous nous concentrerons dans cette thèse aux sites du Trentin italien.

Ces derniers sont tous situés sur un périmètre de moins de 50 km, et présentent des caractéristiques souvent très similaires. C'est pourquoi nous les décrivons ici comme un ensemble. Certains de ces sites sont datés uniquement du Chalcolithique (ou Enéolithique, d'après la chronologie italienne, première moitié du 3^e millénaire). Pour d'autres, les datations s'étendent jusqu'au milieu du 2^e millénaire avant J.C. (âge du Bronze Ancien) (Tableau 2).

Tableau 2: Corpus de scories chalcolithiques étudiées au cours de cette thèse, provenant des Alpes italiennes (Trentin) et de Toscane

Site	Région	Age
Millan	Alto Adige	Chalcolithique
Gudon	Alto Adige	Chalcolithique
Riparo Di Gaban	Trentin	Chalcolithique
Aquaviva Di Benesello	Trentin	Chalcolithique - Bronze Ancien
La Vela Valbusa	Trentin	Chalcolithique - Bronze Ancien
Pargine Valsugana, Croz del Cius	Trentin	Chalcolithique - Bronze Ancien
Romagnano Loch	Trentin	Chalcolithique - Bronze Ancien
Montesei Di Serso	Trentin	Chalcolithique - Bronze Ancien
Guardolo Di Mezzo	Trentin	Chalcolithique - Bronze Ancien
Orti Bottagnone	Toscane	Chalcolithique - Bronze Ancien
Cava Solvay	Toscane	Chalcolithique - Bronze Ancien

La quasi-totalité des témoins archéologiques sont des fragments de scories d'une dizaine de centimètres de diamètre (Figure 28.c). Le poids total des scories retrouvées peut varier de

quelques grammes (Romagnano Loch, Vela Valbusa) à plusieurs centaines de kilos (Millan). Celles-ci témoignent d'une métallurgie en traitant des minerais sulfurés, probablement la chalcopirite (CuFeS_2).

Quelques rares autres témoins archéologiques, tels que des restes supposés de réacteurs ou de tuyères, ont été retrouvés.

Deux types de réacteurs peuvent être mentionnés (Acquaviva Di Benesello, Romagnano Loch, Vela Valbusa) : des zones de combustion en argile en forme de bassin et des fours quadrangulaires (Figure 28.b). Quelques tuyères attestent d'une ventilation forcée (Millan, Montesei di Serso, Romagnano Loch). Leur diamètre interne de petites tailles (~2-3 mm) tend à faire penser que ces tuyères surmontent un système de ventilation à bouche plutôt qu'à soufflet (paragraphe IV.4). Sur le site d'Acquaviva di Besenello, une tuyère est retrouvée en place dans un creuset.



Figure 28.a) : Carte des sites de métallurgie extractive du cuivre à base de minerais sulfurés datant du Chalcolithique et de l'âge du Bronze en Italie.



Figure 28.b) : Fourneau quadrangulaire retrouvé sur le site de Montesei di Serso (Alpes italiennes), d'après [Cierny *et al.*, 1998].



Figure 28.c): Scorie retrouvée sur le site de la Vela Valbusa (Alpes italiennes, Chalcolithique) (crédit photo : G. Artioli).

III.4) Saint-Véran (Hautes-Alpes)

Les fouilles du complexe minier et métallurgique des Clausis, situé sur la commune de Saint-Véran dans les Hautes-Alpes, ont démarré en 1995, sous la direction de Hélène Barges [Ancel, 1999 ; Barges *et al.*, 1998a ; Barges, *et al.*, 1998b]. Les datations, réalisées à la fois sur la mine et sur la zone métallurgique indiquent toutes deux une activité datant de l'Âge du Bronze Ancien (2300-1750 av J.C.) [Carroza, 2007]. Les installations mises au jour regroupent tous les éléments de la chaîne opératoire permettant de transformer le minerai en métal. Comme à La Capitelle, l'hypothèse d'un village de métallurgistes a été faite.

Le minerai s'avère être une bornite (Cu_5FeS_4) massive, sans aucune trace de minéralisation secondaire et quasiment exempte d'inclusions macroscopiques.

A environ 300 m en aval de la mine, la plate-forme de la Cabane des Clausis a livré plusieurs témoins archéologiques d'activité métallurgiques : des outils de concassage et broyage (percuteurs, pierre à cupule, mortiers) (Figure 29 c, d, e, f, g et h), des fragments de tuyères en céramique (diamètre $\sim 0,3$ cm) (Figure 29. b) et une grande quantité de fragments de scories (~ 100 kg) (Figure 29.a).

La grande quantité de minerai extrait place Saint-Véran comme l'un des plus anciens témoins d'une production de cuivre à grande échelle. Un calcul grossier à partir de la quantité de scories retrouvées a en effet conduit à l'hypothèse d'une production de 7 tonnes de cuivre par an [Rostan P. *et al.*, 2002 ; Bourgarit *et al.*, 2008]. De plus, une reconstitution des scories a permis de restituer leur forme initiale : des galettes plates, denses ($d=3,5$) et homogènes [Ploquin, 1997] (Figure 29.a). La typologie de ces scories a une grande importance, car celles-ci constituent le premier témoignage de "Plattenschlacke", ce type de scories que l'on retrouve en grande quantité à partir du Bronze Moyen dans les Alpes autrichiennes et italiennes (voir paragraphe VII.1.3) [Herdits, 2003 ; Mette, 2003]. A ce titre, le site de Saint-Véran pourrait constituer un chaînon manquant entre le Chalcolithique et le Bronze Moyen. Nous y reviendrons au chapitre V.

En revanche, aucun lit de grillage n'a été retrouvé. Très peu de travaux ont été effectués pour reconstituer les procédés de Saint-Véran et comprendre comment une telle production a pu être atteinte en utilisant un seul type de réacteur. Cette question constitue l'un des objectifs de cette thèse.

Déchets métallurgiques Saint-Véran

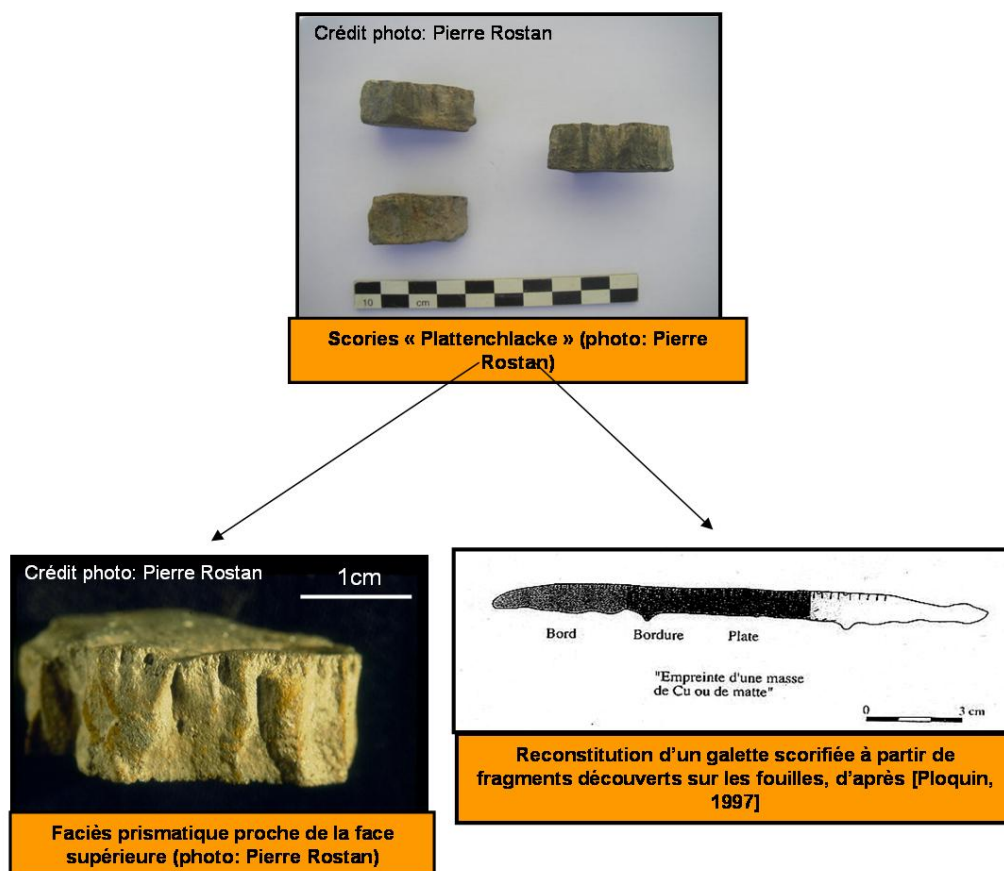


Figure 29.a) : Les scories de Saint-Véran.



3cm

Figure 29.b): Fragments de tuyères en céramique de Saint-Véran (crédit photo : P. Rostan).

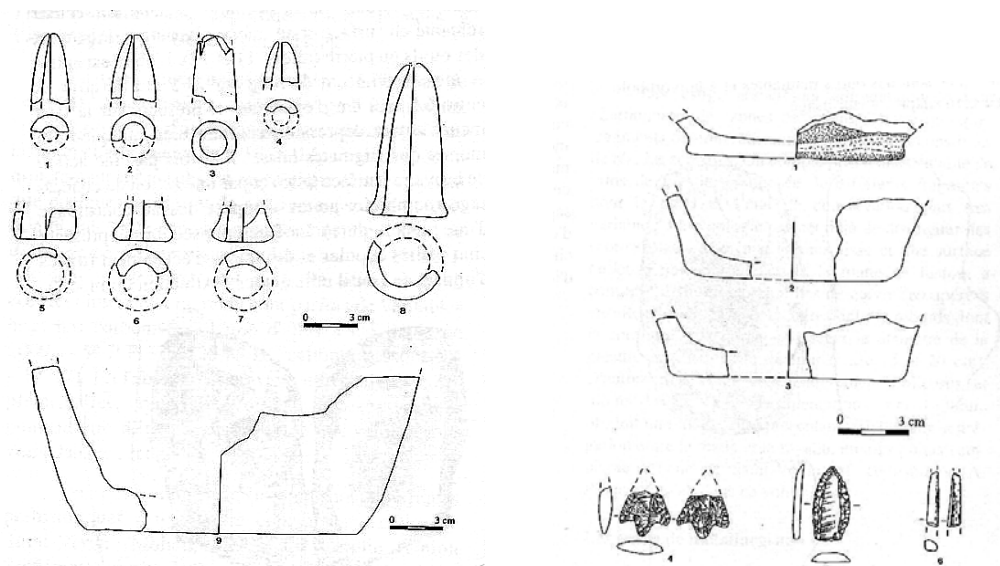


Figure 29.c) (à gauche) Les Clausis, Saint-Véran. 1 à 8 : fragments de tuyères en céramique ; 9 : fragments de creuset en pierre réfractaire (dessin H. Barges).
Figure 29.d) (à droite): Cabane de Claussis Saint-Véran. 3 céramiques à fonds plats ; 2 pointes de flèche en silex et 6 fragments de poinçon en os (dessin H. Barges).

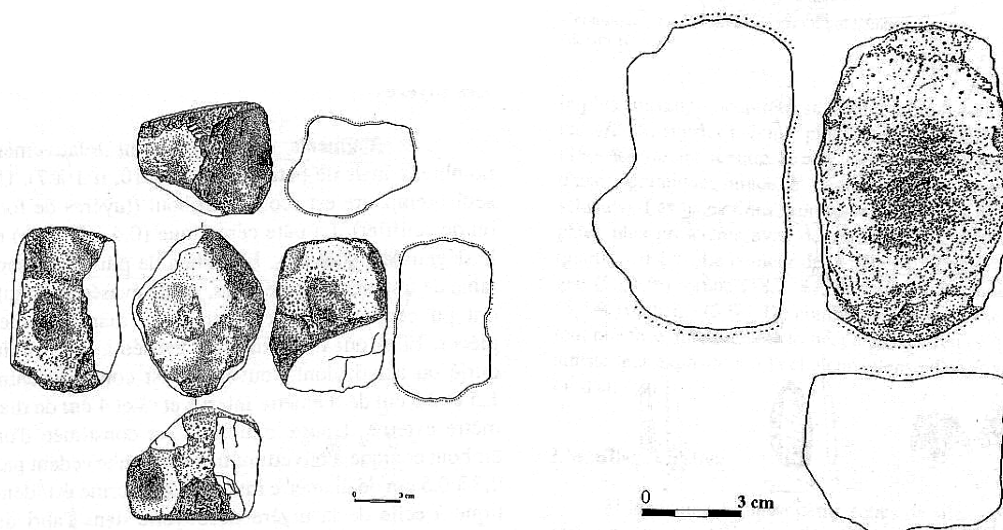


Figure 29.e) (à gauche): Pierre à cupule à riebeckite, Cabane des Clausis, Saint-Véran (dessin: H. Barges).
Figure 29.f) (à droite): Pierre à cupule à serpentinite, Cabane des Clausis, Saint-Véran (dessin: H. Barges).

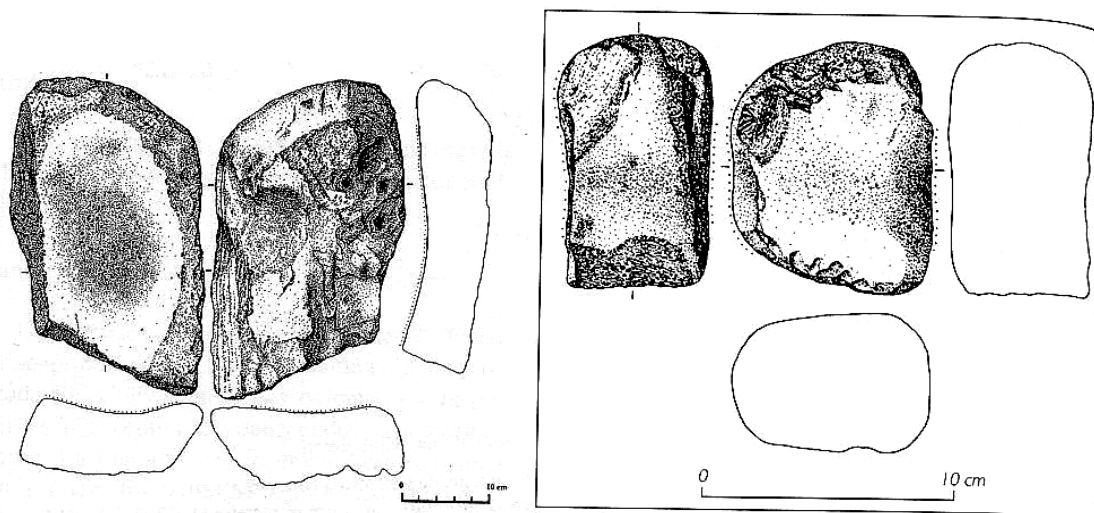


Figure 29.g) (à gauche) : Mortier en calcshiste, Cabane des Clausis, Saint-Véran (dessin: H. Barges).
Figure 29h) (à droite) : Maillet à gorge en éclogite (dessin: H. Barges)

Tableau 3: Caractéristiques des premiers sites de métallurgie extractive de cuivre à partir de minerais sulfurés dans le Sud de la France et les Alpes, au Chalcolithique et à l'Age du Bronze Ancien.

Site	Début Fouilles	Datation	Type de site	Mines à proximité	Minerai	Réacteur	Ventilation	Autre Mobilier	Quantité Scorie	Nature scorie	Référence
La Capitelle	2001	Néolithique Final (3100-2100 av J.C.)	Village de Métallurgistes	oui	Tétraèdrite + Chalcoppyrite ±Malachite	Pas de lit de grillage Cuvettes	Pas de traces	Pics, maillets, galets à cupule	Quelques centaines de grammes	Schlacke nküche	[Ambert et Carozza, 1996] ; [Bourgarit et Mille, 1997] ; [Bourgarit et Mille, 2001] ; [Ambert <i>et al.</i> , 2002] ; [Bourgarit, <i>et al.</i> , 2003] ; [Cert, 2003] ; [Ambert <i>et al.</i> , 2005] ; [Bourgarit et Mille, 2005]
Al-Claus	1995	Néolithique Final (2400-2200 av J.C.)	Habitat	Peut-être	Chalcoppyrite	Pas de lit de grillage Vase-four	Tuyère (?)	Mortier percuteur	~30 g	Tessons de céramique scorifiés	[Carozza <i>et al.</i> , 1997] ; [Carozza, 1998] ; [Mille et Bourgarit, 1998].
Trentin	Années 1990-2000	Eneolithique-Bronze Ancien	?	?	Chalcoppyrite	Pas de lit de grillage Zones de combustions en argile ou fours quadrangulaire	Tuyère (Aquaviva di Benesello)	?	Quelques grammes jusqu'à quelques centaines de kilogramme	Schlacke nküche (parfois Platenne schlacke)	[D'Amico <i>et al.</i> , 1997] ; [Anguilano <i>et al.</i> , 2002] ; [Artioli <i>et al.</i> , 2005]
Saint-Véran	1995	Bronze Ancien (2300-1750 av J.C.)	Village de Métallurgistes	oui	Bornite	Pas de lit de grillage	Tuyère (?)	Outils de concassage-broyage	~100 kg	Plattenschlacke	[Ploquin, 1997] ; [Barges <i>et al.</i> , 1998a] ; [Barges, <i>et al.</i> , 1998b] ; [Ancel, 1999] ; [Barges, 1999] ; [Rostan P. <i>et al.</i> , 2002] ; [Bourgarit, 2008] ; [Rostan P. <i>et al.</i> , à paraître].

IV) Mise en place d'un modèle archéologique

Comme nous l'avions brièvement mentionné en introduction, tous les sites archéologiques traités ici présentent deux caractéristiques communes :

- Ils témoignent tous d'une exploitation de minerais sulfurés dès le Chalcolithique ou l'Age du Bronze Ancien, c'est-à-dire beaucoup plus tôt que ce qui était supposé jusqu'à il y a peu.
- Les procédés semblent ne faire intervenir aucune étape de grillage dans une structure séparée. Or, nous avons montré (paragraphe II) que quasiment tous les procédés connus, de la protohistoire à nos jours, font intervenir le grillage et la fusion dans deux réacteurs différents. La seule exception vient des procédés Flash, dont les conditions sont extrêmement différentes.

Malgré ces deux points communs, quelques divergences apparaissent sur ces différents sites (nature du minerai traité, du réacteur pyrométallurgique, etc.).

Le site de Saint-Véran, en particulier, se détache des autres, car l'aspect global des scories semble témoigner d'une maîtrise beaucoup plus grande des procédés.

Reprenons point par point les caractéristiques des procédés afin de déterminer le dénominateur commun de tous ces sites, et poser des hypothèses de départ du procédé.

IV.1) Nature du minerai

Chalcopyrite (CuFeS_2) à Al-Claus, tétrahedrite ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) avec ou sans chalcopyrite à La Capitelle, bornite (Cu_5FeS_4) à St-Véran : le point commun entre tous ces sites est qu'il s'agit d'un sulfure de cuivre polymétallique. Dans notre modèle, nous choisirons la chalcopyrite, qui est, de manière générale, le minerai le plus fréquemment rencontré.

La présence de minéralisations secondaires, du type minerai de cuivre oxydé ou carbonaté, n'a été confirmée avec certitude sur aucun des sites, et a même été réfutée à Saint-Véran.

Dans notre modèle, nous partirons d'une chalcopryrite pure, exempte de minéralisation secondaire. L'encaissant, et donc le fondant utilisé, sera le quartz (SiO_2).

IV.2) Nature et forme du réacteur

Comme nous l'avons dit, l'hypothèse de départ, qui constitue le cœur de la problématique, est que le procédé ne fait intervenir qu'un seul réacteur.

Il est difficile de statuer sur sa nature exacte : vase-fours à Al-Claus, foyers à La Capitelle, plusieurs types sur les sites du Trentin, etc. La seule caractéristique importante d'une telle structure est que le minerai est mélangé au combustible. Ainsi, la température et les conditions d'oxydo-réduction sont toutes deux contrôlées par la ventilation de ce dernier, et sont par conséquent dépendantes l'une de l'autre.

Lorsque l'on augmente le débit d'air, on accélère la combustion du charbon selon la réaction :



Cette réaction est exothermique (enthalpie libre $\Delta G_0(1200\text{ °C}) = -93905\text{ cal}$) et conduit à la fois à une augmentation de la température et à une diminution de la pression partielle d'oxygène dans le système.

Dans notre modèle, la totalité des étapes pyrométallurgiques ont lieu sans interruption dans un seul réacteur, chauffé de l'intérieur par ajout de combustible et ventilation. Pour simplifier les simulations expérimentales, nous adopterons le modèle de vase-four d'Al-Claus.

IV.3) Nature du combustible

La nature du combustible est très peu discutée dans le contexte de la métallurgie au Chalcolithique/Bronze Ancien. Il est en général admis qu'il s'agit de charbon de bois, mais sans preuve formelle. L'influence de la nature du combustible sur l'atmosphère a déjà été discutée, notamment les différences entre l'usage de charbon ou de biomasse [Redher, 1999]. Il a été démontré que la nature du combustible peut influencer sur la température adiabatique (i.e. température maximale atteinte par les flammes en négligeant les pertes de chaleur liées aux parois du four, à l'humidité, etc.), mais très peu sur les conditions d'oxydoréduction.

En première approximation, ces différences peuvent être négligées, et dans notre modèle, nous partirons de charbon de bois.

IV.4) La ventilation

Les procédés protohistoriques de métallurgie extractive du cuivre peuvent faire intervenir une ventilation naturelle ou artificielle.

Concernant le premier cas, des réacteurs à vent ont déjà été mentionnés pour la métallurgie extractive du cuivre [Tylecote, 1987]. Citons par exemple les sites de Chrysokamino (Crète), ou de Feinan (Jordanie) où ont été retrouvés des fragments de réacteur en céramique perforés datant de l'Âge du Bronze Ancien. Des simulations expérimentales en conditions réelles ont montré que ces perforations permettent d'atteindre des températures de 1200 °C (Figure 31) [Pryce, 2007]. Et les travaux expérimentaux des procédés de Feinan ont permis de réduire des minerais oxydés en cuivre dans un feu de charbon sans ventilation artificielle (i.e. $T=1200\text{ °C}$, $p_{O_2}=10^{-6}\text{ atm}$) [Kölschbach *et al.*, 2000]. Le modèle du réacteur est illustré Figure 30.

Dans notre cas, la découverte de fragments de tuyères sur certains sites étudiés permet d'écarter d'emblée l'hypothèse d'une ventilation naturelle.

Il reste alors deux questions :

Quelle est la position des tuyères ? (Etaient-elles pointées par au-dessus ou par en-dessous ?)

L'absence de tuyères montrant des traces de chauffe importantes favorise l'hypothèse d'une ventilation par le dessus du creuset : en effet, il a été prouvé, aussi bien par les fouilles archéologiques que par des simulations expérimentales en conditions protohistoriques, que cette configuration, au contraire d'une ventilation par le fond, permet d'éviter la corrosion de la tuyère [Bourgarit, 2007].

Quel est le système de ventilation utilisé : à bouche (« Blowpipes »), ou à soufflets (« Bellows ») ? Cette question a été tranchée dans d'autres contextes archéologiques, où les sites révèlent des indices directs de la technique employée. Citons la découverte de soufflets à pots sur les sites protohistoriques de la vallée de Timna, en Egypte.

Mais dans notre cas, comme dans de nombreux autres, les seuls outils de ventilation retrouvés sont des fragments de tuyères, souvent en faible quantité et de très petite taille. Malgré ce problème récurrent de manque de témoins archéologiques, plusieurs arguments sont possibles pour

déterminer si ces tuyères ont été employées pour un système de ventilation à bouche (« blowpipes »), à soufflet à main ou à pied (« bellows »).

Le point de départ de ces arguments est l'observation suivante : le débit d'air maximal insufflé par une respiration humaine est beaucoup moins important que par un soufflet (environ 100L/min contre 1000 L/min au maximum). La ventilation par soufflet permet donc d'atteindre des températures plus élevées (1600 °C contre 1200 °C) et une quantité de chaleur 70 fois plus importante [Redher, 1994].

Partant de cela, les témoins archéologiques présentent deux caractéristiques qui permettent de formuler des hypothèses sur le système de ventilation utilisé [Redher, 1994].

- **La taille des réacteurs** : A partir des calculs de débits de gaz, il a été déduit que plusieurs soufflets à bouche sont nécessaires pour alimenter un réacteur de petite taille, tandis que seuls les soufflets à main ou à pied pouvaient alimenter les réacteurs de grande taille [Redher, 1994];

- **Le diamètre interne des tuyères** : Ils sont supposés être moins importants lorsque la tuyère surmonte un système de ventilation à bouche.

Dans notre cas, il existe très peu d'indices de la taille des réacteurs.

En revanche, la découverte, sur les sites chalcolithiques des Alpes italiennes (Romagnano Tof de la Val, Montesei Di Serso, Millan) et de Saint-Véran, de tuyères de diamètre interne très petit ($\varnothing=2-3\text{mm}$), favorise l'hypothèse d'une ventilation par bouche.

Malgré cette hypothèse, nous avons utilisé pour plus de commodité, lors des simulations expérimentales en conditions protohistoriques, un soufflet à main (Figure 32).

Dans notre modèle, nous nous baserons donc sur une ventilation artificielle apportée par une tuyère pointée sur le dessus du lit de charbon.

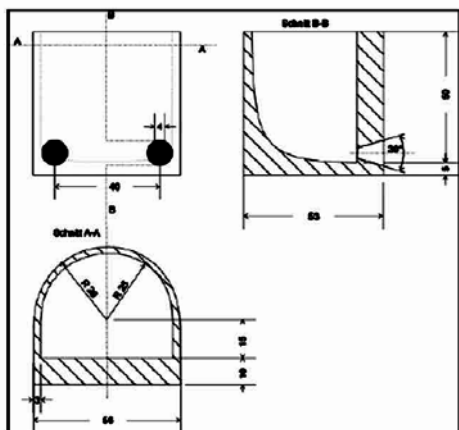


Figure 30: (à gauche) Reconstitution d'un réacteur à ventilation naturelle à base semi-circulaire, pour des simulations expérimentales des procédés de métallurgie de l'âge du Bronze Ancien, sur le site de Fenan9 (Jordanie).

Figure 31: (à droite) : Reconstitution d'un réacteur en céramique perforée utilisé sur le site de Chrysokamino (Age du Bronze Ancien, Crète), d'après [Pryce, 2007].



Figure 32 : Reconstitution d'un système de ventilation artificielle : deux tuyères surmontent des soufflets à main. Ce dispositif a été utilisé pour nos simulations expérimentales de procédés pyrométallurgiques en conditions protohistoriques (© : C2RMF).

V) Exposé de la problématique archéologique

Finalement, notre modèle se base sur un procédé traitant de chalcoppyrite pure, qui a lieu dans un seul réacteur de type vase four. L'intérieur du vase est rempli de charbon, et ventilé par une tuyère sur le dessus. La tuyère surmonte un soufflet de ventilation à main, permettant d'atteindre des débits jusqu'à 2000 L/min.

Le schéma de la Figure 33 illustre ce modèle.

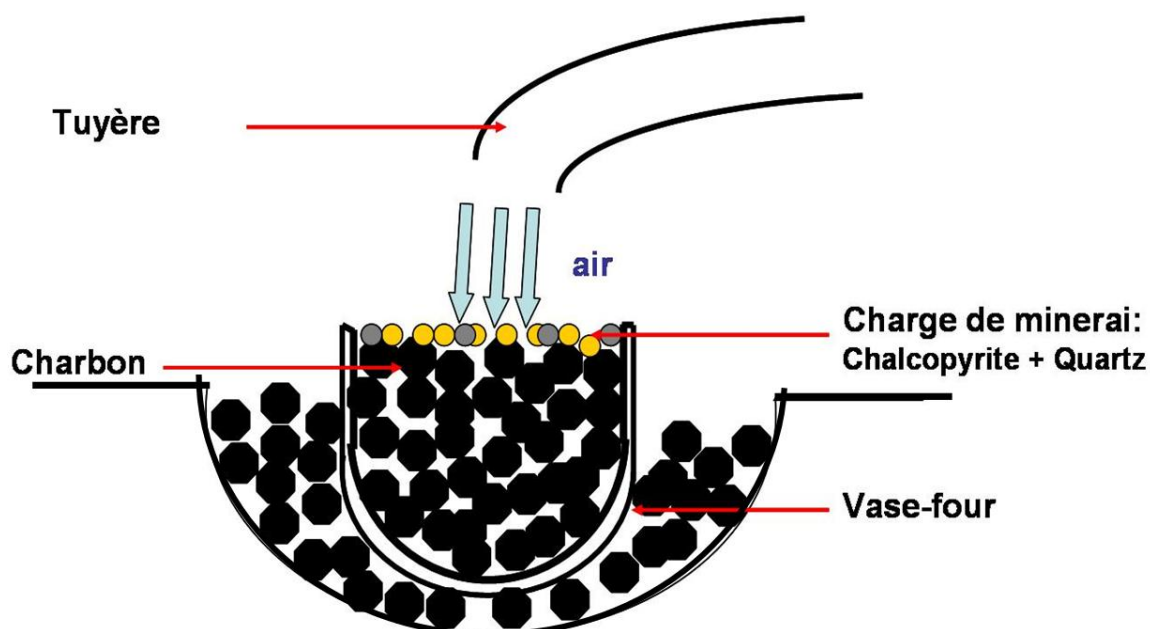


Figure 33: Modèle archéologique établi pour la métallurgie extractive du cuivre à base de minerais sulfurés dans le sud de la France et dans les Alpes au Chalcolithique et à l'Âge du Bronze Ancien.

Rappelons que tous les procédés de réduction des sulfures connus, de la protohistoire jusqu'à l'ère industrielle, font intervenir une étape de grillage préalable dans un réacteur séparé.

La problématique archéologique consiste alors à comprendre comment il est possible de transformer directement de la chalcoppyrite en cuivre dans un seul réacteur, sans étape de grillage préalable.

La difficulté vient du fait que dans un tel réacteur, le minerai est directement en contact avec le charbon. Or, la combustion du charbon conduit à la fois à une élévation de la température et à une décroissance de la pO_2 . Au fond d'un tel réacteur règne donc la température maximale mais aussi

l'atmosphère la plus réductrice. Un ordre de grandeur de chaque a été estimé [Hauptmann *et al*, 1985]: une température d'environ 1200 °C et une pO_2 inférieure 10^{-7} atm paraissent réalistes.

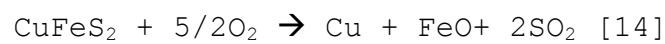
Dans ce contexte, trois hypothèses de procédés peuvent être envisagées :

1. une seule étape de fusion au fond du réacteur ;
2. une seule étape de fusion au fond du réacteur en présence d'un oxyde;
3. les deux étapes, grillage et fusion scorifiante, ont lieu dans un seul réacteur.

Si les deux premières ont déjà été testées [Bourgarit, 2007], la troisième n'a jamais été étudiée à ce jour.

V.1) Hypothèse 1 : Une seule étape de fusion au fond du réacteur

Cette hypothèse peut d'ores et déjà être évacuée, car elle n'est pas réaliste: au fond du réacteur, un manque dramatique d'oxygène gazeux empêche la réaction :



Un simple calcul, basé sur les rapports stœchiométriques de cette réaction, le prouve.

Le temps de ventilation nécessaire pour apporter une quantité suffisante d'oxygène pour la réaction [14] dépend de trois paramètres :

- le débit de gaz ventilé (D_g) ;
- le volume d'oxygène nécessaire (V_{O_2}) pour transformer la charge en cuivre, qui dépend de la masse de la charge initiale ;
- la pression partielle de dioxygène dans le gaz au fond du réacteur (pO_2).

$$D_g = V_g / t = V_{O_2} / (pO_2 * t)$$

Soit,

$$t = V_{O_2} / (pO_2 * D_g)$$

Le temps nécessaire pour apporter une quantité d'oxygène suffisante est donc inversement proportionnel à la pO_2 . En fixant des valeurs de VO_2 et D_g réalistes, nous allons montrer que la réaction [18] est irréalisable dans un tel réacteur.

Partons d'une charge initiale d'un kilogramme de chalcopryrite soit 5,5 moles : il faut 13,7 moles de O_2 , c'est-à-dire (en prenant le volume molaire des gaz parfaits à température ambiante) 328 Litres d' O_2 .

→ $VO_2 = 328 \text{ L}$

Prenons un débit de gaz soufflé (D) égal à 1000 L/min, qui correspond à une ventilation par soufflet d'une capacité de 20 L, activée à une fréquence d'une pulsation par seconde, (capacité réaliste pour un humain). → $D_g = 1000 \text{ L/min}$

Le Tableau 4 rapporte le temps qu'il faudrait, sous ces conditions, pour oxyder totalement 1kg de chalcopryrite en fonction de la pO_2 . Sous une pO_2 inférieure à 10^{-7} atm pas moins de 10 ans de soufflage intensif sont nécessaires pour transformer 1 kg de chalcopryrite (!).

Remarquons que ce calcul ne prend pas en compte la cinétique de réaction. Il est simplement basé sur la stoechiométrie de la réaction [14], en partant de l'hypothèse que la totalité de l'oxygène présent dans l'atmosphère réagit avec la chalcopryrite.

Tableau 4: Temps nécessaire pour apporter assez d'oxygène pour l'oxydation totale d'une charge de chalcopryrite, en fonction de la pression partielle d'oxygène, pour un débit d'air de 1000 L/min.

pO_2	Temps nécessaire pour transformer 1 kg de chalcopryrite selon la réaction : $CuFeS_2 + 5/2O_2 = Cu + FeO + 2SO_2$
10^{-2}	~1 heure
10^{-3}	~10 heures
10^{-4}	~4 jours
10^{-5}	~41 jours
10^{-6}	~1 an
10^{-7}	~10 ans
10^{-8}	~100 ans

Notons que ce manque dramatique d'oxygène gazeux a été observé lors de nombreuses simulations de réductions de sulfures en conditions protohistoriques [Cushing, 1894], [Coghland, 1939 ; Böhne, 1968 ; Happ, 1998 ; Ploquin, 1997 ; Bourgarit *et al.*, 2002]. Aucune expérimentation partant de minerais sulfurés massifs n'a conduit à des quantités de cuivre métalliques satisfaisantes. Dans la totalité de ces expérimentations, le cuivre métallique est présent en toutes petite quantité, sous forme de nodules piégés dans la matte, ou de bouquets millimétriques inclus dans les cavités (Figure 34).

Ces simulations expérimentales en conditions protohistoriques ont montré qu'il n'est pas possible de fournir au système une quantité d'oxygène suffisante pour éliminer le soufre par oxydation lors de la fusion.

Dans cette thèse, nous discuterons tout de même brièvement de différentes possibilités techniques pour amener un maximum d'oxygène gazeux dans le réacteur et nous verrons que dans tous les cas, ce dernier est insuffisant.

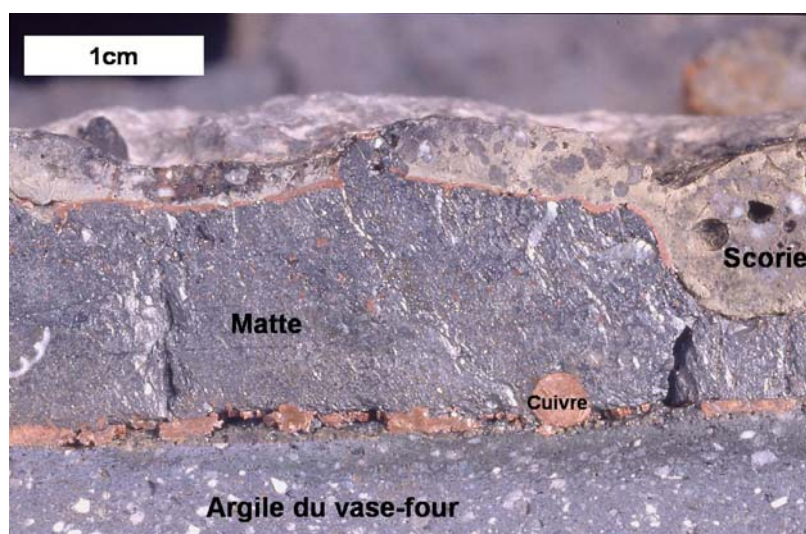


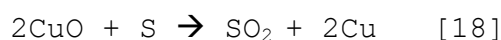
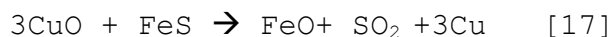
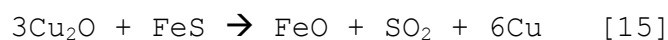
Figure 34: Photographie optique du produit final obtenu lors de simulations expérimentales de réduction de chalcopirite en conditions protohistoriques. (©C2RMF).

V.2) Hypothèse 2 : Une seule étape de fusion en présence d'un oxyde

Pour compenser le manque d'oxygène gazeux au fond du vase-four, la présence d'un oxyde dans le système peut constituer une autre source d'oxygène.

L'interaction entre un oxyde et un sulfure à l'état liquide a déjà été étudiée à la fois en laboratoire [Rostocker *et al*, 1989 ; Bourgarit, 2007] et en conditions protohistoriques [Bourgarit, 2007]. Nous avons vu (paragraphe I.3) que ce type de réaction a une grande importance dans les procédés modernes, notamment pour la conversion de la matte.

D'après [Rostocker *et al.*, 1989], les réactions qui décrivent les interactions oxydes-sulfures sont les suivantes:



Notons que la présence de cet oxyde n'implique pas forcément qu'il soit ajouté intentionnellement. Par exemple des mélanges naturels de minerais sulfurés et oxydés à proximité des sites ont déjà été mentionnés par le passé. Citons l'étude des procédés de métallurgie des sulfures sur le Plateau Iranien durant la protohistoire : un procédé en une étape, partant d'un mélange chalcocite (Cu_2S), covelline (CuS) et cuprite (Cu_2O) a été proposé [Heskel, 1982 ; Hauptman *et al.*, 2004.]

Cependant, cette hypothèse semble peu compatible avec la gîtologie de Saint-Véran, qui est dépourvue de minerais secondaires oxydés. Une troisième hypothèse est donc ici proposée, et l'un des objectifs de cette thèse est de la valider.

V.3) Hypothèse 3 : Deux étapes (grillage et fusion scorifiante) dans un seul réacteur

Dans cette hypothèse, le grillage a bien lieu. Mais contrairement aux procédés des périodes ultérieures, il n'est pas effectué dans une structure séparée, mais bel et bien dans le même réacteur que la fusion (Figure 35). Le grillage est effectué en maintenant la charge dans la zone supérieure du four (la plus aérée), en soufflant un débit faible pour éviter qu'elle ne fonde et ne s'écoule au fond du réacteur.

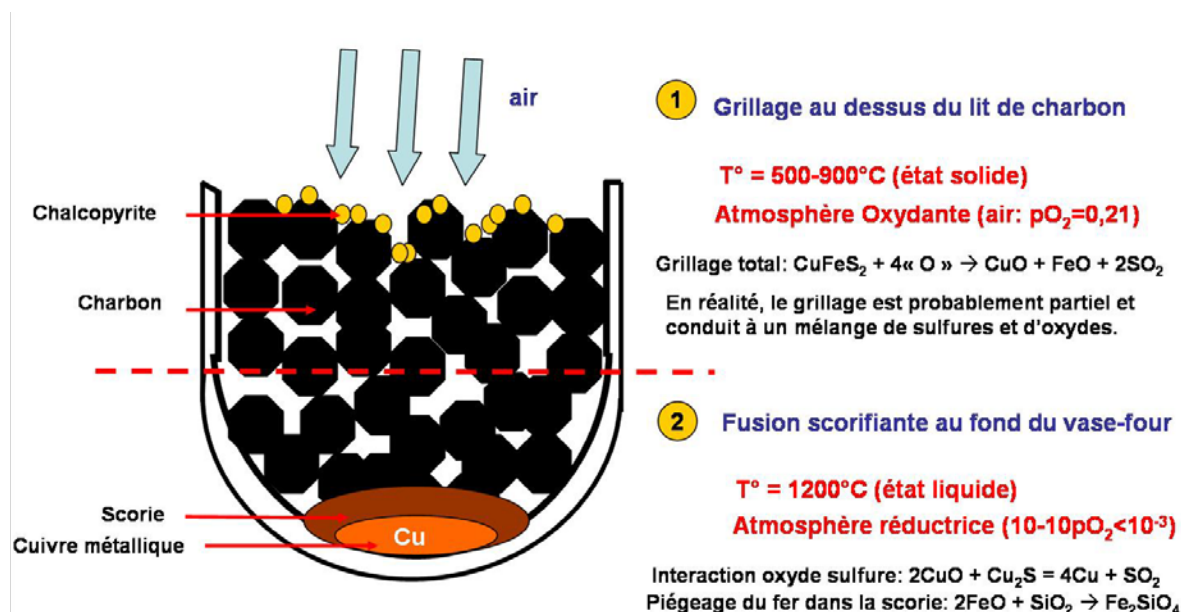


Figure 35: Schéma du procédé avec grillage et fusion scorifiante dans un vase-four.

VI) Objectif de cette étude

Dans ce travail de thèse, un nouveau modèle est exploré pour expliquer la présence d'un seul réacteur sur les sites de métallurgie extractive du cuivre au Chalcolithique et au Bronze Ancien. Ce procédé envisage que les deux étapes, le grillage et la fusion scorifiante, se déroulent sans interruption dans un seul réacteur.

L'objectif de cette thèse est donc double :

1. Montrer que ce modèle est compatible avec les conditions d'un réacteur protohistorique :

Le problème de faisabilité concerne principalement l'étape de grillage. Lorsque le grillage est effectué dans une structure séparée, le minerai est entreposé sur une aire de combustion à ciel ouvert, à $500-700^{\circ}\text{C}$ et sous balayage d'air naturel. Il peut donc durer jusqu'à plusieurs jours, et une charge de minerai peut être traitée par plusieurs grillages successifs [Rostocker *et al.*, 1989]. Lorsque grillage et fusion scorifiante sont en continu, tout l'enjeu est de garder la charge dans la zone supérieure du four la plus aérée, en soufflant avec un débit très faible. Pour une raison de rendement, un tel grillage ne peut raisonnablement pas dépasser plusieurs heures. L'étude de la faisabilité consiste à savoir si le grillage peut être suffisamment avancé dans cet ordre de grandeur de temps. La cinétique d'oxydation de grains de chalcopyrite sous air à l'état solide doit donc être étudiée.

2. Mettre en évidence, dans la microstructure des scories archéologiques, des marqueurs spécifiques du procédé : Notamment, une question est de savoir s'il est possible, en analysant la microstructure des ces scories, de quantifier les différentes sources d'oxygène présentes lors de l'étape de fusion scorifiante. La quantité d'oxygène solide indique le degré d'avancement du grillage préalable, la quantité d'oxygène gazeux indique la pO_2 régnant dans le réacteur.

Pour chacun de ces objectifs, le travail a consisté d'abord en une synthèse des travaux antérieurs sur ce sujet. Cette recherche bibliographique concerne:

- une revue des différentes méthodes d'études de scories archéologiques pour reconstruire les procédés, et des différents marqueurs déjà rendus accessibles.
- une revue des études thermodynamiques et cinétiques des transformations de sulfures de cuivre, et notamment de leur oxydation sous air à haute température (i.e. grillage).

VII) La caractérisation analytique des scories archéologiques

Nous avons vu que les procédés de réduction des sulfures passent par une étape à l'état liquide, qui conduit à la formation d'une scorie. Cette scorie contient dans sa macrostructure et sa microstructure des informations sur l'histoire thermodynamique et cinétique qui a accompagné sa formation. A ce titre, elle constitue une véritable empreinte des paramètres thermocinétiques qui prévalaient lors du procédé pyrométallurgique (potentiels chimiques des différents composants, température, temps, etc.).

Toutes les études archéométallurgiques visant à reconstruire les procédés passent aujourd'hui systématiquement par la caractérisation physico-chimique des scories. Cette méthodologie s'avère particulièrement pertinente pour reconstruire les procédés anciens pour deux raisons :

1. les scories sont souvent en quantité importante sur les sites archéologiques (en comparaison avec les autres témoins archéologiques) : typiquement de quelques grammes à quelques kilogrammes au Chalcolithique, plusieurs centaines de kilogrammes à l'Âge du Bronze Ancien et plusieurs tonnes à l'Âge du Bronze Final.
2. d'autre part, elles ne subissent que très peu d'altérations chimiques avec le temps [Stopar, 2006], contrairement aux objets en cuivre qui se corrodent, voire qui peuvent subir des traitements thermiques ultérieurs.

Les fondements de cette méthodologie ont été posés par Hans-Gert Bachmann. Il a fait une synthèse de l'ensemble des critères qui permettent de caractériser les scories [Bachmann, 1980] ainsi que des différents outils analytiques qui donnent accès à ces critères [Bachmann, 1982].

Le Tableau 5, inspiré des travaux fondateurs de Bachmann et complété par des travaux plus récents [Moesta, 1986 ; Mette, 2003], reporte l'ensemble des méthodes analytiques utilisées par les archéométallurgistes lors des travaux antérieurs de caractérisation analytique de scories archéologiques.

Tableau 5: Synthèse de l'ensemble des propriétés qui permettent de classer et caractériser les scories archéologiques, et des méthodes analytiques associées.

Propriété étudiée	Méthode analytique
Datation	- Datation radiocarbone C ¹⁴ - Thermoluminescence (inclusions de quartz, etc ?) - « Fission track dating » sur le verre ?
Propriétés macroscopiques - Quantités - Taille/Morphologie - Couleur / Alterations - Porosités/Inclusions/ Textures/	- Observations macroscopiques, à l'œil nu et à la loupe binoculaire
Propriétés physiques - Densité - Viscosité - Point de fusion	- Mesure de masse volumique - Analyse thermique
Composition chimique	- Analyse par chimie humide - Analyse par plasma à couplage inductif (ICP) - Activation neutronique - Spectroscopie de masse (pour l'analyse isotopique) - Fluorescence X
Minéralogie / Analyses des phases	- Observations au microscope optique, et au microscope électronique - Pétrographie/Métallographie - Analyse dispersive en énergie - Diffraction de Rayons X sur poudre
Etat d'oxydation	- Spectroscopie Mössbauer

L'objectif de ce paragraphe est de dresser une synthèse de ces études, en reprenant un par un les différents marqueurs étudiés.

VII.1) La morphologie des scories

La morphologie des scories fournit un indice sur la manière dont elles ont été évacuées du four, ainsi que sur leur traitement ultérieur (concassage, etc.).

Le premier classement typologique des déchets de métallurgie vient des travaux précurseurs de Hans-Gert Bachmann dans le contexte de la vallée de Timna. Il distingue trois groupes de déchets en fonction de leur degré de fusion : les « Furnace Conglomerates » (fragments de minerais à peine décomposés), les « Furnace slags » (scories partiellement fondues) et les « Tapped slags » (scories de coulée) [Bachmann, 1980]. Il attribue à chacun un procédé de formation (taille de réacteur, système de ventilation, mode d'évacuation etc.). Pour plus d'informations, le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage « Scientific studies in early mining and extractive metallurgy » [Bachmann, 1980].

Dans ce mémoire de thèse, les différentes morphologies des scories seront classées de la façon suivante : les scories chalcolithiques forment un groupe à part entière, tandis que pour les scories de l'Âge du Bronze, nous adopterons la terminologie allemande, dont le contexte archéologique

est plus proche du nôtre [Mette, 2003]. Dans ce contexte, les scories sont de trois types : « Schlackenküche », « Plattenschlacken » et « Schlackensand ». Chacun de ces trois types de scories a été révélé sur les plus importants sites de l'âge du Bronze alpin (Acqua Fredda dans le Trentin italien, Eisenerz Ramsau Vallee et Mühlbach dans les Alpes autrichiennes) (voir Figure 11).

VII.1.1) Les scories chalcolithiques

Comme nous l'avons précisé au paragraphe II.1), les scories chalcolithiques, généralement de dimensions centimétriques, attestent d'une fusion partielle : elles sont hétérogènes et peu denses ($d \sim 2,8-3,3$) (Figure 9 et Figure 36). Ces caractéristiques témoignent de procédés mal maîtrisés [Carozza, 1997 ; Bourgarit, 2003].



Figure 36: Scories retrouvées sur le site chalcolithique de La Capitelle du Broum (Hérault).

VII.1.2) Les « Schlackenküche » (scories « cake »)

Les « Schlackenküche » (Figure 37) pèsent typiquement 2 à 6 kg, font environ 20 à 40 cm de diamètre, et présentent des densités d'environ $d \sim 2,8$.

Elles sont de morphologie grossière même si leur face inférieure peut parfois être plate et présenter des traces de charbon et de sable. Ces scories présentent de nombreuses inclusions de quartz et autres minéralisations provenant de la gangue et de bulles de gaz ($d \sim 2,8$).

Sur certains sites, comme celui de Ramsau (Steienmark, Autriche), les « Schlackenküche » ont été réparties en deux sous catégories [Doonan, 1994 ; Klemm, 2004] : certaines présentent des trous au milieu et des cercles concentriques. Cette particularité semble témoigner d'une évacuation par coulée à l'état liquide, dans un « déversoir » circulaire pourvu d'une proéminence centrale. Elles

sont appelées « **Laufschlacke** ». D'autres, beaucoup plus poreuses, sont appelées les « **Basenschlacke** ».

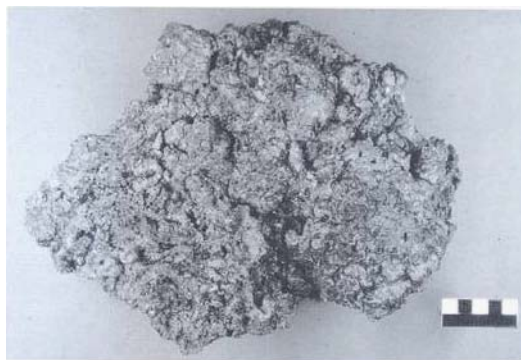


Figure 37: Photographie d'une scorie épaisse (« *Schlackenküche* ») du site d'Acqua Fredda (Age du Bronze final - Trentin, Italie) d'après [Mette, 2003].

VII.1.3) Les “*Plattenschlacken*” (scories « plates »)

Les “*Plattenschlacken*” sont fines, compactes et homogènes (Figure 38 et Figure 29.a). Leur densité est d'environ $d=3,1-3,5$ [Rostan, 2008]. La plupart du temps, leur épaisseur varie entre 0,5 cm et 1 cm. Mais il peut arriver d'en rencontrer des plus épaisses (entre 1 et 3 cm à Aqua Fredda) [Mette, 2003].

Très souvent, il est possible de distinguer la face supérieure, en contact avec l'air, de la face inférieure, en contact avec un liquide (métal ou matte). La face supérieure est lisse, parfois ridée et peut éventuellement présenter des reliefs en peau de lait. La face inférieure est plus rugueuse. Certaines scories plates ont des formes incurvées (Mühlbach, Alpes Autrichienne) [Herdits, 2003 ; Moesta, 1990].



Figure 38: Photographie d'une scorie plate (« *Plattenschlacke* ») du site d'Acqua Fredda (Bronze Final - Trentin, Italie) d'après [Mette, 2003].

Les scories découvertes sur le site de Saint-Véran représentent l'un des tout premiers témoignages de Plattenschlacke au monde (Figure 29.a).

VII.1.4) Le sable de scories (ou “Schlackensand”)

Des scories broyées en sables fins sont également retrouvées sur certains sites [Mette, 2003], principalement dans les zones proches de points d’eau. Leur granulométrie peut varier de quelques millimètres à quelques dizaines de microns.

VII.1.5) Interprétation des différents types de scories

Il est aujourd'hui communément admis que le sable de scorie est le résultat d’un concassage des scories afin d’en retirer les nodules de cuivre mal séparés.

En revanche, l’origine des deux autres types de scories est encore débattue. Deux hypothèses s’affrontent :

1. ces deux types de scories sont les produits de deux étapes différentes;
2. elles proviennent de la même étape, mais n’ont pas été évacuées de la même façon. Les scories plates correspondent à la partie de la scorie qui reste au fond du four.

Un argument plaide pour la première hypothèse :

Au cours d’une étude physico-chimique d’un large corpus de scories provenant d’un ensemble de 12 sites de métallurgie des Alpes italiennes, une corrélation semble avoir été dégagée entre la nature de leurs inclusions et leur morphologie macroscopique [Anguilano *et al.*, 2002].

Les inclusions de cuivre métallique semblent plus nombreuses dans les « Plattenschlacke » et les inclusions de matte dans les « Schlackenküche », ce qui suggère que les Plattenschlacke sont issues d’une étape ultérieure du procédé. Ces observations sont pour le moment très spéculatives.

Citons maintenant deux arguments qui plaident pour la seconde hypothèse :

D’abord, sur le site d’Aquafredda (Trentin, Italie), les « Schlackenküche » et « Plattenschlacken » sont de même composition élémentaire [Mette, 2003].

Ensuite, la littérature rapporte une technique appelée « Scheibenreisen », qui consiste à évacuer la scorie par couches. Les scories obtenues ont des morphologies comparables aux “Plattenschlacken”. Cette technique a été décrite pour le Moyen-Âge [Agricola, 1556], et dans des contextes ethnologiques [Herdits, 1993].

VII.2) La viscosité des scories

La viscosité des scories est un paramètre primordial pour de la métallurgie extractive. Elle influe sur l'efficacité de la séparation entre le cuivre métallique, la matte et la scorie à l'état liquide. A l'état liquide, le cuivre et la matte ont typiquement, aux températures habituelles de 1200-1300 °C, une viscosité d'environ 10^{-3} - 10^{-2} Pa.s [Kondratiev *et al.*, 2002]. Les scories ont des viscosités très variables, qui peuvent être comprises entre 10^{-2} et 10^{10} Pa.s. En pratique, l'évacuation de la scorie par coulée (qui conduit à la formation de « tapped slag » d'après [Bachmann, 1980]) devient difficile au dessus d'une viscosité critique d'environ 15-25 Pa.s [Kondratiev *et al.*, 2002].

La viscosité d'un liquide silicaté est contrôlée par plusieurs paramètres : la composition chimique du liquide, la température, la pression, les cristaux en suspension et la présence de bulles.

L'influence de la température (T) sur la viscosité (η) est généralement décrite par une loi exponentielle:

$$\eta = a + \exp (B/T^n)$$

où les coefficients a et B sont caractéristiques du matériau étudié.

L'influence de la composition est plus complexe à modéliser et nécessite des calibrations empiriques. Plusieurs ont déjà été proposées, notamment une dédiée à l'étude des scories archéologiques [Bachmann *et al.*, 1989]. Dans cette méthode, la viscosité est exprimée en fonction d'un terme K_z , qui désigne le rapport entre la quantité d'oxydes modificateurs de réseau et celle d'oxydes formateurs de réseau :

$$K_z = (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$
$$\eta (1400^\circ\text{C}) = 4,9 / K_z - 0,45$$

Les calculs de viscosité de liquides silicatés sont également très fréquents en géologie, notamment dans le domaine de la physique des magmas. Ils ont conduit à de nombreux modèles empiriques. Il est possible d'appliquer ces modèles au cas de scories archéologiques, à condition de faire deux approximations :

1ère approximation : Tous ces modèles partent de l'hypothèse de liquides monophasés homogènes. Or, les scories de métallurgie, et d'autant plus dans les contextes du début de la métallurgie, sont en réalité des systèmes multi-composés. Il s'agit le plus souvent de mélanges

liquide-solide. Très peu de modèles décrivent ce type de systèmes. L'équation d'Einstein décrit un modèle où la viscosité d'un fluide contenant de faibles quantités de fines particules sphériques (<5 %) augmente linéairement avec cette quantité [Kondratiev *et al.*, 2002]. Dans notre cas, nous partirons de l'hypothèse d'un système liquide monophasé.

2eme approximation: Dans les modèles empiriques, la viscosité du liquide varie, à une température donnée, linéairement avec sa composition chimique [Urbain, 1987 ; Bottinga et Weill, 1972]. Les modèles se basent sur des mesures de viscosité de systèmes de composition connue, et les résultats sont ensuite extrapolés à des compositions inconnues. Une extrapolation trop importante peut conduire à des erreurs non négligeables. Ainsi, plusieurs modèles empiriques existent et il est important de choisir un modèle proche du système étudié.

Nos calculs de viscosité de scories (voir Chapitre V) sont basés sur le modèle de Lakatos [Lakatos *et al.*, 1972], valable pour des systèmes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ dans le domaine de composition des verres techniques.

VII.3) Composition chimique élémentaire globale des scories

Les oxydes présents dans les scories protohistoriques sont principalement SiO_2 , FeO , Al_2O_3 , CaO et MgO . La composition des scories peut donc être représentée, en première approximation, dans le système $\text{SiO}_2\text{-(FeO+MgO)-CaO}$ (Figure 10). Comme nous l'avons dit, la composition pour laquelle la température du liquidus est minimale correspond à un rapport atomique $\text{Fe/Si}=2$. C'est le point eutectique de la fayalite ($T \sim 1150^\circ\text{C}$).

La présence de CaO et de MgO , dans les proportions habituellement rencontrées dans les scories archéologiques (respectivement inférieures à 20 % et 2 %), ne modifie pas fortement la température de liquidus [Kongoli et Yazawa, 2001 ; Rao et Abraham, 1971].

VII.4) La minéralogie des scories

Les études pétrographiques des scories constituent une approche très importante pour la reconstitution des procédés, car elles donnent accès à de nombreux indices : la nature et la distribution des phases cristallisées, leur composition élémentaire ainsi que leur texture morphologique. Les scories peuvent être décrites comme des matrices vitreuses silicatées dans lesquelles ont cristallisé des oxydes et/ou des silicates de fers. Les phases cristallisées les plus fréquemment retrouvées dans les scories archéologiques sont les olivines $(\text{Fe,Mg,Mn,Zn})_2\text{SiO}_4$, les pyroxènes $(\text{Fe,Mg,Mn,Zn})\text{CaSi}_2\text{O}_6$ et les oxydes de fer (principalement la magnétite Fe_3O_4)

[Hauptmann, 2000 ; Hauptmann, 2003]. Des résidus de silice, de cuivre métallique et de matte sont également fréquemment présents.

Les matériaux naturels dont la microstructure est la plus proche sont les roches ignées, en particulier les péridotites et les gabbros, qui se forment lors de la solidification lente des magmas en profondeur. Lorsque le magma remonte dans la croûte terrestre, la baisse de pression et de température entraîne une cristallisation progressive du magma (ou cristallisation fractionnée). Les roches qui se forment présentent de nombreux phénocristaux inclus dans une matrice constituée de microlithes et d'une phase vitreuse plus ou moins importante. Au cours de la solidification, les cristaux se forment dans un ordre bien défini, décrit par la suite réactionnelle de Bowen. Celle-ci indique que les premiers cristaux à cristalliser sont les olivines, puis viennent les pyroxènes [Winter et Dunann, 2001].

Ainsi, les études chimiques, minéralogiques et pétrographiques de ces matériaux géologiques visent des problématiques qui convergent parfois avec les nôtres, et nous ouvrent des pistes bibliographiques intéressantes. En particulier, l'un de ces objectifs est de déterminer, à partir de la microstructure de ces roches, les conditions thermodynamiques présentes dans les couches géologiques profondes.

Nous allons maintenant passer en revue les différentes phases rencontrées dans une scorie, en explicitant les différents paramètres des procédés qu'elles sont susceptibles de révéler.

VII.4.1) Les inclusions de silice

Les inclusions de silice peuvent être de plusieurs natures. Le quartz subit une transition de phase à 870 °C, passant d'un système hexagonal à un système cubique, pour former la cristobalite. Cependant, cette transition est très lente. D'après certaines études, il faudrait atteindre 1300 °C pour que la cinétique soit suffisante pour trouver de la cristobalite dans la scorie [Papadimitriou, 1992].

Deux types d'inclusions de silice peuvent être rencontrés dans les scories de cuivre :

- Des cristaux de silice résiduels. Ils proviennent de la gangue et/ou des fondants qui n'ont pas totalement fondus lors de l'étape à haute température. Ces résidus sont surtout retrouvés dans les scories chalcolithiques, ou les « Schlackenküche ». La taille de ces

résidus peut donner une idée de la taille des grains initiaux et leur morphologie fournit une information sur le moment où ils ont été introduits lors du procédé. Par exemple, lorsqu'ils sont angulaires, cela témoigne d'une introduction tardive dans le feu [Doonan *et al.*, 1996].

- Des cristaux de silice néo-formés. Certaines microstructures de scories présentent des intercroissances de cristaux de magnétite et de silice formées à partir de fayalite, ce qui constitue une trace de l'équilibre local:



VII.4.2) Les inclusions de matte et de cuivre métallique piégées dans les scories

La séparation matte/scorie ou cuivre/scorie est souvent loin d'être totale dans les procédés de métallurgie extractive du cuivre protohistorique, laissant de nombreuses inclusions de cuivre et de matte dans les scories.

La nature de ces résidus donne une indication sur le degré d'avancement de la transformation du minerai en métal. Souvent, les inclusions de matte montrent un domaine de composition extrêmement large, compris entre la chalcocite (Cu_2S) et la troilite (FeS) quasiment pure, y compris dans une même scorie [Mette, 2003]. Nous avons déjà cité (paragraphe VII.1.5) les travaux sur les scories du Trentin, qui ont mis en évidence une corrélation entre la morphologie macroscopique de scories et la nature de leurs inclusions [Anguilano *et al.*, 2002].

VII.4.3) Les olivines

Les olivines sont des silicates dont la structure est constituée de tétraèdres indépendants (nésosilicates). Elles cristallisent dans le système orthorhombique. Leur formule générale est X_2SiO_4 , où X peut être du fer, du magnésium, du calcium ou du manganèse. Dans le cas des scories archéologiques, les olivines sont dans la grande majorité des cas des silicates de fer, dont une partie peut parfois être substituée par le magnésium (leur composition peut donc être représentée sur le diagramme de la Figure 39 ci-dessous).

En faisant la synthèse de l'ensemble des études pétrographiques des scories archéologiques, nous avons distingué trois caractéristiques des olivines qui peuvent fournir des indices sur leurs conditions de formation : leur composition chimique, leur taux d'oxydation et leur texture morphologique.

VII.4.3.a) Compositions chimiques des olivines

Comme il vient d'être dit, la composition chimique des olivines présentes dans les scories archéologiques est, en première approximation, celle du pôle fayalitique (Fe_2SiO_4) et peut éventuellement se déplacer vers le pôle forstéritique (Mg_2SiO_4). Cette série forsterite-fayalite témoigne d'un isomorphisme de première espèce : elle est la conséquence de substitutions d'un cation par un autre de même charge [Deer *et al.*, 1982].

Les substitutions isomorphes conduisent à des zonages chimiques des cristaux d'olivines. La Figure 39 montre que les olivines magnésiennes cristallisent à des températures plus hautes que les olivines ferreuses. Par conséquent, les cristaux isomorphiques présentent le plus souvent des zonages directs, c'est-à-dire que le cœur du cristal est plus riche en Mg que le bord. Ce zonage direct implique un équilibre thermodynamique permanent à l'interface cristal-liquide, lors de la croissance du cristal [Albarede et Bottinga, 1972]. Il apparaît donc lorsque la cristallisation est très lente.

Ces zonages chimiques ont été observés à plusieurs reprises dans des scories archéologiques [Mette, 2003], mais, à notre connaissance, jamais interprétés en termes de paramètres thermocinétiques des procédés. Nous le ferons au Chapitre V, sur les scories de Saint-Véran.

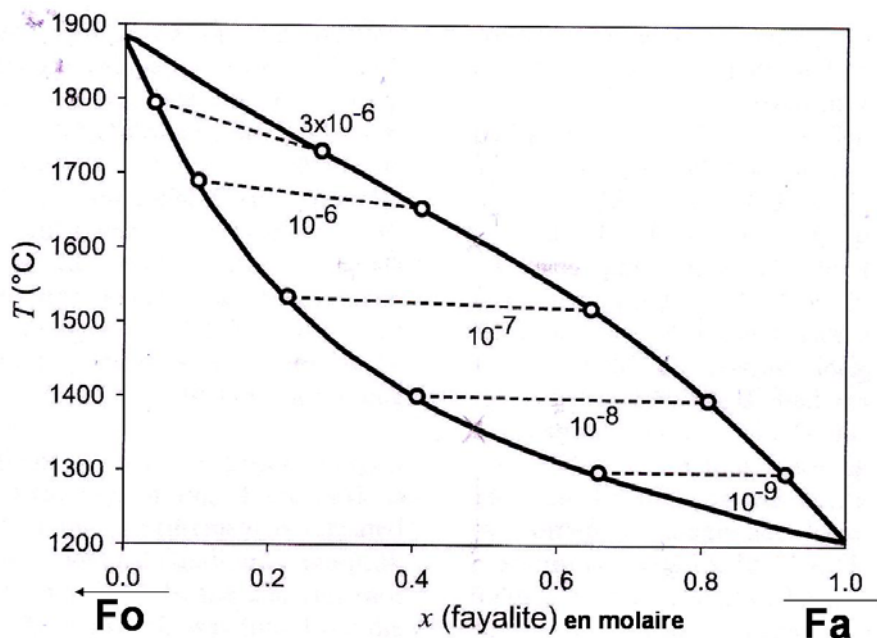


Figure 39: Diagramme de phase pseudo-binaire forstérite-fayalite, d'après [Klimm et Ganschow, 2005]: Les pressions partielles d'oxygène du solidus et du liquidus également indiquées.

VII.4.3.b) Oxydations des olivines

Il existe une forme oxydée de la fayalite : la laihunite. La composition idéale de la laihunite, $\text{Fe}^{2+}_{2-3x}\text{Fe}^{3+}_{2x}\square_x(\text{SiO}_4)$, traduit le fait que l'oxydation de deux Fe^{2+} en Fe^{3+} est compensée par la formation d'une lacune cationique. La laihunite a déjà été rencontrée à l'état naturel [Laihunite Research Group, 1976 ; Fleisher *et al.*, 1977]. Il s'en forme également lors de la synthèse de monocristaux de fayalite en laboratoire [Klimm et Ganschow, 2005].

Certaines publications ont fait état d'une autre forme oxydée de la fayalite, la ferri-fayalite (contenant de 10 à 40% de Fe^{3+}), mais qui est en réalité une structure en lamelles alternées de fayalite et de laihunite [Schaeffer, 1985].

D'après les essais de synthèse expérimentale de laihunite, cette phase se forme par oxydation de la fayalite à l'état solide, entre 400-700°C [Iishi *et al.*, 1989 ; Kishina *et al.*, 1998], mais jamais au-dessus de 800°C [Kondoh *et al.*, 1985].

Certaines scories archéologiques ont révélé en spectroscopie Mössbauer la présence de ferri-fayalite [Mette, 2003 ; Hess, 1998]. Ceci témoigne donc d'une oxydation à une température inférieure au liquidus, probablement lors du refroidissement.

VII.4.3.c) Textures morphologiques des olivines

Les olivines présentent une grande diversité de morphologies de cristallisation. Celles-ci ont été classées en 10 catégories [Donaldson, 1976], dont certaines sont illustrées sur la Figure 40. A partir de cristallisations expérimentales d'olivines dans un four à atmosphère contrôlée ($p\text{O}_2$ comprises entre 10^{-3} et 10^{-12} atm). et d'études pétrographiques des échantillons obtenus, chacune de ces catégories a été mise en relation avec la vitesse de refroidissement et le degré de surfusion du liquide initial (Tableau 6). Les températures de départ varient entre 20 et 100 °C au dessus du *liquidus* (soit entre 1200 et 1300 °C) :

Tableau 6: Les différentes morphologies des olivines et leurs conditions de refroidissement, d'après [Donaldson, 1976]

Morphologie	Vitesse de refroidissement (°C/h)	Température de surfusion (°C)
Polyhedral olivine	1-50°C/h	0-20°C
Granular olivine	1-50°C/h	0-20°C
Hopper (porphyritique ?),	?	?
branching olivine,	128°C/h	?
chain olivine	28-200°C/h	20-100°C
lattice olivine	650 °C/h	20-100°C
plate olivine	?	>100°C
radiate olivine	?	?
feather olivine	1450°C/h	>100°C
swallow tail olivine.	?	?

Fig.40 a)

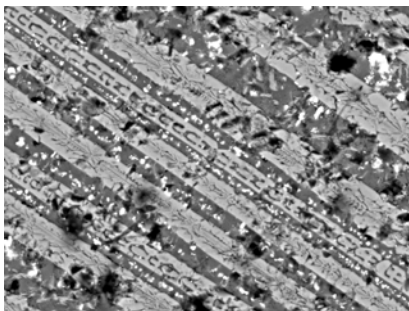


Fig.40 b)

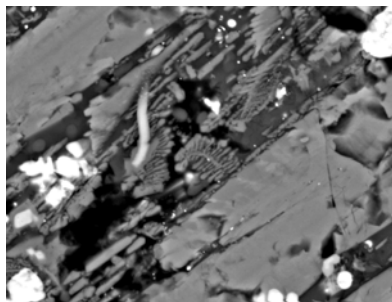


Fig.40 c)

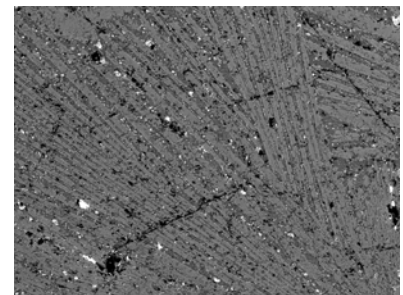


Figure 40: Exemples de textures morphologiques d'olivine a) «chain olivine» b) olivine en dendrite c) «feather olivine»

Dans les scories archéologiques, en général, plusieurs types de texture morphologique sont rencontrés ("polyhedral", "chain", "lattice", "feather", ..), y compris dans une même scorie [Manasse *et al.*, 2001 ; Manasse et Mellini, 2002 ; Manasse et Mellini, 2003]. Ceci témoigne de conditions de refroidissement très hétérogènes dans le liquide. Cependant, certaines tendances peuvent apparaître. Par exemple, dans le contexte des Alpes italiennes durant l'Âge du Bronze, une corrélation entre morphologie des olivines et types de scories a été mise en évidence [Anguilano *et al.*, 2002]. Les scories plates contiennent des olivines cristallisées en « chain », témoignant d'un refroidissement entre 30 et 200 °C/h, tandis que les scories épaisses présentent des scories en polyèdres, soit un refroidissement plus lent, entre 1 et 50 °C/h.

VII.4.4) Les clino-pyroxènes

Les pyroxènes sont des assemblages de tétraèdres SiO_4 en chaînes simples (inosilicates). Leurs rapports Si/O vaut 1/3, avec une période de $(\text{SiO}_3)_n$. La formule générale d'un pyroxène est par conséquent $\text{XY}(\text{SiO}_3)_2$. X peut représenter les cations Na^+ , Ca^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} et Y, les cations Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} ...) [Deer *et al.*, 1982].

Dans les scories archéologiques, les pyroxènes rencontrés sont généralement des clino-pyroxènes, c'est-à-dire des pyroxènes qui cristallisent dans le système monoclinique. Ils ont une composition complexe marquée par des teneurs élevées en calcium, en fer et en magnésium. Leur composition est donc comprise dans un triangle composé du pôle calcique (clino-wollastonite), du pôle magnésien (clino-enstatite) et du pôle ferrique (clino-ferrosilite) (Figure 41).

Les clino-pyroxènes les plus souvent rencontrés dans les scories archéologiques sont l'hedenbergite ($\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$) et l'augite (ou la ferro-augite ($\text{CaFe}(\text{SiO}_3)_2$)) (Fig.29) [Bachmann, 1982]. Cela dit, la présence des clino-pyroxènes dans les scories archéologiques n'est pas systématique et lorsqu'ils sont présents, ils sont très rarement les seuls cristaux présents dans les scories. Ils sont le plus souvent associés aux olivines.

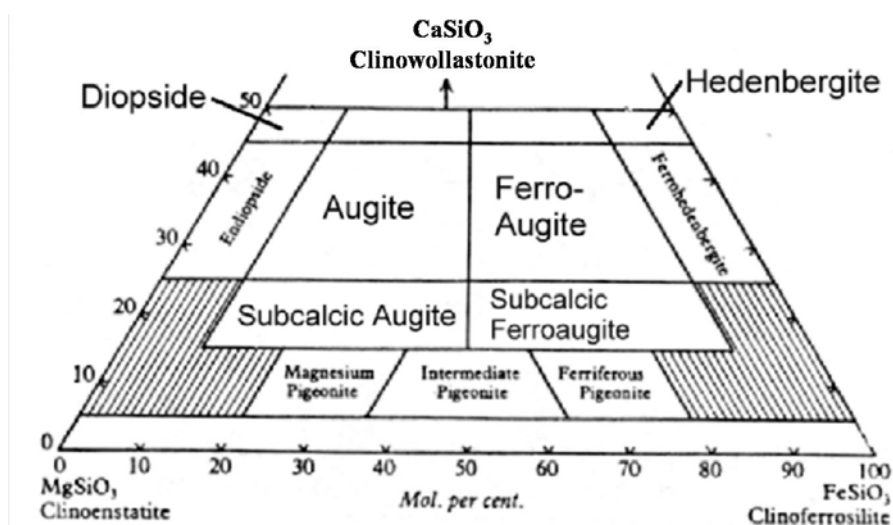


Figure 41: Domaines de composition élémentaire des différents clino-pyroxènes, d'après [Deer *et al.*, 1982].

VII.4.4.a) Conditions de formation des clino-pyroxènes

D'après les différents auteurs, deux facteurs peuvent expliquer la présence de clino-pyroxènes dans les scories archéologiques.

1. La composition élémentaire globale des scories [Manasse et Mellini., 2003 ; Merkel, 1990]. D'abord, olivines et pyroxènes se différencient par le rapport molaire entre cations divalents et silicium $\text{FeO}+\text{MgO}+\text{MnO}+\text{ZnO}/\text{SiO}_2$. Celui-ci vaut 2 pour les olivines et 1 pour les pyroxènes. Ensuite, la clino-ferrosilite n'est pas stable à 1200°C [Deer, *et al.* 1982]. Pour former un pyroxène, il faut donc une quantité suffisante de calcium ou de magnésium. Dans les scories protohistoriques, la présence de clinopyroxènes est parfois remarquée proche des quartz et dans les zones appauvries en fer, ce qui témoigne d'une néo-formation, à haute température, à partir du quartz et du fer [Hess, 1998].

2. La vitesse de refroidissement des scories: Les clino-pyroxènes cristallisent à des températures plus basses que les olivines. La vitesse de refroidissement influe donc sur la proportion de chaque composant [Hauptmann *et al.*, 1993].

VII.4.4.b) Textures morphologiques des clino-pyroxènes

Comme dans le cas des olivines, les études minéralogiques des clino-pyroxènes ont mis en relation tailles, textures morphologiques et gradients de composition chimique dans les cristaux d'un côté, et conditions de refroidissement de l'autre [Kouchi *et al.*, 1983 ; Fisler *et al.*, 1997 ; Tsuchiyama, 1985]. Il a été noté que les clino-pyroxènes ont une grande propension à présenter un zonage chimique [Conte *et al.*, 2006].

Cependant, ces caractéristiques n'ont jamais été étudiées dans le cadre de l'étude des scories archéologiques. Dans ce contexte, la présence de pyroxènes n'est pas systématique. De plus, ces derniers se trouvent souvent en quantités minoritaires, de petites tailles et associés aux cristaux d'olivines, ce qui ralentit leur croissance. Les résultats des études expérimentales de croissance des pyroxènes sont donc peu exploitables pour l'archéométallurgie.

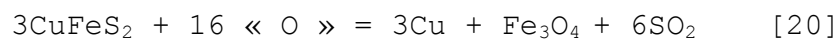
VII.4.5) Les oxydes de fer

La nature des oxydes de fer dépend des conditions thermodynamiques (voir Figure1). L'oxyde de fer le plus souvent rencontré dans les scories archéologiques est la magnétite. Notons au passage que de la maghémite (une forme d'oxyde de Fer(III) en structure spinelle, de formule $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), et de la goethite (un oxy-hydroxyde de fer trivalent, noté $\alpha\text{-FeO(OH)}$), peuvent également être rencontrées mais sont beaucoup plus rares.

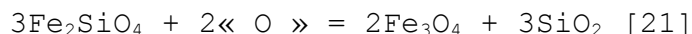
La magnétite est un spinelle ferrimagnétique Fe_3O_4 . Elle cristallise dans le système cubique.

VII.4.5.a) Conditions de formation de la magnétite

Dans la microstructure des scories archéologiques, les cristaux de magnétite sont parfois situés proche des nodules de cuivre, ce qui témoigne d'une formation par oxydation des sulfures selon la réaction [Anguilano *et al.*, 2002] :



Mais la magnétite peut également être formée par oxydation de la fayalite selon la réaction:



L'équilibre fayalite-quartz-magnétite (FQM), qui est représenté sur la Figure 42 est thermodynamiquement possible dans des conditions protohistoriques [Hauptmann, 2003].

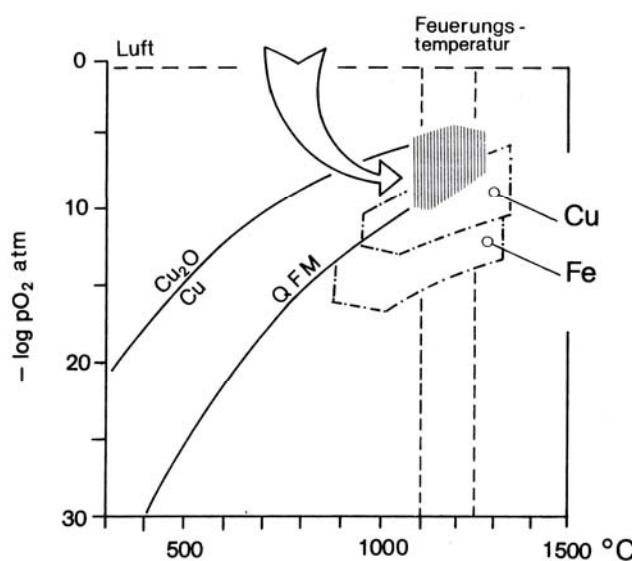


Figure 42: Représentation des équilibres FQM et $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ dans le diagramme d'Ellingham d'après [Hauptmann, 1985]. La zone hachurée représente le domaine de température et de $p\text{O}_2$ régnant dans la zone chaude d'un réacteur pyrométallurgique protohistorique.

La présence de magnétite est donc un marqueur de conditions oxydantes et la teneur en magnétite d'une scorie peut être corrélée aux conditions d'oxydo-réduction présentes dans le four. Par exemple, des intercroissances de silicates et d'oxydes de fer ont été interprétées comme un indicateur de variations locales de $p\text{O}_2$ au cours du procédé [Hauptmann, 2003].

Des mesures quantitatives du taux de magnétite dans des scories archéologiques ont également été réalisées afin de déterminer plus précisément les conditions redox dans les réacteurs protohistoriques (nous y reviendrons au paragraphe VII.5.1).

VII.4.5.b) Texture morphologique de la magnétite

La texture morphologique de la magnétite diffère selon les conditions de cristallisation. Une morphologie granulaire (Figure 43.a) témoigne d'une cristallisation lente, tandis qu'une morphologie dendritique (Figure 43.b) témoigne d'une cristallisation rapide [Kretz, 2003].

Figure 30.a) :

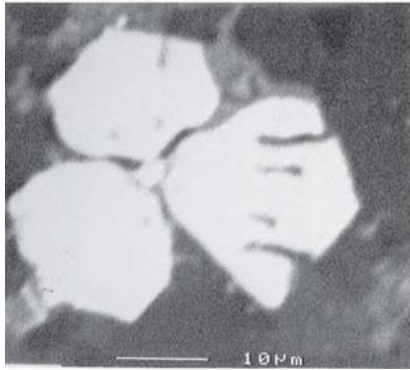


Figure 30.b):

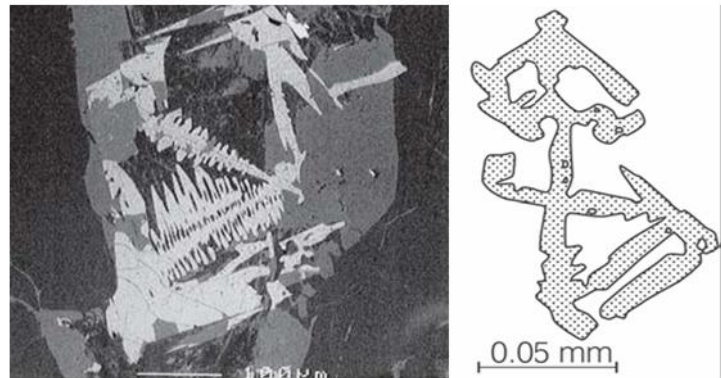


Figure 43: Deux exemples de textures morphologiques de magnétite d'après [Kretz, 2003] : a) magnétite granulaire et b) magnétite en dendrites.

VII.5) Degré d'oxydation de la scorie

Malgré les variations locales, il est possible de définir un degré d'oxydation global de la scorie. Sa caractérisation pourrait permettre de remonter aux conditions d'oxydo-réduction régnant dans le réacteur pendant la formation de la scorie (c'est-à-dire à la fois pendant l'étape liquide et pendant le refroidissement). Le fer, contenu dans la scorie, constitue un excellent témoin de son degré d'oxydation pour deux raisons. D'abord, il est majoritaire : une scorie protohistorique en contient généralement ~30% en masse. Ensuite, cet élément de transition peut être présent dans les scories archéologiques sous forme réduite (Fe^{2+}) et oxydée (Fe^{3+}).

Nous pouvons mentionner au moins trois domaines d'application pour lesquels une bonne connaissance des équilibres redox du fer dans les silicates est importante :

- La métallurgie industrielle (sidérurgie, métallurgie du cuivre) : l'objectif est d'estimer à partir de l'examen des scories produites, les valeurs de l'activité de l'oxygène dans le bain liquide.
- La géologie : l'objectif est de comprendre l'évolution chimique et structurale des magmas (formation cristallisation).
- L'industrie du verre : l'objectif est d'optimiser les procédés de fabrication et les propriétés du verre comportant du fer.

Chacun d'entre eux a laissé des sources bibliographiques intéressantes, que nous pouvons classer en deux catégories : 1) des développements méthodologiques de mesures de la valence du fer dans

des composés silicatés et 2) des calibrations empiriques des correspondances entre taux de Fe^{3+} et pO_2 régnant dans le système.

VII.5.1) Méthodologie de mesure de degré d'oxydation du fer

Le Tableau 7 récapitule les différentes techniques d'analyses possibles pour mesurer les taux de Fe^{3+} dans des mélanges silicatés. Nous pourrions également ajouter à ces différentes techniques la quantification indirecte des Fe^{3+} à partir de la nature et la proportion des phases présentes, par exemple par méthode de Rietveld appliquée aux diagrammes de DRX sur poudre.

Tableau 7: Synthèse de l'ensemble des méthodes analytiques possibles pour mesurer le degré d'oxydation du fer dans un mélange silicaté.

Méthode	Principe	Caractéristiques et possibilités d'analyse	Limites de la technique	Références
Spectroscopie Mössbauer	Spectrométrie d'absorption de rayonnement gamma autour des transitions nucléaires	Mesures sur poudre Précision $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}} \pm 5\%$ La variation du %Fe total n'affecte pas le résultat	Mauvaise précision - lorsque $\text{Fe}^{3+} < 10\%$ - Lorsque le composé est amorphe - Temps d'acquisitions longs	[Rossano <i>et al.</i> , 1999] [Diar, 1985]
Dosage chimique	Dosage chimique des espèces dissoutes	Echantillon en solution	Destructif	[Fritz <i>et Popp.</i> , 1985]:
μ-Mossbauer	Spectrométrie d'absorption de rayonnement gamma autour des transitions nucléaires	Taille de sonde : $100\mu\text{m}^2$	Taille de sonde importante Temps d'acquisitions longs	[McCammon <i>et al.</i> , 1991]
Spectroscopie photoélectronique X	Ionisation des atomes par effet photoélectrique et spectrométrie de photoélectrons induits	Mesure de la composition élémentaire simultanée Taille de sonde : $10\text{-}100\mu\text{m}$ Permet de mesurer des faibles teneurs en Fe^{3+} ($< 10\%$ masse) avec une bonne précision	Méthode sensible aux effets de surface (profondeur analysée $\sim 5\text{nm}$)	[Raeburn <i>et al.</i> , 1997]
μ-XANES	Spectrométrie par absorption de rayons X	Taille de sonde : $1\text{-}50\mu\text{m}$	Profondeur de pénétration importante ($\sim 30\mu\text{m}$ dans une matrice silicate de fer)	[Galoisy <i>et al.</i> , 2001]
EELS (technique couplée à un Microscope Electronique à Transmission)	Spectrométrie par perte d'énergie d'électron	Mesure de la composition élémentaire et état de spin simultané Taille de sonde : 10 nm	Préparation d'échantillon	[Garvie <i>et Buseck</i> , 1998]
μ-sonde électronique méthode indirecte	Calcul stoechiométrique des rapports O/Fe	Mesure de la composition élémentaire simultanée Taille de sonde : $1\mu\text{m}$	Méthode sensible aux effets de surface	[McGuire <i>et Ward</i> , 1998]
μ-sonde électronique méthode directe	Mesure des distorsions de la raie d'émission La du fer causées par l'autoabsorption des rayons X	Mesure de la composition élémentaire simultanée Taille de sonde : $1\mu\text{m}$	La variation du %Fe total affecte le résultat Effets de géométrie de sites	[Fialin <i>et al.</i> , 2004]: [Höfer, 2002],

VII.5.2) Calibrations empiriques des correspondances entre taux de Fe^{3+} et pO_2 régnant dans le système

Il existe de nombreux modèles de calibration, développés pour des domaines d'application variés : la géologie, l'étude des verres naturels [Kilinc *et al*, 1983], la sidérurgie [Yang, 1998] et la métallurgie extractive moderne du cuivre [Matousek, 1998].

L'approximation généralement retenue est celle d'une relation de proportionnalité entre d'un côté les rapports Fe^{2+}/Fe^{3+} et de l'autre côté la pO_2 , la température et la composition chimique du mélange :

$$\ln (XFe_2O_3/XFeO) = a \ln pO_2 + b/T + \sum c_i X_i$$

X_i sont les fractions molaires des différents oxydes et a, b et c sont calculés à partir de régressions linéaires de rapports Fe^{2+}/Fe^{3+} mesurés sous plusieurs conditions opératoires.

Les modèles empiriques se différencient par les domaines de température et de compositions chimiques étudiés [Michal et Schuman, 1952].

Nous ne relaterons ici que le modèle développé par [Muan et Osborn, 1965], illustré par le diagramme d'équilibre $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ (Figure 44), qui est celui utilisé pour l'étude des scories archéologiques de métallurgie extractive du cuivre.

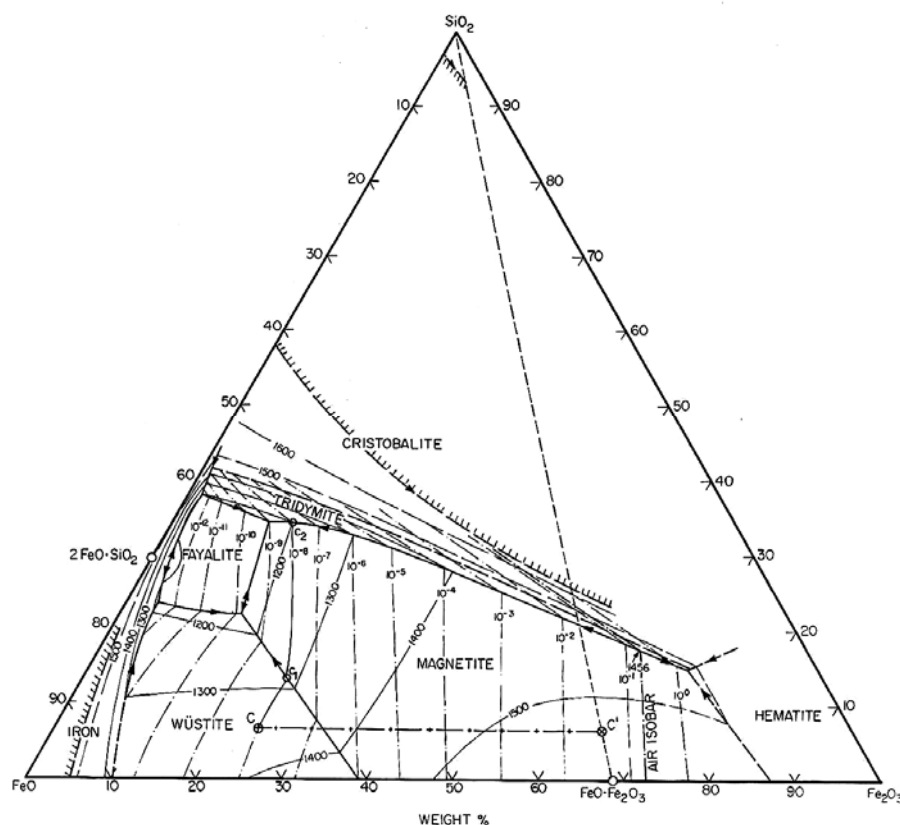


Figure 44: Diagramme d'équilibre FeO-Fe₂O₃-SiO₂ d'après [Muan et Osborn, 1965] utilisé par les archéométallurgistes pour mettre en relation les rapports Fe²⁺/Fe³⁺ globaux des scories et la pO₂ régnant dans le réacteur pyrométallurgique.

VII.5.3) Etudes antérieures des degrés d'oxydation des scories archéologiques

A notre connaissance, il existe, à ce jour, trois études quantificatives des valences des fers dans les scories archéologiques [Moesta, 1986 ; Mette, 2003 ; Moesta *et al.*, 1984]. Pour toutes, les taux de Fe³⁺ globaux sont mesurés par spectroscopie Mössbauer, à partir de poudres de scorie. Le principe de cette méthode est rappelé en Annexe 2 et nous reviendrons sur les possibilités et les limites de cette technique au Chapitre III.

Pour ces trois études, les résultats sont exploités de façon relative. L'objectif est de comparer les taux de Fe³⁺ de plusieurs groupes de scories et d'interpréter ces différences en terme de procédés.

Pour les deux premières [Moesta *et al.*, 1984 ; Moesta, 1986], les scories ont été formées dans des réacteurs différents : vases sur le site d'Enkomi (Chypre, âge du Bronze final) [Zwicker *et al.*, 1985] et fourneaux quadrangulaires sur les sites de Mühlbach (Autriche, Âge du Bronze Moyen / Bronze Final) [Eibner, 1993 ; Herdits, 1993] et de Nuralao (Sardaigne, XVI^e siècle).

Ces travaux ont permis de formuler des hypothèses sur les conditions d'oxydoréduction dans ces différents réacteurs et, donc, sur la fonction de ces derniers. C'est ainsi que la proposition d'un procédé avec une étape finale dans un four oxydant a été faite dans le contexte des Alpes autrichiennes à l'âge du Bronze Final. En mesurant un taux de Fe^{3+} très important (entre 10 % à 30 % du Fe^{3+}), il a été déduit un procédé dont l'étape finale est oxydante (Open Hearth) (voir le « Mitterberg Process » paragraphe II.2.1).

Dans la troisième étude, il s'agit de comparer des scories provenant d'un même site, celui d'Acqua Fredda (Alpes italiennes, Bronze Final), mais de morphologies macroscopiques différentes [Mette, 2003]. Deux « Plattenschlacke » et trois « Schlackenküche » y sont étudiées. Les taux de Fe^{3+} varient d'une scorie à l'autre, mais ne semblent pas être corrélés à la typologie de la scorie. A noter également, une quantité importante de ferri-fayalite (voir paragraphe VII.4.3.b).

En plus de ces études comparatives entre différentes scories, il s'agissait de remonter à partir des taux de Fe^{3+} , à une $p\text{O}_2$ présente dans le réacteur en utilisant le diagramme de Muan et Osborn (1965) (Figure 44).

En se basant sur ces travaux, [Mette, 2003] trouve à partir de l'étude de plusieurs scories d'un même site, des valeurs de $p\text{O}_2$ très variables. Certaines comprises entre 10^{-9} et 10^{-12} atm, d'autres situées autour d'environ 10^{-4} atm. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre la $p\text{O}_2$ calculée et la morphologie des scories.

VIII) Etudes thermodynamiques et cinétiques des transformations de sulfures de cuivre à haute température

L'hypothèse d'un procédé avec grillage et fusion sans interruption dans un même réacteur nécessite un grillage rapide. L'objet de ce paragraphe est de dresser une synthèse des études thermodynamiques et cinétiques de l'oxydation de sulfures de cuivre à haute température. Nous discuterons également brièvement de deux autres types de transformations qui nous intéresseront par la suite : la décomposition de la chalcopirite sous atmosphère inerte et les interactions entre oxydes et sulfures à l'état liquide. Tous les travaux cités dans ce paragraphe viennent de l'industrie moderne du cuivre.

VIII.1) Décomposition de sulfures de cuivre sous atmosphère inerte

La décomposition de sulfures de cuivre sous atmosphère inerte a fait l'objet de plusieurs études en laboratoire, entre les années 1950 et 1970, au moment des grandes campagnes de recherche sur les procédés hydrométallurgiques (voir paragraphe II.5.1). L'application de ces recherches est en effet principalement industrielle, puisqu'il s'agit d'effectuer une décomposition thermique contrôlée du minerai dans le but d'accélérer sa dissolution lors de l'étape suivante

Lorsqu'un sulfure de cuivre est chauffé sous atmosphère inerte, il s'installe un équilibre entre ce dernier et le gaz environnant. Le sulfure perd graduellement de son soufre jusqu'à atteindre la pression de vapeur saturante, pression à laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec la phase solide. Cette pression de vapeur saturante dépend de deux paramètres du système : la pression totale (P), qui vaut 1 atm dans un système ouvert, et la température (T).

Il existe des études thermodynamiques où la pression de vapeur saturante est mesurée, dans un système fermé ($P=1$ atm), en fonction de la température [Merwin et Lombard, 1937 ; Isakova *et al*, 1969]. La loi empirique qui en découle est représentée sur la Figure 45, dans le cas d'une chalcopirite et d'une bornite. D'après ces études, dans ces conditions, la chalcopirite (CuFeS_2) se décompose vers 550 °C et la bornite (Cu_5FeS_4) vers 700 °C [Bumhaznov et Lenchev, 1972].

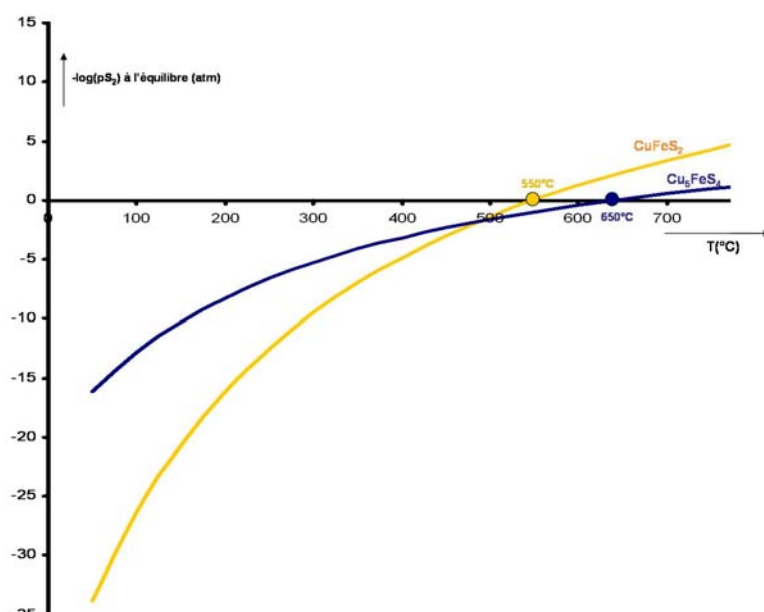
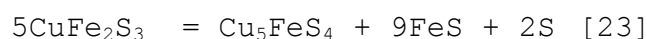
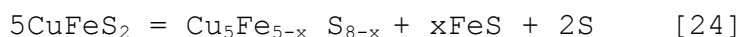


Figure 45: Evolution de la pS_2 à l'équilibre au-dessus de chalcopryrite ($CuFeS_2$) et de la bornite (Cu_5FeS_4), à $P=1$ atm, dans un système fermé, en fonction de la température.

Plus tard, des études de la dissociation de chalcopryrite ont révélé un mécanisme de dissociation plus complexe, qui fait apparaître une série de solutions solides intermédiaires. La nature de ces solutions solides varie selon les auteurs. Certains suggèrent une dissolution de la chalcopryrite à $650^\circ C$, en deux temps [Bumhaznov et Lenchev, 1975] :



Pour d'autres, la chalcopryrite se décompose en une solution solide intermédiaire « $Cu_5Fe_{5-x}S_{8-x}$ », qui présente les mêmes raies de diffraction que la bornite, mais qui se différencie de cette dernière car elle se décompose dans l'acide hydrochlorique [Gabler *et al*, 1975].



VIII.2) Oxydation de sulfures de cuivre à l'état solide sous air

VIII.2.1) Etudes Thermodynamiques

Une littérature très abondante, principalement datée de la première moitié du XX^e siècle, porte sur l'étude thermodynamique d'oxydation de chalcopryrite sous air en conditions non isothermes. L'objectif est une meilleure compréhension des réactions chimiques, afin d'obtenir un grillage sulfatant pour l'hydrométallurgie. Le grillage sulfatant est une oxydation des minerais sulfurés

durant laquelle les paramètres thermodynamiques sont contrôlés pour n'obtenir que des sulfates, qui seront ensuite traités à l'acide [Thiriart *et al.*, 2001 ; Biswas et Davenport, 1980].

Les méthodes d'investigation sont les suivantes : la décomposition des sulfures de cuivre est suivie par analyse pondérale lors de montées en température dans l'air, puis les produits intermédiaires sont caractérisés, le plus souvent par analyses chimiques, ou par diffraction de Rayons X.

L'ensemble des résultats de ces études est très bien illustré par les diagrammes d'équilibre des systèmes Cu-O-S et Fe-O-S (Figure1). Nous ne les reprendrons donc pas ici. Pour plus de détails sur ces nombreux travaux, le lecteur pourra se référer aux synthèses bibliographiques [Prasad et Pandey, 1998 ; Prasad et Pandey, 1999].

VIII.2.2) Etudes cinétiques

La caractérisation de la cinétique de réactions d'oxydation des sulfures de cuivre est très importante pour le grillage industriel. Cet objectif passe également par la compréhension des mécanismes réactionnels et des processus chimiques contrôlant cette réaction.

VIII.2.2.a) Conditions opératoires

La quasi-totalité des études cinétiques est effectuée dans des conditions expérimentales qui reproduisent le grillage industriel. Elles s'éloignent donc des conditions protohistoriques.

D'abord, pour beaucoup d'entre elles, la nature même des sulfures est différente. Souvent, il s'agit de chalcocite (Cu_2S), ou de mélanges concentrés de plusieurs sulfures.

Même lorsque les études traitent de chalcopirite pure, elles divergent de notre problème par le fait que les particules sont de petite taille (entre 10 et 100 μm) et maintenues en suspension sur un flux d'air de débit élevé (~1-100 L/min). Or, il a été démontré que la cinétique d'oxydation de sulfures sur lit fluidisé est beaucoup plus rapide qu'en configuration stationnaire [Babenko, 1958 ; Piskunov, 1971 ; Mwalula, 1970].

Malgré ces différences, faisons une revue synthétique de ce que la littérature propose.

VIII.2.2.b) Méthodologie

Dans le cas de l'oxydation de la chalcopirite, trois méthodes sont possibles pour caractériser les mécanismes et comprendre les étapes qui contrôlent la cinétique : 1) la modélisation des profils cinétiques, 2) le calcul des énergies d'activation et 3) l'observation des microstructures des produits intermédiaires

1. La modélisation des profils cinétiques :

Ces études consistent à suivre le taux de conversion du sulfure en fonction du temps (noté X), en mesurant la concentration de SO₂ en gaz de sortie, puis à modéliser les profils de courbes obtenus par des fonctions mathématiques. Nous verrons que la fonction de conversion g(X) décrit le degré d'avancement de la réaction d'oxydation en fonction du temps. Celle-ci peut prendre plusieurs formes (voir Tableau 8 dans le paragraphe VIII.2.2.c).

2. Le calcul de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier une réaction chimique. Elle est caractéristique de l'étape du mécanisme qui contrôle la cinétique. La valeur de la constante de vitesse k d'une réaction dépend de cette énergie d'activation. La loi d'Arrhenius exprime la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température :

$$k=A \cdot e^{-E_a/RT}$$

R est la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température, E_a est l'énergie d'activation d'Arrhenius et A est le facteur pré exponentiel.

Dans la littérature, deux méthodes sont utilisées pour mesurer les énergies d'activation de l'oxydation de sulfures :

- Une première méthode se base sur la loi d'Arrhenius [Tsukada *et al.*, 1981]. Elle consiste à comparer les vitesses d'oxydation en paliers isothermes à plusieurs températures de palier.
- Une deuxième méthode consiste à suivre l'oxydation des sulfures par analyse thermique différentielle, cette fois en régime non isotherme et en faisant varier la vitesse de montée en température [Ozawa, 1975]. La relation entre le maximum d'intensité du pic d'analyse thermique différentielle et la vitesse de montée en température donne l'énergie d'activation.

3. L'observation de la microstructure des produits intermédiaires :

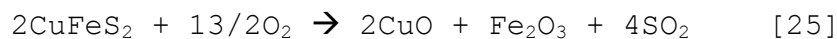
Plusieurs caractéristiques apportent des informations précieuses sur les mécanismes réactionnels : la nature des couches d'oxydes formées, l'évolution de la croissance de ces couches, leur porosité, la morphologie des interfaces réactionnelles. Quelques rares travaux incluent cette méthodologie pour l'étude de l'oxydation de minerais sulfurés [Evrard, 2001 ; Tsukada *et al.*, 1981].

VIII.2.2.c) Résultats

Donnons d'abord quelques ordres de grandeur de cinétiques de grillage. La littérature rapporte deux cas extrêmes et un cas intermédiaire :

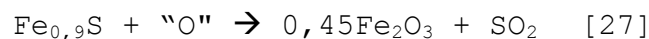
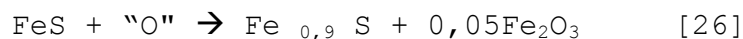
1. Cas de grillage très rapide :

Dans les conditions de procédés Flash, les grains sont en suspension sur un flux d'air enrichi en oxygène. Celui-ci peut monter jusqu'à 60 % d'oxygène en fraction volumique (par exemple sur le four LG Nikko en Corée) et est soufflé avec un débit compris entre 10000 et 40000 m³/h, ce qui, rapporté au diamètre du four, correspond à une vitesse d'environ 10 à 40 cm.s⁻¹ [Biswas et Davenport, 1980]. Dans ces conditions, une particule de chalcopirite de 50 µm s'oxyde totalement à 650°C en 50 ms [Jorgensen et Segnit, 1977].



2. Cas de grillage très lent :

L'oxydation d'une plaquette millimétrique composée d'un mélange de bornite (Cu₅FeS₄) et de troilite (FeS) n'est toujours pas totale après 15 h sous un débit d'air de 2 L/min à 850 °C [Tsukada *et al.*, 1981]. D'abord, pendant environ 25 min, le système subit une oxydation sélective du fer sans perte de soufre (réaction [27]). Ensuite, l'oxydation du soufre démarre et se poursuit très lentement (réaction [28]).



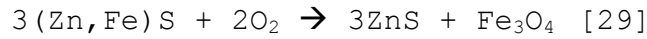
3. Conditions intermédiaires :

Il existe une seule étude pour laquelle les conditions sont très proches des nôtres [Chaubal et Sohn, 1986]. Des particules de chalcopirite d'environ 100 µm sont oxydées, en configuration stationnaire, en présence d'un flux d'air de vitesse 21 cm/s. Après 30 min, le taux d'oxydation est d'environ 30%. Malheureusement, les paliers isothermes (~700°C) ne dépassent pas ces 30 min.

Dans des conditions très semblables, des grains de chalcocite (Cu₂S) sont oxydés, à 340°C, en 90 min [Ganguly et Mukherjee, 1967].



L'oxydation de mélanges de chalcoppyrite (CuFeS_2), sphalérite, (ZnS) et pyrite (FeS) conduit, à 650°C , à une oxydation totale du fer après 2h30 [Evrard, 2001].



Après avoir donné ces quelques ordres de grandeur, dressons une revue synthétique des études des mécanismes de grillage :

L'oxydation se produit à l'interface d'un solide et d'un gaz, qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde. Les étapes du mécanisme sont : 1) le transport du gaz jusqu'à la surface du solide, 2) le transport de l'espèce chimique dans le solide jusqu'à l'interface, 3) la réaction chimique à l'interface. Ces étapes sont en série et la plus lente contrôle la cinétique.

Plusieurs auteurs ont effectué des modélisations mathématiques de profils cinétiques d'oxydation de sulfures à haute température, sous des conditions opératoires très variées. Nous en reportons quelques-unes ici. Pour chaque étude, nous avons rapporté les conditions opératoires (composé, configuration charge, gaz, température), le modèle cinétique utilisé et l'énergie d'activation calculée (Tableau 8).

Tableau 8: Profil cinétique utilisé pour décrire l'oxydation de sulfures de cuivre à haute température

N°	Fonction de conversion	Système	Configuration	Gaz	T (°C)	Modèle cinétique	Ea	Ref
1	$g(X)=\exp(X/\lambda)-1$	CuFeS ₂	Stationnaire	Air	<600°C	Pore-blocking	71	[Chaubal et Sohn, 1986]
2	$g(X)=(1-X)^{-m}-1$ $m>0$	CuFeS ₂	Stationnaire	Air	>600°C	Power-law	208	[Chaubal et Sohn, 1986]
3	$g(X)=1-(1-X)^{1/Fg}$ $Fg=1, 2, 3$	CuFeS ₂	Lit fluidisé	Air	500-700°C	Shrinking-core	42	[Argawal et Gupta, 1976]
4	$g(X)=[-\ln(1-X)]^{1/n}$	CuFeS ₂	Lit fluidisé	O ₂	700°C	Nucléation/ Croissance	42	[Bumhazov et Lenchev, 1972]
5	$g(X)=a\sqrt{X}$	Cu ₂ S	Lit fluidisé	O ₂	720°C	parabolique	27	[Wadsworth, 1960]
6	$g(X)=a\sqrt{X}$	Cu ₂ S	Stationnaire	Air	500-700°C	parabolique	77 puis 29	[Zivkovic <i>et al.</i> , 2005]
7	$g(X)=a\sqrt{X}$	Cu ₅ FeS ₄ -FeS	Stationnaire	O ₂ -Ar	750-850°C	parabolique	120	[Tsukada <i>et al.</i> , 1981]

Trois résultats sont à retenir de toutes ces études.

1. Pour une majorité des auteurs, les valeurs d'énergie d'activation mesurées expérimentalement sont, malgré quelques variations, globalement faibles (entre 20 et 70 kJ/mol). Ceci indique que les cinétiques d'oxydation des sulfures (pyrite, chalcoppyrite, covelline) sont contrôlées par une diffusion, plutôt que par la réaction chimique à l'interface. Une grande majorité des travaux conclut que l'étape limitante de l'oxydation est la diffusion de l'oxygène moléculaire dans le gaz jusqu'à la surface du solide. Lorsque la charge est un concentré aggloméré, il s'agit de la diffusion de l'oxygène à travers le solide poreux [Rao et Abraham, 1971]. Lorsque la charge est sous forme de particules compactes, il s'agit de la diffusion à travers un film de gaz laminaire à la surface de la particule [Rao et Abraham, 1971 ; Henderson, 1958 ; Jorgensen et Segnit, 1977].

Cependant, dans le cas de particules de grande taille, l'étape qui contrôle la cinétique est la diffusion dans le solide : par exemple, lorsque les sulfures sont sous forme de large plaquette, l'étape limitant la croissance de la couche d'hématite est présumée être la diffusion du fer à travers cette dernière (Ea=120kJ/mol) [Tsukada *et al.*, 1981],

2. Les cinétiques d'oxydation et les mécanismes réactionnels dépendent fortement des paramètres thermodynamiques (température, pO₂, etc.) mais également des paramètres jouant sur le contact entre le solide et le gaz (configuration de la charge, débit de gaz, etc.).(Tableau 8).

Discutons d'abord de l'influence de la température. Lors de l'oxydation de grains de chalcoppyrite en mode stationnaire sous air, la cinétique suit une loi de type « pore-blocking » en-dessous de 600°C et « power-law » au-dessus [Chaubal et Sohn, 1986].

Cet effet de la température s'explique par la thermodynamique. En dessous de 600 °C, les phases stables sont les sulfates, qui présentent un volume molaire plus important que le sulfure original. Ainsi, la croissance des sulfates provoque un blocage partiel des pores, créé par le transport de SO₂ dans le solide. A partir de 600 °C, l'oxydation de la chalcopirite produit des oxydes moins volumineux, et passe par l'oxydation des produits de décomposition de la chalcopirite.

En plus de la température, le Tableau 8 montre que le modèle cinétique n'est pas le même selon que l'on change:

- la nature du composé oxydé ([Bumhazov et Lenchev, 1972] vs [Wadsworth, 1960]);
- la configuration de la charge ([Chaubal et Sohn, 1986] vs [Argawal et Gupta, 1976]);
- la pO₂ ([Argawal et Gupta, 1976] vs [Bumhazov et Lenchev, 1972]).

Ces différences n'ont pas été interprétées en terme de mécanismes réactionnels. L'objectif des industriels se limite souvent à modéliser les profils cinétiques pour extrapoler et prédire les temps d'oxydation nécessaires lors des traitements pyrométallurgiques.

3. Le mécanisme d'oxydation peut parfois changer pendant la réaction.

Par exemple, lors de l'oxydation de chalcocite (Cu₂S) et de covellite (CuS), à partir d'un seuil critique du degré d'avancement (30-40 %), les énergies d'activation passent de 77 à 29 kJ/mol [Zivkovic *et al.*, 2005]. Ce changement de mécanisme n'a pas encore été interprété.

VIII.3) Oxydation de sulfures de cuivre à l'état liquide

Les études d'oxydation de mattes liquides (Cu-Fe-S) en laboratoire permettent de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent l'étape industrielle de conversion de la matte, mais également les transformations qui ont lieu dans la partie inférieure des fours Flash. Leur objectif est de développer des nouveaux procédés plus efficaces.

Le dispositif des simulations expérimentales est le suivant : le gaz réactif est soufflé par des tuyères immergées directement à l'intérieur du bain en fusion. Cette fois, les réactions chimiques se passent à l'interface liquide gaz (Figure 46).

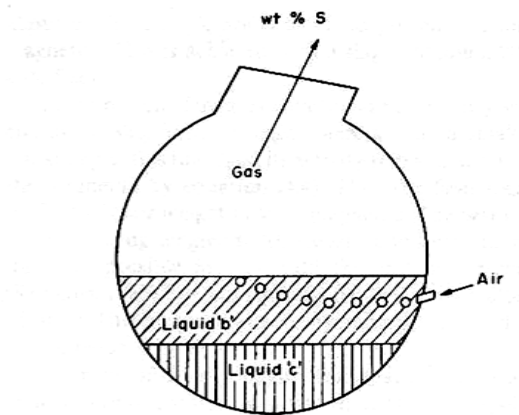
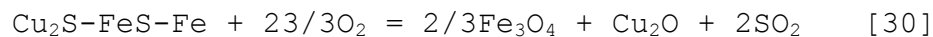


Figure 46: Schéma modélisant un convertisseur de matte industriel (type Pierce-Smith), d'après [Peretti, 1954].

Dans ces conditions, l'oxydation d'une charge de 80 mg de matte liquide à 1200°C sous un débit d'air de 0,6 L/min, est totale en 150 min [Asaki *et al.*, 1988]:



Les mécanismes réactionnels sont différents selon la composition de la matte.

Lorsque la matte est un sulfure mixte cuivre fer, le mécanisme s'opère en plusieurs étapes successives (Tableau 9) [Asaki *et al.*, 1988].

Tableau 9 : Mécanisme de l'oxydation d'une matte ($\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{Fe}$) liquide à 1200°C sous air

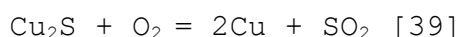
Etape	Réaction	
1 ^{ère} étape (environ 20 minutes)	$\text{FeS} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{SO}_2$	[31]
	$\text{Fe} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}$	[32]
2 ^{ème} étape (environ 50 minutes)	$\text{FeS} + 5/3\text{O}_2 \rightarrow 1/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SO}_2$	[33]
3 ^{ème} étape (environ 30 minutes)	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2$	[34]
4 ^{ème} étape (environ 40 minutes)	$\text{Cu} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	[35]
Total: 150 minutes	$\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$	[36]

Lorsque la matte fondue est totalement exempte de fer (« white copper » ou matte blanche, de formule Cu_2S), le mécanisme s'opère en deux étapes (Tableau 10) :

Tableau 10: Mécanisme de l'oxydation d'une matte Cu₂S liquide à 1200°C sous air

Etape	Réaction
1 ^{ère} étape	$\text{Cu}_2\text{S} + x\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S}_{1-x} + x\text{SO}_2$ [37]
2 ^{ème} étape	$\text{Cu}_2\text{S}_{1-x} + \text{O}_2 = 2\text{Cu} + \text{SO}_2$ [38]

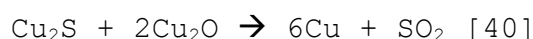
Certains auteurs décrivent la première étape autrement. L'oxygène se dissout d'abord dans le liquide jusqu'à saturation, puis, la désulfuration démarre, selon la réaction [39] [Alyaser, 1995].



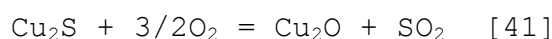
Pour certains auteurs, l'étape limitante du mécanisme est le transport du gaz jusqu'à l'interface liquide-gaz [Ajers et Toguri, 1972 ; Jalkanen, 1996 ; Alyaser, 1995]. D'autres suggèrent une cinétique également contrôlée par la réaction chimique à l'interface liquide gaz [Jalkanen, 1996].

VIII.4) Interaction oxyde sulfure à l'état liquide

Lors de l'étape industrielle de conversion de la matte, le flux d'air insufflé dans le mélange Cu₂S-Cu crée des turbulences. L'atmosphère n'est pas homogène dans le système et conduit à des mélanges d'oxydes (ex : Cu₂O) et de sulfures (ex : Cu₂S). Ces deux espèces interagissent pour former du cuivre métallique [Biswas et Davenport, 1980] :



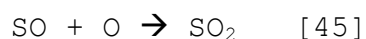
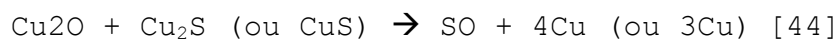
Ainsi, la deuxième étape de conversion de la matte, décrite au paragraphe précédent (réaction [39]) passe en réalité par une étape de formation d'un oxyde (réaction [41]) qui entraîne une double décomposition (réaction [42]) :



La cinétique de la réaction [42] a été mesurée lors de simulations expérimentales en four de laboratoire [Reeve et Ingraham, 1971]. Dans le protocole choisi, un disque de Cu₂O (0,07 g) tombe dans une charge de 3 g de Cu₂S liquide (T=1200 °C). L'oxyde est l'espèce en défaut. La

vitesse de réduction du Cu_2O est mesurée à partir du départ de SO_2 . La réaction est très rapide (oxydation totale après 800 s).

Un mécanisme réactionnel a été proposé. Celui-ci passe par un complexe activé intermédiaire $[\text{SO}]$. L'étape contrôlant la cinétique est la formation de ce complexe activé [Byerley *et al.* 1974] :



IX) Conclusion

Rappelons que l'objectif de départ de ce travail de thèse est de valider l'hypothèse d'un procédé de métallurgie extractive du cuivre, au cours duquel les étapes de grillage et de fusion scorifiante se déroulent sans interruption dans un même réacteur. Pour cela, il faut 1) tester la faisabilité de ce procédé et 2) traquer dans les scories des nouveaux marqueurs d'un tel procédé, notamment des indices du grillage.

1. Le test de faisabilité concerne essentiellement l'étape de grillage. La question est de savoir si, dans notre modèle (décrit au paragraphe V), un grillage suffisant est possible en un temps limité. D'abord, la revue de l'évolution des procédés de métallurgie extractive du cuivre à base de minerais sulfurés a mis en évidence le fait que le procédé que nous proposons, combinant grillage et fusion dans un même réacteur, n'a jamais trouvé d'équivalent dans l'histoire des procédés avant l'apparition très récente des fours Flash (~1960). Par conséquent, il existe très peu de littérature sur laquelle nous pouvons appuyer notre argumentation. De plus, les études physico-chimiques modernes d'un procédé y ressemblant correspondent en grande partie à deux cas extrêmes :

- soit elles sont réalisées dans des conditions de four Flash, donc très éloignées des conditions protohistoriques. Dans ces conditions, les cinétiques d'oxydations sont très rapides (quelques millisecondes) et contrôlées par la diffusion de l'oxygène dans le gaz.
- soit, il s'agit d'oxydations de plaquettes très grossières, de cinétique très lente (plusieurs dizaines d'heures) et contrôlée par la diffusion du fer dans le solide.

Notre cas de figure se situe entre ces deux extrêmes. L'extrapolation des résultats de la littérature à nos modèles cinétiques paraît très hasardeuse. La réponse à notre question passe donc par des simulations expérimentales d'oxydation de chalcopryrite, sous des conditions modélisant le grillage protohistorique (granulométrie, débit de gaz, etc.). C'est l'objet du **[Chapitre II]**.

2. La question des marqueurs présents dans les scories, qui mettent en évidence des indices d'un tel procédé est complexe. Nous avons discuté, au paragraphe IV, de marqueurs spécifiques des procédés déjà rendus accessibles lors d'études antérieures : la nature, la distribution et la texture morphologique des différents cristaux, etc.

Des informations sur l'étape de grillage passent par une étude du degré d'oxydation des scories. Cependant, les études antérieures ne considèrent que l'équilibre entre la scorie et la pO_2 de l'atmosphère. Or, dans notre cas, il faut également prendre en compte les oxydes (de fer et de cuivre) formés lors du grillage, qui représentent une autre source d'oxygène, d'origine solide.

Il y a donc nécessité de mettre en place notre propre référentiel de scories synthétiques, en faisant varier à la fois la pO_2 , et la quantité d'oxygène d'origine solide.

Nous ferons également varier le temps et la vitesse de refroidissement.

La recherche de nouveaux marqueurs des conditions redox passe également par l'étude de la distribution des différents fers.

Nous essayerons de poursuivre les investigations par spectroscopie Mössbauer, en couplant cette technique avec des mesures locales de la valence du fer (μ -XANES et μ -sonde électronique). C'est l'objet du **[Chapitre III]**.

Ces simulations expérimentales seront reproduites en conditions protohistoriques afin de vérifier la pertinence de ces référentiels vis-à-vis du problème posé **[Chapitre IV]**.

Ensuite, les référentiels seront appliqués au problème archéologique posé : les procédés de métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes et le Sud de la France au Chalcolithique et à l'Age du Bronze Ancien **[Chapitre V]**.

Chapitre II

Etude thermodynamique et cinétique de l'oxydation de sulfures de cuivre à l'état solide

Résumé

Dans ce chapitre, la cinétique d'oxydation de la chalcopirite est étudiée en combinant des analyses thermogravimétriques et l'étude physico-chimique des produits intermédiaires. L'influence de la température et de la taille des particules de chalcopirite est étudiée. Dans chaque cas, un mécanisme réactionnel de l'oxydation de chalcopirite est proposé.

Mis à part un cas extrême ($\varnothing=1$ mm, $T=500$ °C), nous montrons que la cinétique est contrôlée par le transport de l'oxygène moléculaire (O_2) dans le gaz jusqu'à la surface des particules.

De plus, nos expériences prouvent que, sous certaines conditions où la diffusivité du dioxygène gazeux est faible, le grillage est plus rapide en présence d'un oxyde, qui constitue une autre source d'oxygène directement présente à la surface des particules de sulfure.

Par ces expériences, nous formulons l'hypothèse qu'une telle technique aurait permis d'atteindre une cinétique de grillage suffisamment rapide pour valider notre modèle de procédé dans les conditions d'un réacteur protohistorique.

Chapitre II

Etude thermodynamique et cinétique de l'oxydation de sulfures de cuivre à l'état solide

I) Objectif

L'objectif général de cette thèse est de valider un procédé de métallurgie extractive de cuivre à partir de minerai sulfuré, au cours duquel les étapes de grillage et de fusion scorifiante sont effectuées sans interruption dans un même réacteur.

Le modèle expérimental est basé sur les observations du site archéologique d'Al-Claus (Chalcolithique, Tarn-et-Garonne). Le réacteur est un vase-four, autrement dit un récipient qui reçoit à la fois la charge de minerai et le combustible. L'air est soufflé par une tuyère pointée au dessus.

Ce procédé est très différent de celui des périodes ultérieures. A partir de l'âge du Bronze Moyen / Bronze Final, le grillage est effectué dans une structure séparée (lit de grillage). Dans ce cas, il peut donc durer jusqu'à plusieurs jours et une charge de minerai peut être traitée par plusieurs grillages successifs [Rostocker *et al.*, 1989].

En revanche, dans notre modèle, le grillage est unique et sans interruption, et le temps de maintien des grains au dessus du lit de charbon est donc limité. Ainsi, une condition nécessaire pour valider ce procédé est que les réactions d'oxydation des particules de chalcoppyrite pendant le grillage soient suffisamment rapides.

Nous savons que, dans le cas des procédés « Flash » (voir Chapitre I, paragraphe II.5.2), le grillage est extrêmement rapide (quelques ms), ce qui rend ce type de procédé possible. Mais les conditions opératoires sont très différentes : le minerai est concentré et sous forme de particules très fines pré-mélangées au comburant (voir Chapitre I paragraphe VIII.2.2).

Les objectifs sont donc ici à quatre niveaux :

- 1. Estimer un ordre de grandeur des vitesses d'oxydation** de la chalcoppyrite sous des conditions opératoires modélisant le procédé protohistorique.

2. Etudier l'influence de la température et de la granulométrie sur ces vitesses d'oxydation :

Notre modèle laisse une certaine gamme de libertés concernant ces deux paramètres : la température peut varier entre 500 et 900 °C, et la granulométrie, entre 100 µm et 1 mm (nous expliquerons au paragraphe suivant pourquoi nous nous limitons à ces domaines). Il s'agit donc d'étudier comment varie la cinétique d'oxydation de la chalcoppyrite avec ces deux paramètres.

3. Etudier les mécanismes réactionnels qui régissent l'oxydation de la chalcoppyrite :

Il s'agit notamment de chercher à comprendre quelle étape du mécanisme contrôle la cinétique. Ceci nous permettra ensuite (cf. Chapitre V) de proposer et discuter de moyens pour accélérer le grillage.

4. Tester la présence d'un oxyde dans le système: Nous avons vu au Chapitre I que la cinétique du grillage est, en conditions industrielles, ralentie par le transport du dioxygène dans le gaz jusqu'à la surface des particules. L'objectif est donc d'étudier comment la présence dans le système d'une source d'oxygène d'origine solide influe sur la cinétique d'oxydation.

II) Protocole expérimental

Le protocole expérimental a été choisi pour modéliser le procédé archéologique :

II.1) Configuration du minerai

Le minerai choisi est la chalcoppyrite (CuFeS_2). La charge de chalcoppyrite est en configuration stationnaire : les particules sont posées au fond du creuset. Pour calculer les flux de gaz à travers la surface des particules, nous avons fait l'approximation de particules sphériques.

II.2) Domaine de température

Afin de maintenir la charge de chalcoppyrite au dessus du lit de charbon, la principale contrainte est de ne pas atteindre la température de fusion (~950 °C). Même si la température s'en approche trop, les grains s'agglomèrent, voire se frittent. La limite maximale de la température est donc choisie à 900 °C.

D'un autre coté, pour une séparation optimale du cuivre et du fer de la chalcoppyrite, il est nécessaire de se placer dans le domaine thermodynamique de l'hématite (Fe_2O_3). Or, pour une

$p\text{SO}_2$ fixée vers 10^{-5} atm, ce domaine se situe au-delà de 500 °C (voir le diagramme d'équilibre thermodynamique Fe-O-S, Chapitre I, Figure1)

Le domaine de température étudié s'étend donc de 500 °C à 900 °C.

II.3) Débit d'air

Les particules de chalcoppyrite sont soumises à un flux d'air dont le débit influe sur la température. En effet, dans un feu de charbon, plus l'air est soufflé fort sur les braises, plus la température dans le réacteur augmente. D'après les simulations expérimentales de grillage en conditions protohistoriques (voir Chapitre IV), afin d'éviter de dépasser la température critique de 900 °C, le débit ne doit pas dépasser ~120 L/min.

Pour les simulations expérimentales en laboratoire, nous imposons le débit d'air à 1 L/h.

Ce débit peut sembler faible, mais notons cependant qu'entre le procédé protohistorique et la modélisation en laboratoire, la quantité de matière est réduite d'un facteur 1000. Le débit est donc approximativement divisé par ce même facteur.

II.4) Granulométrie

D'un côté, pour éviter un temps de grillage trop long, nous avons pris 1 mm comme limite de granulométrie maximale (voir le cas de l'oxydation de plaquette millimétriques de sulfures, qui est très peu avancée après 12 heures de palier isotherme à 800°C [Tsukada *et al.*, 1981]).

D'un autre côté, si la taille des particules est trop faible, ces dernières s'envolent sous le débit d'air. Des études quantitatives de prédiction du comportement des grains de chalcoppyrite, en fonction de leur taille et de la vitesse du gaz, ont été réalisées dans le cadre de la métallurgie industrielle moderne. Malgré les différences de conditions opératoires, nous avons extrapolé ce modèle pour choisir une taille minimale critique de particules. Un débit de 120 L/min traversant une section d'environ 30 cm² (approximativement le diamètre d'une tuyère), conduit à une vitesse de gaz de 70 cm/s). D'après la Figure 47, dans ces conditions, les particules de taille inférieure à 100 µm s'envolent.

Le domaine de granulométrie étudié s'étend donc de 100 µm à 1 mm.

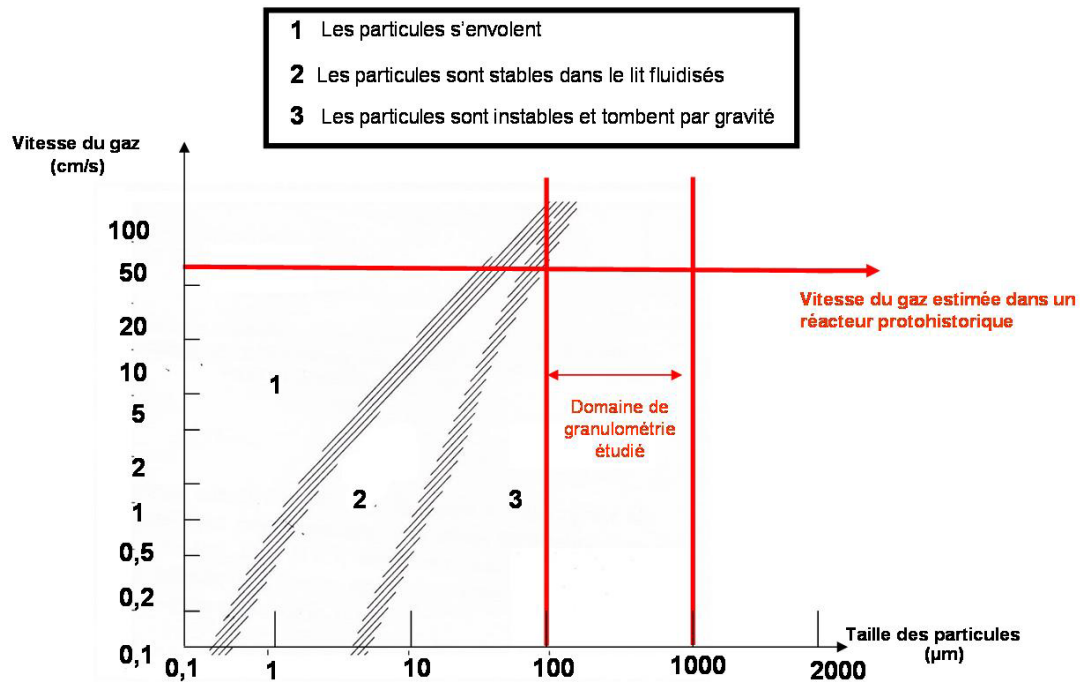


Figure 47: Comportement des particules de sulfures dans un four à lit fluidisé industriel en fonction de leur taille et de la vitesse du gaz, d'après [Szekely et Themelis, 1971].

Le Tableau 11 récapitule l'ensemble des caractéristiques du modèle expérimental choisi.

Tableau 11: Modèle expérimental utilisé pour les simulations de grillage en laboratoire.

Paramètres	Modèle
Minerai	Chalcopirite
Configuration	Stationnaire
Granulométrie	100 µm < Ø < 1 mm
Atmosphère	Air
Température	500 °C < T < 900 °C
Débit d'air	~1 L/h

II.5) Description du système chimique

L'oxydation de la chalcopirite est un cas particulier de diffusion dans un solide, qui conduit à une réaction chimique avec formation de plusieurs composés nouveaux (sulfates et/ou oxydes selon les conditions thermodynamiques et l'avancement de la réaction).

La loi de Fick établit que le flux par diffusion J_i d'un composé i dans un milieu dépend directement 1) du milieu dans lequel diffuse l'élément i et 2) du gradient de concentration de cet élément dans le milieu étudié D_o^i . En considérant un système à une dimension dans la direction x , le flux molaire vaut :

$$J_i = -D_0^i \cdot dC_i/dx$$

où D_0^i est le coefficient de diffusion.

Dans les cas simples, il est possible de mesurer expérimentalement les coefficients de diffusion. Deux types de méthodes sont possibles : 1) observer directement la diffusion de l'élément par marquage isotopique et 2) suivre en continu l'évolution dans le temps d'une variable macroscopique qui caractérise l'avancée de la réaction [Bénard, 1964 ; Adda et Philibert, 1966]. Cette variable macroscopique peut être :

- L'épaisseur de la couche d'oxyde ;
- La variation de masse et de flux thermique mis en jeu: une oxydation est une réaction solide-gaz qui s'accompagne d'un échange de matière et de chaleur avec le gaz environnant ;
- La conductivité électrique du métal oxydé ;
- etc.

Ce type de méthode ne pose pas de problèmes pour étudier des cas simples comme la croissance d'une couche d'oxyde sur un métal (A), voire sur un alliage binaire (AB).

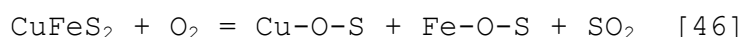
En revanche, l'étude de l'oxydation de la chalcopirite présente trois difficultés majeures :

- La chalcopirite est un sulfure mixte et homogène de cuivre et de fer. Lors de son oxydation, le système est donc quaternaire (Cu-Fe-S-O). Plusieurs oxydations se déroulent en parallèles : celles du fer, du soufre et du cuivre (dont les affinités pour l'oxygène vont dans le sens $Cu \ll S < Fe$).
- Lors de l'oxydation de la chalcopirite, les phases néo-formées ne sont pas seulement les produits d'oxydation. Il y a également une démixtion du sulfure de cuivre-fer restant en plusieurs phases. Ces dernières varient en fonction de la composition globale (voir Chapitre I, Figure 6).
- L'oxydation du cuivre et du fer entraîne la formation d'une phase solide (des oxydes ou des sulfates), tandis que l'oxydation du soufre entraîne la formation d'une phase gazeuse (SO_2). Cette dernière conduit à une non adhérence des couches d'oxydes, ainsi qu'à la

formation de porosités dans le système, qui peut provoquer des courts-circuits de diffusion.

II.6) Mise en place d'une méthodologie spécifique pour mesurer la vitesse d'oxydation de la chalcoppyrite

La vitesse d'oxydation de la chalcoppyrite est mesurée à partir de l'évolution dans le temps de son degré d'avancement. La réaction peut s'écrire, dans le cas général



Où la nature des composés Cu-O-S et Fe-O-S varie suivant les conditions thermodynamiques choisies. Le moyen le plus simple pour comparer les cinétiques d'oxydation dans ces différents cas est donc de mesurer le taux de SO₂ éliminé.

Afin de suivre en continu l'évolution du taux de soufre éliminé, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique (TG), qui permet de mesurer les variations de masse de l'échantillon au cours d'un traitement thermique prédéfini. Ainsi, les transformations chimiques qui s'accompagnent d'échange de matière avec le gaz environnant peuvent être caractérisées.

La principale limite de cette méthode pour l'étude cinétique de l'oxydation de la chalcoppyrite est que les échanges de matières solide-gaz sont multiples. Certaines de ces réactions se traduisent par une prise de masse et d'autres par une perte de masse.

Les réactions qui se traduisent par une perte de masse sont au nombre de deux :

- L'oxydation du soufre, par oxydation sous air, pour former du SO₂;
- La désulfuration sous atmosphère inerte, liée à l'équilibre thermodynamique entre le soufre et la pS₂ située au dessus.

Les réactions qui se traduisent par une prise de masse sont au nombre de trois :

- L'oxydation du fer ;
- L'oxydation du cuivre ;
- L'oxydation du soufre, conduisant non pas à son élimination sous forme de SO₂, mais à la formation d'un sulfate.

Le plus souvent, ces réactions se déroulent simultanément, et les courbes thermogravimétriques traduisent donc la somme d'une perte et d'une prise de masse, ce qui rend difficile la traduction des variations de masses en quantité de SO₂ éliminé.

C'est pourquoi la méthodologie suivante a été adoptée :

1. Pour chaque réaction chimique, la caractérisation analytique des produits initiaux et finaux permet de proposer une équation-bilan, de forme générale.



2. A partir de cette équation bilan globale est établie une relation de proportionnalité entre le taux de SO₂ éliminé et la variation de masse enregistrée. Ainsi, une courbe de l'évolution du SO₂ éliminé en fonction du temps est tracée.

3. A partir de cette courbe sont calculés des flux de SO₂ traversant la surface des particules, en faisant l'approximation de particules sphériques. Ces flux sont calculés sur des portions de courbes considérées comme linéaires (i.e. approximation de flux constants).

Dans certains cas, ces analyses thermogravimétriques ont été couplées avec des analyses thermiques différentielles (ATD), qui mesurent les variations de flux thermiques de l'échantillon. L'interprétation des résultats permet de déterminer les transformations du matériau étudié qui s'accompagnent d'échanges de chaleur avec le gaz environnant. Cependant, en régime isotherme les pics d'analyse thermique différentielle sont écrasés et donc très difficilement exploitables. Dans ce travail, nous nous sommes focalisés principalement sur les courbes thermogravimétriques. Dans certains cas, les températures précises de débuts de réactions ont été estimées à partir de ces courbes d'analyse thermique différentielle réalisées en mode non-isotherme. Cependant, elles ne seront pas présentées ici.

II.7) Plan d'expériences

L'étude de la cinétique d'oxydation de sulfures de cuivre par analyse thermique a été réalisée au Département des Matériaux du CEA (CEA, DAM, Le-Ripault, F-37260 Monts). 46 expériences

d'analyse thermogravimétrique, dont 38 couplées à une analyse thermique différentielle (Voir le tableau récapitulatif en Annexe 4), ont été réalisées.

Les expériences peuvent être réparties en trois types :

1. la dissociation de la chalcopirite sous atmosphère inerte : ces expériences préliminaires permettent de mesurer la vitesse de décomposition de la chalcopirite chauffée sous une p_{O_2} considérée comme nulle ($<10^{-3}$ atm), afin de les comparer aux expériences sous air ($p_{O_2} \sim 0,21$ atm). Ces expériences servent principalement à valider le protocole expérimental choisi. En effet, afin d'étudier la cinétique d'oxydation de particules de chalcopirite sous air en palier isotherme, les montées en température jusqu'à l'isotherme voulu ont été effectuées en atmosphère inerte. L'intérêt est de vérifier si la chalcopirite subit des transformations chimiques lors de cette montée.

2. l'oxydation de chalcopirite sous air : ces expériences constituent l'objectif principal de notre étude. Il s'agit de 1) mesurer une vitesse d'oxydation dans notre modèle, 2) étudier l'influence de plusieurs paramètres sur ces vitesses d'oxydation et 3) étudier les mécanismes réactionnels qui régissent l'oxydation de la chalcopirite.

3. l'oxydation de la chalcocite (Cu_2S) sous différentes sources d'oxygène: nous avons vu au Chapitre I (VIII.2.2) que, dans les conditions de grillage industriel, la cinétique est ralentie par le transport du dioxygène dans le gaz jusqu'à la surface des particules. Une source d'oxygène solide, située directement à la surface des particules de sulfures, pourrait alors permettre de s'affranchir de cette étape du mécanisme. L'objectif de ces expériences est d'étudier la compétition entre d'un côté l'oxydation de chalcocite par l'air et, d'un autre côté, en présence d'un oxyde, la ténorite (CuO).

II.8) Dispositif expérimental

II.8.1) Les minerais étudiés

La chalcopirite utilisée est naturelle. Elle nous a été fournie par le Muséum d'Histoire Naturelle de Bruxelles (N° IG 23959 ; Labo C2RMF : L28714), et provient des mines du Prince Léopold à Kipushi (Katanga, Congo). Elle n'est incluse dans aucune gangue et présente par conséquent un grand niveau de pureté, qui a été confirmé par diffraction de Rayons X.

Notons tout de même quelques rares présences de grains de quartz, qui ont été séparés en amont des expériences.

La chalcopryrite a été broyée puis tamisée. Deux granulométries ont été sélectionnées : $0.8 \text{ mm} < \varnothing < 1.4 \text{ mm}$ et $83 \text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 160 \text{ }\mu\text{m}$. Pour les particules comprises entre 0,8 et 1,4 mm, les plus sphériques ont préalablement été sélectionnées à la loupe binoculaire.

La chalcocite (Cu_2S) est de deux types :

- une chalcocite synthétique commercialisée par Alfa Aesar (pureté : 99,5 %) de granulométrie moyenne $20 \text{ }\mu\text{m}$ (mesurée par un granulomètre SILAS 1064)
- une chalcocite naturelle, commercialisée par Alfa Aesar. La diffraction de rayons X n'a pas révélé d'impuretés. La chalcocite a été broyée puis tamisée pour obtenir une granulométrie $160 \text{ }\mu\text{m} > \varnothing > 83 \text{ }\mu\text{m}$.

L'oxyde utilisé comme source d'oxygène d'origine solide, la ténorite (CuO), est une poudre synthétique, commercialisée par Alfa Aesar, de degré de pureté supérieur à 99%.

II.8.2) Dispositifs de mesure thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle

Deux dispositifs ont été utilisés :

Setaram Tag 24: Cet appareil permet de suivre simultanément la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle. En revanche, sa capacité ne dépasse pas les 50 mg. Nous l'avons utilisé pour toutes les expériences d'oxydation de sulfures de cuivre sous air, et de dissociation de sulfures sous atmosphère inerte. Certaines expériences d'oxydation en présence d'oxygène d'origine solide ont également été effectuées en mode non-isotherme.

Pour certaines expériences (notées « A-S_x » en Annexe 4), de légères oscillations dues à un mauvais centrage de la canne ont été observées en début de chauffe. Ces oscillations étant stoppées à 300°C, soit avant les réactions observées, nous les avons négligées.

Netzsch STA 409: Cet appareil travaille uniquement en analyse thermogravimétrique. En revanche, sa capacité est de 5 g. Dans notre cas, afin de ne pas polluer les parois du creuset, la charge initiale a été déposée sur un lit d'alumine, et ne dépasse pas 500 mg.

Nous avons utilisé cet appareil pour toutes les expériences d'oxydation de sulfures en présence d'oxyde.

Pour chaque condition expérimentale, nous avons systématiquement réalisé une expérience à creuset vide, afin de soustraire l'effet de poussée d'Archimède. Pour l'appareil Setaram, le dispositif (deux chambres chauffées en simultanément, dont l'une avec creusets vides) permet d'effectuer cette correction en même temps que les expériences.

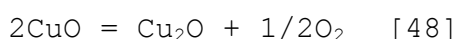
II.8.3) Les atmosphères

Pour l'ensemble de nos expériences, deux types d'atmosphères ont été choisis :

- Une atmosphère oxydante, l'air ($p_{O_2}=0,21$ atm), étant prélevée sur le réseau à air comprimé du bâtiment.
- Une atmosphère inerte. Pour certaines expériences, il s'agissait d'Hélium (pour les expériences « B-C-D » du four Setaram) et pour d'autres d'Argon (pour les expériences « A » du four Setaram et l'ensemble des expériences du four Netzsch.)

L'Hélium est fourni par Air Liquide (Hélium B50 α -gaz ; 0,1ppm de O_2 , 0,5ppm à 10 bar de H_2O). L'Argon est fourni par le réseau du CEA (degré de pureté non précisé).

Les pressions partielles d'oxygène de ces deux gaz ont été préalablement estimées en chauffant un étalon de ténorite (CuO) à $5^\circ C/min$ et en mesurant à quelle température il se réduit selon la réaction :



Notons cependant que ces gaz inertes ne sont pas des mélanges tampons. Par conséquent, la moindre impureté présente dans le système fait varier dramatiquement la p_{O_2} . Nous avons mesuré la température de réduction de la ténorite, seule d'une part, et mélangée à de la chalcocite d'autre part (en proportion ténorite / chalcocite = 2).

Le Tableau 12 rapporte ces mesures.

Tableau 12: Estimations des p_{O_2} régnant dans le four lorsque le dispositif est balayé par de l'Hélium et de l'Argon.

	Sans chalcocite		Avec chalcocite	
	T° réduction CuO/Cu_2O	p_{O_2} estimée	T° réduction CuO/Cu_2O	p_{O_2} estimée
Helium	$800^\circ C$	$\sim 10^{-3}$ atm	$600^\circ C$	$\sim 10^{-6}$ atm
Argon	-	-	$465^\circ C$	$\sim 10^{-8}$ atm

Dans tous les cas, nous pouvons considérer que la pO_2 est inférieure à 10^{-3} atm. Ces atmosphères seront considérées comme inertes car même après plusieurs heures de palier isotherme à haute température (500 °C à 900 °C), aucune oxydation n'est détectée.

II.8.4) Conduite des expériences

Pour toutes les expériences, l'échantillon est placé dans un creuset en alumine (résistant jusqu'à $T=1750$ °C). Afin d'éviter des pertes de matière liées à des sauts de particules lors des transitions de phase, un couvercle en platine est ajouté.

Un tableau synthétique récapitule, en Annexe 4, toutes les expériences d'analyse thermogravimétrique.

II.8.4.a) Dissociation de la chalcopirite sous atmosphère inerte

Toutes les montées en température sous atmosphère inerte ont été effectuées à 20 °C/min. Pendant toute la durée du traitement thermique, les débits de gaz sont de 1 L/h, soit une vitesse de 0,01 cm/s. Quatre températures de palier ont été utilisées : 500 °C, 700 °C, 800 °C et 900 °C. Deux granulométries ont été testées. Dans la suite du texte, nous nous limiterons à présenter les courbes thermogravimétriques correspondant aux particules de 100µm. Mais les microstructures de produits intermédiaires à 1 mm ont également été observées.

L'ensemble des expériences a été réalisé sur le four Setaram, en partant de charges comprises entre 10 et 15 mg.

Le Tableau 13 récapitule les différentes constantes et variables imposées.

Tableau 13: Les différentes constantes et variables imposées lors des expériences de dissociation de chalcopirite sous atmosphère neutre

Constantes	Vitesse de montée en température	20°C/min
	Masse initiale	10 mg <m<15 mg
	Débit de gaz	1L/h
Variables	Température isotherme	500°C/700°C/800°C/900°C
	Granulométrie	63 µm <Ø<160 µm

II.8.4.b) Oxydation de la chalcopirite sous air

La montée en température est effectuée sous atmosphère inerte. Puis, lorsque la température de l'isotherme souhaitée est atteinte, nous basculons sous air. Toutes les montées en température sous atmosphère inerte ont été effectuées à 20 °C/min. Pendant toute la durée du traitement thermique, les débits de gaz sont de 1 L/h, à la fois pendant la montée et pendant l'isotherme, soit une vitesse de 0,01 cm/s.

Trois températures de paliers isothermes ont été choisies : 500, 700 et 900 °C.

Deux domaines de granulométrie ont été testés : $83\text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 160\text{ }\mu\text{m}$ (que nous appellerons par la suite « 100 μm ») et $0,8\text{ mm} < \varnothing < 1,4\text{ mm}$ (que nous appellerons par la suite « 1 mm »).

Le Tableau 14 récapitule les différentes constantes et variables imposées.

Tableau 14: Les différentes constantes et variables imposées lors des expériences d'oxydation de chalcopirite sous air

Constantes	Vitesse de montée en température	20°C/min
	Masse initiale	10mg > m > 15mg
	Débit de gaz	1L/h
Variables	Température isotherme	500°C/700°C/900°C
	Granulométrie	$63\text{ }\mu\text{m} < \varnothing < 160\text{ }\mu\text{m}$ / $0,8\text{ mm} < \varnothing < 1,4\text{ mm}$

II.8.4.c) Oxydation de la chalcocite en présence de diverses sources d'oxygène

Ces expériences ont été réalisées en partant de chalcocite (Cu_2S), dont le mécanisme d'oxydation est moins complexe que celui de la chalcopirite. Afin de comparer l'effet des différentes sources d'oxygène, trois types d'expériences ont été menés :

- Oxydation de la chalcocite en présence d'oxygène d'origine gazeuse seul : les particules sont oxydées sous air;
- Oxydation de la chalcocite en présence d'oxygène d'origine solide seul : les particules sont oxydées sous Hélium en présence de ténorite;
- Oxydation de la chalcocite en présence des deux sources d'oxygène : les particules sont oxydées sous air en présence de ténorite.

Ces expériences ont été réalisées à la fois en régime isotherme et en régime non isotherme. Les expériences en régime isotherme avaient pour objectif de comparer les cinétiques à des températures fixes. Cependant, l'interaction sulfure-oxyde n'a pas pu être empêchée pendant la montée en température, rendant toute comparaison difficile. A noter que certaines expériences en

présence d'oxydes sous Hélium ont également été couplées à la spectrométrie de masse pour analyser les gaz en sortie des expériences (Spectromètre « Pfeiffer Vacuum »).

Les expériences en régime non isotherme ont permis de mesurer précisément les températures de réaction à partir des pics ATD. Pour cela, les montées en température de 30 °C à 900 °C ont été effectuées à des vitesses plus faibles (5 °C/min).

Les débits de gaz sont ici encore de 1 L/h, et les températures des paliers isothermes de 500, 700 et 900°C. Les deux granulométries testées sont 20 µm et 100 µm.

Les rapports stœchiométriques valent O/S=2, de façon à ce que la totalité du soufre soit théoriquement éliminée par l'oxygène d'origine solide sous forme de SO₂.

Le Tableau 15 récapitule les différentes constantes et variables imposées lors des différentes expériences.

Tableau 15: Les différentes constantes et variables imposées lors des expériences d'oxydation de chalcocite.

Constantes	Nature de l'oxyde	CuO
	Débit de gaz	1 L/h
Variables	Traitement thermique	Montée continue en température 5°C/min Montée 20°C/min + Isotherme
	Température isotherme	500 °C/700 °C/900 °C
	Granulométrie	83 µm <Ø</160 µm / ~20 µm
	Masse initiale	10 mg <m<15 mg / 300 mg

II.9) Caractérisation analytique des produits formés

Pour toutes les expériences, la vitesse de trempe des produits oxydés est de 50 °C/min, afin de minimiser les transformations chimiques au refroidissement (néanmoins, nous verrons que dans certains cas, ces dernières n'ont pu être évitées).

Le protocole analytique utilisé combine :

- l'observation des microstructures des particules par Microscope Optique (MO) et Microscope Electronique à Balayage (MEB);
- l'analyse structurale par Diffraction de Rayons X sur poudre (DRX) ;
- l'analyse élémentaire par spectrométrie en dispersion d'énergie (MEB-EDS) ou à dispersion de longueur d'onde (microsonde électronique).

Les protocoles analytiques de chacune de ces méthodes sont précisés en Annexe 2.

Toutes les observations et analyses ont été effectuées au C2RMF, sauf celles par microsonde électronique, qui ont été réalisées au service Camparis de Paris 6. Une partie des particules a préalablement été broyée finement ($\sim 50\text{ }\mu\text{m}$) pour la DRX. Pour les granulométries larges (1mm) une ou deux particules sont enrobées dans une résine Epoxy, puis polies au papier SiC et sur suspension diamantée jusqu'à $\frac{1}{4}\text{ }\mu\text{m}$. Les coupes épaisses ainsi obtenues permettent l'observation au MO, ainsi qu'au MEB-EDS et à la microsonde électronique. Les protocoles expérimentaux de chacune de ces méthodes sont explicités en Annexe 2.

III) Résultats

Dans ce paragraphe, nous ferons pour chacun des trois types d'expériences :

- Une description des courbes thermogravimétriques
- Une description de la microstructure des produits finaux et/ou intermédiaires
- Une interprétation de ces résultats, à deux niveaux 1) une détermination des réactions chimiques qui gouvernent la transformation des échantillons, et 2) une estimation de la vitesse globale d'oxydation, et de la cinétique d'oxydation à l'échelle d'une particule, exprimée par le flux de soufre traversant sa surface.

Nous ferons ensuite dans la discussion (paragraphe IV) une interprétation de ces résultats, en proposant un mécanisme réactionnel et nous déterminerons, pour chaque expérience, quelle étape du mécanisme contrôle la cinétique.

Dans ce paragraphe, chaque réaction chimique écrite sera suivie de la variation de masse théorique associée.

III.1) Résultats préliminaires : Produits formés au point de départ des paliers isothermes

Malgré les vitesses de rampes élevées (20° C/min), nous observons une perte de masse non négligeable lors de la montée en température sous atmosphère inerte. La chalcopryrite subit une désulfuration (Figure 48):



Afin de savoir exactement quel est le composé formé au début des paliers isothermes, nous avons 1) quantifié cette désulfuration et 2) caractérisé le produit formé.

Précisons que nous discuterons ici du cas des particules de 100µm, mais que ces résultats peuvent être généralisés aux particules de 1 mm, dont les courbes et les produits obtenus sont très semblables. La concentration de lacunes x (CuFeS_{2-x}) est calculée à partir de la variation de masse, par la réaction :

$$x = - (183/32) * (\Delta m / 100)$$

Le taux de soufre éliminé augmente avec la température du palier isotherme, et peut atteindre jusqu'à 23 % à 900 °C (voir Tableau 16).

Tableau 16: Taux de désulfuration mesurés expérimentalement pendant la montée sous Hélium.

Température	Δm début isotherme	% S éliminé	CuFeS_{2-x}
500°C	-0,5%	1%	$\text{CuFeS}_{1,97}$
700°C	-4%	11%	$\text{CuFeS}_{1,77}$
800°C	-5%	14%	$\text{CuFeS}_{1,71}$
900°C	-7%	20%	$\text{CuFeS}_{1,6}$

En examinant en détail la zone de montée en température des courbes thermogravimétriques (Figure 48), nous pouvons observer que cette perte de soufre est brutale pour deux températures précises. Une première à 530 °C, d'environ 5 % (i.e. 11 % du soufre éliminé), puis une seconde vers 800 °C, d'environ 3 % (i.e. 9 % du soufre éliminé). Ces profils de courbes seront discutés au paragraphe III.2.3).

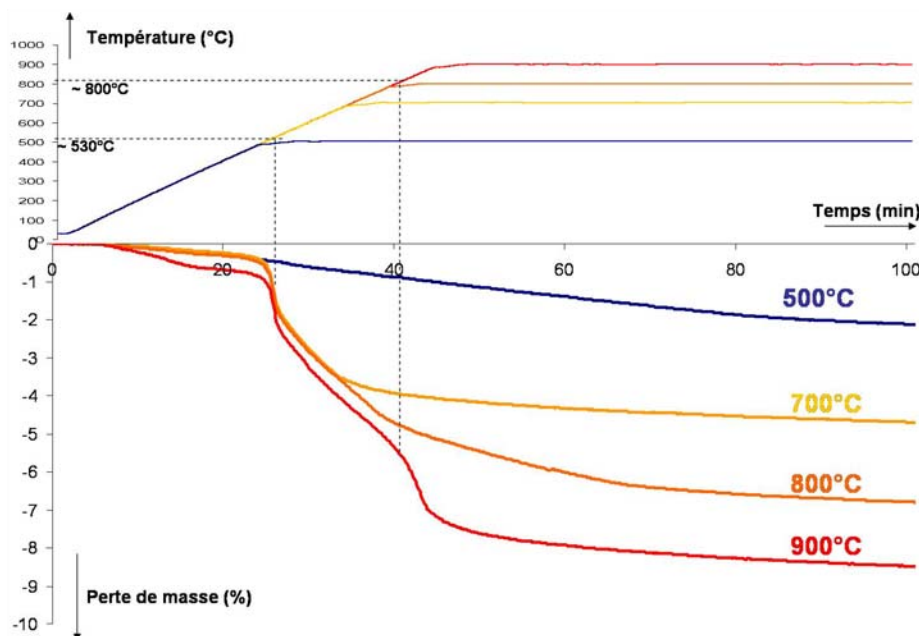


Figure 48: Courbes thermogravimétriques au cours des montées en température de particules de 100 µm de chalcopirite sous atmosphère inerte.

Ces analyses DRX montrent que pour toutes les températures, le produit en fin de montée est une chalcopirite lacunaire CuFeS_{2-x} . Malgré les pertes de soufre, la décomposition n'a pas démarré. Ces chalcopirites lacunaires sont métastables. Nous allons maintenant discuter de leur comportement lorsque les isothermes sont prolongés, et nous verrons qu'à ces trois températures, les chalcopirites se décomposent.

III.2) Décomposition de la chalcopryrite sous atmosphère inerte

III.2.1) Description des courbes thermogravimétriques et des produits finaux.

Pour des paliers isothermes de plus de 10 h, les courbes thermogravimétriques sont représentées sur la Figure 48 (la Figure 48 est une fraction de la Figure 49 centrée sur les 100 premières minutes). Pour ces expériences, les particules de chalcopryrite ont des diamètres de 100 μm .

Pour toutes les températures, la perte de soufre s'articule en deux étapes :

- une première étape durant laquelle elle est rapide et linéaire;
- une deuxième étape durant laquelle elle est lente et semble adopter un profil parabolique.

Au cours de la deuxième étape, la perte de masse est, au bout d'un moment, si faible qu'elle n'est plus perceptible par mesure macroscopique de la variation de masse. La vitesse de désulfuration lors de la première étape varie avec la température, tandis que cette dernière ne semble pas influencer sur la deuxième étape.

A 500 °C courbe A (bleue): La première étape se poursuit pendant les premières 64 minutes de palier isotherme (segment A_1A_3). La perte de masse vaut 2 % au point A_3 , ce qui correspond à un départ de 6 % du soufre.

Lors de la deuxième étape (segment A_3A_4), la perte de masse est de 1,3 % en environ 11 h.

La perte de masse cumulée finale est d'environ 2,8 % au point A_4 , soit 8 % du soufre éliminé.

A la fin des 12 h de palier isotherme, le produit formé est, selon la DRX, une chalcopryrite lacunaire en soufre, de formule $\text{CuFeS}_{1,8}$. Malgré, la perte de 10 % du soufre, la dissociation de la chalcopryrite n'a donc pas démarré.

A 700 °C courbe B (orange clair): La première étape se déroule entièrement pendant la montée en température. Lorsque le palier isotherme démarre, une perte de masse lente se poursuit pendant environ 5 h (segment B_1B_2). Celle-ci vaut 5,8 % au point B_2 ce qui correspond à un départ de 17 % du soufre. Sur le segment B_2B_3 , la masse ne semble plus varier.

A la fin des 12 h de palier isotherme, l'analyse structurale du produit formé révèle, en plus d'une chalcopryrite lacunaire, la présence de bornite (Cu_5FeS_4) et de pyrite (FeS). La décomposition de la chalcopryrite a donc démarré, mais n'est pas totale.

A 800 °C courbe C (orange foncé): La première étape se poursuit pendant les premières 29 min de palier isotherme (segment C₁C₂), et semble adopter un profil linéaire. La perte de masse vaut -6,4 % au point C₂, ce qui correspond à un départ de 18 % du soufre.

Lors de la deuxième étape (segment C₂C₄), la perte de masse est de 1,1 % en environ 11 h et 30 min. Au point C₃, la perte de masse cumulée est de 7,5 %, soit une perte de 21 % du soufre.

A la fin des 12 h de palier isotherme, l'analyse structurale du produit formé révèle les mêmes phases qu'à 700 °C (chalcopryrite lacunaire, bornite, pyrite). Les proportions des phases montrent que la décomposition est beaucoup plus avancée qu'à 700 °C.

A 900 °C courbe D (rouge): La première étape se poursuit pendant les premières 14 min du palier isotherme. La perte de masse totale vaut alors 8 % au total. La deuxième étape se poursuit alors jusqu'à la fin de l'expérience. La perte de masse cumulée vaut alors 9,3 % au point D₃, soit une perte de 26 % du soufre.

A la fin des 12 h de palier isotherme, il ne reste que des produits de décomposition : bornite (Cu₅FeS₄), pyrite (FeS) et chalcocite (Cu₂S). La décomposition de la chalcopryrite est donc totale.

L'ensemble des caractéristiques des courbes thermogravimétriques et des produits formés est récapitulé dans le Tableau 17.

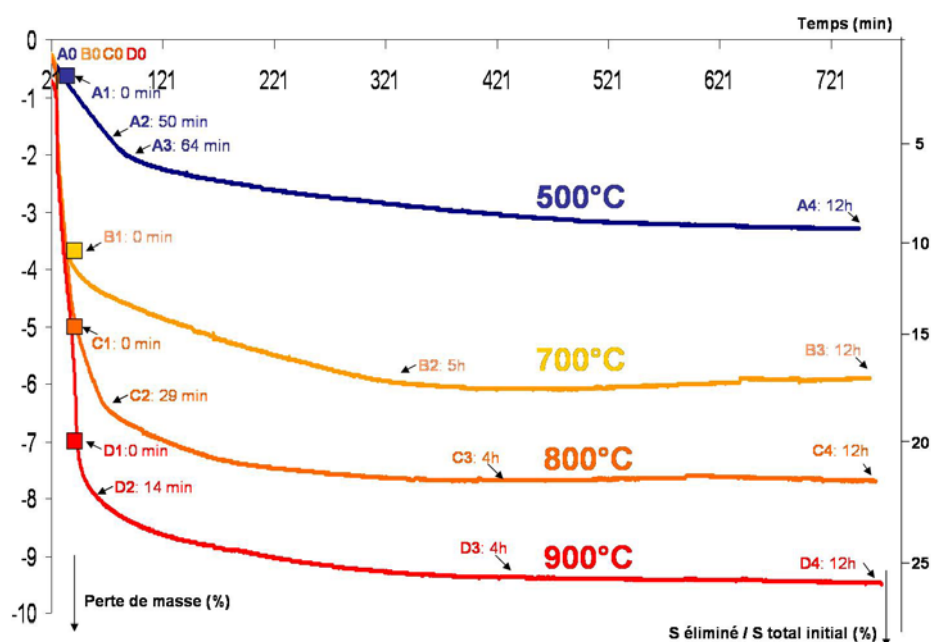


Figure 49: Courbes thermogravimétriques enregistrées au cours de la décomposition de particules de chalcopryrite (100 µm) sous Hélium. Les courbes représentent donc la suite de la Figure 48, et les carrés correspondent au départ de la phase isotherme.

Tableau 17: Principales caractéristiques des courbes thermogravimétriques et des produits formés lors des décompositions de chalcoppyrite en palier isotherme sous Hélium.

Etape	T°	Segment	Durée de l'étape	-Δm(%)	- Δm(%) cumulé	%S éliminé	%S éliminé (cumulé)	Produits obtenus
Montée	30-500°C	A ₀ A ₁	25min	0,5	0,5	1	1	CuFeS _{1,98}
1ère étape	500°C	A ₁ A ₃	64min	1,5	2,0	4	6	?
2eme étape	500°C	A ₃ A ₄	~11h	0,8	2,8	2	8	CuFeS _{1,84}
Montée	30-700°C	B ₀ B ₁	36 min	3,8	3,8	11	11	CuFeS _{1,78}
2eme étape	700°C	B ₁ B ₃	~11h	2,0	5,8	6	17	CuFeS _{2-x} /Cu ₅ FeS ₄ + ?
Montée	30-800°C	C ₀ C ₁	42 min	5,0	5,0	14	14	CuFeS _{1,72}
1ère étape	800°C	C ₁ C ₂	29 min	1,4	6,4	4	18	?
2eme étape	800°C	C ₂ C ₃	~11h	1,1	7,5	3	21	Cu ₅ FeS ₄ /FeS/CuFeS _{1,71}
Montée	30-900°C	D ₀ D ₁	45 min	7,0	7,0	20	20	CuFeS _{1,6}
1ère étape	900°C	D ₁ D ₂	14 min	1,0	8,0	3	23	?
2eme étape	900°C	D ₂ D ₃	~12h	1,3	9,3	4	26	Cu ₅ FeS _{1,6} / FeS / Cu ₂ S

III.2.2) Description de la microstructure de particules de 1mm chauffées à 500 °C

Nous avons également chauffé des particules de chalcoppyrite de 1mm afin d'observer comment se présente leur microstructure au MEB.

Après 50 min de palier isotherme à 500 °C, la chalcoppyrite a perdu du soufre sur les premiers 100 µm autour du grain. Cette zone présente une structure lamellaire de deux phases de composition très proche : $\text{CuFeS}_{1,5}$ et $\text{CuFeS}_{1,6}$. Cette microstructure semble montrer que la chalcoppyrite lacunaire est stable à 500 °C, mais subit une démixtion au refroidissement.

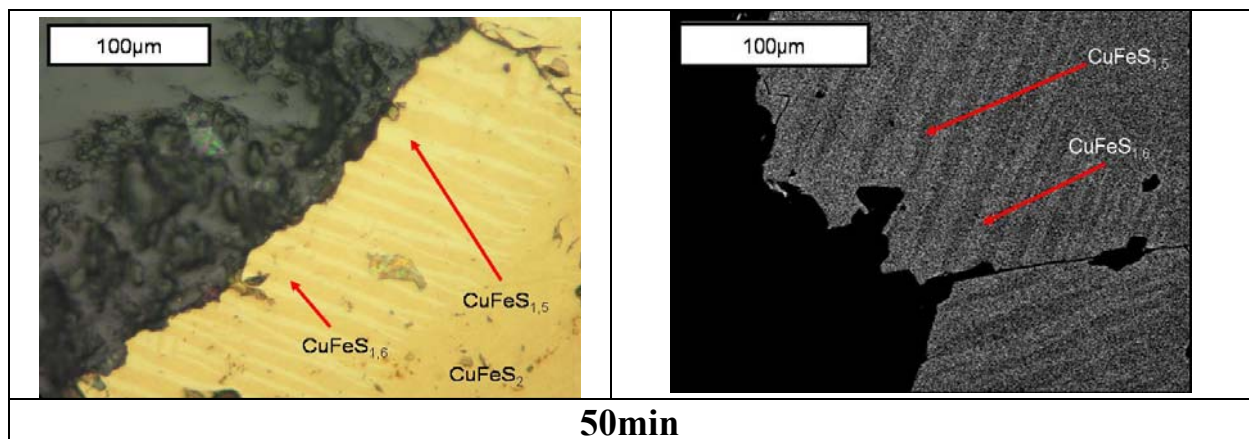


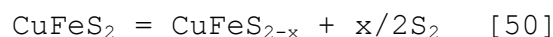
Figure 50: Microstructure des particules de chalcoppyrite chauffées sous Hélium à 500 °C

III.2.3) Interprétation de la décomposition de la chalcoppyrite sous palier isotherme en atmosphère inerte

III.2.3.a) Réactions chimiques

Lorsque des particules de chalcoppyrite sont chauffées en atmosphère inerte, deux processus sont observés :

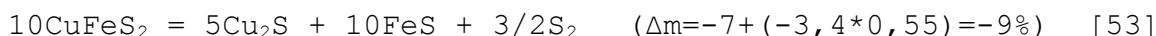
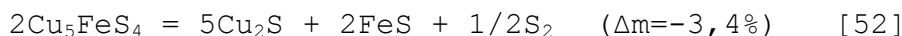
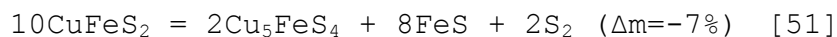
- une désulfuration, qui correspond à la réaction suivante.



- une démixtion du sulfure restant en deux phases distinctes, de compositions très proches.

L'allure des courbes thermogravimétriques (Figure 48 et Figure 49) montre que la pression d'équilibre de la chalcoppyrite stoechiométrique augmente avec la température et par conséquent la concentration de lacunes de soufre également.

Nous avons vu que la désulfuration est brutale à deux températures précises : 530 °C et 710 °C. Or, d'après la littérature, ces deux désulfurations brutales pourraient correspondre respectivement à la dissociation de la chalcoppyrite (réaction [51]) et à la dissociation de la bornite (réaction [52]) [Merwin et Lombard, 1937 ; Isakova *et al*, 1969] (voir Chapitre I, paragraphe VIII).



Néanmoins, ces décompositions semblent lentes, et les équilibres thermodynamiques ne sont pas atteints à la fin des 12 h d'isotherme.

Par exemple, à 700 °C, la perte de masse se stabilise à -4 % au lieu de -7 %, et à 800 °C, la perte de masse se stabilise à -7 % au lieu de -9 %.

Pour interpréter ces états de non-équilibre, l'hypothèse suivante peut être envisagée : au fur et à mesure que la désulfuration de la chalcoppyrite se poursuit, il s'installe au-dessus des particules une couche laminaire saturée en S₂. Le gradient de potentiel de soufre à l'interface solide-gaz, qui est la force motrice de sa diffusion, diminue alors, ce qui a pour effet de diminuer la cinétique de désulfuration. Le renouvellement de l'atmosphère à la surface des particules par le flux de gaz est donc lent.

III.2.3.b) Estimations des flux de soufre

Le Tableau 18 reporte les flux de soufre, calculés sur des segments de droite de pente considérée en première approximation comme constante, par la relation.

$$J = \% \text{Soufre} \times N / S \times t$$

où J est le flux de soufre traversant la surface de la particule en fonction du temps, %Soufre est le pourcentage de soufre éliminé au temps t, N est la quantité de soufre présent dans une particule (en moles), S est la surface d'une particule en cm².

Les valeurs de ces flux seront comparées aux paliers isothermes sous air et interprétées dans la partie « Discussion » (paragraphe IV).

Tableau 18 : Principales caractéristiques des profils cinétiques de désulfuration de particules de 100µm de chalcopryrite en palier isotherme sous Hélium.

étape	T°	Durée	%S cumulé	Débit de soufre total (nmol.s ⁻¹)	Flux de soufre à travers la surface des particules (nmol.cm ⁻² .s ⁻¹)
montée	30-500°C	25min	1	1	1
1ère étape	500°C	64min	6	2	2,2
2ème étape	500°C	11h	8	0,4	0,4
montée	30-700°C	36min	11	8	8,5
2ème étape	700°C	11h	17	0,2	0,2
montée	30-800°C	42min	14	8	9,0
1ère étape	800°C	29min	18	4,2	3,8
2ème étape	800°C	11h	21	0,1	0,1
montée	30-900°C	45min	20	11	12,0
1ère étape	900°C	14min	23	5	6,0
2ème étape	900°C	12h	26	0,1	0,1

III.3) Oxydation de particules de chalcopryrite sous air

III.3.1) Composés thermodynamiquement stables

Nous avons déjà discuté (voir chapitre 1 Figure1) des domaines de stabilité des composés du fer et du cuivre en fonction de la température, de la pO₂ et de pSO₂, d'après [Biswas et Davenport, 1980].

Le Tableau 19 reporte les composés thermodynamiquement stables des systèmes Cu-O-S et Fe-O-S dans deux cas extrêmes :

- A pO₂=0,21 atm et pSO₂=1 atm les composés du cuivre et du fer thermodynamiquement stables sont respectivement les sulfates à 500 °C, et les oxydes (hématite et ténorite) à 700 °C et 900 °C. Ces conditions sont celles régnant à la surface des particules de chalcopryrite lors des procédés de l'industrie du cuivre moderne, où des quantités importantes de minerai sont traitées en continu.

- A pO₂=0,21 atm et pSO₂=0 atm, les composés du fer et du cuivre thermodynamiquement stables sont respectivement l'hématite (Fe₂O₃) et la ténorite (CuO) pour toutes les températures étudiées. Ces conditions sont celles d'un système ouvert qui subit un balayage de gaz très efficace, qui renouvelle instantanément la pSO₂ en surface des grains. Dans notre modèle, nous avons vu que les courbes de désulfuration de chalcopryrite sous

Hélium témoignent d'un balayage de gaz très lent. La $p\text{SO}_2$ réelle est sans doute intermédiaire entre ces cas extrêmes.

Tableau 19: Composés thermodynamiquement stables lors de la chauffe de chalcoppyrite sous air ($p\text{O}_2=0,21$).

Température (°C)	$p\text{SO}_2$ (atm)	Système Cu-O-S	Système Fe-O-S
500°C	$p\text{SO}_2=1$	Sulfate de cuivre	Sulfate de fer
700°C	$p\text{SO}_2=1$	Ténorite	Hématite
900°C	$p\text{SO}_2=1$	Ténorite	Hématite
500°C<T<900°C	$p\text{SO}_2=0$	Ténorite	Hématite

III.3.2) Oxydation de particules de chalcoppyrite en palier isotherme sous air à 500°C

Les courbes thermogravimétriques sont représentées sur la Figure 51 et la Figure 52.

Dès que les paliers isothermes sous air démarrent, nous observons, pour toutes les températures, une perte de masse instantanée, qui correspond à une oxydation du soufre de la chalcoppyrite.

La première observation frappante est que les profils de courbes thermogravimétriques sont très différents entre 500 °C et 700/900 °C. Nous traiterons dans la suite ces deux groupes d'expériences séparément.

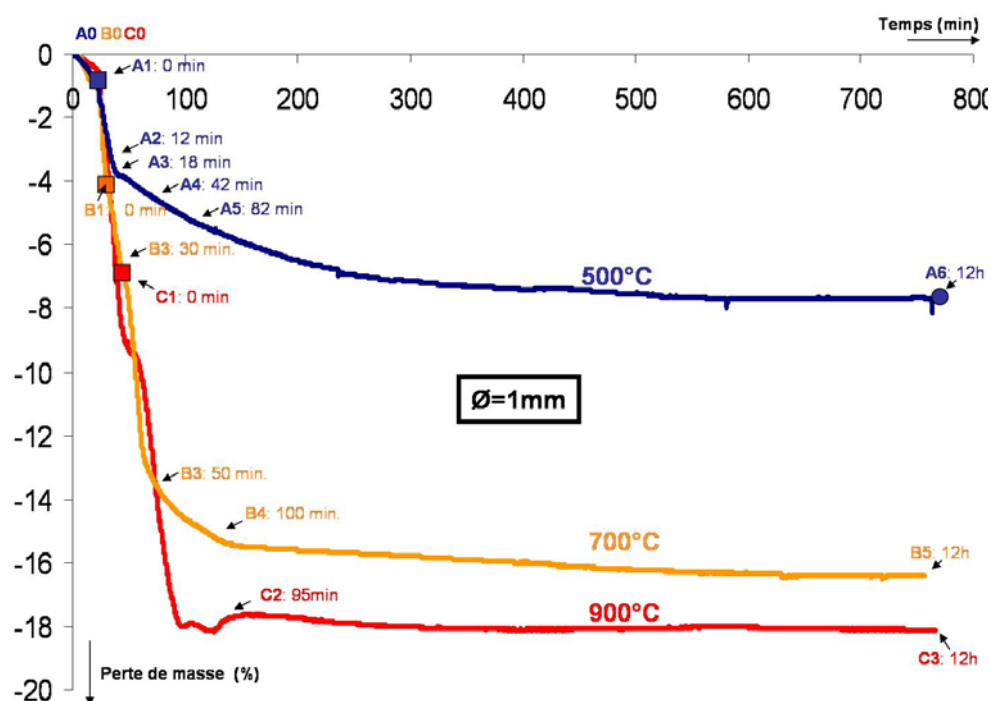


Figure 51: Courbes thermogravimétriques d'oxydation de particules de chalcopyrite (1 mm) sous air, en fonction de la température. Les carrés de couleur représentent les débuts de chaque isotherme.

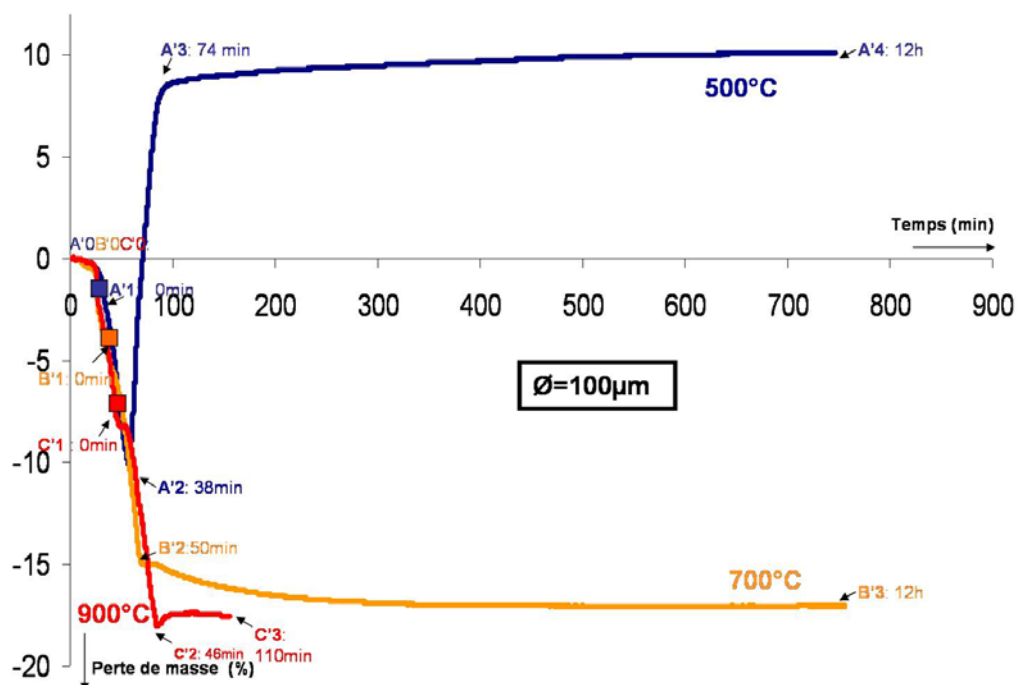


Figure 52: Courbes thermogravimétriques d'oxydation de particules de chalcopyrite (100 µm) sous air, en fonction de la température. Les carrés de couleur représentent les débuts de chaque isotherme.

III.3.2.a) Description des courbes thermogravimétriques à 500 °C

Pour chaque expérience, une brève description qualitative des courbes thermogravimétriques sera suivie d'une description plus détaillée et quantitative.

Particules de 1 mm :

Pour les particules de 1mm, nous observons deux étapes (Courbe A bleue sur la Figure 51):

- une première perte de masse rapide et linéaire.
- après une rupture de pente à 18 min d'isotherme, la perte de masse est environ 10 fois plus lente et de profil parabolique. A la fin de cette seconde étape, la masse peut être considérée comme constante.

Nous observons, dès le début de l'isotherme (point A_1), une perte de masse rapide et linéaire qui se poursuit pendant 18 min (jusqu'au point A_3). Sur le segment A_1A_3 , la perte de masse semble adopter un profil linéaire. Elle vaut 3,8 % au point A_3 . La perte de masse est ensuite beaucoup plus lente. Elle semble adopter un profil parabolique jusqu'à la fin des 12 h d'expérience (point A_6).

Sur le dernier tronçon A_5A_6 , la variation de masse n'est plus détectable macroscopiquement, et la perte de masse totale vaut 7,7 %.

En conclusion, la courbe thermogravimétrique présente une perte de masse continue, mais dont la vitesse est fortement ralentie à partir d'un point précis, situé à 18 min de palier isotherme (point A_3).

Particules de 100 μm :

Pour des particules de 100 μm , nous observons trois étapes (Courbe A bleue sur la Figure 52):

- une première perte de masse linéaire et rapide qui dure 38 min.
- une prise de masse également linéaire et rapide, qui dure 36 min. Les valeurs absolues des pentes des ces deux premières étapes sont proches.
- enfin, la troisième étape est marquée par une prise de masse très lente, à peine significative.

Nous observons, dès le début de l'isotherme (point A'_1), une perte de masse rapide qui se poursuit pendant 38 min (jusqu'au point A'_2). Sur le segment $A'_1A'_2$, la perte de masse semble adopter un

profil linéaire. Elle vaut 10% au point A'₂. Cette première phase est immédiatement suivie d'une prise de masse de +18,5 %, rapide et linéaire, jusqu'au point A'₃, pour lequel la variation de masse pondérale vaut +8,5 %.

Sur le dernier tronçon A'₃A'₄, la masse ne semble quasiment pas varier. Elle augmente en réalité très légèrement jusqu'à environ 7 h de palier d'isotherme. Pendant les cinq dernières heures, aucune variation de masse n'est détectée.

III.3.2.b) Caractérisation analytique des produits intermédiaires obtenus au cours d'oxydation

Particules de 1 mm :

Afin d'interpréter la rupture de pente à 500 °C après 18 min d'isotherme, l'oxydation de particules de 1 mm a été stoppée à 12 min (point A₂), 42 min (point A₄) et 82 min (point A₅) du palier isotherme, c'est-à-dire respectivement 6 minutes avant le point de rupture, puis 24 min et 56 min après. Pour chaque expérience, les produits intermédiaires, ainsi que les produits finaux après les 12 h de palier isotherme ont été observés par MO et MEB-EDS (Figure 53).

Après 12 min (point A₂), la composition moyenne du cœur de la particule est celle d'une chalcopyrrite non stoechiométrique : CuFe_{0,92}S_{1,8}. Une couche externe d'hématite, très poreuse, d'épaisseur comprise entre 10 et 20 μm s'est formée. Les pores ont des tailles moyennes de 5 μm. A l'interface entre l'hématite et la chalcopyrrite apparaissent, à certains endroits, des lamelles de bornite, sur une zone de 20 μm environ.

Après 42 min (point A₄), la composition moyenne du cœur de la particule est CuFe_{0,9}S_{1,4}. L'épaisseur de la couche externe d'hématite varie entre 20 et 100 μm. Les lamelles de bornite à l'interface sulfure oxyde sont cette fois présentes sur une couche continue d'épaisseur 300 μm. Elles ont des tailles de 5 μm de large par 50 μm de long, et s'organisent en structures très régulières, qui semblent s'être formées au refroidissement.

Après 82 min (point A₅), la composition moyenne du cœur de la particule est CuFe_{0,8}S_{1,34}. L'épaisseur de la couche externe d'hématite varie entre 10 et 30 μm. Elle est donc plus fine qu'à la 42^e min, bien que l'oxydation se soit poursuivie. Ceci montre que la couche d'hématite n'est pas adhérente. De la poudre d'hématite est d'ailleurs retrouvée au fond du creuset. La zone

lamellaire chalcopryrite-bornite est similaire à celle observée à la 42^e minute (Figure 54), mais est cette fois présente sur tout le volume.

Après 12 h (point A6), la composition moyenne du cœur de la particule est $\text{Cu}_5\text{Fe}_{0.7}\text{S}_3$. Les raies de diffraction semblent correspondre à celles de la geerite (Cu_8S_5). Ce sulfure est homogène, et ne présente aucune trace de démixtion. L'épaisseur de la couche externe d'hématite varie entre 10 et 50 μm .

En plus de l'hématite (Fe_2O_3) et de la geerite (Cu_8S_5), l'analyse DRX révèle la présence, en faible quantité, d'un spinelle cuivre fer, $(\text{Cu,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$. Nous avons effectué un profil de composition élémentaire par microsonde électronique, centré sur l'interface sulfure-oxyde (profils de 100 μm , pas de 2 μm , Figure 55).

Sur ce profil, la zone de gradient de cuivre et de fer (zone 2 sur la Figure 55) fait environ 5 μm d'épaisseur, et correspond donc probablement à l'erreur de la mesure (taille de sonde $\sim 5 \mu\text{m}$).

En revanche, une couche d'oxyde d'environ 10-20 μm (zone 1 sur la Figure 55) contient une proportion non négligeable de cuivre (entre 2 et 6 % atomique).

Dans ce cas, la spinelle $(\text{Cu,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ serait en réalité une magnétite avec quelques pourcentages de cuivre en solution solide, et nous pouvons faire l'approximation que l'oxydation du cuivre n'a pas démarré.

La Figure 56 récapitule l'évolution de la microstructure d'une particule de chalcopryrite oxydée en palier isotherme de 500 °C sous air.

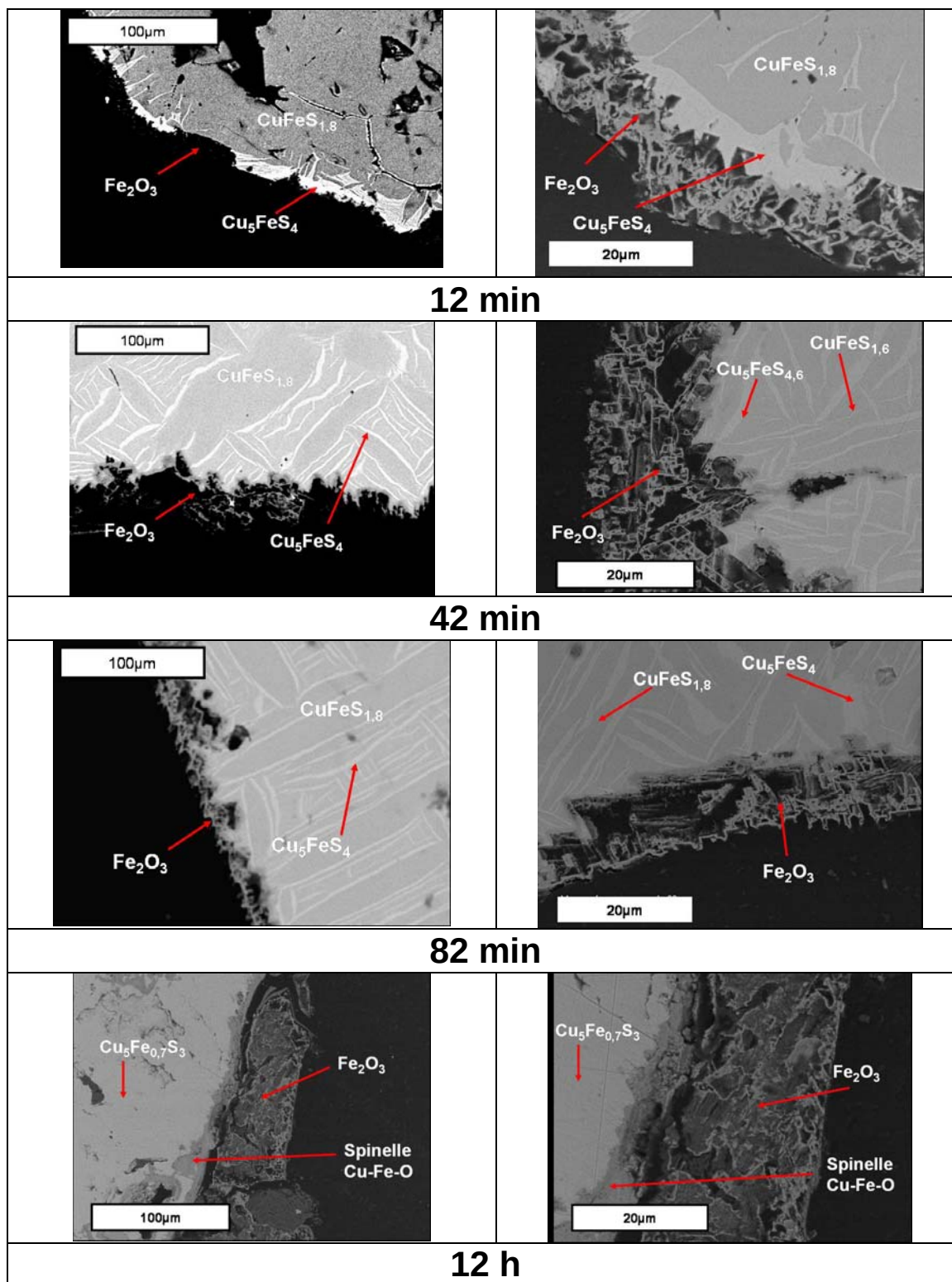


Figure 53: Clichés MEB (e^- rétrodiffusés) de la microstructure de particule de chalcopyrite ($\varnothing = 1\text{mm}$) chauffée en palier isotherme de 500°C sous air. Le temps indiqué correspond à la durée prise à partir du début de l'isotherme.

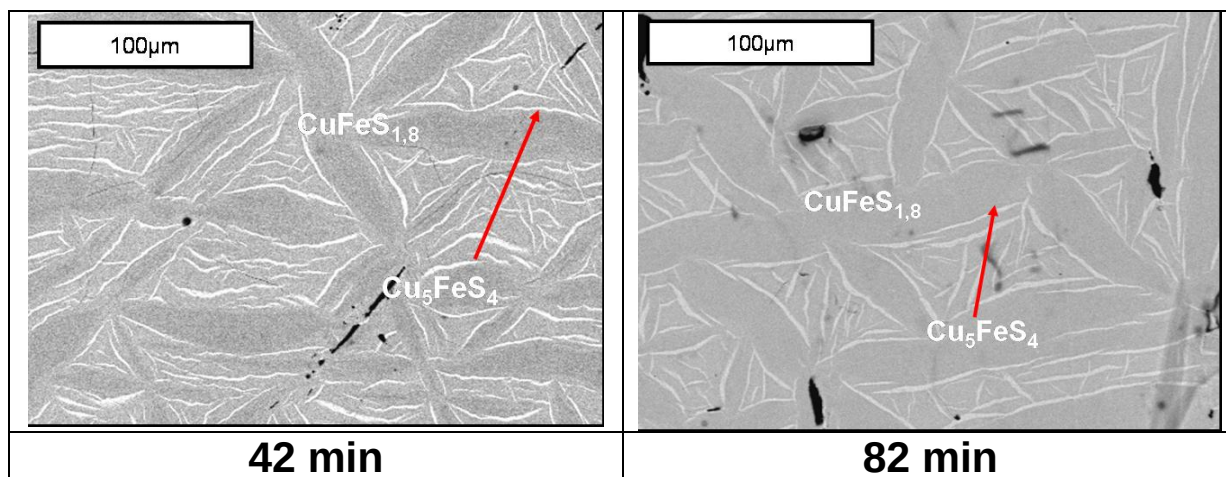


Figure 54: Cliché MEB (e^- rétrodiffusés) du cœur des particules de chalcopirite ($\varnothing = 1$ mm) chauffées pendant 42 min et 84 min de palier isotherme de 500 °C sous air.

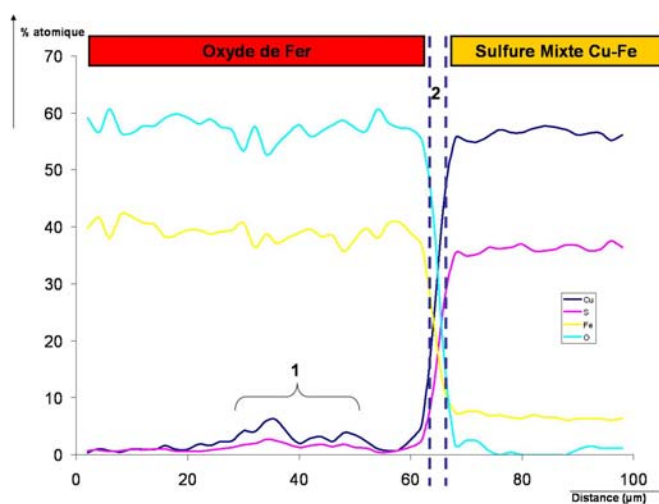


Figure 55: Profil élémentaire de l'interface sulfure-oxyde d'une particule oxydée sous air à 500 °C pendant 12 h. Analyse par microsonde électronique. Profil de 100 µm. Pas de 2 µm. La zone 1 pourrait correspondre à la présence du spinelle $(\text{Cu},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

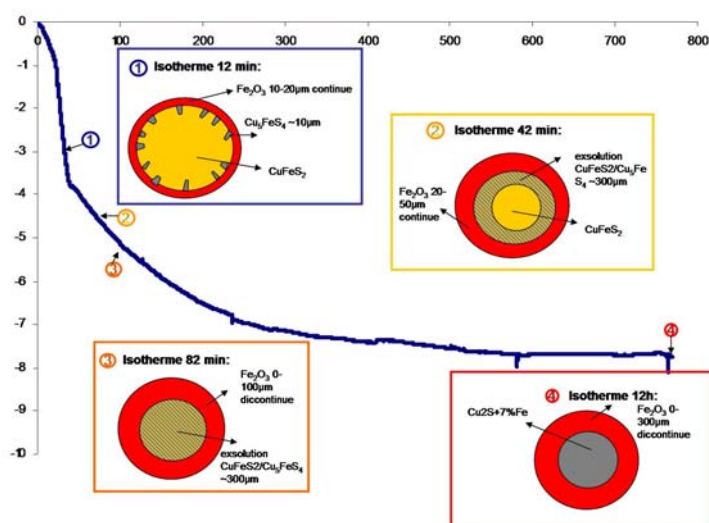


Figure 56: Bilan de l'évolution de la microstructure d'une particule de 1mm oxydée à 500 °C sous air.

Particules de 100 μm :

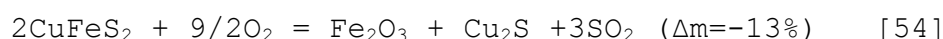
La microstructure des particules de 100 μm n'a pas été observée par microscopie électronique. En revanche, la DRX a donné les résultats suivants:

Au point de transition entre les deux premières étapes (point A'₂ sur la Figure 51), le produit obtenu est constitué d'hématite (Fe_2O_3), de chalcocite (Cu_2S) et d'une légère quantité de chalcocyanite (CuSO_4). La totalité du fer est donc oxydée, et compte tenu de la faible proportion de sulfate nous pouvons raisonnablement faire l'approximation que la sulfatation du cuivre n'a pas démarré.

A la fin de la réaction (point A'₄ sur la Figure 51), le produit obtenu est constitué d'hématite (Fe_2O_3) et de deux sulfates de cuivre, la chalcocyanite (CuSO_4) et la dolérophanite ($\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$). La prise de masse lors de la deuxième étape correspond donc à une sulfatation.

III.3.2.c) Interprétation de l'oxydation de particules de chalcopyrite en palier isotherme sous air à 500 °C

Pour des particules de 1 mm, nous observons, lors des paliers isothermes, une oxydation du fer et du soufre, tandis que l'oxydation du cuivre est négligeable :



La perte de masse enregistrée est de 7,7 %, à la fin de l'expérience, alors qu'elle devrait être de -13 % si la réaction [54] était totale. Après 12 h de palier isotherme, le degré d'avancement de la réaction [54] vaut donc environ 60 %.

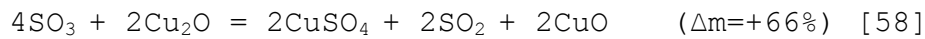
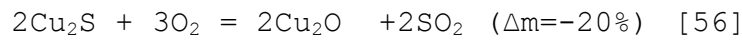
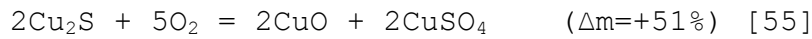
La réaction [54] permet donc de mettre en relation la variation de masse et la proportion de soufre oxydé par la relation:

$$\% \text{Soufre éliminé} = \Delta m * 75 / 13$$

A partir des pertes respectives de soufre lors de l'étape rapide (~22 % en 18 min) et lente (~23 % en 11 h), et en faisant l'approximation que les flux de soufre sont constants sur chaque portion, nous avons estimé les flux de soufre traversant la surface des particules de chalcopyrite à 220

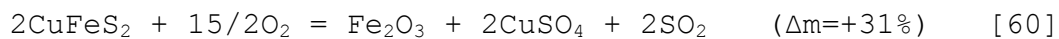
nmoles.cm⁻².s⁻¹ de 0 à 18 min et à 11 nmoles.cm⁻².s⁻¹ de 18 min à 12 h (Voir Figure 58 et Tableau 16).

Pour des particules de 100 µm, en revanche, la réaction [54] est déjà avancée à 100 % après seulement 38 min d'isotherme (soit 75 % de soufre éliminé). A ce moment, la prise de masse correspond à la sulfatation de la chalcocite restante, qui peut s'effectuer soit directement (réaction [59]), soit par l'intermédiaire d'un oxyde (réactions [55] à [58]) :



Pendant les dernières heures de palier isotherme, les sulfates sont métastables. En effet, nous avons vu qu'à pO₂=0,21 atm et pSO₂=0 atm (conditions théoriquement atteintes en système ouvert) les espèces thermodynamiquement stables sont les oxydes. Le phénomène qui explique cette métastabilité est comparable au cas des non équilibres des sulfures lors des expériences sous Hélium (paragraphe III.2). Il s'installe à la surface des particules un film dans lequel la pSO₂ est maintenue supérieure à 10⁻⁵ atm (i.e. domaine de stabilité des sulfates). Le renouvellement de ce film est très lent pendant les dernières heures du palier isotherme.

Sur la totalité des 12 h de palier isotherme, nous pouvons faire l'approximation que la réaction [16] est totale après 74 min de palier isotherme.



En partant de l'hypothèse que 1) la réaction [54] est totale après 38 min et 2) le flux de soufre est constant pendant cette durée, nous obtenons un flux de soufre traversant la surface des particules de chalcopirite à environ 58 nmoles.cm⁻².s⁻¹ (Voir Figure 58 et Tableau 16). Cette valeur de flux est intermédiaire entre celles de l'étape lente et l'étape rapide à 1 mm.

III.3.3) Oxydation de particules de chalcopirite en palier isotherme sous air à 700°C et 900°C

III.3.3.a) Description des courbes thermogravimétriques

A ces températures, contrairement à 500 °C, la granulométrie ne semble pas influencer fortement sur les cinétiques d'oxydation de la chalcopirite (Figure 51 et Figure 52).

A 700 °C comme à 900 °C, il y a peu de différences entre les courbes enregistrées pour des particules de 1 mm et de 100 µm. Pour chaque température, nous observons, dès le début du palier isotherme, un léger épaulement très court (quelques min), légèrement plus marqué à 900 °C. Ensuite, une perte de masse brutale et linéaire, qui s'arrête au bout de environ 100 min de palier isotherme (100 min à 700 °C et 95 min à 900 °C).

Nous pouvons tout de même noter deux différences frappantes entre les courbes à 700 °C et 900 °C :

- La perte de masse à la fin de la réaction est légèrement inférieure à 700 °C (16,4 %) par rapport à 900 °C (18 %).
- A 700 °C, la perte de masse n'est pas tout à fait continue, et s'effectue en réalité en deux temps. Un ralentissement de la cinétique intervient après 50 min d'isotherme.

III.3.3.b) Caractérisation analytique des produits intermédiaires obtenus en cours d'oxydation

A la fin des expériences, les produits obtenus sont majoritairement, à 700 °C comme à 900 °C, l'hématite (Fe_2O_3) et la ténorite (CuO). A noter également la présence d'une spinelle d'oxyde de cuivre-fer ($(\text{Cu,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_3$). L'absence de sulfures prouve que les oxydations sont totales.

Les différences de pertes de masse entre 700 °C. ($\Delta m = -16,4 \%$) et 900 °C ($\Delta m = -18 \%$) s'expliquent par la présence, à 900°C, de cuprite (Cu_2O) en faible quantité qui n'apparaît pas à 700 °C.

Nous avons également arrêté une expérience à 700 °C après 30 min de palier isotherme, et caractérisé le produit obtenu. La microstructure présente une couche externe d'hématite d'environ 100 à 200 µm, très poreuse. Le cœur de la particule est une chalcopirite non-stoechiométrique de formule $\text{CuFeS}_{1,6}$. Une couche intermédiaire et continue de bornite (Cu_5FeS_4), d'environ 100 µm, s'est formée à l'interface entre les sulfures et l'oxyde.

La comparaison des microstructures de particules oxydées à 500 °C et 700 °C, mais de degrés de désulfuration proches, est parlante. Comparons par exemple cette particule oxydée à 700 °C pendant 30 min (Figure 57), à une particule oxydée à 500° C pendant 84 min (Figure 57). Les variations de masse de chacune (respectivement ~7 % et -5 %) ainsi que les compositions moyennes des sulfures restants (respectivement $\text{CuFe}_{0,8}\text{S}_{1,2}$ contre $\text{CuFe}_{0,7}\text{S}_{1,1}$) indiquent des degrés de désulfuration voisins.

Dans les deux cas, les départs de soufre et de fer entraînent une démixtion du sulfure restant en deux phases : une chalcopysite lacunaire en soufre (de composition $\text{CuFeS}_{1,6}$), et la bornite (Cu_5FeS_4). En revanche, la répartition de ces deux phases dans le volume de la particule est très différente. A 500 °C, elles forment, sur toute la surface du grain, une zone de lamelles alternées, tandis qu'à 700 °C, la bornite est exclusivement située sur une couche intermédiaire d'environ 100µm d'épaisseur.

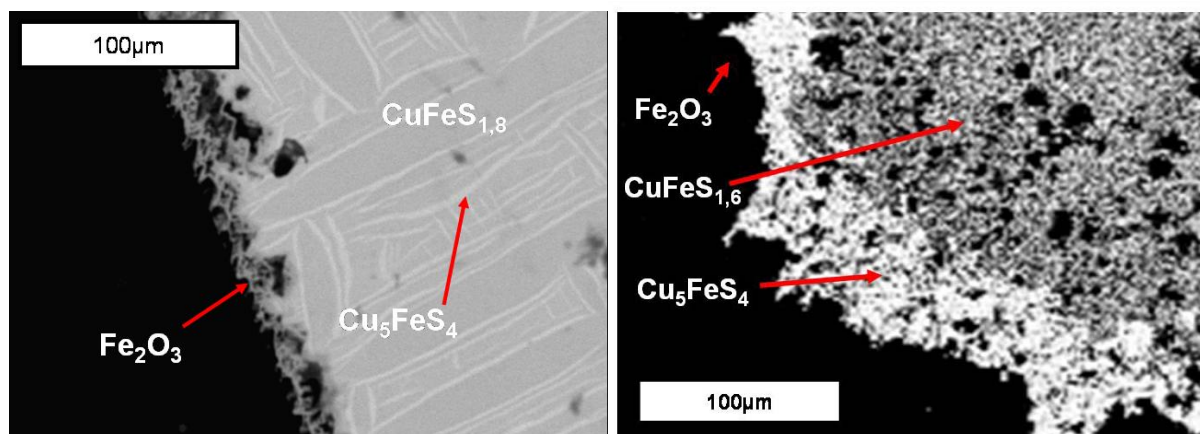


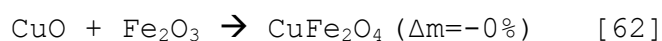
Figure 57: Clichés MEB (e^- rétrodiffusés) illustrant la microstructure de particules de chalcopysite ($\varnothing=1\text{mm}$) oxydées sous air. A gauche, une particule oxydée pendant 84 min à 500 °C. A droite, une particule oxydée pendant 30 min en palier isotherme de 700 °C.

III.3.3.c) Interprétation de l'oxydation de la chalcopysite sous palier isotherme à 700 °C et 900 °C

A 700 et 900 °C, l'oxydation de la chalcopysite est totale après ~100 min de palier isotherme :



Une partie des oxydes de cuivre et de fer a réagi pour former un spinelle.



Remarquons que la somme de ces réactions conduit théoriquement à une perte de masse de 13 %, tandis que les courbes expérimentales indiquent à 700 °C et 900 °C, respectivement $\Delta m = -16,5 \%$ et $\Delta m = -18 \%$.

Le point d'inflexion en début de palier isotherme est interprété par le fait que les chalcopyrites au début du palier isotherme sont lacunaires en soufre. Dans un premier temps, l'oxydation du fer est donc plus importante que celle du soufre.

A 700 °C comme à 900 °C, la réaction [61] est totale après moins de 100 min d'isotherme. Les flux de soufre traversant la surface des particules sont 6 à 12 fois plus importants pour les particules de 1 mm que pour des particules de 100 μm (Tableau 20 et Tableau 21 p.154). Or, puisque, à volume égal, la surface totale est 10 fois plus importante pour une charge de particule de 100 μm que de 1 mm, les débits de SO_2 globaux sont comparables.

III.3.4) Bilan des cinétiques d'oxydation de particules de chalcopyrite en palier isotherme sous air

Pour chaque expérience, la Figure 58 reporte l'évolution de la perte de SO_2 en fonction du temps. La tangente en chaque point de ces courbes exprime les flux de soufre traversant la surface d'une particule de chalcopyrite.

En reportant les flux de SO_2 calculés sur des portions de courbes considérées comme des droites, le tableau 10 met en évidence quatre résultats :

1. Dans les conditions les moins favorables ($\varnothing = 1 \text{ mm}$, $T = 500 \text{ °C}$), l'oxydation est d'abord rapide puis, après 18 min d'isotherme, ralentit fortement (i.e des flux de soufre à la surface des particules divisés par un facteur 20).
2. Pour toutes les autres expériences, les flux sont constants pendant la totalité de la réaction. Nous pouvons noter une exception : à 700 °C, nous observons une légère rupture de pente à 70 % de soufre éliminé (i.e. flux de soufre divisés d'un facteur 3). Cependant, nous pouvons considérer que l'oxydation est quasi-totale à ce stade.
3. Lors du palier isotherme sous air, les flux de soufre sont supérieurs à 700 °C par rapport à 900 °C. Cependant, cette différence est simplement due au fait que moins de soufre a été

éliminé pendant la montée. En réalité, les flux de soufre sont très semblables. Autrement dit, dans ce domaine, augmenter la température n'accélère plus l'oxydation.

4. De même, à 700 °C et 900 °C, la granulométrie n'influe plus sur la vitesse d'oxydation globale. Entre 1 mm et 100 µm, les débits globaux de soufre sont très proches. Pire encore, dans les étapes analogues, les flux de soufre sont plus rapides pour 1 mm que pour 100 µm.

Ces caractéristiques seront interprétées dans la partie « Discussion » (paragraphe IV). Les valeurs de ces flux de SO₂ seront utilisées pour calculer des coefficients de diffusion, et en combinant ces calculs avec l'observation de la microstructure des particules, nous proposerons des mécanismes réactionnels d'oxydation de la chalcopyrite.

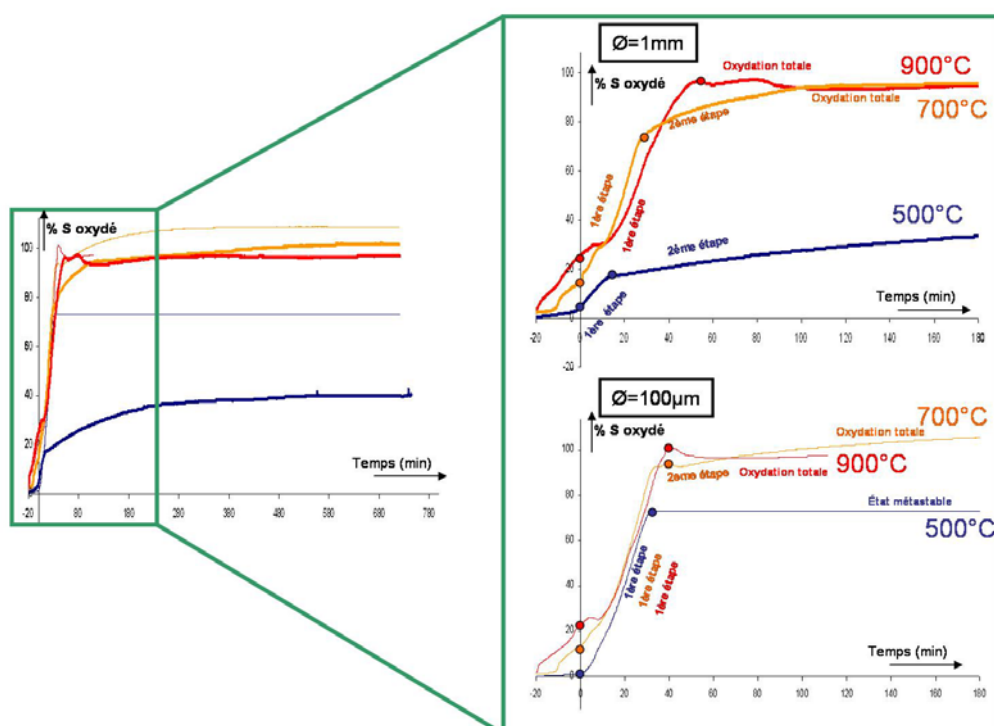


Figure 58: Evolution, pour chacune des expériences, du départ de soufre en fonction du temps. Ces courbes ont été calculées à partir des courbes thermogravimétriques. Les flux de SO_2 traversant la surface d'une particule ont été estimés à partir des pentes de ces courbes (voir Méthodologie paragraphe II.6).

Tableau 20: Mesures des flux locaux de SO_2 traversant la surface d'une particule de chalcopirite de 1 mm lors de son oxydation en palier isotherme sous air.

T°	Durée	%S cumulé	Débit soufre global (nmol.s^{-1})	Flux soufre ($\text{nmol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
30-500°C	25min	4	4	40
500°C	18min	18	20	220
500°C	~11h	45	1	11
30-700°C	36min	11	5	85
700°C	30min	72	60	670
700°C	30min	100	23	260
30-900°C	45min	25	14	150
900°C	60min	100	32	350

Tableau 21: Mesures des flux locaux de SO_2 traversant la surface d'une particule de chalcopirite de 100 µm lors de son oxydation en palier isotherme sous air.

T°	Durée	%S cumulé	Débit soufre global (nmol.s^{-1})	Flux soufre local ($\text{nmol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
30-500°C	25min	1	1	1
500°C	38min	75	52	58
30-700°C	36min	11	8	9
700°C	43min	94	48	53
700°C	40min	100	3	4
30-900°C	45min	21	14	12
900°C	40min	100	50	55

III.4) Oxydation de chalcocite sous air et en présence de ténorite

Pour ces expériences, nous avons choisi d'étudier le cas de la chalcocite (Cu_2S), dont le mécanisme d'oxydation est moins complexe que celui de la chalcopyrite (CuFeS_2), et nous avons utilisé des granulométries fines (20 μm et 100 μm).

Les expériences sont de trois types :

- l'oxydation de chalcocite uniquement en présence d'air. Une expérience a été menée en palier isotherme à 700 °C.
- l'oxydation de chalcocite uniquement en présence de ténorite. Ces expériences en palier isotherme à 500 °C, 700 °C et 900 °C sous Hélium.
- l'oxydation de la chalcocite en présence des deux sources d'oxygène. Nous avons effectué ces expériences en palier isotherme à 700 °C, en faisant varier également la granulométrie et la quantité de charge initiale.

III.4.1) Oxydation de chalcocite sous air

III.4.1.a) Description de la courbe thermogravimétrique et des produits intermédiaires

La courbe est illustrée sur la Figure 59.

L'allure générale de la courbe se répartit en trois étapes :

- **une perte de masse brutale pendant 36 min, qui n'est pas continue mais qui présente un épaulement en début d'isotherme;**
- **une prise de masse brutale pendant 17 min. La valeur absolue des pentes des deux premières étapes sont comparables ;**
- **une nouvelle perte de masse très lente et parabolique. Au bout d'un certains temps, celle-ci est indétectable jusqu'à la fin des 12 h d'isotherme.**

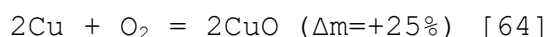
Au départ de l'isotherme (point A_1), la perte de masse est instantanée et se poursuit jusqu'à 36 minutes (point A_2), où elle atteint une valeur d'environ 8 %. Elle est suivie d'une reprise de masse rapide, d'environ 5 %, durant 17 min (jusqu'au point A_3). La variation de masse globale vaut alors -3 %. Ensuite, le système subit une perte de masse très lente et de profil parabolique (environ -0,5 % en 7 h) jusqu'à être imperceptible lors des dernières heures de palier isotherme.

A la fin des 12 h d'isotherme, l'analyse par diffraction de rayons X indique que le produit formé est exclusivement de la ténorite (CuO).

III.4.1.b) Interprétation de l'oxydation de la chalcocite en palier isotherme à 700 °C

Le profil de courbe thermogravimétrique peut être interprété comme suit :

Deux réactions chimiques consécutives régissent l'oxydation de la chalcocite : 1) l'oxydation du soufre en SO₂, qui transforme le sulfure en cuivre (réaction [63]), puis 2) l'oxydation du cuivre en ténorite (réaction [64]).





La perte de masse au point d'inflexion à 36 min (point A₂) ne correspond pas à la réaction [63] totale (-8 % au lieu de -20 % théorique). En réalité, la réaction [64] démarre avant que la réaction [63] ne soit terminée.

De 0 à 36 min d'isotherme (segment A₀A₂), la réaction [63] prime sur la réaction [64] et, à partir du point A₂ (de 37 à 53 min), la réaction [64] prime sur la réaction [63].

La dernière perte de masse (segment A₃A₄) pourrait être liée à une décomposition très lente du sulfate de cuivre restant en ténorite. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée (il faudrait caractériser le produit intermédiaire au point A₃).

Finalement, nous pouvons considérer que la désulfuration de la chalcocite est totale au bout de 50 minutes. En faisant l'approximation d'un départ de SO₂ constant, le flux de SO₂ qui traverse la surface d'une particule vaut donc environ 4 nmoles.cm⁻².s⁻¹ (soit, pour l'ensemble de la charge, un débit total de 16.nmoles.s⁻¹ pour l'ensemble de l'échantillon).

Nous allons maintenant comparer ce flux au cas d'une oxydation par la ténorite.

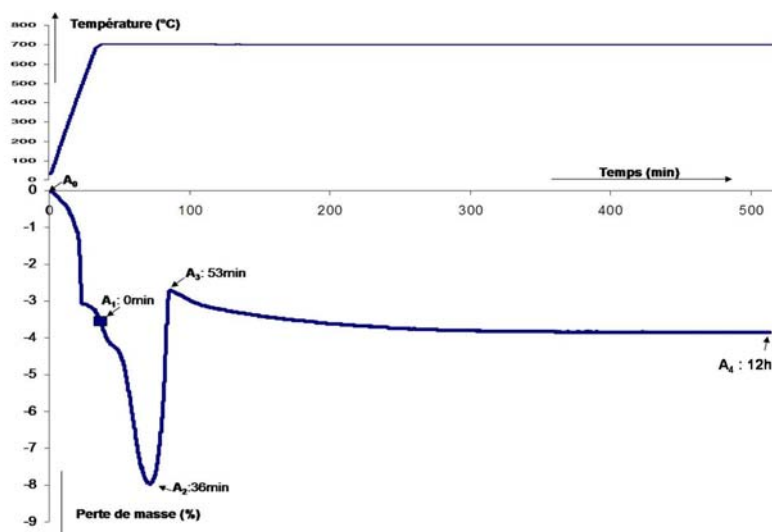


Figure 59: Courbe thermogravimétrique de l'oxydation à 700 °C de chalcocite (Cu_2S) sous air.

III.4.2) Oxydation de chalcocite en présence de ténorite sous atmosphère inerte

III.4.2.a) Description de la courbe thermogravimétrique et des produits intermédiaires

La courbe thermogravimétrique est illustrée sur la Figure 60.

Sur la courbe à 500 °C (Figure 60, courbe bleue), nous observons une perte de masse instantanée, qui intervient pendant la montée en température, à 475 °C. Cette perte de masse vaut environ -8%. Après le point A_2 , plus aucune variation de masse n'est enregistrée.

A 700 °C et 900 °C, cette première perte de masse, à 460 °C, est suivie d'une deuxième à environ 680 °C. Celle-ci est très lente lorsque le palier s'arrête à 700 °C (-17,4 % pendant ~8 h), mais très rapide lorsque la température monte à 900 °C (-19,6 % quasiment instantanément). A 900 °C, la réaction est alors terminée et la désulfuration est totale. A 700 °C, au bout des 8 h de palier, la perte de masse (-19,6 %) indique que la réaction n'est pas terminée.

Dans les deux cas, le produit obtenu est constitué exclusivement de cuivre métallique et de ténorite (CuO).

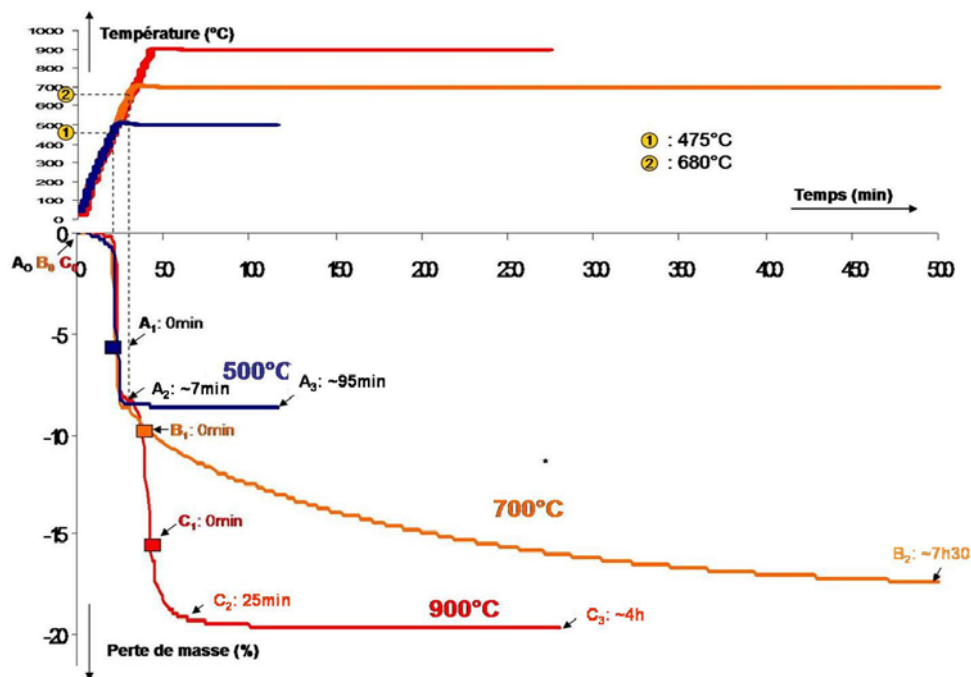
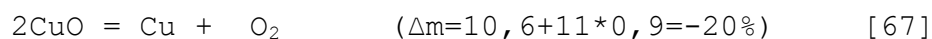


Figure 60: Courbes thermogravimétriques de l'oxydation de chalcocite (Cu_2S) en présence de ténorite (CuO) sous atmosphère inerte.

III.4.2.b) Interprétation de l'oxydation de chalcocite par de l'oxygène d'origine solide sous atmosphère inerte

1. L'interaction entre l'oxygène d'origine solide et le soufre de la chalcocite a pu être prouvée de deux façons :

D'abord, à partir des courbes thermogravimétriques : Les deux pertes de masses à 475 °C et 680 °C correspondent à la réduction de la ténorite en cuprite (réaction [65]), puis de la cuprite en cuivre (réaction [66]) :

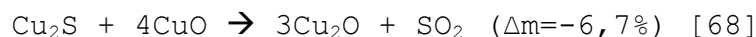


Mais dans chaque cas, les pertes de masse réelles sont supérieures aux pertes de masses théoriques. En effet, en pondérant les pertes de masse théoriques par les proportions des réactifs dans le mélange, les réductions [65] et [66] seules devraient respectivement conduire à des pertes

de masse de 5,3 % et 7,3 %, au lieu des 8 % et 11,6 % enregistrés expérimentalement. Ces deux réductions s'accompagnent donc d'un départ de soufre.

Pour chacune, l'oxygène produit à la surface des particules de sulfures réagit quasi-instantanément avec le soufre de la chalcocite, pour former du SO₂.

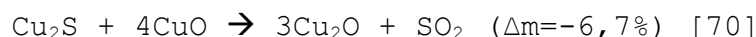
La réaction à 460 °C peut s'écrire :



La réaction à 680 °C peut s'écrire :



La somme des deux réactions donne alors:



2. Cette interaction a été confirmée en analysant, au cours d'une montée en température, les gaz en sortie. Un départ de SO₂ a bien été détecté à environ 450 °C et à 700 °C (Figure 61).

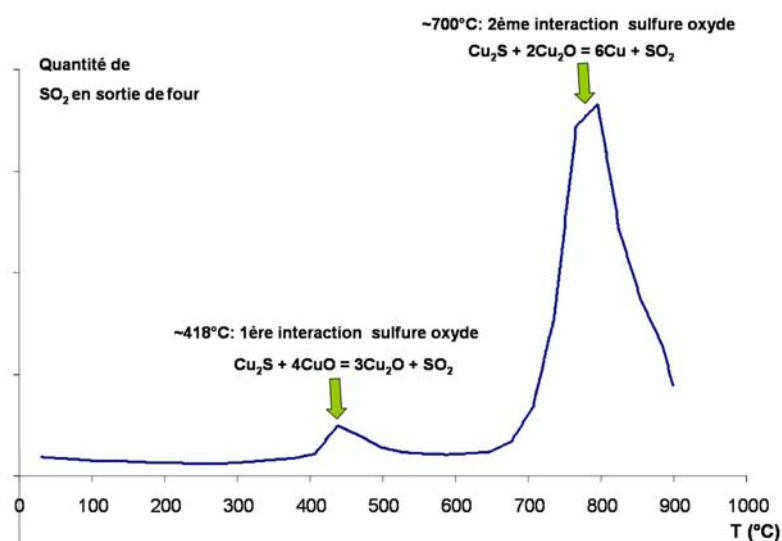


Figure 61: Profil d'analyse de SO₂ en sortie de four lors d'une chauffe d'un mélange de chalcocite (Cu₂S) et ténorite (CuO) (rapport O/S=2) en régime non isotherme (5 °C/min).

Les flux de SO_2 sont ici non mesurables, d'autant que les réactions ont lieu pendant la montée en température. Nous pouvons considérer, en comparaison à l'oxydation de chalcocite sous air (Figure 59), que l'oxydation du soufre par l'oxyde est très rapide (i.e. les flux de SO_2 sont très supérieurs à ceux calculés lors de l'oxydation sous air : $8 \text{ nmoles.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ voir p. 157).

A 700°C , la pente de la courbe thermogravimétrique est faible car la réduction de cuprite en cuivre est lente. L'étape limitante du mécanisme est donc la réduction du Cu_2O en Cu pour produire l'oxygène.

III.4.3) Oxydation de chalcocite sous air en présence d'oxyde

Afin de comparer les cinétiques d'oxydation de chalcocite sous air, avec et sans ténorite, nous avons effectué des expériences en montée en température (Figure 62).

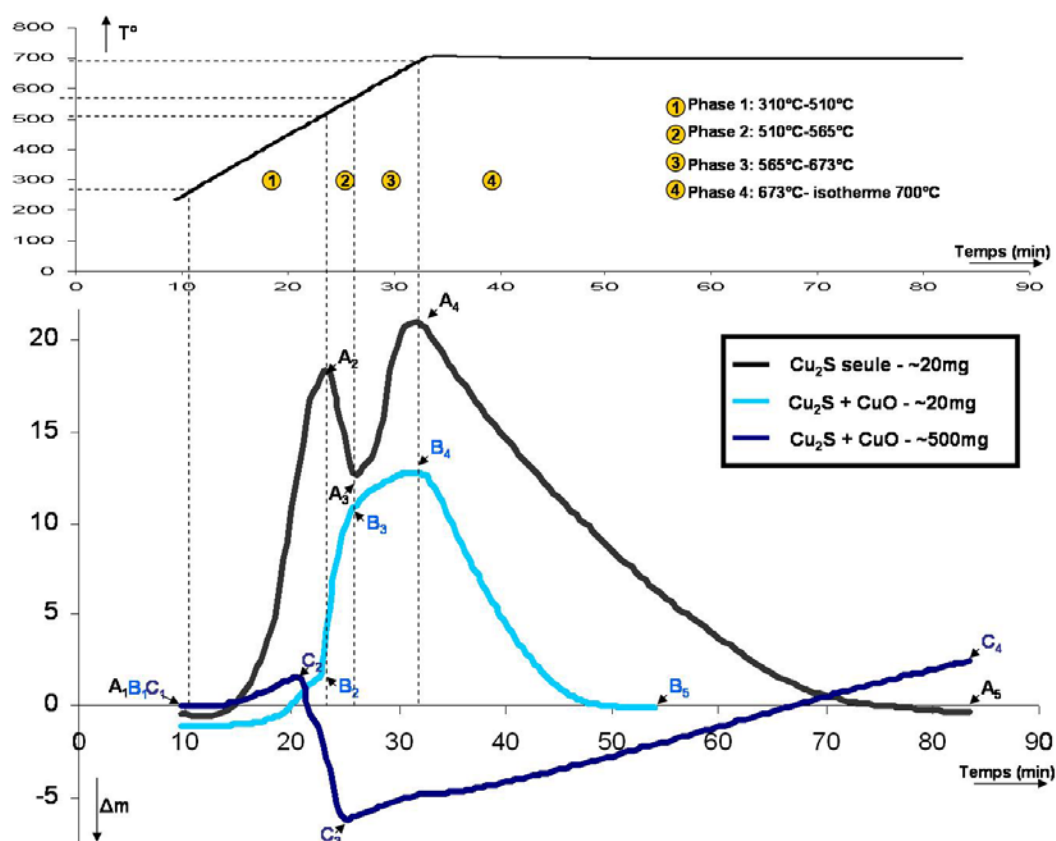


Figure 62: Courbes gravimétriques de l'oxydation de chalcocite (Cu_2S) sous air, avec et sans ténorite (CuO).

III.4.3.a) Oxydation de la chalcocite seule sous air ; charge ~20 mg

Description de la courbe thermogravimétrique (Figure 62, Courbe noire):

Quatre phases se succèdent :

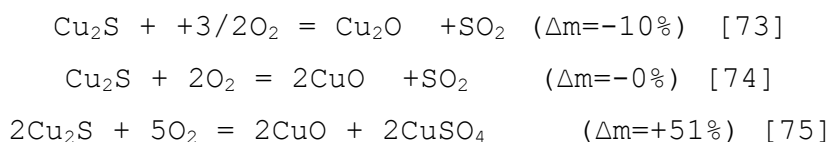
Trois se déroulent pendant la montée en température :

- entre 310 °C et 510 °C, une forte augmentation de masse de 18 % (segment A₁A₂);
- entre 510 °C et 565 °C, une perte de masse de 5,8 % (segment A₂A₃);
- entre 565 °C et 673 °C, une nouvelle augmentation de masse a lieu (7,9 %) (segment A₃A₄).

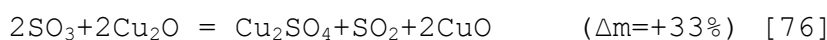
Enfin, pendant l'isotherme à 700 °C (segment A₄A₅), la masse de l'échantillon décroît à nouveau, jusqu'à revenir à la masse initiale.

Interprétation:

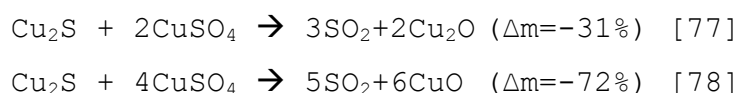
L'accroissement de masse entre 310 °C et 510° C est attribué à une oxydation du sulfure de cuivre, conduisant à la formation de sulfate de cuivre de formule CuSO₄. Plusieurs réactions chimiques peuvent se produire simultanément :



Ensuite, le SO₂ formé s'oxyde en SO₃ actif, qui se combine à la cuprite pour former du sulfate cuivrique :

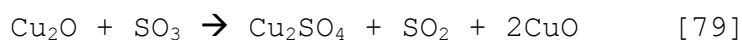


Entre 510 et 565 °C, intervient une réaction brutale qui vient annuler les effets de la sulfatation. Il s'agit de la double décomposition entre la chalcocite restante et le sulfate néo-formé.



La nouvelle augmentation de poids qui se produit entre 564 °C et 672 °C peut s'expliquer encore une fois par plusieurs réactions simultanées :

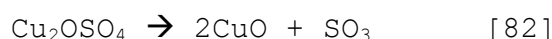
- Les réactions [73], [74] et [75] qui se poursuivent;
- La réaction du SO₃ actif avec Cu₂O pour former un sulfate basique ;



- L'oxydation de Cu₂O en CuO.



Lorsque l'isotherme (700 °C) est atteint, la totalité des sulfates restant se décompose en ténorite selon les réactions :



III.4.3.b) Oxydation de la chalcocite sous air en présence de ténorite (charge ~20 mg)

Description de la courbe thermogravimétrique (Figure 62, Courbe bleu claire) :

L'allure générale est semblable à l'expérience de chalcocite seule sous air : la montée en température s'accompagne d'une augmentation de masse, puis l'isotherme s'accompagne d'une perte continue de masse jusqu'à revenir à la masse initiale.

Néanmoins, deux différences majeures sont observées :

- lors de la montée en température (segment B₁B₄), le crochet B₂B₃B₄, qui était bien net sans présence de ténorite, ne se traduit ici que par simple inflexion de la branche B₂B₃;
- lors du palier isotherme (segment B₄B₅), la perte de masse est plus rapide en présence de ténorite.

Interprétation:

Lors de la montée en température, les effets de la réaction de double décomposition sont moins marqués et la compensation pondérale de celle-ci est moindre. L'allure de la courbe montre donc que les conditions sont plus oxydantes en présence de ténorite.

Au début de l'isotherme, si nous partons de l'hypothèse qu'à 670 °C (points A₄ et B₄) les produits de grillage sont exclusivement de la ténorite et du sulfate de cuivre, compte-tenu de la valeur de la prise de masse, nous pouvons faire l'approximation que 20 % de ténorite se sont donc sulfatés en

CuSO₄ dans les deux cas. La décomposition des sulfates est donc plus rapide en présence de ténorite.

III.4.3.c) Oxydation de la chalcocite sous air en présence de ténorite (charge ~500 mg)

Description de la courbe thermogravimétrique (Figure 62, courbe bleue foncée) :

Cette fois, la courbe peut être subdivisée en trois phases.

- une légère prise de masse jusqu'au point C₂, à la température de 468 °C;
- une perte de masse brutale jusqu'à 543 °C (point C₃);
- une nouvelle prise de masse prend alors place. Celle-ci est continue jusqu'à la fin de l'isotherme (point C₄).

L'accroissement de poids est de 2,5 % à la fin de l'isotherme.

Les produits finaux sont, pour les deux premières expériences, de la ténorite, et pour la dernière une majorité de ténorite accompagnée par une petite quantité de dolérophanite (Cu₂O(SO₄)).

Interprétation:

En multipliant la quantité de charge par 25 (i.e. en passant de 20 mg à 500 mg), le profil de courbe est très différent.

Une perte de masse très rapide à 470 °C (point C₂) traduit une oxydation du soufre par l'oxygène d'origine solide:



L'allure de cette courbe thermogravimétrique est proche de celles correspondant aux chauffes de mélanges chalcocite-ténorite sous atmosphère inerte (Figure 60) . En effet, le transport de l'oxygène dans le gaz est très lent (i.e. transport dans un solide un milieu poreux, de porosité faible). La pO₂ moyenne dans le mélange est très faible : la réduction de la ténorite est comprise entre 450 et 550 °C, ce qui témoigne d'une pO₂ comprise entre 10⁻⁶ atm et 10⁻⁸ atm en surface des particules.

La lente prise de masse pendant l'isotherme à 700 °C correspond à la sulfatation de l'oxyde (pour former un sulfate de formule Cu₂O(SO₄)).

A la fin de l'isotherme, les produits formés sont majoritairement de la ténorite, accompagnée de cuprite et de sulfate basique en faible quantité.

En conclusion, l'ajout de ténorite comme une source d'oxygène s'avère très efficace pour l'oxydation de la chalcocite, dans deux cas de figure:

- sous atmosphère inerte;
- sous air, lorsque la charge de minerai sulfuré s'apparente à un milieu poreux dans lequel la diffusivité de l'oxygène gazeux est faible (par exemple, dans le cas d'une charge de 500mg de particules de chalcocite de 20 μm).

IV) Discussion

L'objet de cette discussion sera d'utiliser l'ensemble des résultats pour proposer un mécanisme réactionnel de l'oxydation de la chalcopirite à l'air et déterminer pour chaque condition expérimentale quelle étape de ce mécanisme contrôle la cinétique.

IV.1) Description générale de l'oxydation d'un métal

De façon générale, l'oxydation d'un métal est une réaction topochimique, démarrant à la surface du solide et continuant vers son cœur. Elle est un cas particulier de diffusion sous un gradient de potentiel chimique de l'oxygène, qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde. La réaction chimique prend naissance à l'interface des phases, et sa cinétique dépend de la vitesse avec laquelle le produit réactant est transporté sur les sites réactifs de l'interface [Bénard, 1964].

Dans le cas général, le mécanisme comprend deux étapes successives : 1) la diffusion des espèces réactives jusqu'à l'interface, 2) la réaction chimique à l'interface.

Dans le cas de l'oxydation d'un métal/alliage sous air, deux types de mécanismes se distinguent, en fonction de la nature de l'élément diffusant :

- Si l'oxyde est un conducteur anionique (ex : UO_2), le mécanisme est une diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde et la croissance se fait à l'interface métal-oxyde.
- Si l'oxyde est un conducteur cationique (ex : FeO), il s'agit alors d'une diffusion du métal ionisé à travers la couche d'oxyde et la croissance de la couche se fait à l'interface oxyde/ O_2 .

IV.2) Description de l'oxydation de la chalcoppyrite sous air

L'ensemble des observations faites au cours de l'oxydation de particules de chalcoppyrite montre que le fer et le soufre s'oxydent simultanément, tandis que le cuivre s'oxyde beaucoup plus tard. Considérons le début de l'oxydation où seuls le fer et le soufre s'oxydent.

Ces deux éléments forment deux produits non solubles l'un dans l'autre : l'hématite (Fe_2O_3) solide et le dioxyde de soufre (SO_2) gazeux. Ces deux réactions en parallèle conduisent donc à la formation d'une couche d'hématite de grande porosité, engendrée par la formation de bulles de SO_2 .

Cette couche d'hématite ne présente, dans un premier temps, aucune trace de cuivre, ce qui témoigne d'une oxydation externe : la croissance de la couche d'hématite s'effectue vers l'extérieur. A mesure que le fer et le soufre s'oxydent, la teneur en cuivre augmente alors dans le sulfure restant. Cette concentration de cuivre conduit, à partir d'un seuil critique, à la formation d'une couche intermédiaire de bornite.

En résumé, l'oxydation de la chalcoppyrite conduit à la formation de deux couches successives: 1) une couche externe d'hématite poreuse qui est le résultat de la double oxydation simultanée du fer et du soufre et 2) une couche intermédiaire de bornite qui est le résultat de l'enrichissement du cœur de la particule en cuivre.

Quelle est l'interface réactionnelle où se passe l'oxydation ?

D'après les observations, la réaction d'oxydation se produit à l'interface entre la bornite et l'hématite. D'abord, la formation de la couche d'hématite n'entraîne aucune rupture de pente des courbes thermogravimétriques, ce qui montre que celle-ci n'influe aucunement sur la cinétique. Ensuite, l'hypothèse que le dioxygène (O_2) gazeux traverse cette couche d'hématite (compte tenu de sa grande porosité) jusqu'au sulfure paraît raisonnable.

L'oxydation à l'interface bornite/hématite n'est pas incompatible avec une oxydation vers l'extérieur, car la couche d'hématite est 1) extrêmement poreuse et 2) non adhérente.

Finalement, le mécanisme de l'oxydation à l'air d'une particule de chalcoppyrite peut être divisé en quatre étapes successives (Figure 63) :

1. Le transport de O_2 de l'extérieur jusqu'à la surface de la particule, puis à travers la couche poreuse d'hématite jusqu'à l'interface sulfure-oxyde.
2. La diffusion du fer et du soufre dans le solide jusqu'à l'interface sulfure oxyde
3. La réaction chimique d'oxydation à l'interface
4. Le transport de SO_2 de l'interface sulfure-oxyde à travers la couche poreuse d'hématite, puis vers l'extérieur de la particule.

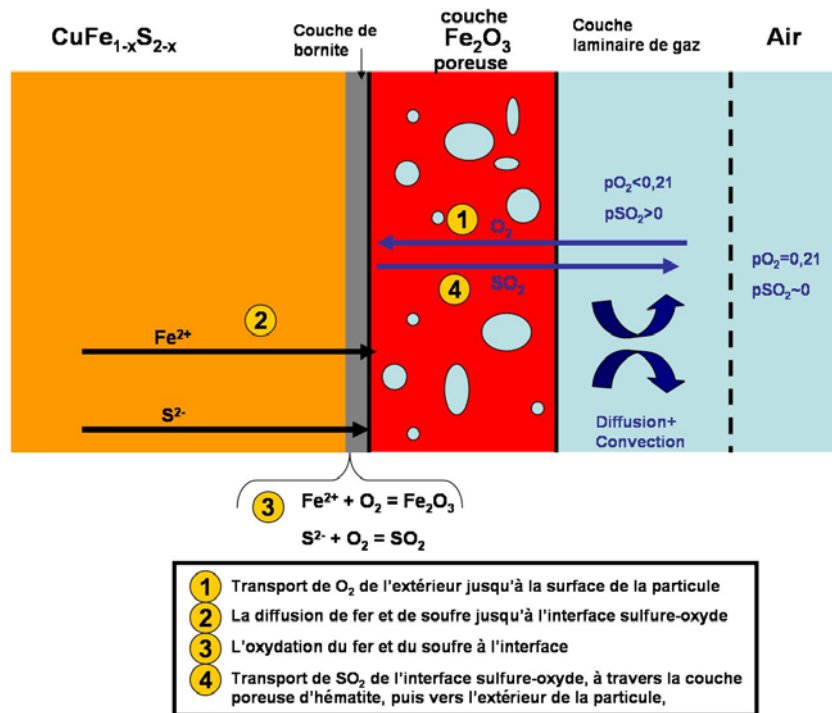


Figure 63: Les différentes étapes du mécanisme d'oxydation de chalcopirite sous air.

Toutes ces étapes sont en série et la cinétique de l'oxydation de la chalcopirite est contrôlée par l'étape la plus lente du mécanisme. Afin de proposer quelle étape du mécanisme contrôle la cinétique, nous avons calculé des coefficients de diffusion à partir des calculs de flux locaux de SO_2 .

IV.3) Détermination de l'étape du mécanisme contrôlant la cinétique

Pour l'expérience d'oxydation de particules de 1mm à 500°C sous air, la chute brutale de la cinétique après 18 minutes de palier isotherme indique que l'étape limitante du mécanisme change en cours d'oxydation. Or, cette rupture coïncide avec l'apparition d'une couche intermédiaire de bornite.

Notre hypothèse est donc la suivante : la cinétique d'oxydation est d'abord contrôlée (étape 1), par le transport (par diffusion ou convection) du O_2 dans le gaz jusqu'à l'interface sulfure-oxyde (voir

Fig. 17), puis par la diffusion du soufre et du fer à travers la couche de bornite jusqu'à l'interface (étape 2) (Figure 64 et Figure 65).

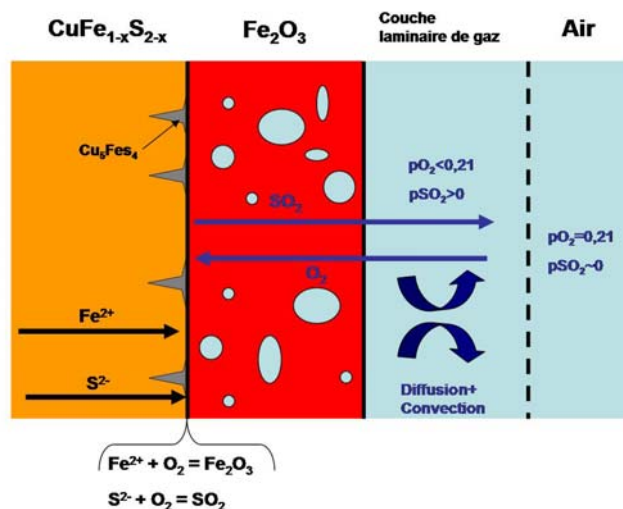
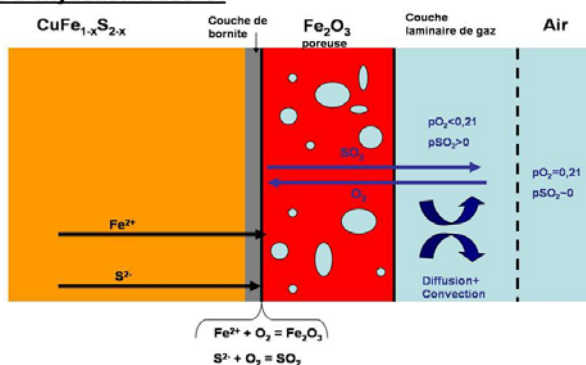


Figure 64: Oxydation de particules de 1mm de chalcopirite en palier isotherme de 500 °C sous air : schéma du mécanisme lors de l'étape 1 (0-18 min).

Mécanisme d'oxydation à 500°C:



Structure obtenue après refroidissement:

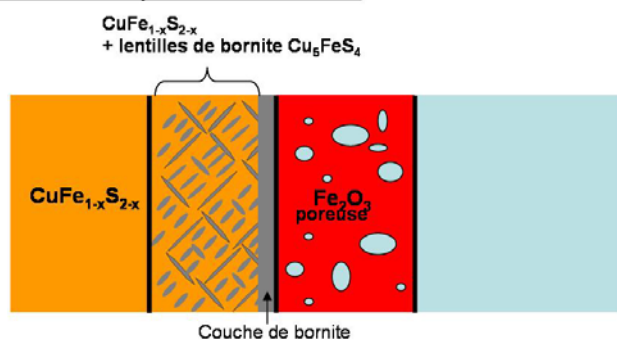


Figure 65: Oxydation de particules de 1mm de chalcopirite en palier isotherme de 500 °C sous air : schéma du mécanisme lors de l'étape 2 lente (18 min-12 h) à 500 °C et microstructure obtenue après refroidissement.

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons estimé, pour chaque étape, des coefficients de diffusion apparents :

1^{ère} étape (rapide) :

Pour la première étape (0-18 min), le coefficient de diffusion apparent a été estimé à partir de la loi de Fick.

$$J_i = -D_0^i \cdot dC_i/dl.$$

Où J_i est le flux par diffusion d'un composé i dans le milieu, dC_i/dl est le gradient de concentration de cet élément dans le milieu étudié et D_0^i est le coefficient de diffusion.

Les flux de soufre ont été calculés à partir des pertes de masse (Tableau 10) et les valeurs de dC_i/dl seront estimées en fixant un modèle : notre hypothèse est que la cinétique est contrôlée par transport dans le gaz. Nous avons utilisé le modèle de Ajerssh et Toguri (1972), pour lequel l'épaisseur de la couche laminaire est celle de la hauteur du creuset (Figure 66). Au dessus du creuset, la pO_2 vaut 0,21 atm et la pSO_2 s'approche de 0 atm, tandis qu'au dessus des particules de sulfures, la pO_2 vaut 0 atm et la pSO_2 vaut 1 atm.

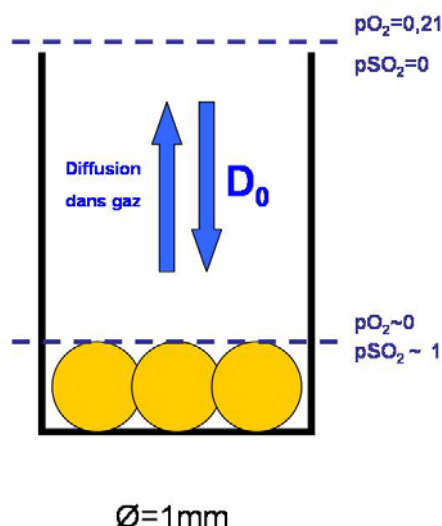


Figure 66: Modèle du transport des espèces dans le gaz d'après [Ajerssh et Toguri, 1972].

A partir de ce modèle, la loi de Fick conduit à une valeur de $D \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Cet ordre de grandeur est typique d'un coefficient d'écoulement/diffusion dans un gaz [Ajerssh et Toguri, 1972]. Compte tenu de la largeur importante des creusets ($h=1 \text{ cm} \times \text{Ø}=2 \text{ mm}$) il y a très probablement des phénomènes de convection qui s'ajoutent aux phénomènes de diffusion.

Il semble donc que l'étape limitante soit ici le transport des composés dans le gaz. En revanche, il est difficile de dire s'il s'agit du transport du réactif O_2 de l'extérieur jusqu'à l'interface, ou du produit de réaction SO_2 de l'interface jusqu'à l'extérieur. La diffusion dans les gaz dépend faiblement de l'espèce diffusante [Ajers et Toguri, 1972].

2eme étape (lente) :

L'évaluation de l'épaisseur de la couche de bornite (Cu_5FeS_4) est complexe. En réalité, deux types de bornite peuvent être distingués :

- une couche continue de bornite, située à l'interface sulfure-oxyde, qui croît par diffusion du fer et du soufre vers l'extérieur.
- une structure en lamelles régulières de bornite, située dans le cœur de la particule, dont la microstructure très régulière rappelle les structures martensitiques qui se forment dans les aciers par transformation sans diffusion, et laisse à penser à une formation lors du refroidissement. La chalcopirite lacunaire est stable à haute température mais subit une démixtion à basse température (voir Chapitre I, Figure 6).

Les expériences sous atmosphère inerte nous ont permis d'observer les premiers stades de la démixtion au sein de la chalcopirite. Dans les premiers instants, l'amplitude de composition entre les deux phases est très faible. Puis, elle croît à mesure que le départ de soufre et de fer se poursuit.

La structure en lamelles régulières pourrait trouver son origine lors de la transition de phase de la chalcopirite (tétragonal $\rightarrow$ cubique) à environ 500 °C [Habashi, 1978]. Il y a alors formation de macles qui servent de sites de germination à la deuxième phase appauvrie en soufre. Ensuite, nous observons une coalescence de ces macles.

L'observation des microstructures des particules obtenues à différents temps de palier isotherme permet d'estimer la vitesse à laquelle les lignes d'iso-concentration se déplacent. En prenant l'interface entre zone lamellaire et zone de chalcopirite, celle-ci a avancé de 300 μm en 42 min. Il est possible d'estimer un ordre de grandeur du coefficient de diffusion.

$$\sqrt{(D\tau)} = 300 \mu m$$

Notons tout de même que cette relation n'est habituellement correcte que si deux conditions sont réunies : 1) il s'agit d'une diffusion dans une phase homogène et 2) le coefficient de diffusion ne

varie pas en fonction de la concentration de l'espèce diffusante. Ici, nous cherchons simplement à estimer un ordre de grandeur du coefficient de diffusion.

Ce calcul conduit à un coefficient de diffusion à 500 °C de l'ordre de $D \sim 4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Ces ordres de grandeur sont typiques de diffusion aux joints de grains dans un solide [Adda et Philibert, 1966]. Lors de la deuxième étape, la cinétique est donc contrôlée par la diffusion du fer et du soufre à travers la couche néo-formée de bornite.

En conclusion, le mécanisme d'oxydation d'une particule de 1 mm à 500 °C peut être décrit comme suit :

- De 0 à 18 min, la cinétique est contrôlée par le transport du gaz jusqu'à l'interface (Figure 64).
- De 18 min à 12 h, la cinétique est contrôlée par la diffusion du fer et du soufre à travers la couche intermédiaire de bornite jusqu'à l'interface (Figure 65).

IV.4) Influence de la température et de la granulométrie

Nous venons de détailler le mécanisme d'oxydation dans les conditions expérimentales les moins favorables ($T=500 \text{ °C}$, $\varnothing=1\text{mm}$). Nous avons interprété la chute brutale de la vitesse d'oxydation par le passage d'une cinétique contrôlée par un transport dans le gaz à une cinétique contrôlée par une diffusion dans un solide.

Pour les autres expériences, les flux de soufre calculés (Tableau 20 et Tableau 21) semblent indiquer une cinétique contrôlée par le transport des réactifs dans le gaz pendant toute la durée du palier isotherme. Cette fois, l'apparition de la couche de bornite n'influe plus sur la cinétique.

Nous allons maintenant interpréter ces observations en terme de mécanismes.

IV.4.1) Effet de l'augmentation de la température

Dans notre description du mécanisme d'oxydation, les processus de diffusion dans le solide et dans le gaz sont en série. La vitesse est donc contrôlée par la plus lente des deux. Or, la diffusion est un phénomène thermiquement activé. Le coefficient de diffusion augmente avec la température, en suivant une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \cdot e^{-E_a / kT}$$

k est la constante de Boltzmann, E_a est l'énergie d'activation, et T la température.

L'énergie d'activation E_a est beaucoup plus élevée dans le cas d'une diffusion dans un solide que dans un gaz [Adda et Philibert, 1966]. A partir d'un seuil de température critique, l'étape qui impose la cinétique change. Nos expériences montrent que cette température critique est située entre 500 °C et 700 °C (Figure 67).

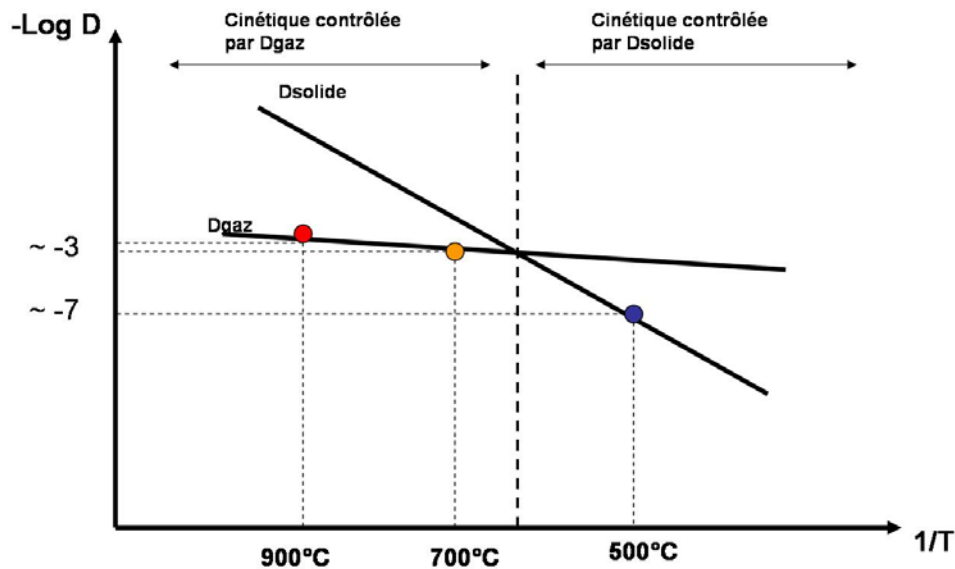


Figure 67: Diagramme d'Arrhénius représentant l'étape limitante du mécanisme d'oxydation de la chalcoppyrite pour les trois températures étudiées.

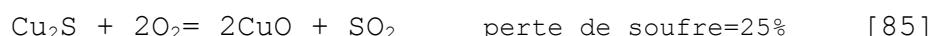
A partir de cette hypothèse, nous pouvons calculer une estimation de l'énergie d'activation de la diffusion du soufre dans la bornite. A 700 °C, la diffusion dans le solide n'est plus l'étape limitante, nous pouvons donc supposer le coefficient de diffusion dans la bornite supérieur à $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Entre 500 °C et 700 °C, le coefficient de diffusion dans la bornite passe d'environ $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à une valeur supérieure à $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Tableau 20 et Tableau 21 p.154). La relation d'Arrhénius, conduit alors à une énergie d'activation (en supposant qu'elle est indépendante de la température) supérieure à 2 eV.

En revanche, les coefficients de diffusion dans le gaz à 500 °C, 700 °C et 900 °C sont si proches que leur augmentation n'est pas décelable (i.e. inférieure à l'erreur de la mesure). Ceci entraîne une énergie d'activation nulle (ou du moins non détectable par thermogravimétrie).

Notons pour finir que notre hypothèse d'un flux de soufre constant à 700 °C n'est pas tout à fait exacte. En effet, nous pouvons déceler une rupture de pente à 700 °C, qui intervient lorsque la perte de soufre vaut 75 %. Le taux de désulfuration (~75 %, voir Figure 51 et Figure 52) semble montrer que ce point correspond à l'oxydation de la totalité du fer :



A partir de ce point démarre donc l'oxydation du sulfure de cuivre restant :



Par conséquent, la rupture de pente semble corrélée au début de l'oxydation du cuivre. Cependant, nous n'avons pas observé la microstructure de la particule à cet instant. Il est donc pour le moment difficile de conclure sur la nature de l'étape limitante d'après cette rupture de pente: est-ce la réaction à l'interface ou la diffusion dans un solide ?

IV.4.2) Effet de la taille des particules

En passant de particules de 1 mm à 100 µm, le rapport surface/volume est multiplié par 10. A cinétique d'oxydation égale (i.e. à flux local identique), la vitesse d'oxydation globale est donc 10 fois plus grande. Il y a alors saturation du SO₂ dans le système et l'étape limitante est le renouvellement de l'oxygène à l'interface sulfure-oxyde.

En réalité, la vitesse d'oxydation globale n'est pas tout à fait 10 fois plus grande, mais environ 3 fois (Tableau 29 p.215). Pourtant, la taille des particules ne devrait théoriquement pas influencer sur les flux moyens locaux de SO₂ traversant leur surface. Comment expliquer que ces derniers sont moins grands à 100 µm qu'à 1 mm (58 nmol.cm⁻².s⁻¹ contre 220 nmol.cm⁻².s⁻¹)?

Une hypothèse proposée est la suivante : en réduisant la taille des particules de chalcopirite, le transport du O₂ dans le gaz jusqu'à l'interface sulfures oxydes est plus complexe. En plus de traverser, par diffusion/écoulement, la couche laminaire de gaz qui apparaît dans le creuset au dessus du tas de particules, le O₂ doit également traverser le tas de particules lui-même, pour atteindre la surface de chacune d'entre elles. Ce dernier s'apparente à un solide poreux.

En-dessous d'une taille critique des particules, le système passe donc d'un régime de diffusion/convection dans un fluide à une diffusion dans un milieu poreux [Lefevre, 2003] (Figure 68).

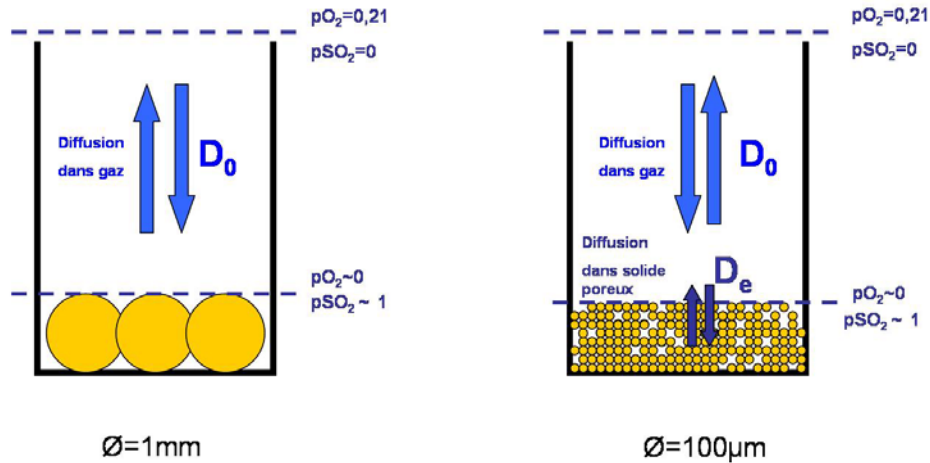


Figure 68: Modèle du transport des espèces dans le gaz pour des particules de chalcopirite de 1mm et à 100 µm.

Dans les milieux poreux, la loi de Fick s'écrit de la même façon que pour les fluides libres mais en substituant D_0 par D_e .

La diffusivité effective (D_e) des composés dans les milieux poreux est moindre que le coefficient de diffusion dans les fluides libres (D_0) car la présence de solides rend le parcours des composés plus tortueux et limite leur capacité de diffusion.

Dans le modèle le plus simple, diffusivité effective et porosité sont linéaires [Pruess, 1987]. (i.e. elle décroît donc avec la granulométrie)

En négligeant l'effet de diffusion dans le solide poreux, et en partant de la même hypothèse qu'à 1mm, nous avons calculé un coefficient de diffusion d'environ $10^{-3} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, soit environ 5 fois moins grand qu'à 1 mm.

En plus de la porosité, un autre paramètre doit être pris en compte pour discuter de cet effet : la hauteur de la couche du milieu poreux à traverser. Afin d'étudier précisément l'influence de ces paramètres sur le transport dans le gaz, il faudrait effectuer des mesures précises de flux de gaz en les faisant varier.

IV.5) Intérêt de la présence d'un oxyde d'origine solide dans le système

En résumé, lors de l'oxydation de particules de chalcopirite sous air, deux étapes du mécanisme réactionnel sont en série : le transport des espèces chimiques dans le gaz, et leur diffusion dans le

solide. L'étape la plus lente des deux contrôle donc la cinétique. Nos expériences ont mis en évidence deux cas distincts :

- à $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ et pour des tailles de particules de 1 mm, la cinétique est contrôlée par la diffusion des espèces chimiques dans le solide ($D\sim 10^{-7}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$). L'oxydation est alors lente (moins de 50 % de soufre éliminé en 11 h).

- en augmentant la température ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$) ou en diminuant la granulométrie ($\varnothing=100\text{ }\mu\text{m}$), la cinétique est alors contrôlée par le transport du O_2 dans le gaz. ($D\sim 10^{-3}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$) et diminue avec la granulométrie. L'oxydation est alors plus rapide (oxydation totale en environ 1 h). En revanche, dans ce cas, la cinétique est beaucoup plus difficile à accélérer davantage. D'une part, la diffusion dans le gaz est faiblement activée. D'autre part, diminuer la granulométrie n'a pas non plus d'effet car il y a saturation de SO_2 à la surface des particules. Remarquons que cette limite maximale est propre à un système stationnaire et que pour atteindre des cinétiques plus importantes les industriels sont passés à un système à lits fluidisés (voir Chapitre I paragraphe II.4.2.a).

Nous avons alors testé une autre hypothèse, plus compatible avec les procédés anciens, qui pourrait permettre d'accélérer l'oxydation de la chalcopirite, même lorsque celle-ci est contrôlée par le transport dans le gaz : la présence dans le mélange d'oxygène d'origine solide, matérialisé par un oxyde de cuivre, la ténorite (CuO).

Les simulations en laboratoire ont montré non seulement que l'interaction oxyde sulfure est possible à l'état solide, mais en plus que le grillage est plus rapide en présence d'un oxyde que par le simple apport d'oxygène gazeux. Pour cela, une condition nécessaire est que la $p\text{O}_2$ de l'atmosphère en surface des particules soit peu élevée, c'est-à-dire que la diffusivité de l'oxygène gazeux dans le système soit faible. Deux cas on été testés :

- Lorsque le dispositif est balayé par de l'Argon, la $p\text{O}_2$ de l'atmosphère régnant dans le four est inférieure à 10^{-3} atm . Dans ce cas, en l'absence d'oxyde, aucune oxydation par l'oxygène d'origine gazeuse n'est observée. En revanche, en présence d'oxyde, la réduction de ce dernier entraîne instantanément à $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ une oxydation du sulfure.

- Même sous air, dans certains cas, le grillage peut être accéléré par la présence d'un oxyde. Pour cela, il faut se trouver dans un cas de figure où l'écoulement de l'air jusqu'à la surface

des particules est faible. Par exemple, dans le cas d'une charge importante (500 mg) de particules fines (20 μm de diamètre). Dans ce cas particulier, le système se comporte comme un milieu poreux, dans lequel la diffusivité effective des composés est faible. Cette diffusivité varie avec la taille des particules et la quantité de charge.

Faute de temps, nous n'avons pas pu effectuer une étude systématique en faisant varier régulièrement chacun de ces paramètres. Néanmoins, un argument montre que l'hypothèse d'un grillage en présence d'oxyde est compatible avec le procédé protohistorique. Dans les conditions réelles d'un réacteur protohistorique, il est très probable que $p\text{O}_2$ soit comprise entre 0,21 et 10^{-3} atm car la combustion du charbon produit du monoxyde et du dioxyde de carbone, qui abaissent la $p\text{O}_2$ effective au dessus du minerai (voir Chapitre IV).

Cette piste mérite donc d'être explorée lors des études à venir. D'une part, les mécanismes doivent être affinés par de nouvelles expériences en laboratoire. D'autre part, cette hypothèse doit être testée en conditions protohistoriques.

Chapitre III

Etude des correspondances entre les paramètres thermocinétiques et la nature des produits formés lors de la fusion scorifiante

Résumé

Jusqu'à maintenant, nous ne pouvions pas distinguer, lors de la fusion scorifiante, quelle source d'oxygène est à l'origine de l'oxydation des scories dans le système : l'oxygène d'origine solide (qui dépend de l'avancement du grillage initial) ou l'oxygène d'origine gazeuse (pO_2 de l'atmosphère).

Dans ce chapitre, nous établissons un référentiel de scories synthétiques, qui met en relation le degré d'oxydation des scories avec ces deux sources potentielles d'oxygène présent dans le réacteur. Deux autres dimensions sont également ajoutées au référentiel: la durée du palier isotherme et la vitesse de refroidissement des scories.

Ce référentiel permet de mettre en évidence deux aspects du processus chimique :

1. L'oxygène d'origine solide (modélisée ici par du CuO) donne une source d'oxygène « au milieu » du réacteur. Il réagit donc, à l'état liquide, entièrement et instantanément avec le sulfure (modélisé par $CuFeS_2$), tandis que l'atmosphère est, en première approximation, inerte vis-à-vis de l'oxydation du sulfure. La répartition finale du cuivre entre les différentes phases (matte, cuivre métallique, oxydes) est donc un marqueur direct du rapport oxyde/sulfure initial.
2. En revanche, la scorie s'oxyde à la fois par interaction avec l'oxyde et avec l'atmosphère. Pour chaque rapport Oxydes/Sulfures étudiés, ce référentiel met en relation le taux global de Fe^{3+} avec la pO_2 .

Ce chapitre débouche sur la mise en place d'une méthodologie d'étude des scories archéologiques, qui permet d'évaluer les quantités respectives de chacune des sources d'oxygène (gazeuse et solide) présentes dans le réacteur lors de la fusion scorifiante.

Chapitre III

Etude des correspondances entre les paramètres thermocinétiques et la nature des produits formés lors de la fusion scorifiante

I) Objectif

L'objectif général de cette thèse est de reconstruire les premiers procédés de métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes et dans le Sud de la France, durant la protohistoire. Pour cela, nous examinons les scories archéologiques pour y révéler des marqueurs spécifiques de ces procédés. En effet, les paramètres thermocinétiques qui règnent lors de la fusion scorifiante (température, potentiel d'oxygène, temps) influent sur la microstructure des scories.

Certains de ces marqueurs ont déjà été caractérisés et utilisés au cours d'études antérieures de scories archéologiques (voir Chapitre I, paragraphe VII)). En particulier, le degré d'oxydation des scories a été mis en relation avec la pO_2 régnant dans le réacteur, en faisant l'hypothèse que le système a atteint l'équilibre thermodynamique.

Mais cette méthodologie n'est pas suffisante pour notre modèle. Dans le procédé que nous proposons, un grillage partiel conduit à un mélange d'oxydes et de sulfures, d'autant plus riche en oxydes que le grillage préalable est avancé. Lors de la fusion scorifiante, l'oxygène peut être à la fois d'origine solide (oxyde type CuO) et d'origine gazeuse (atmosphère).

L'objectif de ce chapitre est de pouvoir, à partir de l'étude d'une scorie archéologique, statuer sur les quantités respectives de ces deux sources d'oxygène présentes dans le système lors de la fusion scorifiante:

- L'oxygène d'origine solide sera un indice du degré d'avancement du grillage préalable.
- L'oxygène d'origine gazeuse sera un indice de la pO_2 régnant dans le réacteur lors de la fusion scorifiante.

Cet objectif passe par l'élaboration d'un référentiel de scories synthétiques en faisant varier indépendamment ces deux paramètres. Ainsi, pourront être établies les correspondances entre ces

deux sources d'oxygène et les produits formés. Les influences de la durée du palier isotherme et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure des scories seront également étudiées.

Cette étude passe par la compréhension des réactions chimiques qui gouvernent les transformations du minerai partiellement oxydé en cuivre métallique.

II) Méthodologie

Afin d'établir les correspondances entre les conditions opératoires et les produits formés à l'issue de la fusion scorifiante, nous avons développé une méthodologie comprenant :

- La mise en place d'un référentiel de scories synthétiques.
- La caractérisation analytique des produits formés, principalement articulée autour d'un bilan de matière et d'une caractérisation du degré d'oxydation des scories.

II.1) Mise en place d'un référentiel de scories synthétiques

Nous avons effectué des expériences de fusion scorifiante dans un four de laboratoire en faisant varier individuellement quatre paramètres thermocinétiques : 1) le rapport initial oxyde/sulfure, 2) la pO_2 régnant dans le réacteur, 3) la durée de l'opération et 4) la vitesse de refroidissement. Ces expériences ont permis d'obtenir une batterie de produits, dont l'étude physico-chimique permet d'effectuer une calibration empirique des différents marqueurs des procédés. Cette calibration pourra ensuite être appliquée aux résidus archéologiques.

II.1.1) Dispositif expérimental

II.1.1.a) Principe

Les expériences de fusion scorifiante en laboratoire sont vouées à modéliser le procédé protohistorique. Cette modélisation passe par 1) une réduction de l'échelle par rapport aux conditions protohistoriques 2) une simplification du système chimique et 3) un contrôle de chaque paramètre thermodynamique.

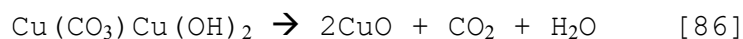
1) Réduction d'échelle

La charge initiale est limitée à 3 g et est fondue au fond d'un creuset en kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, fabriqué par nos soins, de taille centimétrique (~1 cm de diamètre pour 2 cm de hauteur) (Figure 69). L'échelle est donc approximativement réduite d'un facteur 1000 par rapport aux conditions protohistoriques réelles. C'est pourquoi le débit de gaz balayé est également 1000 fois moins élevé par rapport au cas réel (1 L/min, vitesse d'environ 1 cm/s).

2) Représentation simplifiée du système chimique

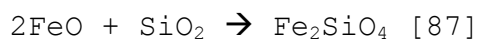
Les différents mélanges sulfure-oxyde, issus du grillage, ont été simulés par des mélanges de chalcopirite (CuFeS_2) et de malachite (un carbonate de cuivre de formule $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), en variant leurs proportions respectives.

La malachite se décompose instantanément à 400 °C:



Nous verrons plus tard que cette approximation est juste. Nous avons considéré que l'oxyde susceptible d'interagir avec le sulfure est la ténorite (CuO). Nous ne tiendrons compte ni du CO_2 , ni du H_2O formés. Dans la suite, le rapport malachite/chalcopirite sera exprimé par le rapport molaire Oxygène/Soufre, qui sera noté « rapport O/S ». L'oxygène provient du CuO de la malachite, et le soufre provient directement de la chalcopirite.

Du quartz (SiO_2) est également ajouté dans le mélange pour former la scorie. Sa quantité est fixée de façon à obtenir des proportions molaires Fe/Si correspondant à la fayalite (Fe/Si=2 ; voir Chapitre I Figure 3 p.23).



Afin d'extrapoler ces expériences au cas réel, elles ont toutes été menées à 1200 °C, qui est une bonne approximation de la température atteinte dans un feu de charbon.

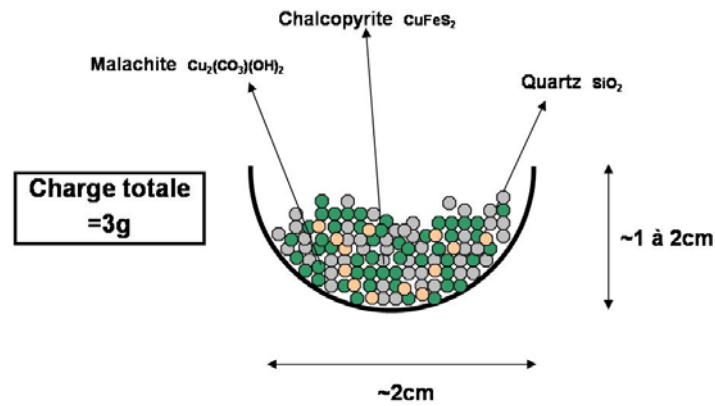


Figure 69: Schéma de la charge initiale d'une simulation de fusion scorifiante en laboratoire.

3) Un contrôle de chaque paramètre thermocinétique :

Le dispositif du four (détaillé en Annexe 8) a permis de tester l'influence de quatre variables sur les produits obtenus:

- La quantité d'oxygène d'origine solide introduite dans le système, qui sera, dans la suite du texte, exprimée par le rapport molaire O/S ;
- La quantité d'oxygène d'origine gazeuse, exprimée dans la suite du texte par la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère (pO_2);
- Le temps de palier isotherme;
- La vitesse de refroidissement.

II.1.1.b) Composition de la charge

Les mélanges initiaux sont constitués de chalcoppyrite, malachite et quartz. La chalcoppyrite utilisée est la même que pour les expériences de grillage décrites au Chapitre II (voir paragraphe II.8.1). La malachite provient des mines de Likasi, Katanga, Congo. Comme la chalcoppyrite, la malachite ne contient pas de gangue. Le quartz est du sable de la forêt de Compiègne, fourni par Saint-Samin (Pont Saint-Maxence). Pour ces trois minerais, les analyses par diffraction de Rayons X indiquent un grand niveau de pureté. Chacun d'entre eux a été broyé entre 63 et 500 μm .

Pour tous les mélanges, la masse totale du mélange est fixée à 3 g et les proportions de chaque minerai sont choisies selon deux critères:

- Les quantités relatives de chalcoppyrite et de malachite sont fixées pour obtenir les rapports O/S voulus. Sept rapports O/S ont été étudiés : O/S=0; 0,8; 2; 2,5; 3; 4; ∞ .
- La quantité de quartz est fixée de façon à ce que le rapport global Fe/Si soit égal à 2.

II.1.1.c) Contrôle de la pO_2

Le dispositif expérimental, développé au C2RMF [Bourgarit *et al.*, 2002, Forel 2002, Wirth 2003, Crinis, 2005, Burger 2005], est centré autour d'un four tubulaire traversé par un mélange tampon de CO et de CO_2 . Le CO est préalablement produit dans un premier four par réduction du CO_2 (Figure 70).

Le dispositif est constitué de deux circuits, un circuit CO et un circuit CO_2 , qui se rejoignent pour que les deux gaz soient mélangés dans le four principal. Chacun des deux circuits préalables sont équipés de débits-mètres massiques. Les débits de chacun de ces gaz sont réglés pour fixer leur pression partielle respective. La pO_2 à l'entrée du four est alors contrôlée par la réaction :

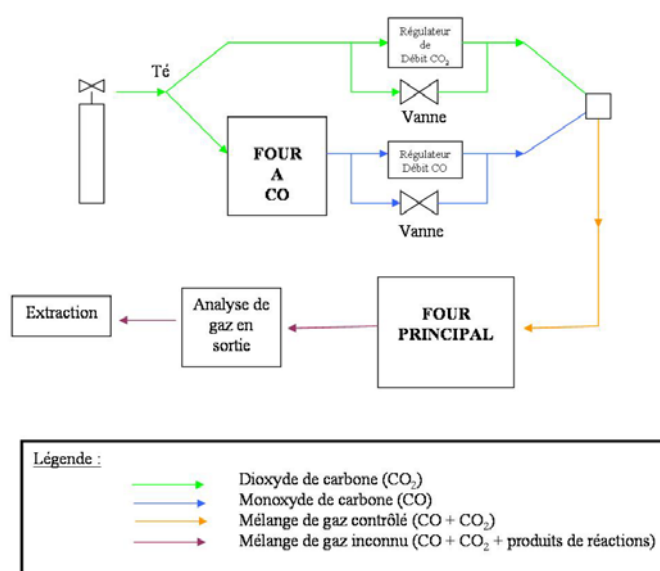
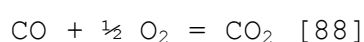


Figure 70: Schéma du dispositif expérimental. Les circuits CO_2 (en vert) et CO (en bleu) se rejoignent en amont du four principal, de façon à ce que ce dernier soit balayé par un mélange tampon CO/ CO_2 . Les rapports pCO/pCO_2 sont contrôlés en fixant les débits de gaz dans chacun des circuits.

La plus grande source d'incertitude sur la valeur de la pO_2 est liée à décomposition du CO_2 en CO dans le premier four, qui n'est pas totale. Plusieurs mesures de la pO_2 en entrée du tube ont montré que la décomposition était partielle à 70 %, ce qui entraîne une erreur d'environ 0,1 sur la valeur de $\log(pO_2)$ (voir Annexe 8).

II.1.1.d) Contrôle du traitement thermique

Le dispositif expérimental de réduction de minerais est centré autour d'un four tubulaire, qui permet de contrôler à la fois la température lors du palier isotherme, mais également d'effectuer des trempes thermiques tout en conservant l'atmosphère du palier isotherme (Figure 71).

Les creusets contenant les échantillons sont placés dans une nacelle qui peut être déplacée, à l'aide d'une tige, dans le tube fixe qui traverse le four. Des systèmes de refroidissement à l'eau sont installés sur chaque extrémité du four. Ainsi, la température est maximum dans le centre du four, puis diminue dans les deux directions pour atteindre la température ambiante aux extrémités. La tige de manipulation de la nacelle permet d'effectuer une trempe thermique sans ouvrir le tube.

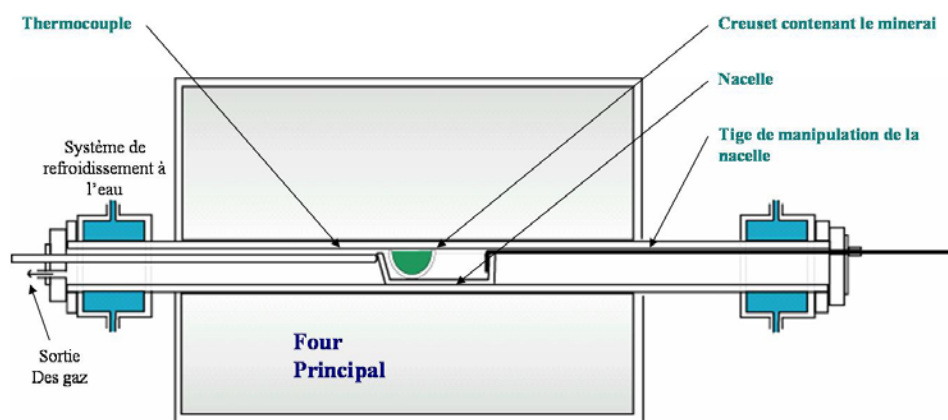


Figure 71: Schéma du four tubulaire principal, dans lequel les mélanges de minerais subissent la fusion scorifiante.

II.1.2) Conduite des expériences

Un total de 42 expériences a été réalisé. 11 d'entre elles ont été doublées pour tester leur reproductibilité. Les différentes constantes et variables expérimentales imposées lors des simulations expérimentales sont indiquées sur le Tableau 22.

II.1.2.a) Constantes

La température du palier isotherme (1200 °C), le débit de gaz (1 L/min), la charge totale de minéral initial (3 g) ainsi que sa granulométrie ($63 \mu\text{m} < \phi < 500 \mu\text{m}$) sont maintenus constants.

De même, les traitements thermiques sont identiques pour toutes les expériences : afin d'éviter un choc thermique, ces derniers sont introduits à 800 °C, puis chauffés jusqu'à 1200 °C à environ 10 °C/min (Figure 72).

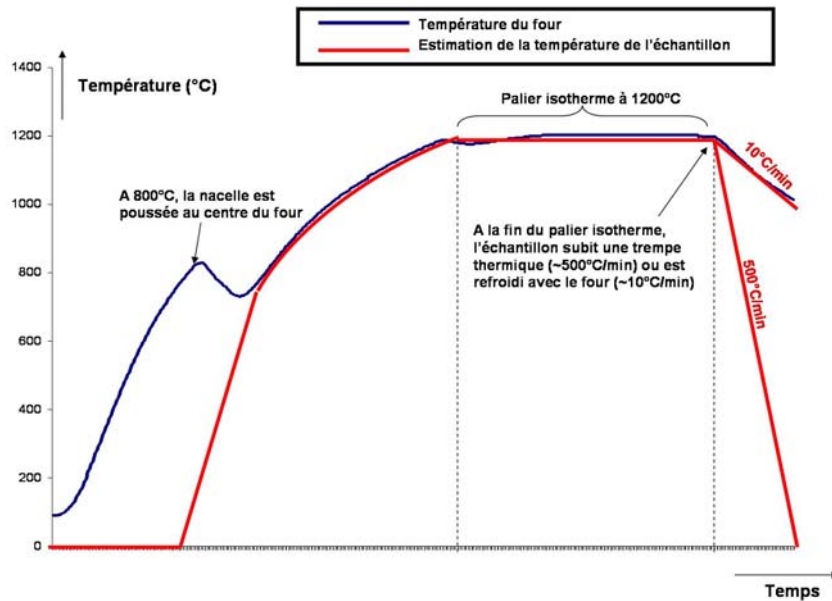


Figure 72: Schéma d'un traitement thermique type lors des simulations de fusion scorifiantes en laboratoire.

II.1.2.b) Variables

- pO_2 : Cinq pO_2 ont été choisies, de façon à balayer un domaine s'étendant de l'air jusqu'à une atmosphère réductrice située juste en dessous de l'équilibre Fayalite-Quartz-Magnétite (FQM) : $pO_2 = 0,21, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-7}, 10^{-10}$ atm.
- Rapport O/S : Sept rapports O/S ont été choisis, s'étendant de la chalcopirite seule ($O/S=0$) à la malachite seule ($O/S=\infty$) : $O/S=0, 0,8, 2, 3, 4, \infty$.
- Temps de palier isotherme : Parmi les 42 expériences, 34 ont été réalisées en palier isotherme de 30 min, et 8 en palier isotherme de 8 h afin de tester l'influence du temps.
- Vitesse de refroidissement : Parmi les 42 scories expérimentales, 36 ont été synthétisées par trempe à l'air (~ 500 °C/min), et 6 en laissant le produit fondu refroidir au centre du four (~ 10 °C/min).

Tableau 22: Bilan des différentes constantes et variables expérimentales imposées lors des simulations expérimentales de fusion scorifiante en laboratoire.

Constantes	Montée en température	800 °C → 1200 °C à environ 10 °C/min
	Température de palier isotherme	1200 °C
	Débit de gaz total	1 L/min
	Charge totale de minerai	3 g
	Quantité relative de quartz	Fe/Si=2
	Creuset	Kaolinite
Variables	-log(pO ₂)	1 / 3 / 4 / 7 / 10
	O/S	0 / 0,8 / 2 / 2,5 / 3 / 4 / ∞
	Temps de palier	½ h / 8 h
	Vitesse de refroidissement	Trempe à l'air (~500 °C/min) / Refroidissement lent (10 °C/min)

L'ensemble des expériences est récapitulé en Annexe 9.

II.2) Caractérisation analytique des produits formés

La caractérisation des produits obtenus concerne deux aspects différents :

- Les bilans de matière de chacun des éléments chimiques de la chalcopirite : ils ont été effectués à partir des estimations des proportions volumiques finales de chacune des phases formées (matte, cuivre métallique, scorie) et de leur analyse physico-chimique. Cette caractéristique donne accès au rendement du procédé.

- La microstructure de la phase «scorie» elle-même : l'intérêt de cette étude est que les scories sont très souvent les seuls résidus de métallurgie retrouvés sur les sites archéologiques. Il s'agit donc de traquer dans la scorie formée des indices du grillage préalable. Pour cela, un intérêt particulier a été porté sur le degré d'oxydation des scories synthétiques, mesuré par les taux globaux de Fe³⁺.

Pour atteindre ces deux objectifs, le protocole utilisé est le suivant :

Dès qu'il est refroidi, le creuset est photographié en entier, puis coupé longitudinalement à l'aide d'une lame diamantée.

L'une des deux moitiés de coupe est incluse dans de la résine époxy. L'inclusion est alors polie d'abord au papier SiC jusqu'à 4000, puis à la suspension diamantée jusqu'à ¼ µm.

La section polie obtenue a permis d'observer les produits finaux à la loupe binoculaire, puis en microscopie optique (MO) et électronique (MEB-EDS), et également d'effectuer des analyses élémentaires locales en MEB-EDS et en microsonde électronique.

Sur l'autre moitié de coupe, une poudre d'échantillon est prélevée à la foreuse. Un forêt de diamètre 1mm est utilisé pour prélever séparément la scorie et la matte. Afin d'obtenir une représentativité optimale, un maximum de scorie est prélevé (de 50 à 500 mg, soit de 30 à 50 % de la scorie totale). La poudre de scorie obtenue a servi pour l'analyse par Diffraction de Rayons X et la spectroscopie Mössbauer.

II.2.1) Mesure du degré d'oxydation des scories

Puisque le fer est présent à la fois sous forme réduite (Fe^{2+}) et oxydée (Fe^{3+}), le degré d'oxydation de la scorie peut s'exprimer par le taux de Fe^{3+} global. Cette étude passait donc par la mise en place d'une méthode de quantification des fers en fonction de leur valence.

Les taux de Fe^{3+} des scories ont été mesurés à deux échelles :

- Sur les poudres de scorie : Ceci permet d'accéder à une valeur moyennée sur l'ensemble de la scorie. Nous avons utilisé pour cela la spectroscopie Mössbauer et la méthode Rietveld appliquée à des diagrammes de diffraction sur poudre.
- Sur des sections polies: Ceci permet de caractériser la distribution du Fe^{3+} entre les différentes phases. Les taux de Fe^{3+} ont été mesurés localement par microsonde électronique (taille de sonde $\sim 1\text{-}10\ \mu\text{m}$), en utilisant deux méthodes.

Le principe général des différentes méthodes analytiques utilisées ainsi que les protocoles analytiques suivis sont reportés en Annexe 2. Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à présenter les possibilités et les limites de chacune des méthodes utilisées.

II.2.1.a) Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer a été effectuée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Cette méthode permet de différencier et quantifier les différents fers en fonction de leurs degrés d'oxydation ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) et de leur environnement chimique (site tétraédrique /octaédrique). Les résultats peuvent être exploités à deux niveaux :

Dans un premier temps, en ne quantifiant les fers qu'en fonction de leur degré d'oxydation, nous avons cherché à estimer des taux globaux de Fe^{3+} dans les scories. Cet objectif s'est avéré largement réalisable, y compris pour des matériaux polyphasés complexes comme les scories. En effet, les Fe^{2+} et les Fe^{3+} ont des signatures très différentes en spectroscopie Mössbauer. Leur déplacement isomérique (δ), qui résulte de l'interaction entre la charge nucléaire et le nuage électronique, est compris entre 0,2 et 0,4 mm.s^{-1} pour un Fe^{2+} et entre 1 et 1,2 mm.s^{-1} pour un Fe^{3+} . Leur éclatement quadripolaire (Δ), qui résulte de l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau étudié et le gradient de champ électrique créé par la distribution de charge asymétrique qui l'entoure, est compris entre 0,5 et 1,5 mm.s^{-1} pour un Fe^{2+} et entre 2 et 3 mm.s^{-1} pour un Fe^{3+} . Les taux de Fe^{3+} ont été mesurés avec une erreur relative de 5 %.

Dans un deuxième temps, nous avons cherché à distinguer les différents Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction de la nature de leur site (environnement chimique, champ magnétique). L'objectif visé était, en plus de la quantification des Fe^{2+} et Fe^{3+} , d'étudier la distribution de chacun dans les différentes phases de la scorie, dont la phase vitreuse. Ce second objectif n'a pu être atteint que partiellement : seule la distinction entre la magnétite et les autres phases (en particulier fayalite et phase vitreuse) est claire : en spectroscopie Mössbauer, la présence d'un champ magnétique local se traduit par une levée de dégénérescence des niveaux nucléaires. La magnétite apparaît donc comme un sextuplet, et les autres phases comme des doublets.

En revanche, la fayalite et la phase vitreuse (ainsi que les pyroxènes lorsqu'il y en a) se sont avérées impossible à décorréler par spectroscopie Mössbauer. Pour ces deux phases, le fer est en sites octaédriques non magnétiquement ordonnés, et ces contributions se mélangent donc. Une possibilité pour mieux séparer les contributions de ces phases serait d'effectuer ces mesures à basse température [Mette, 2003].

II.2.1.b) Méthode de Rietveld appliquée à la DRX sur poudre

L'objectif visé par la méthode de Rietveld implique une démarche inverse à la spectroscopie Mössbauer : dans un premier temps, il s'agit de quantifier les différentes phases cristallisées à partir d'un diagramme de DRX, puis de s'en servir pour accéder aux taux de Fe^{3+} globaux dans les scories.

Pour cette deuxième étape, deux approximations doivent être faites : 1) négliger la phase vitreuse et 2) spéculer sur les proportions de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de chaque phase, en négligeant les éventuels écarts à la stœchiométrie. Pour cette seconde hypothèse, nous avons considéré d'une part, que la magnétite (spinelle de formule $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$) contient 2/3 de Fe^{3+} et 1/3 de Fe^{2+} et d'autre part, que la fayalite

est totalement réduite, et contient exclusivement du Fe^{2+} . Cette seconde hypothèse était particulièrement importante à vérifier, car la littérature rapporte l'existence de fayalite oxydée dans des scories archéologiques (voir Chapitre I paragraphe VII.4.3.b)).

Afin de mesurer le degré d'oxydation spécifique de la fayalite, nous avons effectué des mesures locales de deux façons : 1) par microsonde électronique sur les scories expérimentales et 2) par μ -XANES sur les scories archéologiques (Chapitre V). Le choix de ces méthodes est justifié par le volume analysé pour chacune d'entre elles : dans une matrice silicatée, la longueur d'atténuation du faisceau de rayons X est d'environ 30 μm , tandis que celle des électrons est de 1-2 μm . Par conséquent, le μ -XANES a été utilisé pour des scories archéologiques dont les cristaux de fayalite sont de taille supérieure à 50 μm , et la microsonde a été utilisée sur les scories expérimentales, dont les cristaux sont microniques.

II.2.1.c) Microsonde électronique

Les mesures par microsonde électronique ont été réalisées au Service d'analyse Camparis de Jussieu (Paris 6). Réalisées sur des sections polies de scories, elles donnent accès aux taux de Fe^{3+} localisés dans un petit volume (de l'ordre de 10 μm^3 , il dépend des paramètres d'acquisition). Grâce à cette faible taille de sonde, l'objectif était de sonder chaque phase séparément. Deux méthodes ont été testées.

- La première, développée récemment [Fialin *et al.*, 2004], consiste à mesurer le Fe^{3+} à partir de la position de la raie d'émission L_α du fer. Le niveau électronique 3d des atomes de fer est partiellement rempli. Il se manifeste donc par un effet d'auto-absorption, qui conduit à une distorsion des raies L_α du spectre d'émission. Le recouvrement de la raie L_α et de la bande d'absorption $\text{Fe}L_{III}$ conduit à un déplacement de la raie d'émission L_α plus important dans le cas d'un Fe^{2+} que d'un Fe^{3+} . Cette technique présente deux limites : d'abord les effets de géométrie des sites ont une grande influence sur l'auto-absorption, et cette méthode ne fonctionne donc que sur les phases vitreuses, pour lesquelles ils sont moyennés. Ensuite, afin d'éviter de réduire les fers sous le faisceau, l'intensité du faisceau est faible (≤ 90 nA). Dans ces conditions, la raie d'émission L_α est très peu intense (même lorsque la teneur totale en fer est élevée), et l'écart-type des mesures est très important. Dans le cas d'une scorie très riche en fer (20 % en masse), en effectuant une statistique de 70 mesures sur un même échantillon, nous avons obtenu des écart-types de 50 % la valeur (ceux-ci pourraient être encore plus importants pour des scories moins riches en fer).

- La seconde méthode consiste à mesurer localement les compositions élémentaires des scories, dont l'oxygène. Les taux de Fe^{3+} sont alors calculés à partir des rapports O/Fe mesurés. Chaque cation présent dans le mélange (Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , K^+ , Na^+ , etc.) est quantifié et associé à un nombre d'oxygène fixe. Les fers sont, dans un premier temps, tous considérés comme divalents. Les oxygènes mesurés en excès correspondent alors aux Fe^{3+} présents dans le mélange. La principale limite de cette méthode est que l'information sur l'oxygène est très surfacique. Elle provient des premiers 0,5 μm . La précision sur la quantification des oxygènes est considérée de l'ordre de 1 %, mais des éventuels effets de surface ont des effets extrêmement néfastes sur les mesures. Ces effets peuvent être liés à des problèmes de reliefs, d'hygroscopie de l'échantillon, ou de carbone chimique ou physiquement sorbé en surface. Remarquons que la présence d'un cation non mesuré ou non lié à l'oxygène entraîne également des erreurs importantes. Les premiers essais de mesures de cette méthode ne seront ici présentés qu'en Annexe (Annexe 10).

III) Résultats

III.1) Préambule

Faisons quelques remarques préalables pour simplifier la lecture :

Dans tout ce paragraphe, les expériences seront notées A/B, où A est le rapport O/S initial et B est la pO_2 imposée dans le four. Par exemple, l'expérience réalisée à partir d'un rapport O/S=0 avec une $pO_2=10^{-4}$ atm sera notée 0/ 10^{-4} .

Dans les légendes des photographies nous utiliserons par convention les abréviations LB pour loupe binoculaire, MO pour microscope optique, MEB pour microscope électronique à balayage, MEB-FEG pour microscope électronique à balayage à effet de champ. Tous les clichés réalisés au microscope électronique sont réalisés en électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique).

La terminologie « scorie » n'a pas la même signification dans le cas des simulations en laboratoire et des déchets archéologiques. En laboratoire, la phase « scorie » est très bien séparée de la matte et du cuivre. Il s'agit donc ici de la phase silicatée prise isolément. En conditions archéologiques, la scorie représente les déchets, constitués à la fois de la phase « scorie » à proprement parler, mais également des reliquats de matte et de cuivre métallique qui sont incorporés dedans.

Les 11 expériences doublées attestent toutes d'une bonne reproductibilité des conditions opératoires. Deux expériences identiques conduisent à des produits semblables, du point de vue macroscopique comme microscopique (cristaux de même nature, dans des proportions comparables).

III.2) Evolution des macrostructures des produits formés

A la fin des expériences, mis à part quelques cas exceptionnels que nous préciserons, les produits obtenus sont très compacts au fond du creuset et forment un ménisque, signe d'un bain très fluide. Ils présentent, au maximum, trois phases différentes: le cuivre, la matte et la phase « scorie ».

Les produits obtenus peuvent être répartis en trois groupes selon leur macrostructure (voir Tableau 23, Figure 73 et Figure 74) :

Groupe S (pour Sulfure) :

Ce groupe concerne l'expérience $0/10^{-4}$.

Le produit formé est constitué exclusivement d'une matte homogène très poreuse. Aucun cuivre métallique, ni aucune scorie ne sont observés, ce qui témoigne d'une oxydation nulle.

Cette particularité ne fait que confirmer la problématique de départ : il est impossible d'obtenir du cuivre à partir de chalcoppyrite seule en une étape réductrice (pour une $pO_2 < 10^{-3}$ atm) à l'état liquide.

Groupe I (pour Intermédiaire) :

Ce groupe, qui concerne les expériences $0,8/10^{-3}$, $2/10^{-10}$, $2/10^{-4}$, $2/10^{-3}$, $2,5/10^{-10}$ et $2,5/10^{-7}$ correspond à l'apparition d'une scorie.

- $O/S=0,8$, il n'y a présence que de matte et de scorie. Aucun nodule central de cuivre n'apparaît. Nous pouvons tout de même observer du cuivre métallique, en quantité faible, sous forme de filets présents dans la matte et/ou d'épis qui poussent au-dessus de la matte ("whiskers").
- A $O/S=2$, en revanche, le produit obtenu présente trois zones bien distinctes:
un nodule de cuivre central,
à la périphérie du cuivre central, une zone intermédiaire de matte
une zone de scorie qui parfois recouvre le tout.
- A partir de $O/S=2,5$, il ne reste plus aucune matte. Les deux zones distinctes sont le nodule central de cuivre et la scorie.

Groupe O (pour Oxydé) :

Ce groupe concerne l'expérience $2,5/10^{-10}$, et l'ensemble des expériences effectuées à $O/S=3$, 4 et ∞ . Ce groupe apparaît lorsque nous commençons à observer des pertes de cuivre dans la scorie par oxydation. La scorie change de couleur (elle passe de brun sombre à brun violacé) et le nodule central de cuivre diminue en volume.

Tableau 23 : Première classification des différents produits obtenus en fonction des rapports O/S. Les scories expérimentales sont réparties en trois groupes en fonction des éléments de la chalcopirite piégés dans la scorie.

$-\log(P_{O_2})$	O/S=0	0,8	2	2,5	3	4	∞
1 (air)	Scorie Cuivreuse Cuivre métallique		Scorie Cuivreuse Cuivre métallique				
3	Matte	Matte Scorie (+ ϵ Cuivre métallique)	Matte Scorie ferreuse Cuivre métallique		Scorie ferreuse- cuivreuse Cuivre métallique	Scorie ferreuse- cuivreuse Cuivre métallique	Oxyde de cuivre
4			Matte Scorie ferreuse Cuivre métallique	Scorie ferreuse- cuivreuse Cuivre métallique	Scorie ferreuse- cuivreuse Cuivre métallique	Scorie ferreuse- cuivreuse Cuivre métallique	
7			Matte Scorie ferreuse Cuivre métallique	Scorie ferreuse Cuivre métallique	Scorie ferreuse- cuivreuse Cuivre métallique	Scorie ferreuse- cuivreuse Cuivre métallique	
10				Scorie ferreuse Cuivre métallique			

	Groupe S: aucune oxydation
	Groupe I: oxydation du fer et du soufre
	Groupe O: oxydation du cuivre

Une distinction très forte est marquée entre les produits formés sous air ($p_{O_2} \sim 0,21$), qui font tous partie du groupe O, et ceux formés dans le domaine $10^{-10} \text{ atm} \leq p_{O_2} \leq 10^{-3} \text{ atm}$.

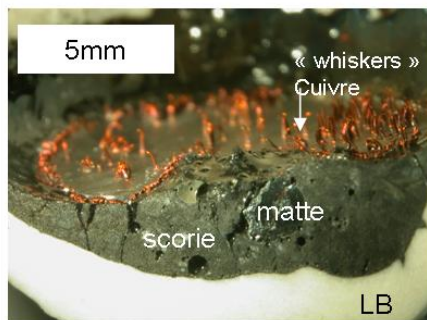
Groupe S

O/S=0:

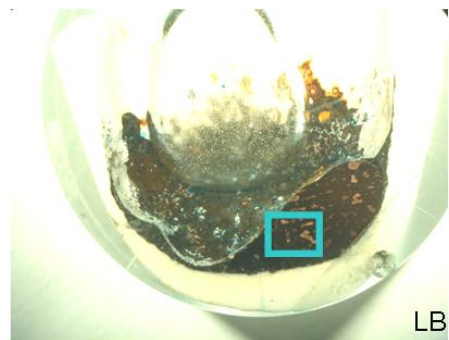


Groupe I

O/S=0,8:



O/S=2:



O/S=2,5:

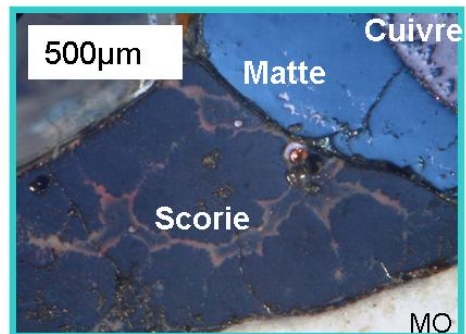
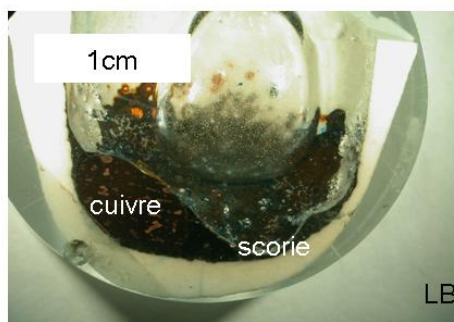


Figure 73: Macrostructures des scories du groupe S et I. Le groupe S est constitué exclusivement d'une matte poreuse. Le groupe I correspond à l'apparition d'une scorie. Nous pouvons distinguer deux cas extrêmes selon que la scorie enveloppe, un nodule central de cuivre + matte (O/S=2) ou de cuivre seul (O/S=2,5).

Groupe O

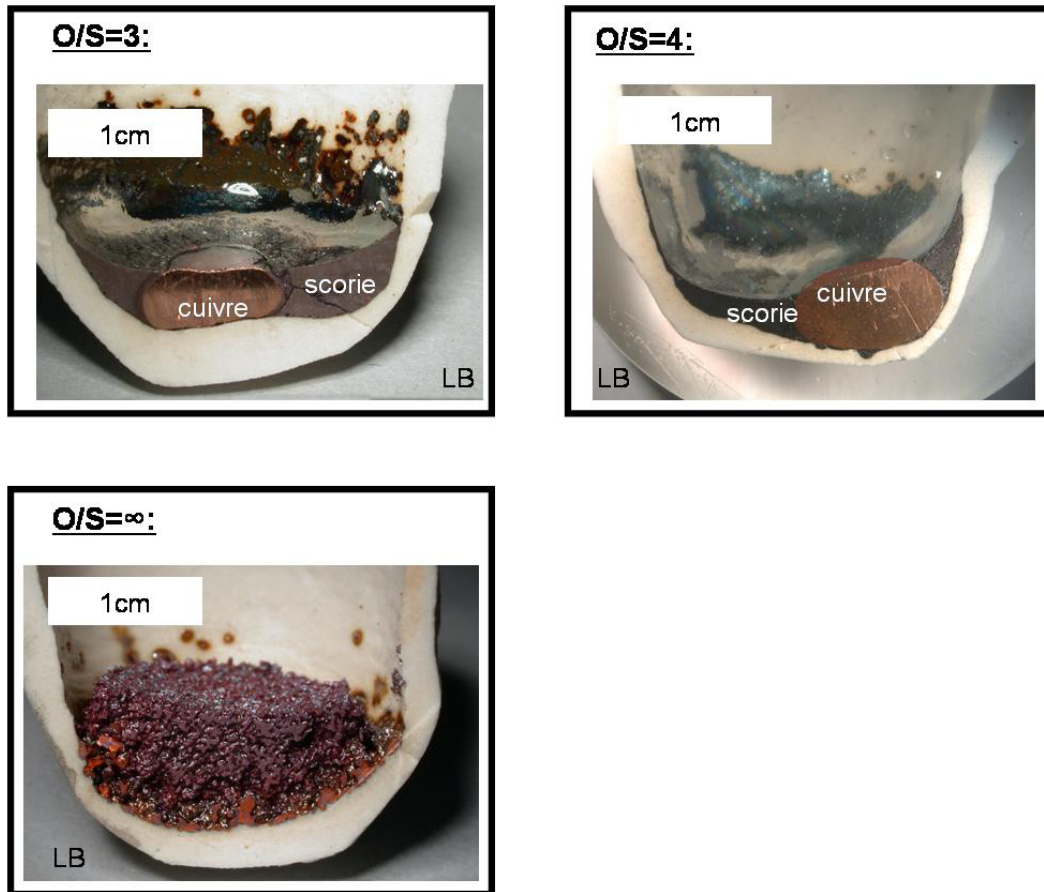


Figure 74: Macrostructures des scories du groupe O. Ce groupe correspond à l'apparition d'oxydes de cuivre dans la scorie.

III.3) Microstructure du cuivre et de la matte

Le nodule central de cuivre peut éventuellement contenir des précipités de sulfures de cuivre de type chalcocite (Cu_2S), ainsi que, parfois, une faible quantité de fer ($\sim 0,5$ % atomique) en solution solide homogène.

Dans l'intervalle $p\text{O}_2=10^{-10}$ - 10^{-3} atm, ni la $p\text{O}_2$, ni la durée du palier isotherme n'a d'influence sur la composition de la matte. En revanche, cette dernière évolue avec les rapports O/S (Tableau 24).

Tableau 24: Evolution de la composition et microstructure de la matte en fonction du rapport O/S, à 1200°C et pour une $p\text{O}_2$ comprise entre 10^{-4} et 10^{-10} atm (dans cet intervalle la $p\text{O}_2$ n'influe pas sur la transformation de la matte).

O/S	Composition chimique (en élémentaire)	Microstructure
0	$\text{CuFeS}_{1,6}$	Démixtion en bornite (Cu_5FeS_4) et en pyrite (FeS) Voir fig.8
0,8	$\text{Cu}_{63,3}\text{Fe}_5\text{S}_{31,7}$	Homogène
2	Cu_2S	Homogène

A O/S=0, la perte de 20 % du soufre sous forme de S_2 entraîne une démixtion de la matte en bornite (Cu_5FeS_4) et pyrite (FeS) (Figure 75).

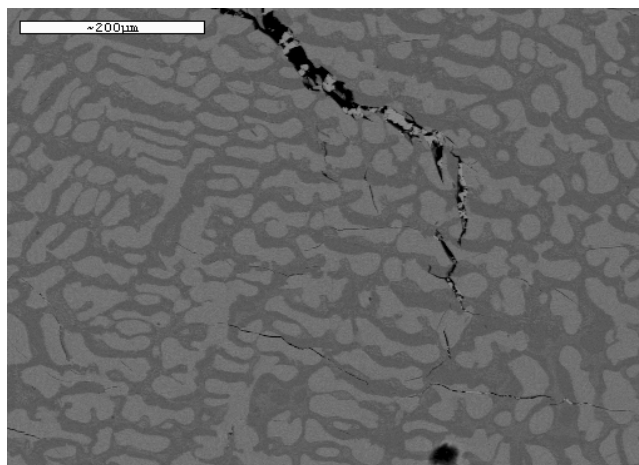


Figure 75: Microstructure vue au MEB d'une chalcopyrite fondue à 1200 °C (O/S=0). Nous pouvons observer sur cette image une démixtion de la chalcopyrite en bornite (Cu_5FeS_4 : phase claire) et en pyrite (FeS : phase sombre).

A O/S=0,8 et 2, la matte est parfaitement homogène. Aucune précipitation de cristaux n'est observée, même lorsque 5 % de fer (en atomique) sont encore présents (à O/S=0,8).

Nous reviendrons sur ces compositions dans le paragraphe « Bilan de matière », et nous verrons qu'elles sont un indicateur direct de la quantité d'oxyde de cuivre dans le système.

III.4) Microstructure de la phase « scorie »

Dans cette partie, nous nous limiterons dans un premier temps aux scories synthétisées par trempes thermiques après 30 minutes de palier isotherme à 1200 °C. Ensuite, nous discuterons de l'influence de la durée de l'isotherme et de la vitesse de refroidissement sur la microstructure de la scorie.

Les scories trempées à l'air (500 °C/min) présentent la plupart du temps des traces de cristallisations submicroniques, parfois si fines qu'elles ne sont pas détectées au MEB conventionnel (résolution spatiale ~1 µm). Pour certains échantillons du groupe I, nous avons eu recours à un microscope électronique à effet de champ (résolution spatiale : quelques nanomètres), ce qui nous a permis de visualiser directement ces cristaux.

La nature des cristaux formés (et notamment la valence du fer dans ces cristaux) permet de classifier les scories obtenues en sous-groupes (Tableau 25).

A l'intérieur du groupe I :

- le groupe I' correspond aux scories pour lesquelles les phases contenant du fer sont uniquement ferreuses, la fayalite Fe_2SiO_4 .
- le groupe I'' démarre lorsque des phases à la fois ferreuses et ferriques commencent à cristalliser, la magnétite Fe_3O_4 .

A l'intérieur du groupe O

- le groupe O' correspond aux scories pour lesquelles des phases contenant du cuivre apparaissent, et sont exclusivement de la delafossite (CuFeO_2). Les phases contenant du fer sont de plusieurs types (magnétite Fe_3O_4 et delafossite CuFeO_2).
- Le groupe O'' démarre lorsque de la cuprite (Cu_2O) apparaît. Les phases contenant du fer sont uniquement ferriques (ici, la delafossite).
- Le groupe O''' correspond aux produits constitués de cuprite seule.

Remarquons qu'il n'y a jamais coexistence de fayalite et de delafossite. Il n'y a pas non plus coexistence de sulfures et d'oxydes de cuivre. Si ces mélanges sont rencontrés dans une scorie archéologique, cela montre une hétérogénéité des conditions redox dans le système.

Le Tableau 25 illustre les différents sous-groupes obtenus en fonction des rapports O/S et de la pO_2 .

Tableau 25 : Les différents sous-groupes des scories synthétiques en fonction des rapports O/S et de la pO_2 . Pour chaque condition opératoire sont indiquées les phases majoritaires présentes dans la scorie.

$-\log(pO_2)$	O/S=0	0,8	2	2,5	3	4	∞
1 (air)	Delafossite Magnétite Cuprite		Delafossite Cuprite Ténorite				
3	Pas de scorie (Matte)	Quartz Fayalite	Quartz Fayalite Magnétite		Delafossite Magnétite	Delafossite Cuprite	Cuprite
4			Quartz Fayalite Magnétite	Delafossite Magnétite	Delafossite Magnétite	Delafossite Cuprite	
7			Quartz Fayalite Magnétite	Quartz Fayalite Magnétite	Delafossite Magnétite	Delafossite Cuprite	
10				Quartz Fayalite Magnétite			

	Groupe S		Groupe O'
	Groupe I'		Groupe O'
	Groupe I''		Groupe O'''

Nous allons maintenant décrire la microstructure de chaque groupe, et leur évolution en fonction de la pO_2 et des rapports O/S.

Groupe I' (expérience $0,8/10^{-3}$; voir Figure 76) :

Les phases cristallisées présentes dans la scorie sont le quartz (SiO_2) et la fayalite (Fe_2SiO_4) (Tableau 25).

Le quartz apparaît sous la forme de nodules, dont la taille est majoritairement millimétrique, mais décroît fortement dans la zone proche du nodule central de cuivre (couche d'environ $20\mu m$).

Entre ces nodules de quartz apparaissent, dans certaines zones, des cristaux de fayalite (Fe_2SiO_4) dont la texture morphologique rappelle les « feather olivine » [Donaldson, 1976]. Ces cristaux, de tailles submicroniques, n'ont pu être observés qu'au MEB à effet de champ (Figure 76 à droite). Les zones cristallisées, larges de quelques dizaines de μm , semblent aléatoirement distribuées dans la scorie.

La scorie contient également des nodules de cuivre non séparés. Ils peuvent être assez nombreux mais de petites tailles (de quelques dizaines de nanomètre à $1\mu m$). Ils représentent au total moins de 2% de la masse totale de la scorie.

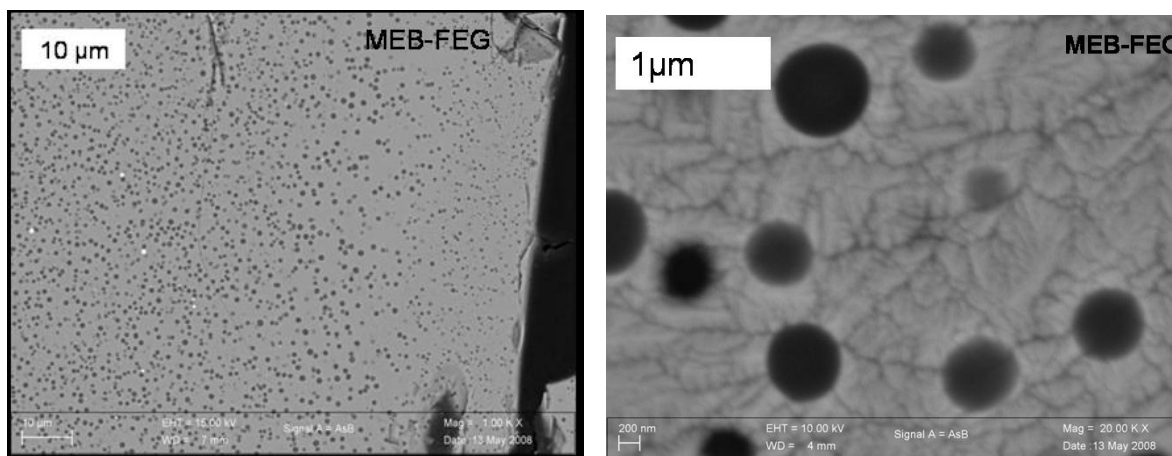


Figure 76: Microstructure d'une scorie du groupe I'. Nous pouvons observer des billes de quartz millimétriques (en noir), entre lesquelles apparaissent, dans certaines zones, des cristaux de fayalite (Fe_2SiO_4) microniques. Les petites billes blanches sont des nodules de cuivre. L'image de droite représente un agrandissement d'une zone cristallisée.

Groupe I'' (expériences $2/10^{-3}$, $2/10^{-4}$, $2/10^{-7}$, $2,5/10^{-10}$ et $2,5/10^{-7}$, voir Fig. 10).

Dans ce groupe, la scorie présente, à l'échelle mésoscopique, deux phases :

Des polyèdres de magnétite d'environ $10\mu\text{m}$, souvent regroupés en amas (~quelques dizaines de polyèdres par amas). Ces amas sont situés aléatoirement dans le creuset. Une estimation grossière de la quantité de ces polyèdres de magnétite sur une coupe observée au MEB révèle clairement qu'ils augmentent fortement avec le rapport O/S (Voir les clichés MEB sur la Figure 78). A $\text{O/S}=2,5$ (voir la comparaison des deux photos du haut sur la Figure 78), les amas de grains de magnétite sont beaucoup plus nombreux qu'à $\text{O/S}=2$, et de taille parfois plus importante (10 à $40\mu\text{m}$). En revanche, leur évolution avec la $p\text{O}_2$ n'a pas été détectée.

Entre les amas de magnétite, une phase fondue à $1200\text{ }^\circ\text{C}$: cette phase présente deux zones différentes :

- Une zone constituée majoritairement de fayalite, en cristaux alignés adoptant une morphologie en « feather olivine » [Donaldson, 1976]. Cette zone est révélée en microscopie optique par un voile rose d'aspect laiteux, qui révèle la présence de petits cristaux très dispersés diffusant la lumière (Figure 77). Les cristaux à l'origine de ce phénomène pourraient être les nodules de cuivre ou les fayalites microlithiques.
- Une zone d'intercroissance de fayalite, et d'un mélange quartz/magnétite. Cette zone semble être le marqueur de l'équilibre fayalite-quartz-magnétite (ou FQM) (réaction [4]). En passant d'un rapport $\text{O/S}=2$ à $\text{O/S}=2,5$, le mélange magnétite/silice est en proportion beaucoup plus importante par rapport à la fayalite, au point que cette dernière est très

minoritaire, et quasiment non détectée en DRX. L'équilibre FQM est beaucoup plus déplacé vers la droite.

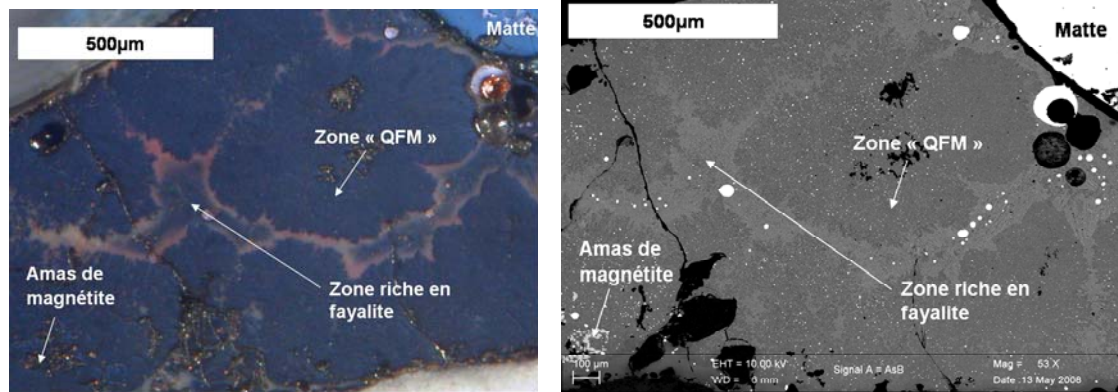
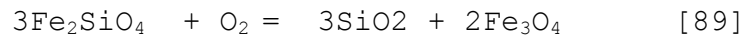


Figure 77: Vue d'ensemble d'une scorie du groupe I'' en MO (à gauche) et en MEB (à droite). Trois zones peuvent être distinguées : 1) les zones d'amas de magnétite, 2) les zones riches en fayalite, qui présentent un aspect rose laiteux en MO et clair en MEB, et 3) les zones fayalite-quartz-magnétite (FQM), sombres en MO et en MEB. Des détails de ces trois zones sont présentés sur la Figure 78.

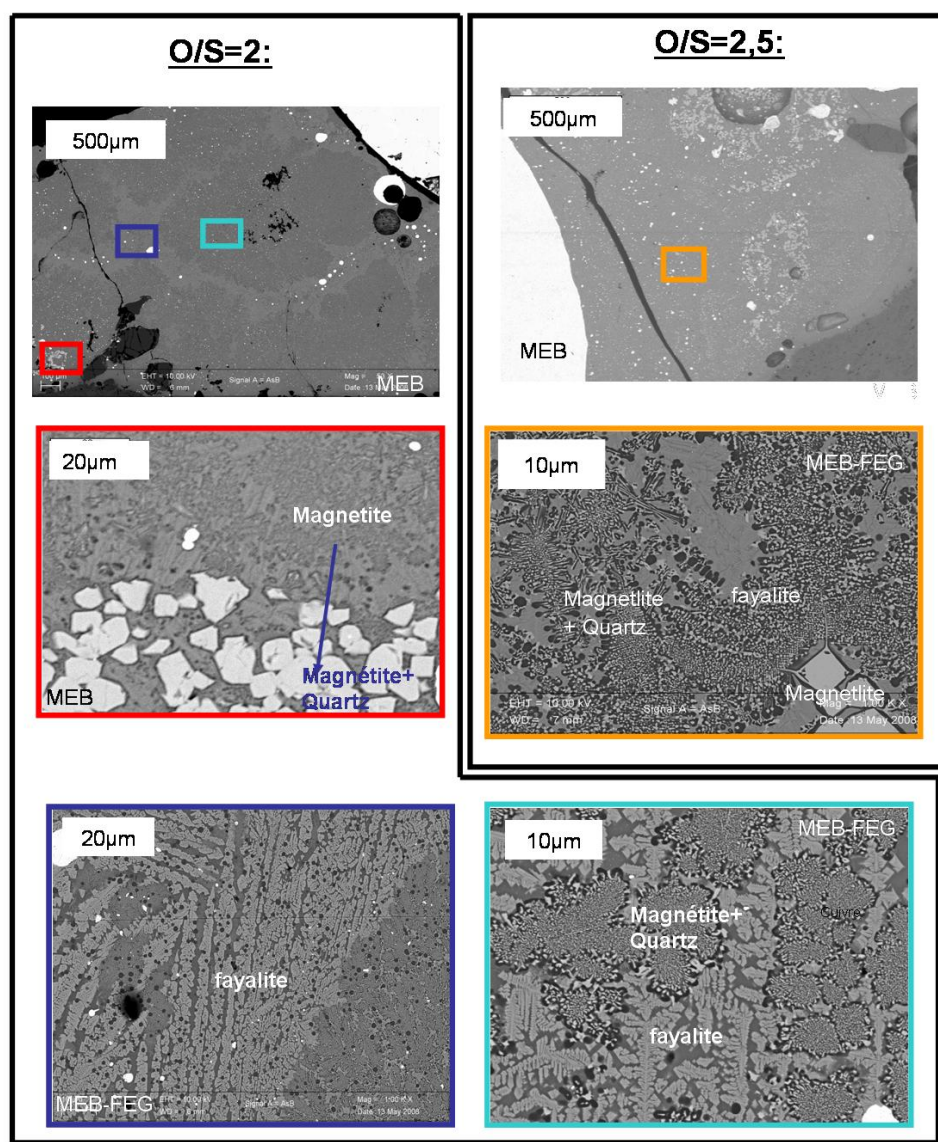


Figure 78: Microstructure d'une scorie du groupe I' (à O/S=2 et 2,5). La scorie présente de la magnétite en polyèdre d'environ 10 µm, ou en dendrites, des cristaux de fayalite et des billes de quartz. Certaines zones témoignent de l'équilibre Fayalite = Quartz + Magnétite (FQM).

Groupe O' (expériences $2,5/10^{-4}$, $3/10^{-7}$, $3/10^{-4}$ et $3/10^{-3}$ (voir Figure 79) :

Les phases cristallisées présentes dans la scorie sont très majoritairement la magnétite (Fe_3O_4) et la delafossite (CuFeO_2). La delafossite se présente sous forme de gerbes de lamelles fines ($\sim 50\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$). La magnétite est très majoritairement dendritique.

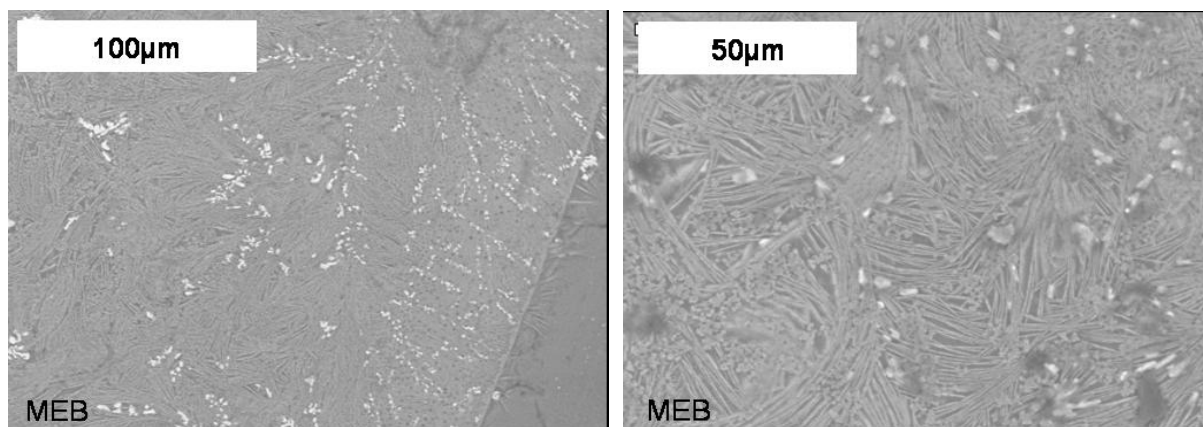


Figure 79: Microstructure d'une scorie du groupe O'. La scorie présente 1) des cristaux de magnétite (Fe_3O_4 en blanc) dendritiques de taille micronique et 2) de la delafossite (CuFeO_2 , en gris), sous forme de lamelles fines en gerbe ($\sim 50\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$).

Groupe O'' (expériences $4/10^{-7}$, $4/10^{-4}$ et $4/10^{-3}$) (Figure 80) :

Les phases cristallisées présentes dans la scorie sont très majoritairement la delafossite (CuFeO_2), la cuprite (Cu_2O), et la cristobalite (SiO_2). Ces trois phases cristallisent pendant le palier isotherme et les échantillons sont donc très bien cristallisés. La delafossite cristallise en lamelles fines ($\sim 100\text{-}5\ \mu\text{m}$), la cuprite en grains arrondis ($\sim 10\ \mu\text{m}$), et la cristobalite est granulaire ($\sim 10\ \mu\text{m}$).

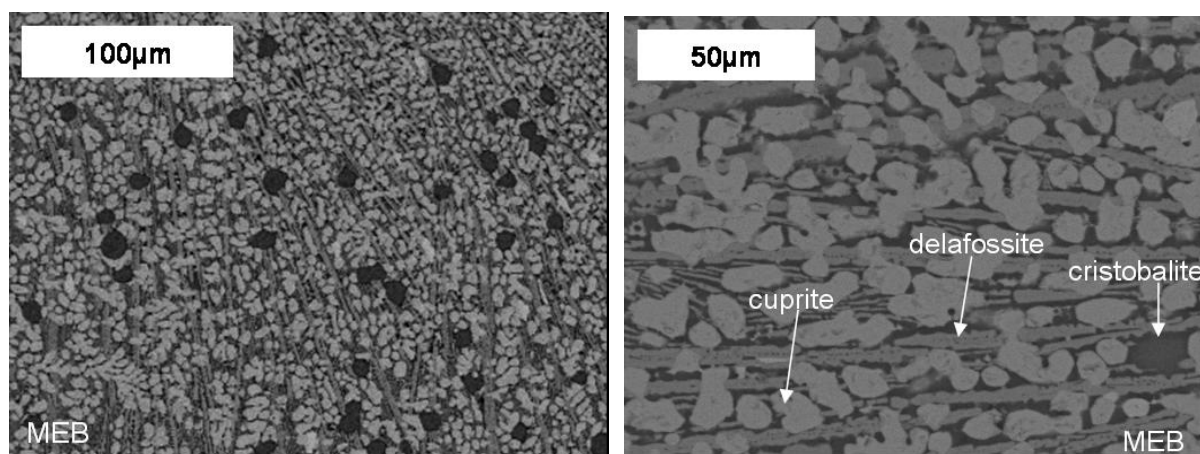


Figure 80: Microstructure d'une scorie du groupe O''. La scorie, très bien cristallisée, présente 1) des cristaux de delafossite (CuFeO_2) en baguettes fines alignées ($\sim 100 \times 5\ \mu\text{m}$), 2) des cristaux de cuprite (Cu_2O) en grains arrondis ($\sim 10\ \mu\text{m}$), et 3) de la cristobalite (SiO_2), en noir.

Le groupe O''' (expérience $\infty / 10^{-3}$) (voir Figure 81) :

Ce groupe est constitué exclusivement de cuprite.

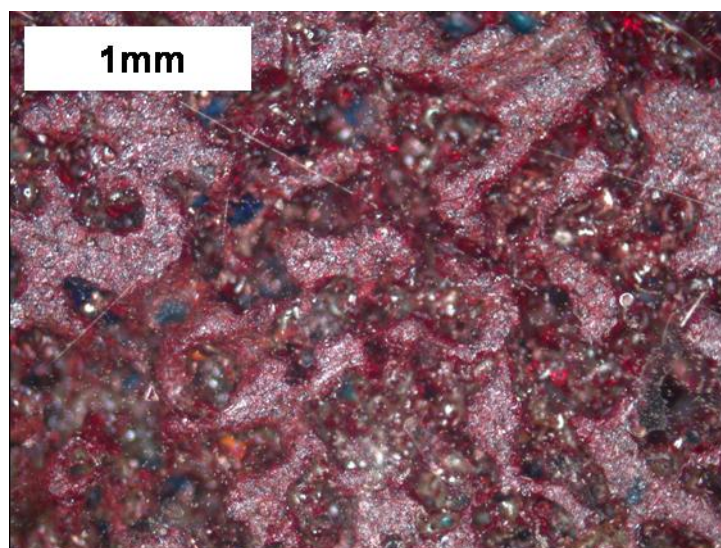


Figure 81: Microstructure, observée en microscopie optique, d'une scorie du groupe O'''. Ce groupe est constitué exclusivement de cuprite (Cu_2O).

III.4.1) Effet du temps de palier isotherme

En multipliant le temps de palier isotherme par 16 (i.e. en passant de 30 min à 8 h), les 8 scories obtenues sont beaucoup moins cristallisées que leurs analogues ($p\text{O}_2$ et O/S identiques). L'allure générale des diagrammes de DRX sur poudre témoigne en effet d'une phase vitreuse en quantité très importante (Figure 82).

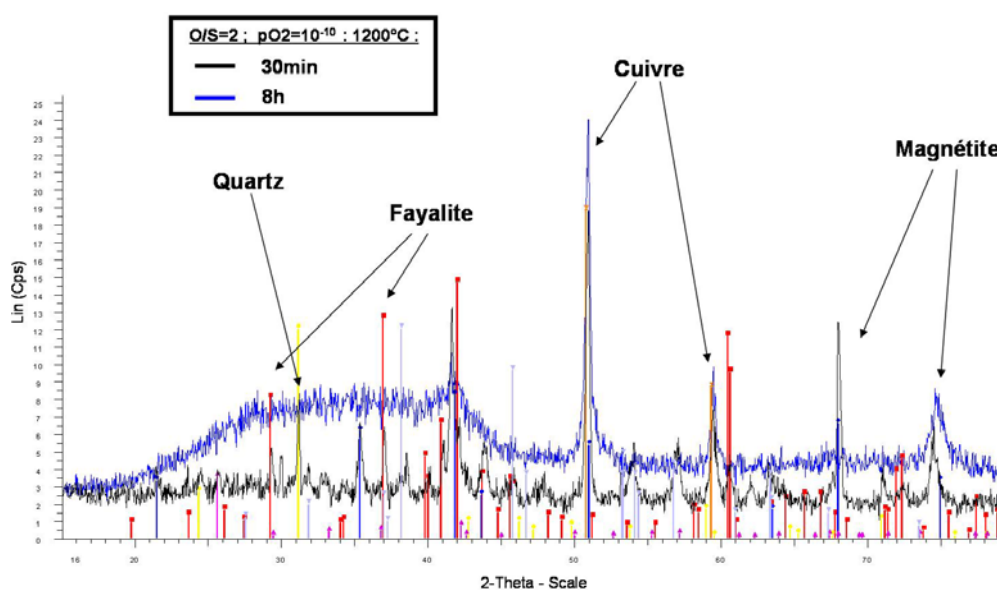


Figure 82: Comparaison des diagrammes DRX sur poudre de deux scories synthétisées à partir de paliers isothermes de respectivement 30min (courbe noire) et 8heures (courbe bleue). Tous les autres paramètres sont égaux (O/S=2, $p\text{O}_2=10^{-10}$, $T=1200^\circ\text{C}$).

Deux interprétations peuvent être proposées:

- **Un effet d'homogénéisation de la température de la scorie liquide :** La température du liquide n'a pas atteint 1200 °C après ½ h et continue d'augmenter lentement jusqu'à 8 h. Or, la température de surfusion a une grande influence sur le taux de cristallisation après refroidissement [Hammer, 2006]. Puisqu'elle est plus élevée après 8 heures, elle conduit à des scories très vitreuses. Cette hypothèse peut être vérifiée en plaçant un thermocouple dans le bain liquide.
- **Un effet d'évolution des compositions chimiques :** Au cours du palier isotherme, certains éléments des parois du creuset diffusent dans la scorie (Na, K, Al, etc.) et favorisent la formation d'un verre (Tab. 5). Le Tableau 26 reporte les compositions élémentaires globales des scories obtenues après ½ h et 8 h. En particulier, nous pouvons constater qu'entre ½ h et 8 h, le taux d'Al₂O₃ passe de 7 à 12 % en masse.

Tableau 26: Evolution de la composition globale d'une scorie synthétique (2/10⁻⁷) après 30 min et 8 heures de palier isotherme à 1200 °C (% massique).

Oxyde	½ h (%)	8 h (%)	Creuset (%)
Na ₂ O	0,4 ± 0,4	0,6 ± 0,4	0,9 ± 0,3
K ₂ O	0,8 ± 0,7	1,2 ± 0,7	2,9 ± 0,2
MgO	0,1 ± 0,4	0,15 ± 0,4	1,4 ± 0,8
Al ₂ O ₃	7 ± 2	12 ± 2	34 ± 2,5
CaO	0,2 ± 0,3	0,2 ± 0,3	0,4 ± 0,1
SiO ₂	19 ± 4	22 ± 4	59 ± 2,6
Fe ₂ O ₃	73 ± 7	64 ± 7	1 ± 0,2
Fe/Si	1,8	1,4	-
Total	100	100	100

III.4.2) Effet de la vitesse de refroidissement

En diminuant significativement la vitesse de refroidissement (i.e. en passant de 500 °C/min à ~10 °C/min), les taux de cristallinité ne semblent pas fortement accrus et les microstructures sont proches (en réalité, les diagrammes DRX montrent que même après trempe thermique, les scories sont très cristallisées).

En revanche, les tailles de cristaux sont environ 50 fois plus importantes (Figure 83).

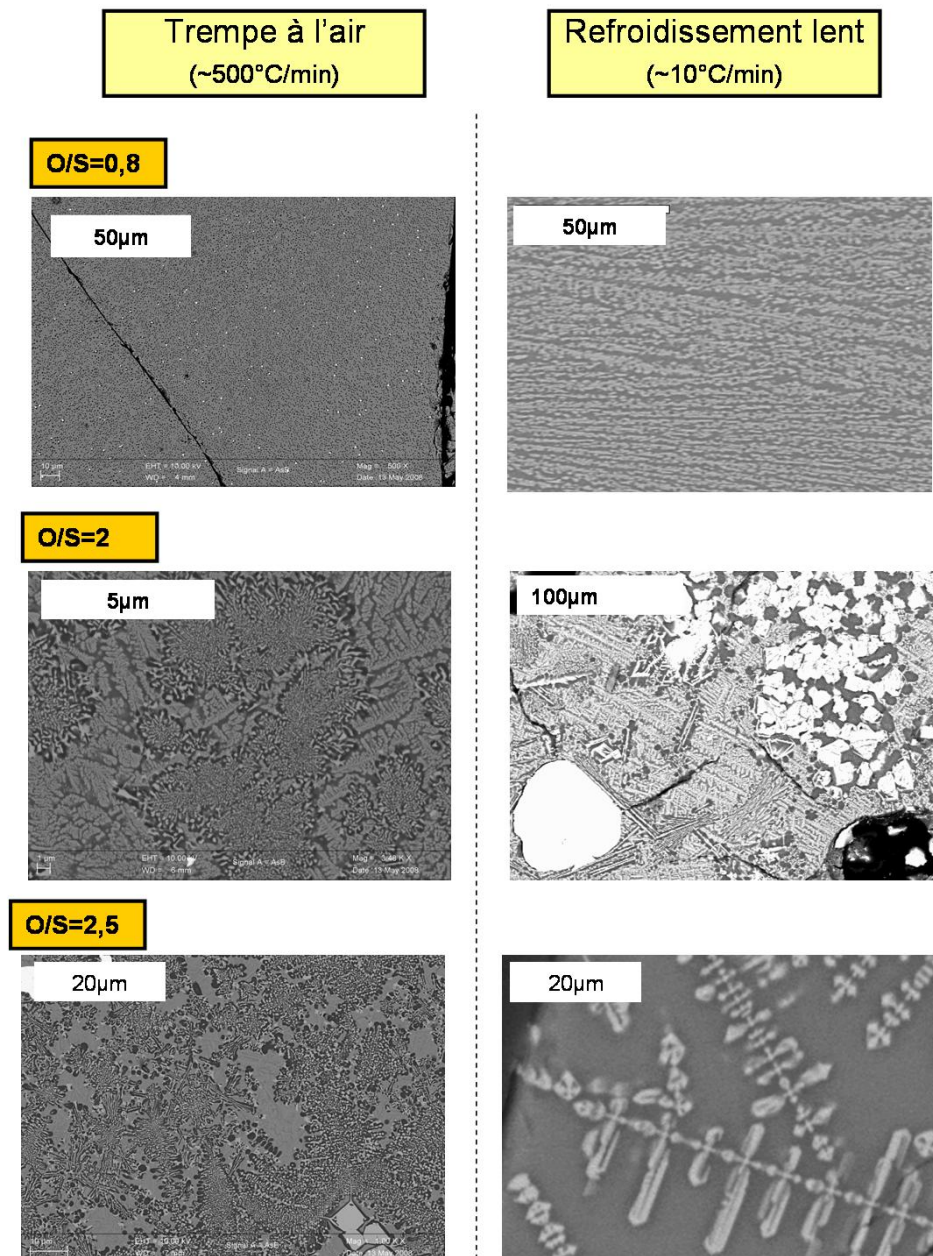


Figure 83: Comparaison des microstructures de scories synthétiques en fonction des vitesses de refroidissement à O/S =0,8, 2 et 2,5 (500 °C/min à gauche, 10° C/min, à droite). Lorsque les scories sont refroidies lentement, les cristaux ont des textures morphologiques semblables, mais de tailles environ 50 fois plus grandes.

O/S=0,8 : A 10 °C/min, les cristaux de fayalite, situés entre les billes de quartz de 1µm, sont présents dans tout le volume de la scorie, sous la forme de chaînes ordonnées de tailles 50 µmx5 µm, tandis qu'à 500 °C/min elles sont aléatoirement situées dans la scorie, et leurs tailles étaient de l'ordre du micron.

O/S=2 : Dans les zones fayalite/magnétite/quartz, les cristaux ont des tailles de l'ordre de la dizaine de microns à 10 °C/min, contre des tailles submicroniques à 500 °C/min.

O/S=2,5 : Nous pouvons faire les mêmes observations qu'à O/S=2. De plus, les dendrites de magnétite ont des longueurs de 50 à 100 µm contre ~1µm à 10 °C/min.

III.5) Bilans de matière

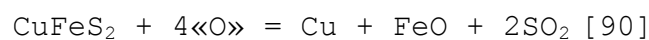
Les bilans de masse de chaque élément présent dans la chalcopirite (cuivre, fer et soufre) ont permis de mettre en évidence:

- l'interaction entre sulfures et oxydes à l'état liquide.
- l'innocuité de l'atmosphère vis-à-vis de l'oxydation de la matte.
- les conditions opératoires pour lesquelles le rendement du procédé est optimal (i.e. rapport cuivre métallique / cuivre total).

Définissons d'abord ce que représentent ces bilans :

Les bilans de fer et du soufre consistent à calculer quelle proportion est restée dans la matte, et quelle proportion est éliminée par oxydation (sous forme de SO₂ pour le soufre, ou sous forme d'oxydes piégés dans la scorie pour le fer)

Ils définissent le degré d'avancement de la réaction [90] :



Les bilans de masse du fer et du soufre consistent à effectuer des analyses élémentaires de la matte restante. Les déficits de fer et de soufre par rapport à la composition de la chalcopirite initiale correspondent à la proportion oxydée.

Lorsque le rapport O/S est élevé et que la réaction [90] est suffisamment avancée, une partie de la chalcopirite initiale forme du cuivre métallique. Le bilan de masse du cuivre consiste alors à calculer, parmi le cuivre de la chalcopirite initiale, quelle proportion est restée dans la matte, quelle proportion a formé le cuivre métallique, et quelle proportion s'est perdue dans la phase «scorie » par oxydation (réaction [91]).

Il est à noter que parmi la quantité de cuivre obtenue à la fin de l'expérience, une part provient également de la malachite. Ce bilan de masse donne également une idée du rendement du procédé.



Comme nous l'avons vu (Tableau 24 p.196), ni la pO_2 ni le temps de palier isotherme n'ont d'influence sur le degré d'oxydation de la matte. Nous nous limiterons donc ici à présenter ce dernier en fonction du rapport O/S. Pour chaque rapport O/S, nous présenterons 1) le bilan de masse du cuivre, 2) celui du fer et du soufre et 3) les équations bilan qui gouvernent cette oxydation. La Figure 84 et la Figure 85 illustrent le bilan de cuivre, tandis que la Figure 86 illustre l'évolution du départ de soufre et de fer avec le rapport O/S.

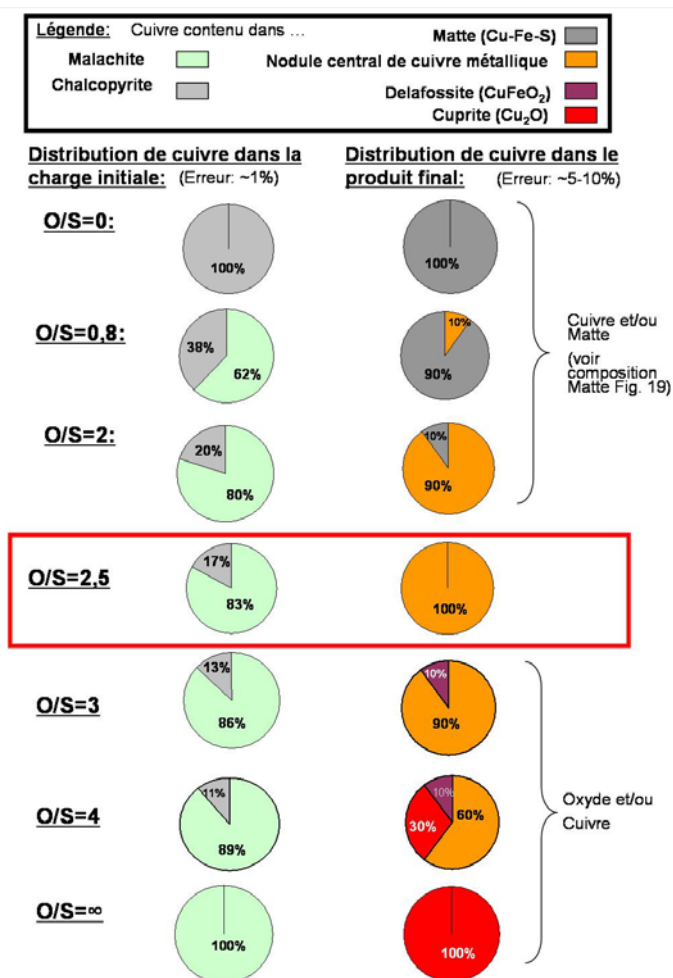


Figure 84: Bilan de masse du cuivre en fonction des rapports O/S.

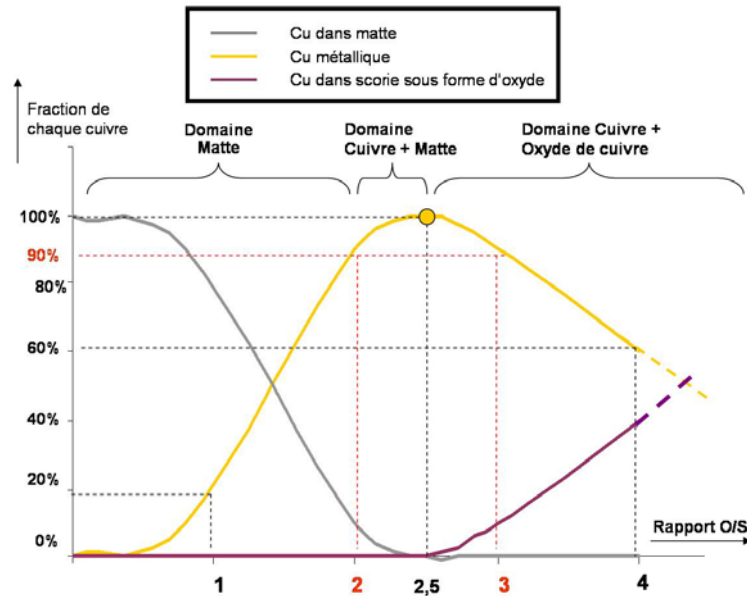


Figure 85 : Evolution du rendement des procédés en fonction du rapport O/S. Le rendement de cuivre (rapport Cuivre métallique / Cuivre total) est supérieur à 90 % lorsque le O/S est compris entre 2 et 3.

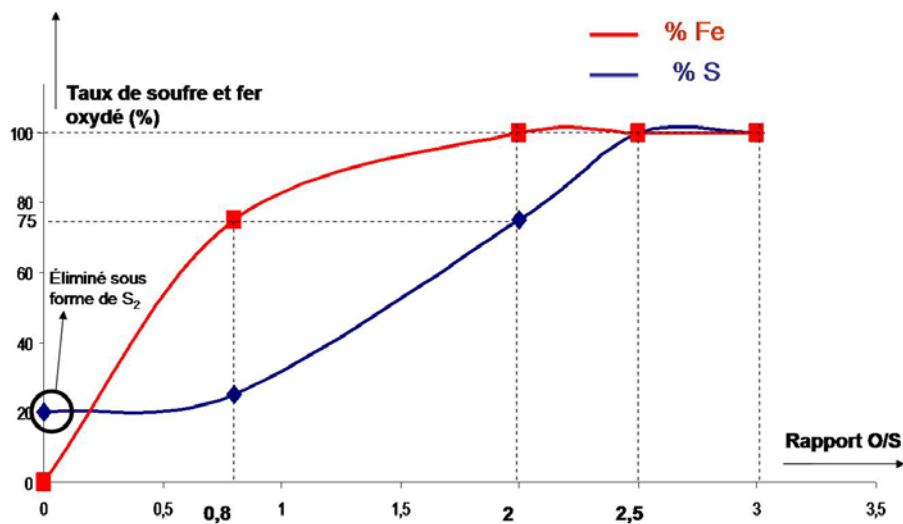
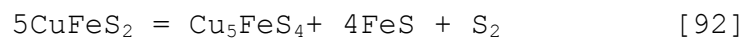


Figure 86: Evolution du taux de soufre et de fer oxydés, en fonction des rapports O/S.

Nous allons maintenant nous servir des bilans de masse pour déterminer les réactions chimiques qui gouvernent les interactions oxydes/sulfures.

O/S=0, aucun cuivre métallique n'est formé, ni aucune scorie, ce qui implique une oxydation du fer et du soufre nulle. L'atmosphère peut être considérée comme inerte. En revanche, l'analyse élémentaire de la matte globale obtenue indique que 20 % du soufre de la chalcopirite initiale a été éliminé sous forme de S₂ (Figure 86):



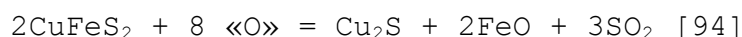
À O/S=0,8, la quantité de cuivre dans la matte est supérieure à la quantité de cuivre apportée par la chalcopirite initiale. Les 10% de cuivre métallique correspondent à l'estimation du volume des whiskers et des filets de cuivre présents dans la matte.

La matte restante, qui résulte de l'interaction entre CuO et CuFeS₂ est de formule Cu_{63,3}Fe₅S_{31,7}. Elle peut être décrite comme un chalcocite Cu₂S contenant 5 % de fer résiduel. Un calcul, basé sur la conservation de matière (précisé en Annexe 7), a permis de montrer que la matte « fictive » provenant de l'oxydation de la chalcopirite est de formule Cu_{0,67}Fe_{0,16}S.

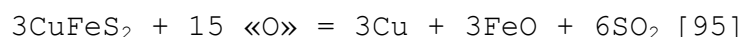
Par conséquent, 25 % du soufre et 75 % du fer de la chalcopirite initiale ont été oxydés :



À O/S=2, il reste encore environ 10 % de matte en volume. Celle-ci est une chalcocite (Cu₂S) homogène. Compte tenu de l'erreur sur les mesures, nous pouvons considérer que la totalité du cuivre métallique provient de la malachite, et que toute la chalcopirite s'est transformée en chalcocite (Cu₂S). 75 % du soufre et de 100 % du fer ont été oxydés (Figure 86).

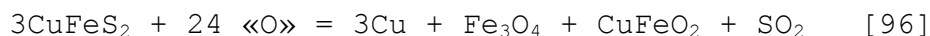


A O/S=2,5, la totalité du cuivre est sous forme métallique et la totalité du fer et du soufre sont oxydés. Il y a bien eu interaction entre le sulfure de cuivre et l'oxyde de cuivre, selon la réaction :



Ce rapport correspond au rendement optimal de cuivre métallique (Figure 85).

À partir de O/S=3, le système commence à être trop oxydant. Une partie du cuivre est piégée dans la scorie sous forme d'oxyde : la delafossite (CuFeO₂).



À O/S=∞, c'est-à-dire à partir de malachite seule, l'oxyde de cuivre s'est réduit en cuprite, tandis qu'en présence de sulfures, il était réduit sous forme de cuivre métallique. Ceci prouve qu'en présence de matte et de scorie, la pO₂ au dessus de l'échantillon décroît de plusieurs ordres de grandeur. Nous avons déjà observé cet effet lors du grillage au Chapitre II.

En conclusion, ces bilans de masse mettent en évidence deux résultats :

- Pour chaque expérience, la totalité du CuO présent dans le système interagit avec la chalcoppyrite.
- L'atmosphère, en revanche, est inerte vis-à-vis de l'oxydation de la matte (Tableau 27).

Toutes les réactions de [93] à [97] peuvent donc être écrites en remplaçant « O » par CuO (Tableau 27):

Tableau 27: Réactions chimiques caractérisant les interactions entre CuFeS₂ et CuO pour chaque rapport O/S.

O/S	Réaction chimique	CuO/S théorique	CuO/S réel
0,8	$0,67\text{CuFeS}_2 + 1,19\text{CuO} = \text{Cu}_{0,67}\text{Fe}_{0,16}\text{S} + 1,19\text{Cu} + 0,51\text{FeO} + 0,34\text{SO}_2$ [97]	0,9	0,8
2	$2\text{CuFeS}_2 + 8\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{S} + 8\text{Cu} + \text{FeO} + \text{SO}_2$ [98]	2	2
2,5	$3\text{CuFeS}_2 + 15\text{CuO} = 18\text{Cu} + 3\text{FeO} + 6\text{SO}_2$ [99]	2,5	2,5
3	$3\text{CuFeS}_2 + 18\text{CuO} = 20\text{Cu} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CuFeO}_2 + 6\text{SO}_2$ [100]	3	3
4	$\text{CuFeS}_2 + 8\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuFeO}_4 + \text{Cu} + 2\text{SO}_2$ [101]	4	4
∞	$2\text{CuO} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ [102]	∞	∞

Nous allons maintenant discuter de la cinétique de désulfuration, qui a pu être mesurée qualitativement grâce à un analyseur de SO₂ en sortie du four. Un profil du départ de SO₂ est montré sur la Figure 87, dans le cas d'un mélange O/S=2,5, pour lequel la totalité du soufre est éliminée. Tous les autres profils cinétiques de départ du SO₂ sont similaires. La totalité du soufre est éliminée pendant la montée en température, et ce départ s'effectue en deux temps :

- Dès que l'échantillon est introduit dans le four, plus de la moitié du soufre (~60 %) est éliminée pendant les 6 premières minutes.
- Tout le reste est éliminé lorsque la température atteint 1050 °C, c'est-à-dire la température de fusion du sulfure restant. Ce second départ est plus lent que le premier.

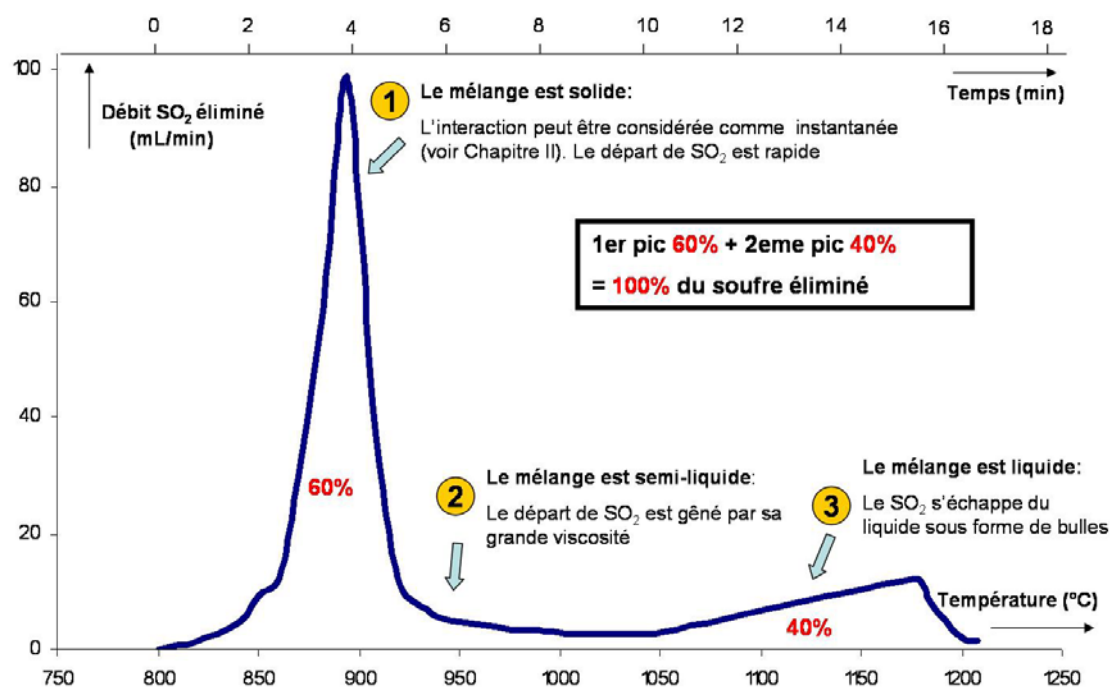
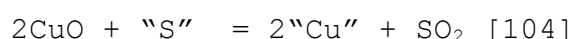
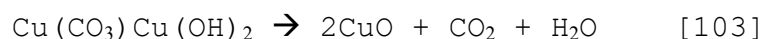


Figure 87: Profil type de la cinétique de départ de SO₂, analysé en sortie du four en fonction du temps (expérience 2,5/10⁻⁴).

Ce profil peut être interprété ainsi :

Dès que la charge de minerai est introduite dans le four à 800 °C, la malachite se décompose en CuO qui interagit instantanément avec la chalcopirite:



Les réactions [103] et [104] sont instantanées. Les 2 min de décalage sont attribuées au temps d'inertie de l'analyseur. Au-delà de 900 °C, c'est à dire juste avant la fusion de la charge, celle-ci s'agglomère, empêchant le départ du SO₂ vers l'extérieur. Après la fusion totale de la charge (à partir de 1050 °C), le départ de SO₂ s'accélère à nouveau, sous forme de bulles qui s'échappent à travers le liquide très fluide (viscosité~31,6 Pa.s).

En conclusion, nous pouvons considérer que l'oxydation du soufre par l'oxygène d'origine solide est instantanée (Chapitre II), mais que le départ lent du SO₂ est lié à la grande viscosité du mélange qui gêne l'écoulement du gaz (entre 950 °C et 1050 °C).

III.6) Degré d'oxydation des scories

Comme nous l'avons dit, le degré d'oxydation d'une scorie peut s'exprimer par le taux de Fe^{3+} (i.e. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}_{\text{total}}$) moyenné sur un fragment représentatif. Ce dernier a été mesuré sur des poudres de scorie par spectroscopie Mössbauer et par méthode de Rietveld appliquée à la DRX. En plus, des mesures locales ont été effectuées sur section polies par microsonde électronique afin d'évaluer les taux de Fe^{3+} dans la phase vitreuse (nous ne discuterons ici que des mesures directes par la position de la raie L_{α}). Nous avons déjà discuté de la méthodologie employée. Nous exposerons ici les principaux résultats de ces mesures, qui permettent de comprendre les mécanismes de formation d'une scorie.

Nous commencerons par exposer les résultats de spectroscopie Mössbauer, qui ont été exploités à deux niveaux : 1) la mesure des taux globaux de Fe^{3+} dans les scories, et 2) sa distribution dans les différentes phases de la scorie, dont la phase vitreuse.

Les commentaires sont ici basés sur 10 analyses effectuées sur une poudre de scorie expérimentale. Même si la représentativité de l'échantillon (~30 % du total) est bonne leur reproductibilité devra être testée, notamment sur des doublons d'expériences.

III.6.1) Taux de Fe^{3+} globaux

Le Tableau 28 reporte les mesures par spectroscopie Mössbauer des taux de Fe^{3+} globaux effectuées sur les 10 scories synthétiques. Le tableau est complété, pour les scories non analysées par spectroscopie Mössbauer, par les bornes inférieures des taux de Fe^{3+} estimées à partir des diagrammes DRX (données suivies d'une étoile).

Tableau 28: Taux de Fe^{3+} globaux mesurés par spectroscopie Mössbauer sur les poudres de scories synthétiques.

O/S		0	0,8	2	2,5	3	4
Quantité chalcopyrïte (mmol)		10,0	6,4	3,4	2,9	2,5	2,0
Quantité Fe dans scorie (mmol)		0,0	4,8	3,4	2,9	2,5	2,0
Quantité Oxygène solide (mmol)		0,0	10,2	13,6	14,5	15,0	15,7
-Log($p\text{O}_2$)	Quantité Oxygène gazeux après 30min (mmol)	% Fe^{3+} globaux					
1	100	80%		100%			
3	1			63%		>66%*	100%*
4	0,1	0%*	7%	35%	60%	>66%*	100%*
7	10^{-5}			(t=1/2h, vref=500°C/min): 24% (t=1/2h, vref=10°C/min): 26% (t=8h, vref=500°C/min): 28%		>66%*	100%*
10	10^{-6}				36%	>66%*	100%*

	Groupe S		Groupe O'
	Groupe I'		Groupe O''
	Groupe I''		

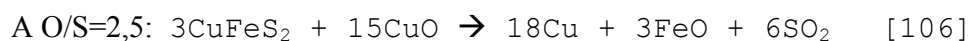
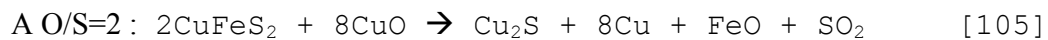
Deux résultats peuvent être extraits de ces mesures :

1. Pour les trois expériences $2/10^{-4}$, ni la durée de l'isotherme (1/2 h vs 8 h) ni la vitesse de refroidissement (10 °C/min vs 500 °C/min) n'a d'influence significative sur le degré d'oxydation de la scorie. Ceci montre que le système atteint rapidement un pseudo-équilibre, et permet d'ores et déjà de dire que les résultats à 30 min et refroidis à 500 °C/min ont valeur générale.

2. Le degré d'oxydation de la scorie augmente à la fois avec le rapport O/S et la pO_2 . A pO_2 constante (10^{-4} atm), le taux de Fe^{3+} varie de 7 à 100 %, lorsque le rapport O/S évolue de 0,8 à 4. A l'intérieur d'un groupe O/S, le taux de Fe^{3+} augmente avec la pO_2 . En particulier, le rôle équivalent des deux sources d'oxygène a été mis en évidence pour deux cas :

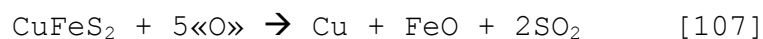
- les expériences $2/10^{-3}$ et $2,5/10^{-4}$ conduisent toutes deux à des scories contenant ~60 % de Fe^{3+} ;
- les expériences $2/10^{-4}$ et $2,5/10^{-7}$ conduisent toutes deux à des scories contenant ~35 % de Fe^{3+} .

Ce dernier point traduit-il pour autant une loi d'équivalence entre les deux sources d'oxygène ? D'après notre hypothèse, non. En effet, lors du bilan de matière, nous avons fait l'hypothèse qu'à O/S=2 et 2,5, la totalité de l'oxyde CuO participe à l'oxydation de la matte, mais aucunement à l'oxydation de la scorie.

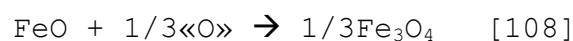


Mais comment expliquer alors qu'à pO_2 constante, le degré d'oxydation de la scorie augmente passant de O/S=2 à O/S=2,5?

En réalité, l'oxydation de la scorie nécessite beaucoup moins d'oxygène en comparaison à l'oxydation du sulfure. Pour oxyder une mole de chalcopirite, il faut 5 moles d'oxygènes :



tandis que pour oxyder une mole de FeO en Fe_3O_4 , il faut 1/3 de mole d'oxygène, c'est à dire 15 fois moins:



Par conséquent, une infime partie d'oxygène d'origine solide pourrait avoir une conséquence importante sur le degré d'oxydation de la scorie. Il pourrait s'agir par exemple d'une partie de H_2O ou de CO_2 libérée lors de la décomposition de la malachite.

Notons également que la quantité de scorie diminue lorsque le rapport O/S augmente, car le fer ne provient que de la chalcopryrite. Ainsi, à $p\text{O}_2$ égale, le degré d'avancement de l'oxydation de la scorie évolue si la quantité de scorie est moindre.

En conclusion, l'évolution des degrés d'oxydation des scories avec le rapport O/S est étroitement lié au protocole expérimental choisi. Malgré cela, il est intéressant de remarquer qu'en variant la quantité d'oxygène gazeux ou solide, le degré d'oxydation de la scorie obtenue peut être identique.

III.6.2) Distribution des Fe^{2+} et des Fe^{3+}

Afin de quantifier la distribution des Fe^{2+} et des Fe^{3+} dans les différentes phases, nous avons d'abord distingué les différents sites de fers détectés en spectroscopie Mössbauer.

Les Fe^{2+} sont de deux types :

- Un site magnétiquement ordonné : Ce site correspond au fer de la magnétite en coordination octaédrique.
- Un site non magnétiquement ordonné : Ce site correspond à un Fe^{2+} en site octaédrique dans une matrice silicatée. Il n'est pas possible de distinguer celui de la fayalite de celui de la phase vitreuse. Il sera noté pour le moment « Fe^{2+} silicaté ».

Les Fe^{3+} sont de trois types :

- Un site magnétiquement ordonné, qui correspond aux Fe^{3+} de la magnétite en coordination tétraédrique.
- Un site non magnétiquement ordonné, qui correspond aux Fe^{3+} en site octaédrique dans une matrice silicatée. Il peut être attribué soit à Fe^{3+} présent dans la fayalite (voir ferri-fayalite. Chapitre 1 paragraphe VII.4.3.b), soit à du Fe^{3+} présent dans la phase vitreuse. Dans un premiers temps, ils seront notés Fe^{3+} « silicatés ».
- Un site octaédrique non magnétiquement ordonné, qui correspond aux Fe^{3+} de la delafossite.

La Figure 88 présente un spectre Mössbauer typique d'une scorie du groupe I'', et le Tableau 29 reporte les paramètres hyperfins des différents sites de fer en Mössbauer.

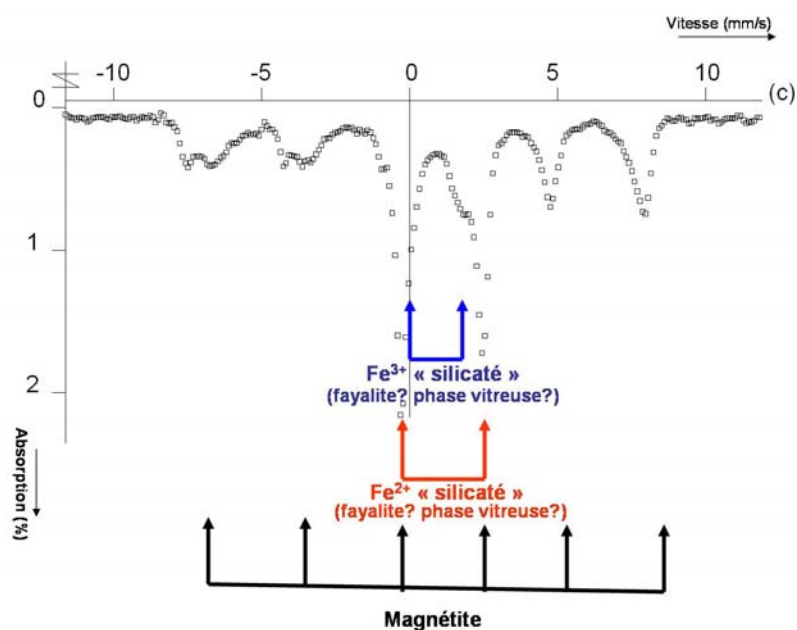


Figure 88: Représentation d'un spectre Mössbauer typique d'une scorie du groupe I''.

Tableau 29: Paramètres hyperfins liés aux différents types de fer non magnétiquement ordonnés présents dans les scories synthétiques.

Sites de fers non magnétiquement ordonnés	δ (mm/s) déplacement isomérique	Δ^* (mm/s) éclatement quadripolaire	d^o d'oxydation	Géométrie site	Possibilités
	1,01-1,18	2,2-2,7	Fe2+	Octaédrique	Fayalite Verre
	0,36-0,39	1,1-1,7	Fe3+	Octaédrique	Fayalite oxydée Verre
	0,39	0,81-0,87	Fe3+	Octaédrique	Delafossite
Sites de fers magnétiquement ordonnés	δ déplacement isomériques	H (Tesla) champ magnétique hyperfin	d^o d'oxydation	Géométrie site	Possibilités
	0,66-0,67	39-44	Fe2+	Octaédrique	Magnétite
	0,27-0,29	36-50	Fe3+	Octaédrique	Magnétite

Pour chaque scorie analysée en spectroscopie Mössbauer, la quantification de chacun de ces types de fer est représentée sur la Figure 89.

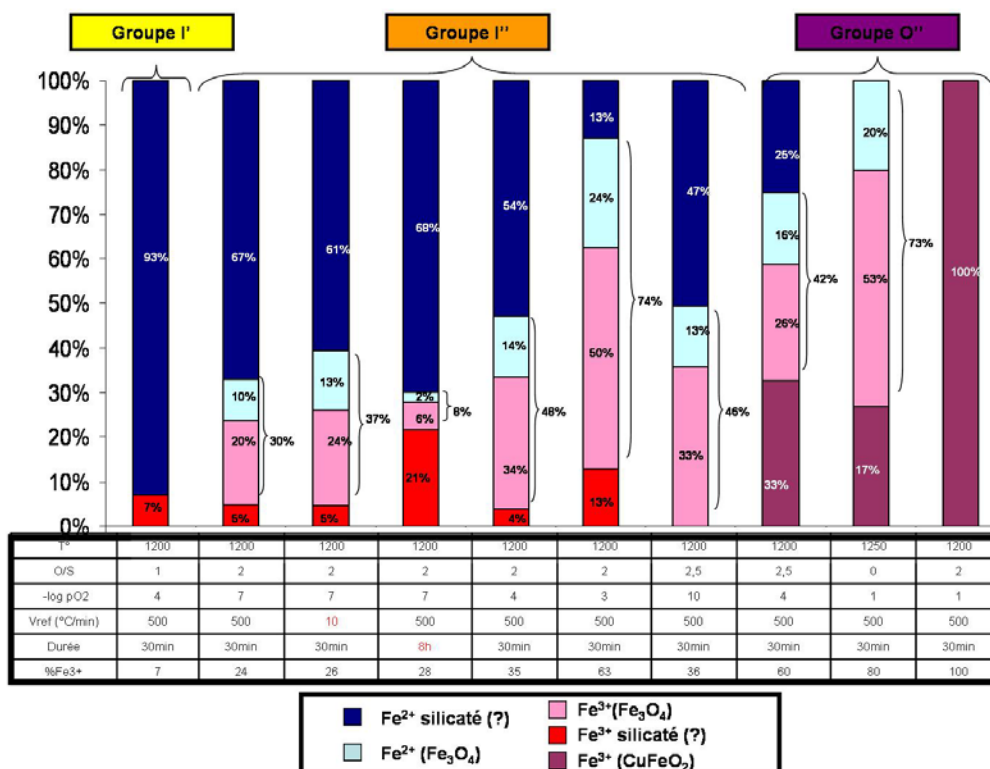


Figure 89: Quantification de chaque site de fer mesurée sur 10 scories synthétiques par spectroscopie Mössbauer.

La figure 89 met en évidence quatre résultats :

1. Dans le groupe I', pour toutes les expériences de palier isotherme court (30min), l'augmentation du degré d'oxydation des scories (que ce soit avec O/S ou pO₂) correspond principalement à une cristallisation de magnétite. Le Fe³⁺ octaédrique non magnétiquement ordonné (en rouge sur Figure 89) est négligeable. Il représente moins de 20 % du Fe³⁺ total. Sa teneur devient même nulle pour les expériences 2,5/10⁻¹⁰ et 2,5/10⁻⁴.
2. En revanche, après 8 h de palier isotherme, il représente la majorité du Fe³⁺ total (~70 %). Ceci semble montrer que le Fe³⁺ octaédrique non magnétiquement ordonné est majoritairement présent dans la phase vitreuse (plutôt que dans une forme de fayalite oxydée). Nous y reviendrons.
3. Si nous revenons maintenant aux paliers isothermes courts, il est difficile de distinguer l'origine de l'oxygène en investiguant la microstructure d'une scorie. Regardons les scories de degrés d'oxydation identiques, mais synthétisées sous des conditions différentes : dans un cas, (les expériences 2/10⁻⁴ et 2,5/10⁻⁷), les distributions des Fe²⁺ et des Fe³⁺ sont très similaires tandis que dans l'autre cas, les scories ont un taux de Fe³⁺ global identique, mais de natures différentes :

magnétite et Fe^{3+} « silicaté » pour l'expérience $2/10^{-3}$ et magnétite et delafossite pour l'expérience ($2,5/10^{-4}$),

4. De plus, la vitesse de refroidissement n'a aucune influence, ni sur le degré d'oxydation de la scorie, ni sur la nature des Fe^{2+} et Fe^{3+} . Ce dernier point nous a permis d'utiliser les scories refroidies lentement pour effectuer de mesures locales par microsonde électronique (ces dernières sont plus commodes à investiguer car elles présentent des zones vitreuses suffisamment grandes i.e $>10\text{ }\mu\text{m}$).

Nous avons alors cherché à évaluer le taux d'oxydation de la phase vitreuse par deux moyens:

D'abord, comme nous l'avons dit, la phase vitreuse est prise en compte lorsque le taux de Fe^{3+} est estimé par spectroscopie Mössbauer, et négligée en utilisant la méthode de Rietveld. La différence entre les taux de Fe^{3+} globaux mesurés par ces deux méthodes donne donc une idée de l'état redox du verre.

Cette analyse comparative a été effectuée pour deux expériences réalisées après 30 minutes de palier isotherme ($2/10^{-4}$ et $2/10^{-7}$). Dans les deux cas, le taux de Fe^{3+} global est légèrement supérieur lorsqu'il est mesuré par méthode Rietveld (Tableau 30), ce qui va dans le sens d'un verre réduit.

Tableau 30 : Comparaison des teneurs globales en Fe^{3+} mesurées par spectroscopie Mössbauer (sont pris en compte les Fe^{3+} de la magnétite et de la phase vitreuse) et par méthode Rietveld (ne sont pris en compte que les Fe^{3+} de la magnétite).

Expérience	Fe^{3+} total en spectroscopie Mössbauer	Fe^{3+} total mesuré par méthode Rietveld
$2/10^{-4}$ / isotherme : 30min/ refroidissement $50^\circ\text{C}/\text{min}$	$24\pm 5\%$	$31\pm 5\%$
$2/10^{-7}$ / isotherme : 30min/ refroidissement $50^\circ\text{C}/\text{min}$	$34\pm 5\%$	$43\pm 5\%$

Ensuite, ces estimations ont été confirmées par des mesures directes du taux de Fe^{3+} sur des plages vitreuses, à partir de la position de la raie d'émission La (voir Annexe 2 et paragraphe II.2.1.c). Nous n'exposons ici que les résultats dont l'écart-type est inférieur ou égal à la valeur (Tableau 31).

Tableau 31: Teneurs locales en Fe^{3+} mesurées par microsonde électronique à partir du déplacement de la raie d'émission La sur des zones vitreuses de scories synthétiques ($10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Expérience	Temps de palier	%Fe total (en masse)	% $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$
$0,8/10^{-4}$	30min	18%	$3,9\pm 1,6$
$0,8/10^{-4}$	8h	19%	$7,7\pm 5,92$
$2,5/10^{-4}$	8h	22%	1 ± 1

Ces mesures locales apportent deux précisions sur les mécanismes de formation de scories:

1. Pour l'expérience $0,8/10^{-4}$, lorsque nous allongeons le temps de palier isotherme jusqu'à 8 heures (ce qui ne modifie pas la teneur globale de Fe^{3+}), la diminution du taux de magnétite (qui passe de 30 % à 8 % d'après la spectroscopie Mössbauer) ne semble pas compensée par une oxydation significative de la phase vitreuse. Bien que cette dernière semble s'oxyder légèrement ($7,7\% \pm 5,9$ après 8 h) elle reste globalement réduite. Ceci montre qu'il y a une autre source de Fe^{3+} non magnétiquement ordonné dans la scorie.

Deux possibilités peuvent être proposées ici:

- La présence d'une fayalite oxydée (voir paragraphe VII.4.3.b). Cependant, nous verrons au chapitre V que cette hypothèse est réfutée expérimentalement dans le cas de scorie archéologique. De plus, les premiers essais de mesures indirecte du Fe^{3+} à partir de mesures locales de l'oxygène sur des scories synthétiques ne semblent pas non plus aller dans ce sens (voir Annexe 10).
- Une autre hypothèse est la présence de cristaux de magnétite de taille nanométrique: la réduction de la taille des particules entraîne une réduction de la température de transition entre ferromagnétisme et superparamagnétisme. Dans le cas de la magnétite, les cristaux de taille inférieure à 30nm peuvent être superparamagnétiques à la température ambiante [Dunlop, 1981].

2. En augmentant le rapport O/S (en passant de 2 à 2,5), c'est-à-dire dans un cas où le degré d'oxydation de la scorie est très élevé, la phase vitreuse peut être considérée comme totalement réduite ($1\% \pm 1$ de Fe^{3+}). La formation d'une grande quantité de cristaux de magnétite consomme la totalité du Fe^{3+} du liquide.

IV) Discussion

Le référentiel de fusion scorifiante établi dans ce chapitre, permet de comprendre comment distinguer les deux sources d'oxygène à partir de l'étude physico-chimique des produits obtenus.

L'oxyde d'origine solide représente, contrairement à l'atmosphère, une source d'oxygène située au milieu du réacteur. Or, l'extrapolation de la courbe de la Figure 67 p.171, permet de se rendre compte qu'à 1200 °C, la diffusion de l'oxygène moléculaire dans le gaz est l'étape limitante de l'oxydation. Ainsi, la présence d'oxyde est non seulement très utile, mais en plus, nous avons montré que l'interaction oxyde sulfure est totale et instantanée. L'atmosphère est, en première approximation, inerte vis-à-vis de cette réaction.

Ensuite, lorsque l'interaction sulfure oxyde est terminée, il se forme une scorie, qui « flotte » au dessus du cuivre métallique et de la matte éventuellement restante. Le degré d'oxydation de cette scorie varie avec la quantité d'oxyde initiale, mais évolue également par oxydation avec l'atmosphère à l'interface liquide-gaz.

IV.1) Oxydation de la chalcopirite par l'oxyde

Partant de l'hypothèse que, en première approximation, l'atmosphère est inerte vis-à-vis de l'oxydation de la chalcopirite, nous avons pu établir une relation entre d'une part, la nature et les proportions des différentes phases contenant le cuivre (métal, matte, scorie) et les proportions initiales d'oxyde et de sulfure (le Tableau 27 p. 210 établit ces correspondances).

En particulier, pour des rapports O/S inférieurs à 2,5, le fer, qui a une affinité plus grande que le soufre pour l'oxygène, s'oxyde en priorité, et à mesure que la matte s'oxyde, sa composition s'approche de celle de la chalcocite (Cu_2S). La Figure 90 illustre le chemin réactionnel de la transformation de la chalcopirite en cuivre dans le diagramme d'équilibre Cu-Fe-S à 1200 °C.

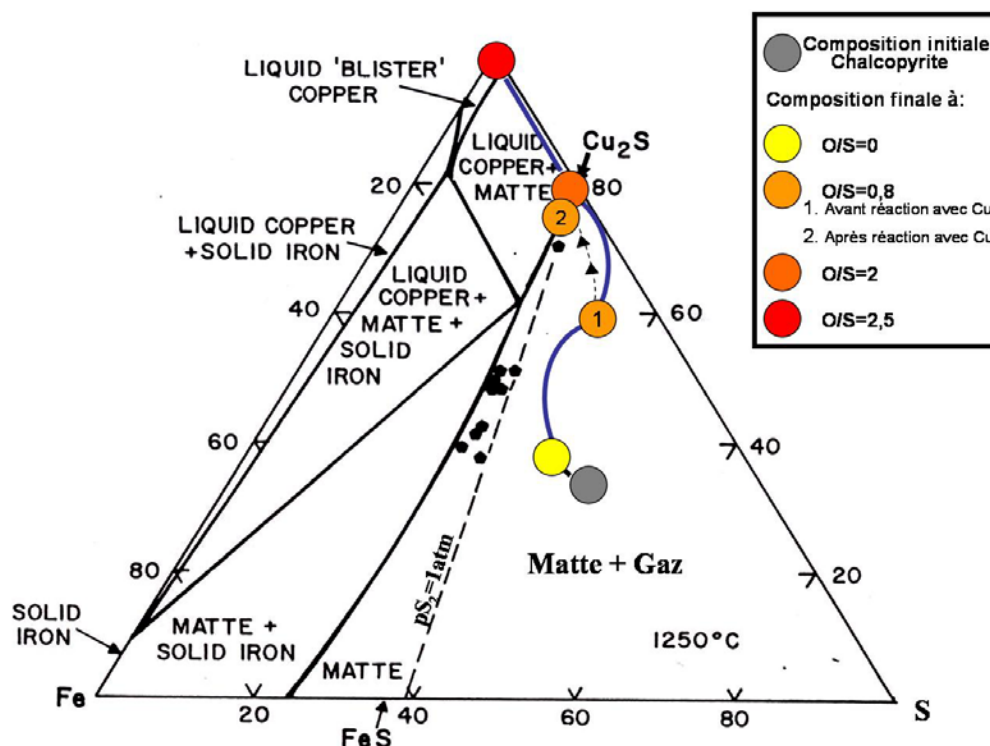


Figure 90: Chemin réactionnel de la transformation de la chalcopyrite en cuivre lors des simulations de fusion scorifiante en laboratoire.

A $O/S \leq 2$, la composition est située dans un domaine thermodynamique monophasé: aucune démixtion ne conduit à la formation de cuivre métallique.

A $2 \leq O/S \leq 2,5$, la composition est située dans le domaine biphasé : du cuivre métallique se forme.

A $O/S=2,5$, la totalité du cuivre est sous forme métallique.

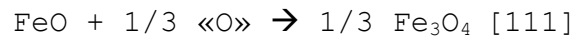
Au-delà de $O/S > 2,5$, une partie du cuivre s'oxyde sous forme de delafossite ($CuFeO_2$), puis de cuprite (Cu_2O), et la quantité de cuivre métallique décroît à nouveau.

Le rendement du procédé peut être exprimé par le rapport de la quantité de cuivre métallique sur la quantité de cuivre totale. En partant d'un mélange chalcopyrite-malachite le rendement est supérieur à 90 % lorsque le rapport O/S initial est compris entre 2 et 3 (Figure 85).

Dans tous les cas, il n'est pas nécessaire de prolonger la fusion pendant une longue durée pour obtenir le cuivre. Si le rapport O/S est trop faible (≤ 2), la matte restante n'évolue pas, même après un temps long. Les compositions de la matte après $O/S=0$ et $0,8$ montrent que le système atteint un état métastable. Puisque le système est ouvert ($pS_2=1\text{atm}$) les compositions de la matte restante devraient, à $O/S=0$ et $0,8$, se déplacer sur le binaire Cu_2S-FeS . Ce non-équilibre thermodynamique peut être expliqué par la formation d'une couche laminaire de soufre qui s'installe au dessus du liquide, et ralentit considérablement la désulfuration.

IV.2) Oxydation de la scorie

Dans le domaine archéologique (Groupe I), l'oxydation de la scorie peut être modélisée par la réaction [111]. Elle nécessite environ 15 fois moins d'oxygène que l'oxydation de la matte.



Cette fois, l'oxygène «O» qui participe à cette réaction provient de deux sources : il y a une interaction scorie-malachite et une interaction scorie-atmosphère (y compris dans le domaine $10^{-10} \text{ atm} < p\text{O}_2 < 10^{-3} \text{ atm}$).

Influence de la quantité d'oxyde sur le degré d'oxydation de la scorie :

Dans ce référentiel de fusion scorifiante, l'oxyde est modélisé par de la malachite (qui se décompose en CuO). Le degré d'oxydation de la scorie augmente significativement en passant d'un rapport O/S=2 à 2,5. Pourtant, nous avons fait l'hypothèse que dans ces deux cas, la totalité du CuO réagit avec la chalcopirite. Peut-être est-il possible qu'une partie de l'eau, dégagée par la déshydratation de la malachite (réaction [103] p.211) réagisse avec la scorie.

C'est pourquoi l'influence de la nature de l'oxyde reste à étudier. Dans le procédé réel, il y a dans le réacteur, au moment de la fusion scorifiante, probablement un mélange d'oxydes plus complexe. Notamment, nous avons montré que le grillage conduit également à la formation d'hématite (Fe_2O_3). L'influence de cet oxyde sur les produits obtenus et notamment sur le degré d'oxydation du fer dans la scorie doit donc être étudiée.

Influence de l'atmosphère sur le degré d'oxydation de la scorie :

La cinétique d'oxydation du fer dans un liquide silicaté fondu est limitée par la diffusion de l'oxygène [Magnien, 2008]. La saturation du Fe^{3+} (~20 % dans un verre fayalitique), entraîne une cristallisation de magnétite (Fe_3O_4). Les cristaux de magnétite se forment à l'interface solide-gaz, mais, puisqu'ils sont plus denses que la phase liquide, ont tendance à tomber par gravité au fond du liquide. De plus, la composition élémentaire des scories liquides (très riches en fer), leur confère une viscosité très faible (~32 Pa.s), qui entraîne des mouvements de convection du liquide. Dans le cas des procédés archéologiques, ce phénomène peut être amplifié par un éventuel brassage du mélange.

Il n'est pas nécessaire d'effectuer des opérations longues. D'une part l'interaction CuO-CuFeS_2 peut être considérée comme instantanée à l'état liquide. D'autre part, des mesures de SO_2 montrent que la scorie atteint rapidement un pseudo-équilibre.

En revanche, la durée de palier isotherme influe sur le taux de cristallinité de la scorie obtenue. Ce paramètre est important, car il est fort probable que pour les scories archéologiques, d'autres cations, divalents (Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.) et monovalents (K^+ , Na^+ , etc.) se trouvent en proportions beaucoup plus importantes. La présence de ces impuretés pourrait donc favoriser la phase vitreuse.

IV.3) Méthodologie pour quantifier chacune des sources d'oxygène à partir de l'étude des produits formés

Malheureusement, rien ne permet de distinguer, à partir de l'étude physico-chimique d'une scorie, si elle a été majoritairement oxydée par l'oxygène gazeux ou par l'oxygène solide.

Le référentiel de fusion scorifiante établi dans cette thèse permet, à partir de la quantification et l'étude physico-chimique de toutes les phases liquides (cuivre métallique, matte résiduelle et scorie) de mettre en évidence le rôle équivalent entre ces deux sources d'oxygène.

1. D'abord, un bilan de matière du cuivre permet de remonter à la quantité d'oxyde présent dans le système.

Trois cas pourront être différenciés :

- Lorsque la majorité du cuivre est contenue dans une matte Cu-Fe-S: $\text{O/S} < 2$
- Lorsque la majorité du cuivre est contenue dans une matte totalement exempte de fer: $2 < \text{O/S} < 2,5$
- Lorsqu'il n'y a plus aucune trace de matte résiduelle, mais uniquement du cuivre métallique ou d'oxyde: $\text{O/S} > 2$

2. Une fois qu'une valeur du O/S est estimée, l'analyse du degré d'oxydation de la phase «scorie » permet de remonter, en s'appuyant sur le référentiel établi en laboratoire, à la pO_2 régnant dans le réacteur.

La principale limite de cette méthode est qu'elle se base sur référentiel établi dans des conditions modélisantes précises. Or, il est très probable que les conditions protohistoriques réelles s'en écartent. En particulier, deux paramètres de notre modèle s'éloignent de la réalité, et pourraient entraîner des divergences :

- Nous avons choisi de modéliser l'oxyde présent dans le système par la malachite. Celle-ci, se décompose à 300°C pour former du CuO du H₂O et CO₂. Cette décomposition pourrait avoir une influence sur le produit obtenu. C'est pourquoi, il est nécessaire de tester un modèle avec d'autres oxydes.
- Ensuite, les scories archéologiques présentent des compositions globales beaucoup plus complexes. Du calcium, du magnésium, et éventuellement d'autres impuretés cationiques peuvent modifier les microstructures des scories, principalement le taux de cristallinité.

Chapitre IV

Validation des référentiels en conditions protohistoriques

Résumé

Les simulations expérimentales de chacune des étapes du procédé ont été reproduites en conditions protohistoriques afin de vérifier la pertinence des référentiels établis en laboratoire vis-à-vis du problème posé.

Grillage : à température et granulométrie égale, la cinétique d'oxydation de la chalcoppyrite est significativement plus lente dans un feu de charbon qu'en conditions de laboratoire. La raison est que les gaz de combustion du charbon (CO et CO₂) conduisent à une diminution de la pO₂ autour des particules et ralentissent donc le transport de l'oxygène dans le gaz.

Fusion scorifiante : malgré l'hétérogénéité des scories obtenues, dans le feu de charbon, la méthodologie établie au Chapitre III, pour distinguer et quantifier, à partir de l'étude physico-chimique des scories formées, les deux sources d'oxygène présentes dans le réacteur, peut être reproduite dans le cas archéologique.

- D'une part, l'interaction oxyde sulfure est totale et instantanée.
- D'autre part, l'apport d'air est possible (par brassage du mélange liquide) et entraîne une oxydation de la scorie, mais pas (ou très peu) du sulfure.

Chapitre IV

Validation des référentiels en conditions protohistoriques

I) Objectif

Dans les chapitres précédents, nous avons, pour chacune des deux étapes du procédé, à savoir le grillage et la fusion scorifiante, élaboré des référentiels expérimentaux, qui permettent d'établir les correspondances entre conditions opératoires et produits obtenus. Ces référentiels ont conduit aux conclusions suivantes :

Grillage: Mis à part un cas extrême ($T=500\text{ °C}$, $\varnothing=1\text{ mm}$) la cinétique d'oxydation de particules de chalcopyrrite sous air est contrôlée par le transport du O_2 dans le gaz jusqu'à l'interface oxyde-sulfure. Dans ce cas de figure, ni la température ni la taille des particules n'ont une influence importante sur la vitesse globale du grillage. Nous avons enregistré $\sim 2\%$ de soufre éliminé par minute, soit un grillage total en 50 min. Mais nous avons alors testé un autre moyen d'accélérer la cinétique : sous certaines conditions de granulométrie et de quantité de charge, le grillage de la chalcopyrrite est plus rapide en présence d'un oxyde que sous air seul. Cet oxyde constitue une source d'oxygène directement présente à la surface des particules.

Fusion scorifiante: Deux nouveaux marqueurs des procédés contenus dans les scories ont été caractérisés. D'abord, le bilan de matière du cuivre est un indice direct de la quantité d'oxyde présent au fond du réacteur (rapport O/S). Ensuite, l'oxydation de la scorie peut s'effectuer à la fois par l'oxygène d'origine solide et celui de l'atmosphère. Le référentiel de scories synthétiques établit alors les correspondances, pour chaque rapport O/S étudié, entre taux de Fe^{3+} global et pO_2 .

Mais ces référentiels ont été construits à partir d'expériences dont les conditions s'écartent du procédé protohistorique réel. Les principales simplifications concernent 1) une réduction de l'échelle qui conduit à des paramètres thermodynamiques à la fois homogènes et constants, et 2) la limitation à des systèmes chimiques simples (Cu-Fe-S-O pour le grillage et Fe-Si-O-Cu-S pour la fusion scorifiante).

L'objectif de ce chapitre est de reproduire ces référentiels en conditions dites "protohistoriques" afin de valider la pertinence pour répondre aux problèmes archéologiques posés. Les conditions "protohistoriques", ou conditions réelles des procédés pyrométallurgiques au Chalcolithique et au Bronze Ancien, sont établies à partir des vestiges archéologiques. En particulier chacune des deux étapes du procédé ont été simulées dans les conditions opératoires du modèle d'Al-Claus.

II) Méthodologie

Des simulations expérimentales de chacune des deux étapes du procédé pyrométallurgique ont été effectuées en conditions protohistoriques. Comme en laboratoire, chaque étape du procédé (grillage et fusion scorifiante) a été étudiée séparément.

Dans le cadre de cette thèse, toutes les expériences ont été menées sur la plateforme expérimentale de Fiave (Trentin, Italie). Les résultats exposés dans ce chapitre intégreront également des expériences réalisées antérieurement par le C2RMF, aidé par Laurent Carozza et Albane Burens (Plateforme expérimentale d'Albi en 2001, Beuvray en 2002, de Melle en 2005). Pour chacune d'entre elles, le dispositif expérimental est basé sur le modèle du site archéologique d'Al-Claus. Le réacteur est un vase-four en argile (hauteur 25 cm; diamètre 20 cm). Afin d'éviter les chocs thermiques, le vase-four est chauffé par l'intérieur et l'extérieur. Il est placé dans une cuvette creusée à même le sol (50 cm de diamètre; 14 cm de profondeur). La cuvette et le vase-four sont tous deux remplis de charbon. La distance vase-cuvette est d'environ 5 cm. De l'air est insufflé par une tuyère qui surmonte un soufflet à main d'une capacité de 20 L. La tuyère pointe à quelques cm du lit de charbon (Figure 91 et Figure 92).

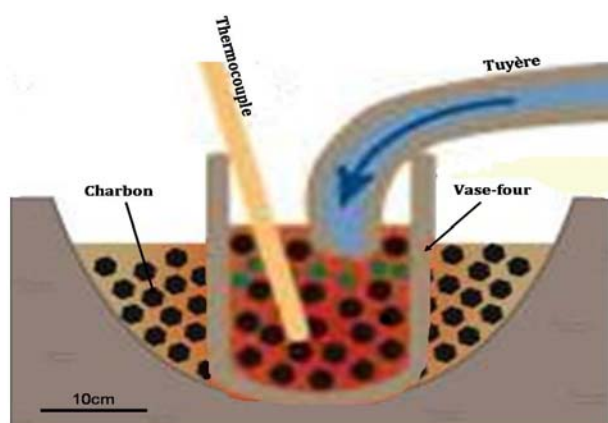


Figure 91 : Schéma du dispositif expérimental en conditions protohistoriques basé sur le site archéologique d'Al-Claus.



Figure 92 : Photographies du dispositif expérimental basé sur le modèle archéologique d'Al-Claus.

II.1) Protocole expérimental de l'étape de grillage

Des petites charges de chalcoppyrite (~10 g) ont été chauffées pendant une heure au dessus du lit de charbon. Ces charges étaient maintenues à l'intérieur d'une boule en acier inoxydable de 5 cm de diamètre, perforée de trous d'environ 100 μm . Ces supports avaient pour but de 1) d'empêcher les charges de tomber au fond du vase-four et 2) de faire subir aux charges de chalcoppyrite une trempe thermique.

La température régnant dans la boule en inox a été mesurée en continu grâce à un thermocouple pointant à l'intérieur de ces supports. Afin d'éviter de fondre les particules de chalcoppyrite, le débit d'air était maintenu faible (i.e. ~120 L/min, soit une pulsation de soufflet toutes les 10 sec).

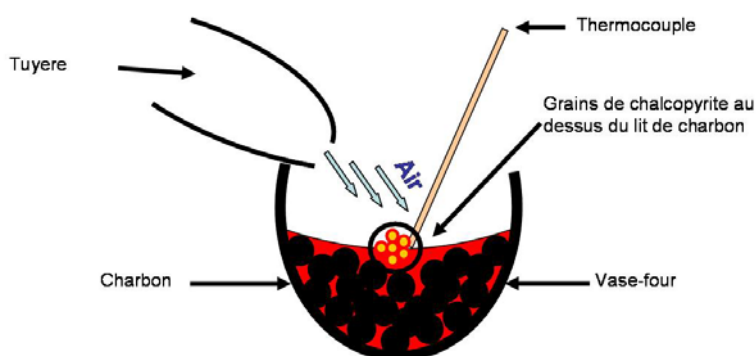


Figure 93: Schéma du dispositif expérimental des expériences de grillage en conditions protohistoriques.

Trois granulométries ont été testées : $2\text{ mm} < \varnothing < 3\text{ mm}$; $0,8\text{ mm} < \varnothing < 1,4\text{ mm}$; $0,5\text{ mm} < \varnothing < 0,8\text{ mm}$.

Les différentes constantes et variables des expériences sont reportées sur le Tableau 32.

Un bilan synthétique de toutes les expériences menées apparaît en Annexe 9.

Tableau 32: Protocole expérimental des expériences de grillage en conditions protohistoriques.

Constantes	Minerai	Chalcopyrite
	Charge initiale	10g
	Débit d'air	120L/min
	Atmosphère	?: Atmosphère régnant au dessus d'un lit de charbon
Variables	Temps de chauffe	1/2h ; 1h ; 2h
	Granulométrie	$2\text{ mm} < \varnothing < 3\text{ mm}$; $0,8 < \varnothing < 1,4\text{ mm}$; $0,5 < \varnothing < 0,8\text{ mm}$

Les produits obtenus ont été observés à la loupe binoculaire. Une part représentative (~50 %) a été broyée finement (~50 μm) et analysée par DRX sur poudre.

Pour chaque expérience, trois grains ont été coupés et enrobés dans de la résines époxy. Les sections obtenues ont été polies à la suspension diamantée jusqu'à $\frac{1}{4}\text{ }\mu\text{m}$, afin de les observer par microscopie optique (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2) Protocole expérimental de l'étape de fusion scorifiante

Pour l'étape de fusion scorifiante, les charges initiales sont, comme en laboratoire, des mélanges de chalcopyrite (CuFeS_2), de malachite ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) et de quartz. Ce dernier est ajouté en proportion optimale pour jouer le rôle de fondant ($\text{Fe/Si}=2$ en atomique). Les provenances de la malachite et du quartz sont les mêmes que pour les simulations en laboratoire. En revanche, plusieurs minerais de chalcopyrite ont été utilisés (précisés en Annexe 9).

Pour toutes les expériences, la charge totale fondue (200 g à 1 kg) est répartie en plusieurs petites charges (de 3 et 10), introduites à intervalles réguliers (de 5 à 10 min). La durée de l'expérience, définie comme le temps de ventilation entre l'introduction de la première charge et la fin de l'expérience, varie de 10 à 90 min. Pendant toute cette durée, le mélange est maintenu liquide au fond du vase-four ($T \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $1300\text{ }^\circ\text{C}$), en soufflant un débit d'air d'environ 1000 L/min (~50 pulsations/min) (Tableau 33).

Cinq rapports O/S ont été testés : $\text{O/S}=0$, 0,5, 0,8, 2 et ∞ .

Un bilan synthétique de la totalité des expériences apparaît en Annexe 9.

Tableau 33: Protocole expérimental des expériences de fusion scorifiante en conditions protohistoriques.

Constantes	Minerai	Mélanhes chalcopryrite/malachite/Quartz
	Granulométrie	Chalcopryrite et malachite: 2>Ø>3mm / Quartz qq µm
Variables	O/S	O/S=0,5 ; 0,8 ; 2 ; ∞
	Nature argile	Argile de Bisbal / Argile artisanale / Terre de creuset
	Nature Charbon	Industriel / Artisanal
	Atmosphère	Débit d'air: 1000L/min et 3000L/min
	Charge initiale	Brassage: avec et sans brassage
	Temps de chauffe	Nombre de tuyère: 1 et 2 200g-1kg 10min-90min

Les produits obtenus ont été observés et photographiés afin d'estimer les proportions volumiques de chacune des trois phases formées (i.e. cuivre métallique, matte et scorie). En complément, les nodules de cuivre métalliques de taille supérieure à 1 mm ont également été rassemblés et pesés, pour faire un bilan de matière du cuivre.

Pour chaque expérience, un ou deux fragments de quelques centimètres, contenant une part représentative à la fois de la matte et de la scorie, ont été choisis pour l'observation minéralogique au MEB-EDS. Les fragments ont été inclus dans une résine époxy, puis polis à ¼ µm.

Le reste du produit a été broyé pour la DRX et l'analyse élémentaire globale sur poudre.

III) Résultats

III.1) Grillage

Tout d'abord, nous pouvons faire quelques brèves considérations à propos des domaines de températures atteintes dans le réacteur.

Au cours du grillage expérimental, lorsque la température excède 900 °C pendant quelques minutes, les grains de chalcopryrite obtenus sont agglomérés et leur oxydation très peu avancée (Figure 94). Pour une cinétique de grillage optimale la température doit donc être maintenue en dessous de 900 °C.

Cependant, cette contrainte ne représente pas une difficulté technique majeure. En maintenant un débit d'air d'environ 120 L/min (soit une pulsation en moyenne toutes les 10 secondes), la

température enregistrée au dessus du lit de charbon reste relativement constante autour de 700 °C. (± 100 °C) (Figure 94).

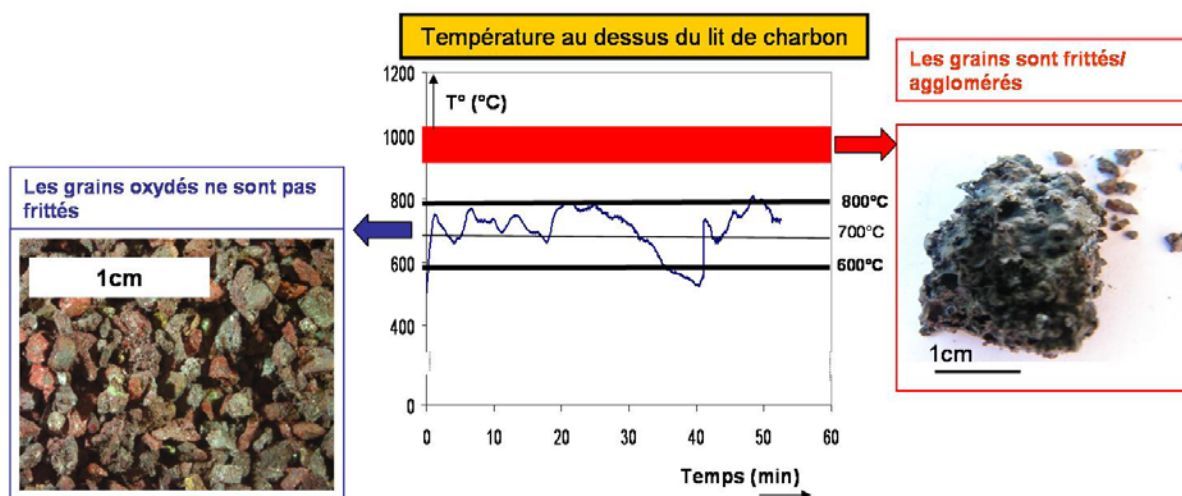


Figure 94 : Courbe de température enregistrée au dessus du lit de charbon lors d'une expérience de grillage en conditions protohistoriques. Les deux photographies représentent une vue macroscopique des produits obtenus sans dépasser (à gauche) et en dépassant (à droite) le seuil critique de 900 °C. Toutes les expériences traitées dans ce chapitre présentent des courbes de température très similaires à celle-ci.

Maintenant que nous savons que la gamme de température est située autour de 700 °C, nous pouvons comparer la cinétique d'oxydation de la chalcoppyrite en conditions protohistoriques et en laboratoire. Pour cela, nous avons estimé le degré d'avancement de la réaction en observant la microstructure des particules obtenues.

Au préalable, il est nécessaire de dire quelques mots sur l'hétérogénéité des produits obtenus. Celle-ci peut être discutée à deux échelles:

- à l'échelle de l'ensemble de la charge, certains grains semblent légèrement plus oxydés que d'autres. Mais globalement, en observant des coupes de plusieurs d'entre eux, nous n'avons pas observé de différences majeures.
- à l'échelle d'un grain, l'oxydation est souvent plus avancée du côté qui n'était pas en contact avec le charbon.

Pour s'affranchir de tout problème d'hétérogénéité, les analyses par DRX ont été effectuées sur des poudres représentant environ 10 % en volume de la charge initiale. Elles donnent donc une estimation du degré d'avancement moyenné sur l'ensemble. Quant aux analyses élémentaires par MEB-EDS, elles seront, pour chaque expérience, moyennées sur deux ou trois grains.

Quelles sont les principales différences entre les oxydations en laboratoire et en conditions protohistoriques ? Rappelons que lors des expériences de thermogravimétrie, l'oxydation de particules de 1mm de chalcopyrrite à 700 °C est totale après 1 h environ (voir Chapitre II) :



En conditions protohistoriques, à une température semblable, les cinétiques d'oxydation de la chalcopyrrite sont beaucoup plus lentes. Même après une opération de 2 h, et quelle que soit la granulométrie, l'oxydation du fer n'est pas totale.

En guise d'exemple, les diagrammes DRX indiquent les produits formés après 1 heure de grillage: la présence d'hématite (Fe_2O_3) et de deux sulfures (la chalcopyrrite CuFeS_2 et la geerite Cu_8S_5) montrent que l'oxydation du fer n'est que partielle (Figure 95) :

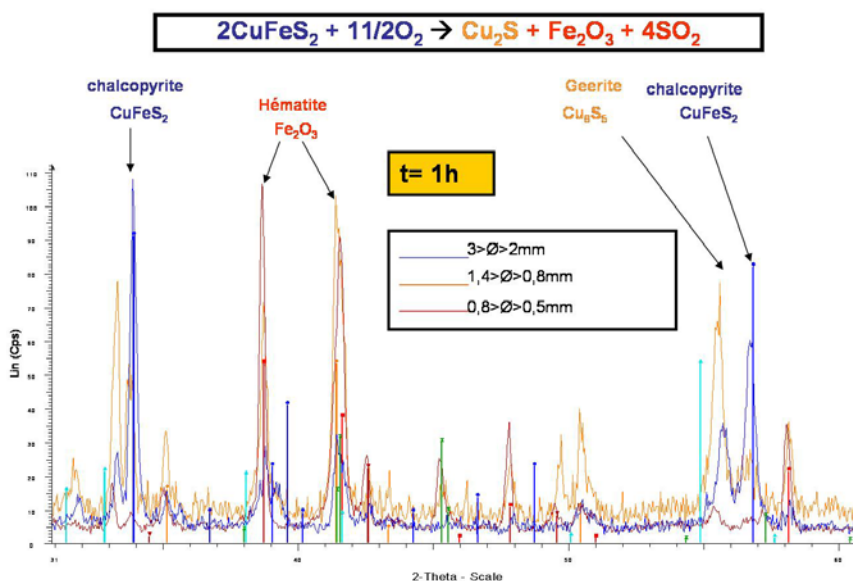
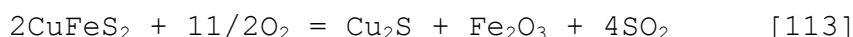


Figure 95: Diagrammes DRX sur poudre de particules de chalcopyrrite oxydées pendant 1 heure en conditions protohistoriques.

De plus, dans tous les cas (y compris après 2 h), les microstructures de grains sont comparables à celles des particules de chalcopyrrite obtenues après ½ h de palier isotherme sous air 700 °C en laboratoire : une couche externe d'hématite poreuse enveloppe un cœur de sulfure mixte fer cuivre homogène (Figure 96). Aucun oxyde de cuivre n'est détecté en quantité significative.

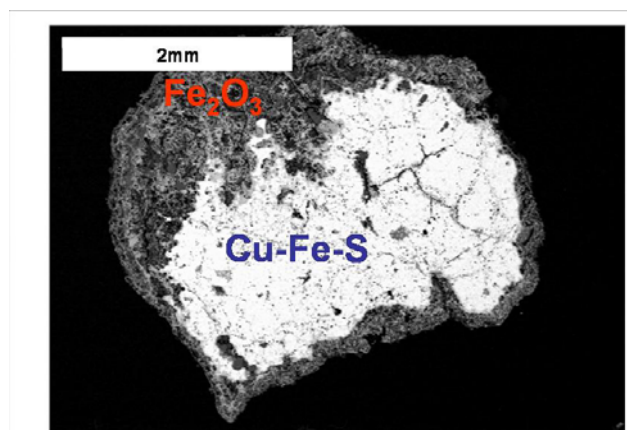


Figure 96: Cliché MEB illustrant la microstructure d'une particule de chalcopryrite de 3 mm oxydée après un grillage de 1 h en conditions protohistoriques.

Sur les diffractogrammes, les intensités relatives des raies de sulfures et d'oxydes permettent d'estimer qualitativement les degrés d'avancement de la réaction [113]. Mais celles-ci sont parfois perturbées par l'oxydation du support en inox, qui forme de l'hématite (Fe_2O_3).

Les degrés d'avancement ont été grossièrement quantifiés à partir de l'analyse élémentaire des cœurs de particules oxydées, sur des sections polies. Le Tableau 34 indique, pour les expériences arrêtées après 1 heure, le degré d'avancement de la réaction [113], pour trois granulométries différentes.

Tableau 34: Avancement de l'oxydation des particules de chalcopryrite en fonction de la granulométrie, après 1 h de chauffe à 700 ± 100 °C.

$\varnothing$	Degré d'avancement de la réaction [113]
$0,5\text{mm} < \varnothing < 0,8\text{mm}$	$80\% \pm 10$
$0,8\text{mm} < \varnothing < 1,4\text{mm}$	$50\% \pm 10$
$2\text{mm} < \varnothing < 3\text{mm}$	$20\% \pm 10$

Le fait que les degrés d'avancement de la réaction [113] n'évoluent quasiment pas entre $\frac{1}{2}$ h et 2 h implique que les flux de soufre traversant la surface d'une particule sont extrêmement faibles (i.e. inférieurs à $0,1 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Comment expliquer que les vitesses d'oxydation sont moins importantes en conditions de feu de charbon qu'en four de laboratoire ? Les analyses thermogravimétriques ont montré que, à température et taille de grains semblables ($T=700$ °C ; $\varnothing \sim 1$ mm), l'étape limitante du mécanisme d'oxydation est le transport de l'oxygène dans le gaz environnant jusqu'à la surface de la particule.

Dans le réacteur protohistorique, contrairement au four de laboratoire, la combustion du charbon conduit à la formation d'un mélange de CO et de CO_2 qui appauvrit fortement la $p\text{O}_2$ autour de la particule et ralentit le transport de l'oxygène dans le gaz.

En conclusion, si le maintien d'une température optimale est facile lors du procédé protohistorique, le maintien de conditions oxydantes l'est beaucoup moins.

Dans ces conditions « semi-oxydantes » (i.e. sous une pO_2 intermédiaire entre l'air et une atmosphère inerte $\sim 10^{-3}$ atm), l'ajout d'un oxyde en tant que source d'oxygène solide pourrait alors s'avérer efficace. D'autant plus que les interactions oxydes-sulfures ont été prouvées lors des simulations en laboratoire. Une perspective intéressante serait donc de reproduire ces simulations en conditions protohistoriques.

III.2) Fusion scorifiante

Ici encore, il est nécessaire de faire en préalable quelques commentaires sur l'hétérogénéité des produits obtenus. Rappelons que lors des simulations en laboratoire, les mélanges sont totalement liquides à 1200 °C et forment un ménisque parfait au fond du creuset. Au contraire, lors des simulations en conditions protohistoriques, la température est beaucoup moins homogène dans le système, et conduit à des mélanges hétérogènes à deux échelles :

- la fusion partielle conduit à des produits semi-liquides qui se présentent sous la forme d'un mélange hétérogène de matte, de cuivre métallique, de scories partiellement fondues et de morceaux de charbon (Figure 97).
- à l'intérieur même des zones fondues, la texture morphologique des cristaux (et parfois même leur nature) peuvent varier d'une zone à l'autre.

Compte tenu de cette hétérogénéité, pour la plupart des expériences, plusieurs fragments de scories ont été observés. Les compositions élémentaires présentées dans ce chapitre seront moyennées sur plusieurs analyses.

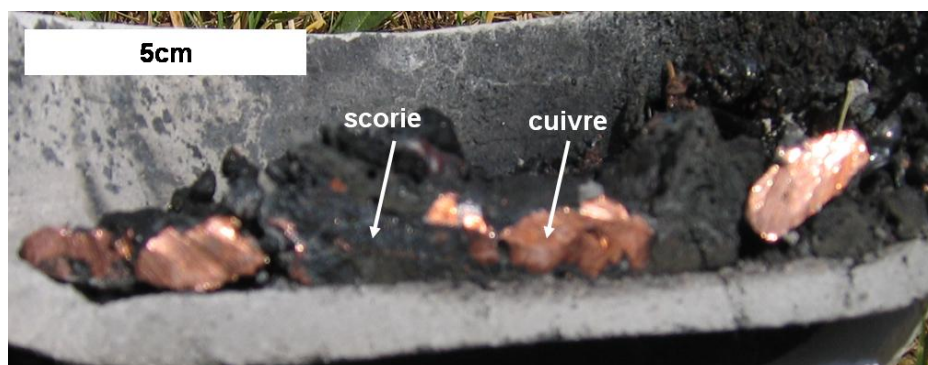


Figure 97: Vue en coupe après arasement de la partie supérieure du vase des produits obtenus. Après fusion scorifiante d'un mélange O/S=2 en conditions protohistoriques, le produit est constitué de cuivre métallique et de scorie.

III.2.1.a) Bilan de matière

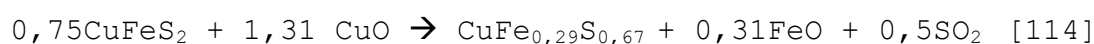
Les bilans de matière n'ont été effectués que sur les expériences réalisées à Fiavé (Annexe 11).

Pour les quatre rapports O/S étudiés, comme le montre la Figure 98, la totalité (ou presque) du cuivre métallique formé provient de la malachite.

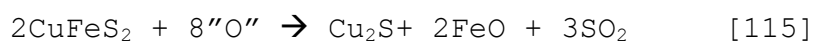
La Figure 98 (bilan de cuivre) et la Figure 99 (évolution du départ de soufre et de fer) indiquent que l'évolution de la matte formée avec les rapports O/S est très similaires aux expériences en laboratoire :

A O/S= 0, quasiment aucune oxydation n'est détectée (Groupe O). Il est vrai qu'une aération du liquide par voie mécanique (brassage du mélange à l'aide d'une branche en bois) conduit à une légère oxydation du fer et à la formation d'une « petite » scorie (~10% en volume). Malgré cela, nous pouvons considérer, en première approximation, que, comme en laboratoire, la matte n'est pas oxydée, et qu'elle subit une perte de 20 % de son soufre sous forme de S₂.

A O/S=0,8 nous observons moins de cuivre métallique à la fin de l'expérience qu'il n'y avait de malachite au début. Comme lors des simulations en laboratoire, le CuO de la malachite a donc réagi avec le sulfure restant pour se sulfuriser. A partir de la composition de la matte restante (de formule Cu₅₁Fe₁₅S₃₄ en moyenne), nous avons calculé que la chalcopirite s'est transformée en Cu_{0,75}Fe_{0,44}S, ce qui correspond à une oxydation de 33 % du soufre et 40 % du fer (calcul similaire à celui présenté en Annexe 7).



À O/S=2 toute la malachite s'est transformée en cuivre et la chalcopirite s'est transformée en chalcocite (Cu₂S): 100 % du fer et 75 % du soufre ont donc été éliminés.



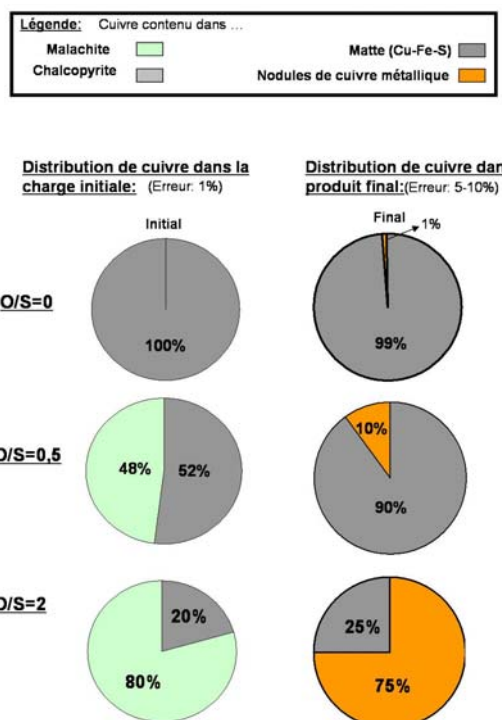


Figure 98 : Bilans de masse du cuivre lors des simulations de fusion scorifiante en conditions protohistoriques à O/S= 0, 0,5 et 2.

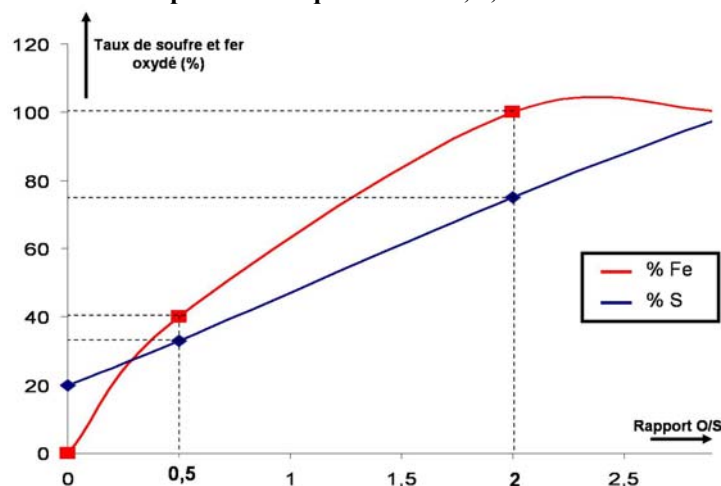


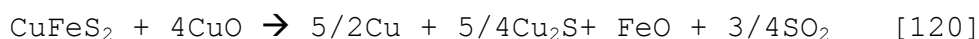
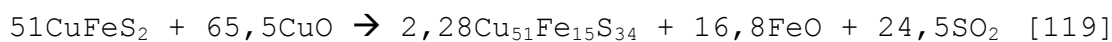
Figure 99 : Bilan de masse du fer et du soufre lors des simulations de fusion scorifiante en conditions protohistoriques à O/S= 0, 0,5 et 2.

Ces bilans de matière ont permis d'écrire pour chaque O/S, les réactions chimiques (Tableau 35).

Tableau 35: Réactions chimiques (dédites des produits obtenus) exprimant le départ de fer et de soufre lors de la fusion scorifiante à O/S= 0, 0,5 et 2. Dans chaque cas, l'oxygène théorique nécessaire correspond à la quantité d'oxyde réellement ajoutée.

Réaction chimique		%S éliminé	%Fe éliminé	« O »/S théorique	«O»/S réel
$5\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{FeS} + \text{S}_2$	[116]	20%	0%	0	0
$0,75\text{CuFeS}_2 + 1,31''\text{O}'' = \text{Cu}_{0,75}\text{Fe}_{0,44}\text{S} + 0,31\text{FeO} + 0,5\text{SO}_2$	[117]	33%	40%	0,9	0,5
$2\text{CuFeS}_2 + 8''\text{O}'' = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeO} + 3\text{SO}_2$	[118]	75%	100%	2	2

Ces résultats montrent, ici encore, le caractère inerte de l'atmosphère vis-à-vis de la matte : les coïncidences entre les rapports O/S théoriques et réels (voir les deux dernières colonnes du Tableau 35) montrent que seul l'oxygène d'origine solide participe à l'oxydation du fer et du soufre de la chalcopryrite. Les réactions peuvent donc être réécrites en remplaçant « O » par CuO :



Une légère différence, néanmoins, peut être observée pour les expériences à O/S=0,5, où la composition des inclusions de matte correspondrait à un rapport O/S=0,9 au lieu de 0,5.

Cette différence peut être expliquée par une désulfuration sous forme de S₂, qui pourrait s'ajouter à l'oxydation du soufre sous forme de SO₂.

III.2.2) Caractérisation des scories formées

III.2.2.a) Composition globale

Si le système chimique de départ est limité aux éléments Fe-Si-Cu-O-S, d'autres éléments sont présents dans la composition chimique des scories finales (jusqu'à plusieurs %): Ca, P, K, Al et Mg. (Tableau 36). Notons également que la proportion Fe/Si diminue au cours de l'expérience. Ces deux phénomènes mettent en évidence deux sources de pollution :

- Une pollution par les parois du réacteur : Les éléments qui diffusent de la paroi du récipient en argile vers la scorie sont l'aluminium, le magnésium et le potassium (Tableau 36). Lors de nos simulations, trois types d'argiles ont été utilisés pour notre vase-four : 1) une argile de Bisbal (dégraissant à la chamotte et au quartz), 2) une argile dite « Terre à Creuset » et 3) une argile artisanale. Les compositions de chacune sont précisées dans le Tableau 36. Lorsque les creusets sont fabriqués à partir d'argile de Bisbal, la diffusion des éléments est peu importante (par exemple 1 % d'Aluminium seulement). En revanche, pour l'expérience réalisée avec une argile artisanale peu réfractaire, cette dernière a fortement réagi avec le produit fondu. La scorie obtenue contient jusqu'à 7 % d'Al (en masse).
- Une pollution par le charbon : Certaines scories expérimentales présentent des teneurs en calcium élevées (jusqu'à 20 % en masse), qui ne semblent pas provenir des parois du

vase-four ($2\pm 0,3$ % dans l'argile Bisbal). En réalité, elles semblent corrélées à l'utilisation d'un certains type de charbon artisanal, contenant 10 ± 5 % de Ca (Tableau 37).

La nature du charbon a donc une grande influence sur la teneur en calcium.

Tableau 36: Compositions élémentaires globales de scories obtenues pour plusieurs argiles.

Argile	Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
Bisbal	Argile	67±3	16±2	2±0,3	0,6±0,5	0,0	6±1	0,0	7±1
	Mélange initial	30	0	0	0	0	0	0	70
	Scories	36	0,9	15	0,6	0,0	2	3	42
Terre à creuset	Argile	65	16	9	-	3	3	-	4
	Mélanges initial	30	0	0	0	0	0	0	70
	Scories	33±14	4±4	5±3	0,5±0,9	1,4±2	0,9±1,3	-	54±14
Artisanale	Argile	68	10	11	2	-	3	-	7
	Mélange initial	30	0	0	0	0	0	0	70
	Scories	66	7	2,7	1,4	-	2,7	-	21

Tableau 37: Teneurs globales en Calcium des scories synthétisées en conditions protohistoriques en fonction du charbon utilisé.

Nature Charbon	%CaO
Artisanal (10 ± 5 de Ca)	13±5
Industriel (2 ± 2 de Ca)	1,2±0,8

III.2.2.b) Minéralogie des scories

Entre le référentiel établi en laboratoire et celui en conditions protohistoriques, les scories analogues (i.e. même charge initiale, température, durée des palier et mode de refroidissement) présentent quatre différences notables :

- leur homogénéité et leur viscosité;
- la nature des phases cristallisées;
- leur degré d'oxydation;
- les tailles et textures morphologiques des cristaux formés.

Homogénéité et viscosité

Ce point vient d'être brièvement mentionné. La différence la plus visible entre les scories synthétisées en conditions protohistoriques et en laboratoire est que les premières ne sont que partiellement fondues. Des reliquats de quartz de quelques microns sont régulièrement observés; pourtant les rapports chalcopryrite/quartz initiaux sont identiques ($Fe/Si=2$). La température n'est

pas maintenue assez constante et homogène dans le réacteur protohistorique pour obtenir une fusion totale.

Un autre phénomène vient s'ajouter : la diffusion du silicium des parois du vase-four dans les scories augmente les rapports Fe/Si globaux et éloigne la composition globale des scories de la vallée eutectique (Tableau 36).

Nature des phases cristallisées

Malgré cette fusion partielle, les cristaux présents dans les zones fondues sont les mêmes que dans les scories synthétisées en laboratoire: les deux phases majoritaires sont la fayalite (Fe_2SiO_4) et la magnétite (Fe_3O_4). Nous avons déjà discuté au Chapitre I de ce phénomène bien connu en géologie (voir Chapitre I) : quelle que soit la composition de départ, les cristaux formés sont les composés eutectiques [Hauptmann, 2003]. La plupart des impuretés provenant des parois de four (K, Al, P, etc.) et du charbon (Ca) restent dans la phase vitreuse, mais ne semblent pas modifier fortement les taux de cristallinité.

Tout de même, deux différences sont à noter :

- le magnésium cristallise dans les olivines;
- le calcium, lorsqu'il est en quantité élevée (teneur globale $\text{CaO} > 10\%$ en masse), entraîne la formation d'intercroissances dendritiques de clino-pyroxènes de type augite ($(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$) (Figure 102, ci-dessous).

Degrés d'oxydation des scories

Ici, les degrés d'oxydation des scories n'ont pas été quantifiés, mais caractérisés qualitativement, par simple observation de leurs microstructures, en utilisant la classification établie en laboratoire (Voir les groupes O,I,S Chapitre III, paragraphe III.4).

En laboratoire comme en conditions protohistoriques, l'augmentation du degré d'oxydation des scories correspond à une augmentation de la proportion de magnétite. Cependant, la présence de cations monovalents et divalents, ainsi que la diminution du rapport Fe/Si, pourrait rendre le Fe^{3+} présent dans le verre non négligeable, voire majoritaire. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée ici, mais sera discutée dans le cas des scories archéologiques.

Pour un rapport O/S fixé de départ, nous avons mis en évidence deux techniques qui augmentent la $p\text{O}_2$ et influent donc sur l'état d'oxydation des scories obtenues. (Tableau 38 ci-dessous):

1. Tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs, un **brassage du mélange à l'aide d'une branche en bois** oxyde la scorie par aération et conduit à une formation de cristaux de magnétite. Par exemple, en partant de $O/S=0,5$; débit=1000 L/min et d'une seule tuyère, les scories obtenues passent du groupe I au groupe I'. Cependant cette magnétite est minoritaire (proportion surfacique $<5\%$ sur les clichés MEB) et localisée sur certaines zones de quelques centaines de μm . La présence de cette magnétite est donc plutôt une preuve d'une hétérogénéité des conditions redox dans la scorie liquide.

2. En partant de malachite pure, nous obtenons du cuivre métallique en soufflant un débit d'air de 1000 L/min (i.e. 50 pulsations/min) et un mélange cuprite (Cu_2O) / cuivre métallique en soufflant à 2000 L/min (i.e. 100 pulsations/min) (Fig .10). D'après le diagramme d'Ellingham, en **doublant le débit d'air insufflé**, nous passons donc au-dessus de l'équilibre Cu/Cu_2O , c'est-à-dire d'une pO_2 inférieure à 10^{-5} atm à une pO_2 supérieure à 10^{-5} atm, à 1200 °C (Figure 100).

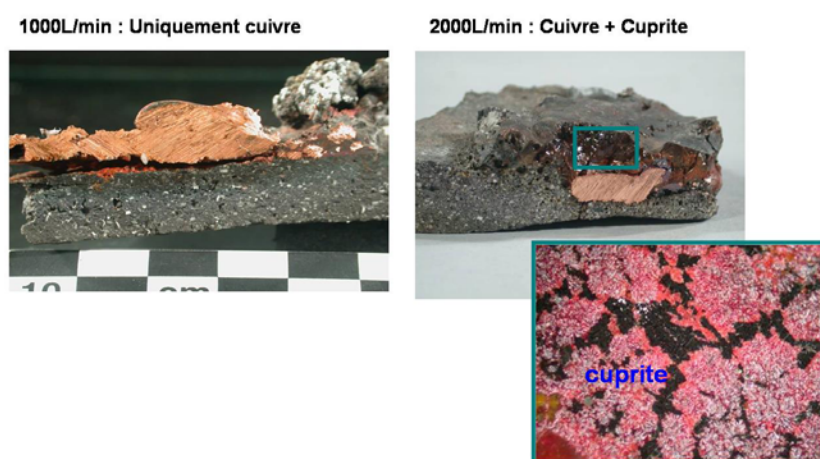


Figure 100 : Evolution du produit obtenu, à partir de malachite pure ($O/S=\infty$), en passant d'un débit de gaz de 1000 L/min (à gauche) à 2000 L/min (à droite).

En revanche, le **nombre de tuyères** ne semble pas faire varier notablement le degré d'oxydation des scories.

Tableau 38: Classification des scories synthétisées en conditions protohistoriques.

Nombre de tuyère	1		2	
Débit	1000		2000	1000
Brassage du mélange	Non	Oui	Non	Oui
O/S=0	S	I		I/I'?
O/S=0,5		I'		I/I'?
O/S=1	I'	I'		I/I'?
O/S=2		I'		
O/S=∞	Cu métallique		O'	

Tailles et textures morphologiques des cristaux

Bien que les scories aient subi des trempes thermiques à l'eau, les cristaux de fayalite (polyèdres ou aiguilles alignées) et de magnétite (polyèdres) peuvent atteindre des tailles de plusieurs centaines de microns, une échelle environ 1000 fois plus grande que dans les scories trempées à l'air en laboratoire (Figure 101, Figure 102 et Figure 103) .

En réalité, ces microstructures sont, du point de vue des tailles et des textures morphologiques, comparables aux scories refroidies lentement en laboratoire (10 °C/min).

Durant les quelques minutes qui séparent l'arrêt de la ventilation et la trempe à l'air, les scories se refroidissent lentement jusqu'à ~1050 °C: dans cet intervalle de solidification, le refroidissement vaut approximativement quelques dizaines de °C par min.

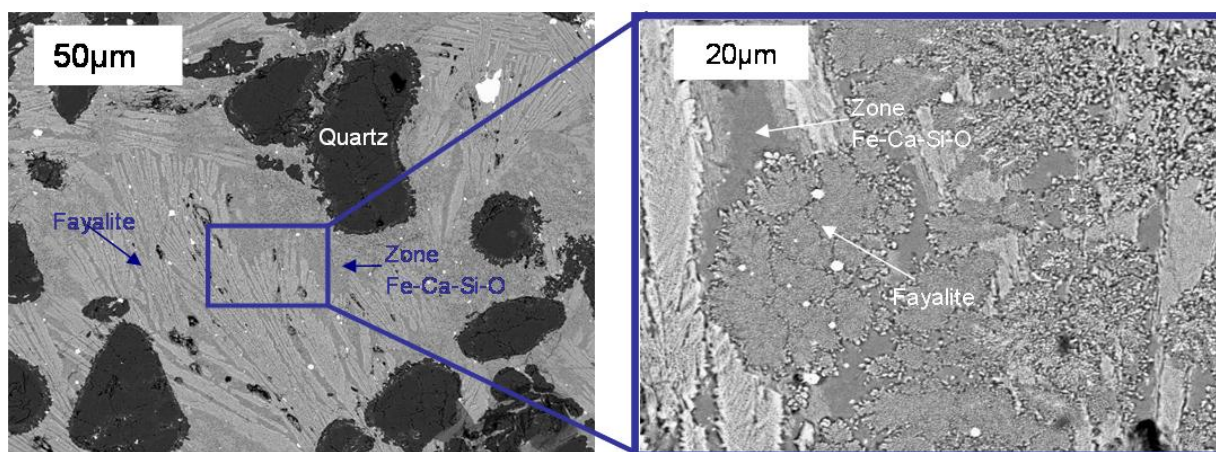


Figure 101: Microstructure des scories synthétisées en conditions protohistoriques à O/S=0.

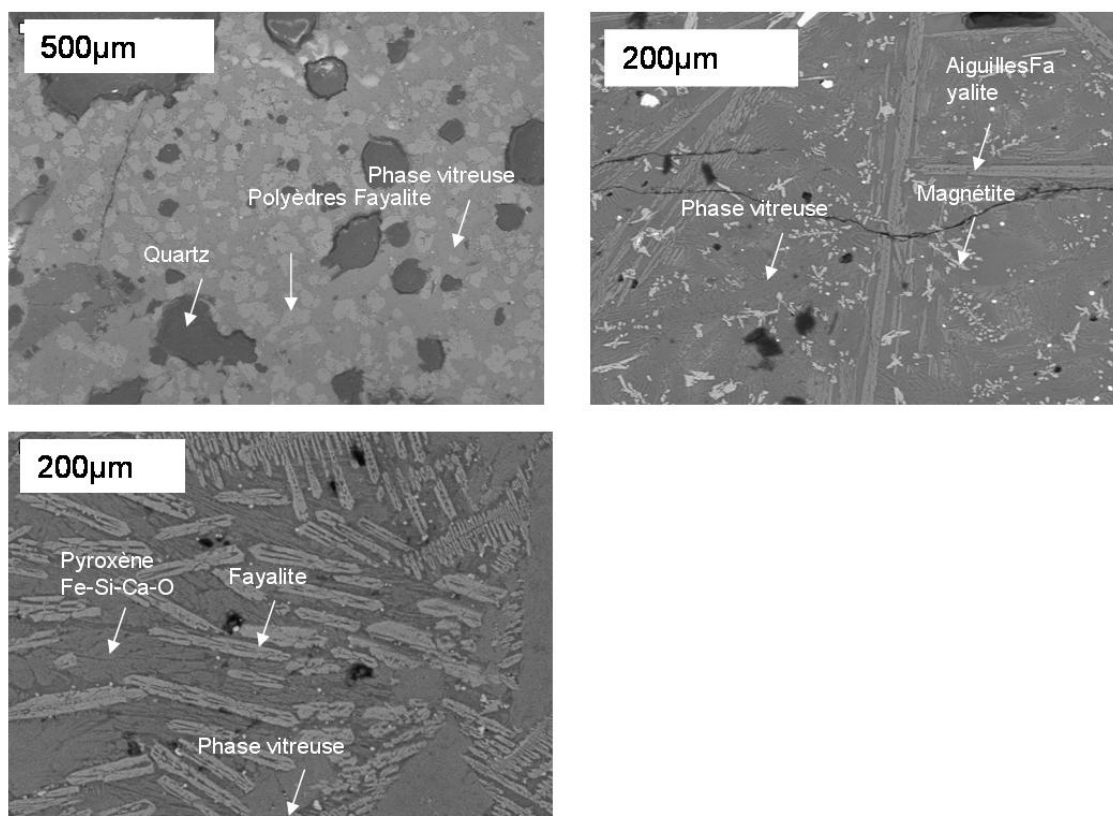


Figure 102: Microstructure des scories synthétisées en conditions protohistoriques à O/S=0,5.

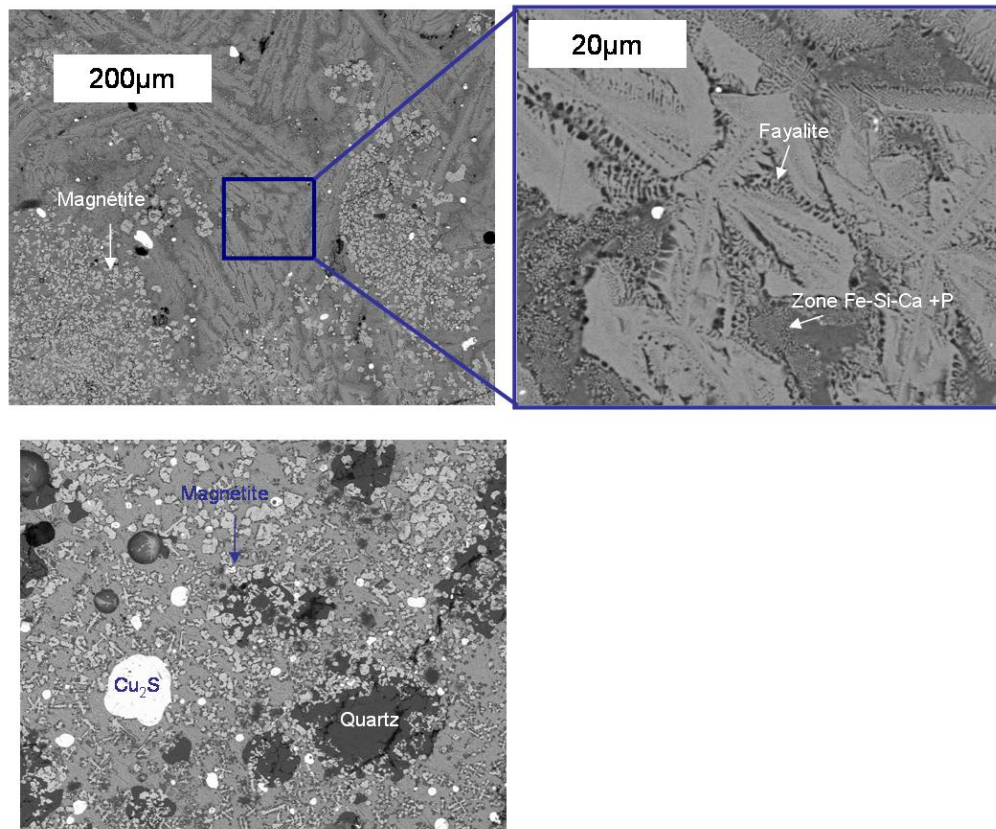


Figure 103: Microstructure des scories synthétisées en conditions protohistoriques à O/S=1.

IV) Conclusion

Finalement, pour le grillage comme pour la fusion scorifiante, les produits synthétisés en laboratoire et en conditions protohistoriques, sous conditions opératoires analogues, présentent des points communs, mais aussi des différences.

Etape de grillage : Un mécanisme d'oxydation identique mais une cinétique beaucoup plus lente.

Le grillage des particules de chalcoppyrite conduit, en laboratoire comme en conditions protohistoriques, à des produits intermédiaires comparables, ce qui atteste d'un mécanisme réactionnel identique: le O_2 traverse la couche d'hématite poreuse et l'oxydation du fer et du soufre s'effectue à l'interface sulfure-oxyde. L'appauvrissement continu du fer et du soufre dans le sulfure restant conduit à la formation d'une couche intermédiaire de bornite (Cu_5FeS_4).

Dans le domaine de granulométrie utilisé et à la température atteinte au dessus du lit de charbon, la cinétique devrait être, d'après les études en laboratoire, contrôlée par le transport du O_2 dans le gaz jusqu'à l'interface sulfure-oxyde.

Mais trois différences majeures ont également été observées :

1. Les produits obtenus sont plus hétérogènes en conditions protohistoriques. L'avancement de l'oxydation n'est pas le même à différents endroits d'une même particules. En particulier, l'oxydation semble beaucoup moins avancée sur la zone en contact avec le charbon.
2. Globalement, la cinétique d'oxydation semble plus lente. Même après 2 heures de grillage à $700^\circ C$, l'oxydation du fer n'est que partielle, tandis qu'en laboratoire, l'oxydation du fer et du cuivre était totale après environ une heure. De plus, l'oxydation avance très peu entre $\frac{1}{2}$ h et 2 h, ce qui témoigne d'un flux de SO_2 très faible.
3. En revanche, l'avancement de l'oxydation semble augmenter légèrement lorsque la granulométrie diminue.

A partir de ces trois observations, nous pouvons faire l'hypothèse suivante :

La formation de CO et de CO_2 liée à la combustion du charbon appauvrit fortement la pO_2 autour de la particule. La diffusivité du dioxygène dans le gaz autour des particules décroît et ralentit la cinétique.

Etape de fusion scorifiante : Un bilan de matière identique mais une hétérogénéité des conditions opératoire dans le réacteur qui conduit à des scories semi-solides.

Ici encore, le transfert technologique du procédé conduit à la formation de produits différents à plusieurs niveaux :

1. L'hétérogénéité des paramètres thermodynamiques dans le réacteur protohistorique (température, conditions d'oxydo-réduction) ne permet pas d'atteindre une homogénéisation chimique dans la scorie. Il en découle 1) des produits partiellement fondus et 2) des cristallisations de magnétite localisées.
2. Les pollutions par le charbon et/ou par le vase-four (lorsque la céramique est peu réfractaire) conduisent à un enrichissement de la scorie en Si, Mg, K, Ca. La microstructure des scories peut s'en trouver modifiée. En particulier, une pollution importante de calcium ($\text{CaO} > 10\%$ en masse) entraîne une cristallisation de clino-pyroxènes de type augite ($(\text{Ca,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$). Ces changements pourraient également perturber la distribution de Fe^{3+} entre la magnétite et les phases silicatées.
3. Malgré une trempe à l'eau, les échelles de microstructure des scories sont comparables aux expériences en laboratoire refroidies lentement ($\sim 10^\circ\text{C/min}$). En réalité, le refroidissement est lent dans l'intervalle de solidification ($1200\text{-}1050^\circ\text{C}$).

Malgré ces différences liées à l'échelle de l'opération et à la présence de charbon, la méthodologie établie au Chapitre III qui permet de quantifier chacune des sources d'oxygène (solide et gazeuse) à partir de l'analyse physico-chimique des produits formés semble pouvoir être appliquée au cas réel. En effet, les deux conditions nécessaires pour que cette méthodologie soit valide sont vérifiées :

- L'interaction sulfure et oxyde peut être considérée, ici encore, comme totale et instantanée. Le bilan final du cuivre est donc un indicateur direct de la quantité relative d'oxyde présent dans le système.
- Il est possible, notamment par aération mécanique du mélange liquide (brassage par une branche en bois), de faire d'augmenter la $p\text{O}_2$ au sein de la réaction. Mais cet apport d'oxygène n'est aucunement visible sur la désulfuration de la matte, et semble n'avoir une influence significative que sur le degré d'oxydation de la scorie. Nous pouvons appliquer les correspondances entre taux de Fe^{3+} dans la scorie et $p\text{O}_2$, pour tous les rapports O/S testés en laboratoire.

Chapitre V :

Application aux scories archéologiques

Résumé

Les deux référentiels élaborés dans cette thèse (grillage au Chapitre II et fusion scorifiante au Chapitre III) sont appliqués à l'étude des premiers procédés de métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes et le Sud de la France.

L'étude physico-chimique des scories archéologiques, à la lumière de ces référentiels, permet de:

1. Préciser les conditions nécessaires pour transformer des minerais sulfurés en cuivre dans un seul réacteur.
2. Expliquer en terme de procédé le saut technologique qui sépare les sites du Chalcolithique de celui de l'âge du Bronze Ancien (Saint-Véran).

Chapitre V

Application aux scories archéologiques

I) Objectif

Dans ce chapitre nous appliquerons les différents outils d'investigations de scories archéologiques présentés ou établis au cours de cette thèse pour une étude de cas en particulier : les premiers procédés de métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes et le Sud de la France au Chalcolithique et au Bronze Ancien.

Ce contexte chrono-culturel, qui englobe les âges du Chalcolithique et du Bronze Ancien, présente deux curiosités (voir Chapitre I) :

1. Les procédés partent tous de minerais sulfurés, mais ne font appel qu'à un seul réacteur, contrairement à tous les procédés ultérieurs pour lesquels grillage et fusion scorifiante sont effectués dans deux réacteurs différents. L'hypothèse proposée dans cette thèse, d'un procédé avec grillage et fusion scorifiante sans interruption dans un même réacteur, peut donc s'appliquer ici.
2. Une avancée brutale des savoir-faires semble avoir eu lieu entre le Chalcolithique (représenté par une dizaine de sites) et le Bronze Ancien (représenté par le site de Saint-Véran). Cette dernière est visible à la fois par les échelles de production, et par la morphologie macroscopique des scories, totalement fondue dans le second cas.

L'objectif de ce chapitre est d'utiliser la caractérisation analytique des scories archéologiques pour comprendre comment se traduit l'évolution des savoir-faires entre le Chalcolithique et le contexte de Saint-Véran en terme de procédé.

Dans un premier temps, nous utiliserons des marqueurs déjà rendus accessibles au cours d'études antérieures, décrites au Chapitre I:

- La composition globale des scories, marqueur du mélange initial
- La minéralogie des scories, marqueur de la température régnant dans le réacteur.

Ces deux caractéristiques permettent d'expliquer la différence de qualité de fusion entre le Chalcolithique et Saint-Véran.

Ensuite, nous utiliserons les nouveaux marqueurs mis en évidence lors de cette thèse.

L'application du référentiel de fusion scorifiante sera destinée à remonter au degré d'avancement du grillage et à la pO_2 dans les réacteurs.

Le référentiel de grillage établi en laboratoire servira de base de discussion pour comprendre comment une telle qualité de grillage a pu être atteinte dans un réacteur protohistorique.

II) Méthodologie

II.1) Corpus archéologique étudié

Nous avons sélectionné et analysé au total 78 fragments de scories archéologiques :

- 10 fragments de scories provenant du site de la Cabane de Clausis à Saint-Véran. Compte tenu de l'homogénéité de leur microstructure, ce nombre est suffisant pour obtenir une bonne représentation des scories de Saint-Véran.

- 68 fragments de scories datant du Chalcolithique, provenant de 9 sites du Trentin Italien, et 2 sites de Toscane (Tableau 39). Cependant, puisque l'objectif du chapitre est une étude comparative Chalcolithique / âge du Bronze Ancien, seules les scories dont la datation est certaine seront présentées dans ce chapitre. La moitié du corpus de scories (celles qui n'ont pas été replacées dans la chronologie du site) a été écartée. Le corpus des scories chalcolithiques du Trentin sera restreint à 4 sites : Millan, Gudon, Riparo Di Gaban et Aquaviva Di Benesello.

Nous intégrerons également dans ce chapitre les caractérisations analytiques des scories des sites chalcolithiques de La Capitelle et d'Al-Claus, réalisées antérieurement [Bourgarit et al, 2002 ; Carozza, 1997].

Tableau 39 : Corpus de scories chalcolithiques étudiées provenant des Alpes italiennes (Trentin) et de Toscane.

Site	Region	Age	Nombre de scories
Millan	Alto Adige	Chalcolithique	10
Gudon	Alto Adige	Chalcolithique	11
Riparo Di Gaban	Trentin	Chalcolithique	5
Aquaviva Di Benesello	Trentin	Chalcolithique-Bronze Ancien	10
La Vela Valbusa	Trentin	Chalcolithique-Bronze Ancien	2
Pergine Valsugana, Croz del Cius	Trentin	Chalcolithique-Bronze Ancien	1
Romagnano Loch	Trentin	Chalcolithique-Bronze Ancien	5
Montesei Di Serso	Trentin	Chalcolithique-Bronze Ancien	12
Guardolo Di Mezzo	Trentin	Bronze Ancien(+Bronze Moyen ?)	7
Orti Bottagnone	Toscane	Chalcolithique	2
Cava Solvay	Toscane	Chalcolithique-Bronze Ancien	3

**Corpus
utilisé pour
notre étude**

Les fragments étudiés sont de tailles centimétriques. Certains fragments ont été retrouvés tels quels sur les sites archéologiques (Saint-Véran, etc.), d'autres ont été prélevés sur un fragment de scorie de taille plus importante (Riparo Di Gaban), voire sur une scorie retrouvée entière (La Vela Valbusa).

II.2) Protocole analytique

La caractérisation analytique comprend:

- Une observation macroscopique (taille, poids, densité);
- Une observation d'une section polie en loupe binoculaire et microscopie optique;
- Une analyse structurale par DRX sur poudre;
- Une analyse globale par PIXE sur poudre pastillée;
- Une analyse texturale et des analyses élémentaires locales en MEB-EDS.

Toutes ces méthodes n'ont pas été systématiquement effectuées pour la totalité des échantillons et le protocole analytique de chaque scorie est détaillé en Annexe 12.

Concernant les scories italiennes, certaines analyses structurales par DRX sur poudres ont été prises en charge par le Département de Géologie de l'Université de Milan.

En plus de ces méthodes analytiques « en routine », 4 scories représentatives (2 de Saint-Véran, 2 de Riparo Di Gaban), ont été sélectionnées afin de mesurer leur degré d'oxydation. Trois méthodes ont été testées :

- la spectroscopie Mössbauer, effectuée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) : 2 scories de *Riparo Di Gaban*, 2 scories de *Saint-Véran*;
- le μ -XANES sur la ligne ID21 de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) : 2 scories de *Riparo Di Gaban*, 2 scories de *Saint-Véran*;
- la micro-sonde électronique au Service d'analyse Camparis de Jussieu (Paris 6) : 1 scories de *Saint-Véran*.

Les protocoles analytiques utilisés pour la spectroscopie Mössbauer et la microsonde électronique, ainsi que celui du μ -XANES, sont précisés en Annexe 14.

Décrivons brièvement comment les analyses μ -XANES ont été menées pour conduire à la quantification du taux de Fe^{3+} locaux.

Les spectres de μ -XANES au seuil du fer ont été enregistrés sur la ligne ID21 (X-ray Microscopy Beamline) de l'European Synchrotron Radiation Facility.

Une taille de faisceau de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ a été utilisée, dans le but d'analyser les cristaux d'olivine isolément. Ces derniers ont été préalablement identifiés grâce à une cartographie élémentaire, par fluorescence X, sur quelques éléments (Fe, Ca, Si, etc.). Compte tenu de la profondeur de pénétration des Rayons X sur les silicates de fer (longueur d'atténuation $\sim 30 \mu\text{m}$), seuls les cristaux d'olivine de taille supérieure à $50 \mu\text{m}$ ont été sélectionnés.

Pour notre étude, nous avons examiné en détail la région du pré-seuil, qui s'étend sur quelques eV avant le seuil d'absorption (Figure 104). De récentes études ont montré, en analysant un grand nombre de composés de référence, qu'il était possible de remonter, à partir de l'aire du pré-seuil et de la position de son centroïde, au degré d'oxydation et au nombre de coordination du fer sondé [Wilke *et al.*, 2001 ; Farges *et al.*, 2004].

Afin de combiner rapidité des acquisitions et comptage important sur le domaine spectral des seuils d'absorption, les spectres ont donc été collectés en deux étapes :

- D'abord, un balayage rapide, sur une large région qui s'étend de 20 eV en dessous du seuil jusqu'à ~100 eV au dessus (7080-7240 eV). 2 scans (pas de 0,2 eV, 0,5 s/pas) ont été additionnés.
- Ensuite, un balayage plus lent sur la région du pré-seuil. Pour cette région (7100-7119 eV), 13 scans (pas de 0,2 eV, 3s/pas) ont été additionnés.

La reproductibilité des résultats obtenus pour la position d'énergie des centroïdes est de $\pm 0,2$ eV
Les incertitudes sur les intensités sont de 5 % en relatif.

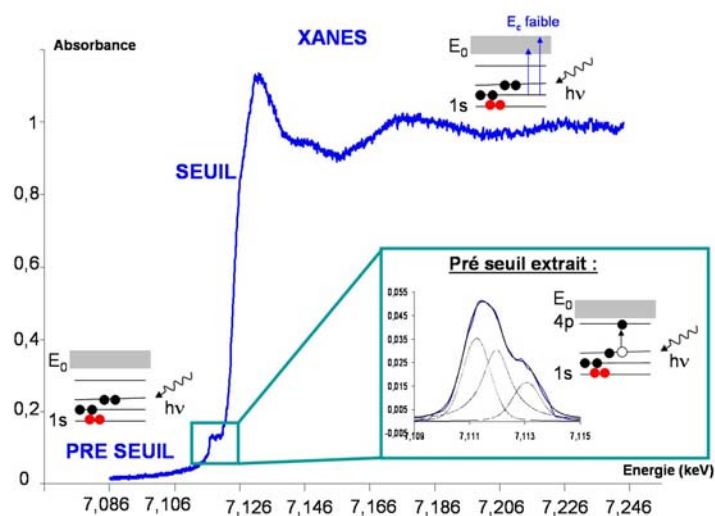


Figure 104 : Spectre XANES au seuil K du fer. Le pré-seuil, le seuil et la région XANES sont représentés. L'encadré à droite détaille la déconvolution du pré-seuil extrait par trois fonctions pseudo-Voigt.

III) Caractérisation des scories archéologiques

III.1) Résultats préliminaires : Qualité de fusion

Même si les scories des différents sites chalcolithiques montrent quelques variabilités, elles sont toutes traversées par une caractéristique commune, qui les différencie des scories de Saint-Véran : toutes sont très poreuses, peu denses ($\rho=2,6-3$ g/cm³) et semi-fondues : elles présentent des reliquats de quartz ou d'argile non fondus, ce qui atteste d'une fusion partielle (La Figure 105 en illustre un exemple).

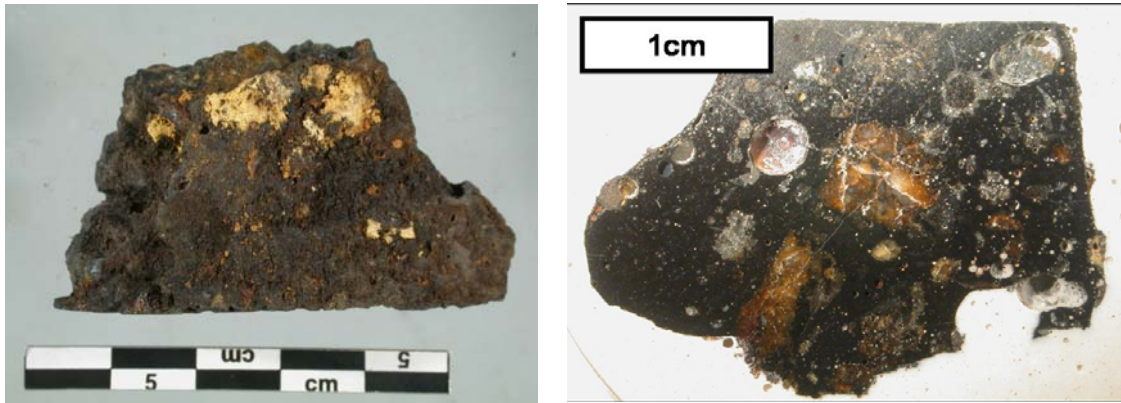


Figure 105 : Macrostructure (à gauche) et vue en coupe (à droite) d'une scorie de Riparo Di Gaban (Chalcolithique, Trentin) (©C2RMF).

Au contraire, une grande majorité des scories de Saint-Véran (~98 % d'après [Ploquin, 1997]) sont d'épaisseur fine (0,8-2 cm), très denses ($\rho=3,3-3,5 \text{ g/cm}^3$) et peu poreuses (Figure 106). Ce type de scories très homogènes rend compte d'une fusion complète lors de l'étape de fusion scorifiante.

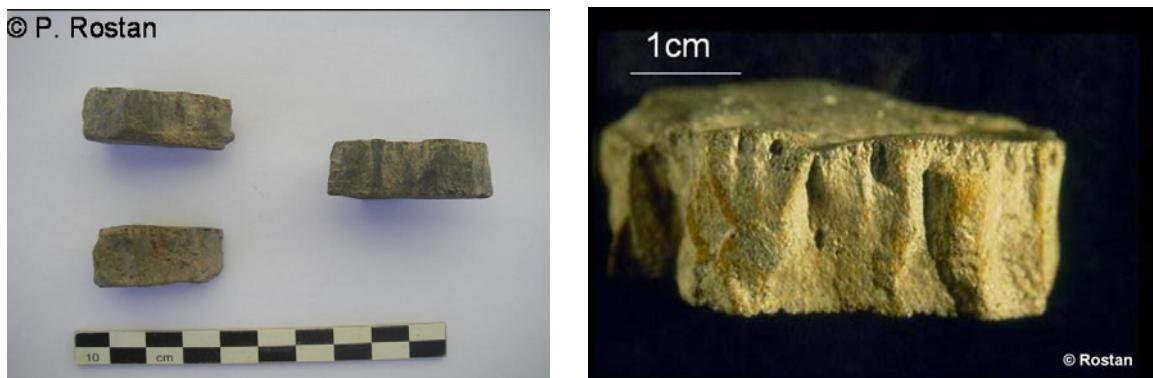


Figure 106 : Macrostructure d'une scorie Saint-Véran (Bronze Ancien, Hautes-Alpes) (© P. Rostan).

Finalement, en reprenant la classification des scories adoptée au Chapitre I (paragraphe VII.1), les scories chalcolithiques sont de type « Schlackenküche », tandis que les scories de Saint-Véran représentent l'un des tous premiers témoignages de « Plattenschlacke » de l'histoire. A ce titre, le site de Saint-Véran constitue un véritable chaînon manquant entre le Chalcolithique et l'âge du Bronze Final.

Dans ce chapitre, nous décrirons :

- Comment l'utilisation de marqueurs déjà connus (compositions globales, minéralogie) explique cette différence de fusion;
- Comment l'utilisation des nouveaux marqueurs et l'application du référentiel de fusion scorifiante élaboré dans cette thèse, apportent de nouvelles données.

III.2) Utilisation de marqueurs accessibles

Dans ce paragraphe, la différence de qualité de fusion entre les scories chalcolithiques et celles de Saint-Véran sera expliquée en utilisant deux marqueurs déjà utilisés lors des études antérieures et présentés dans le Chapitre I (Paragraphe VII).

- La composition élémentaire globale des scories, marqueur du mélange initial [Bourgarit, 2007];
- La minéralogie des scories, et notamment la composition locale des olivines, marqueur de la température régnant dans le réacteur [Klimm et Ganshow, 2005 ; Hammer, 2006].

III.2.1) Composition élémentaire globale du mélange fondu

Les compositions élémentaires de 89 scories archéologiques (79 provenant de sites chalcolithiques et 10 de Saint-Véran) ont été mesurées par PIXE (Tableau 40).

Tableau 40: Compositions élémentaires globales des scories archéologiques (entre parenthèse le nombre de scories analysées) et viscosité ($\log\eta$) en Poise. Les viscosités des scories semi-solides (La Capitelle, Al-Claus et Trentin) sont peu pertinentes.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	Total	Viscosité Log η (poise)
La Capitelle (48)	56±11	11±5	6±3	3±2	1±1	1,5±0,7	5±2	8±5	100	(4,4±0,3)
Al-Claus (7)	23±15	2,5±1,4	2,6±0,8	-	-	0,9±0,9	3,4±2	65±21	97	(2,6±1)
Trentin (24)	51±16	6±3	2±3	1,4±0,7	3±7	0,7±0,4	0,0	36±16	100	(3,27±0,8)
Saint-Véran (10)	27±10	4±1	9±4	3±1	1±1	0,4±0,2	0,0	51±12	95	2,5±0,3

En dehors du Fer, du Silicium, du Calcium, et de l'Oxygène, les autres éléments (Al, Mg, Zn, etc.) ont des teneurs inférieures à 11 %. Les compositions peuvent donc être représentées en première approximation dans le diagramme ternaire (FeO-SiO₂-CaO) (Figure 107).

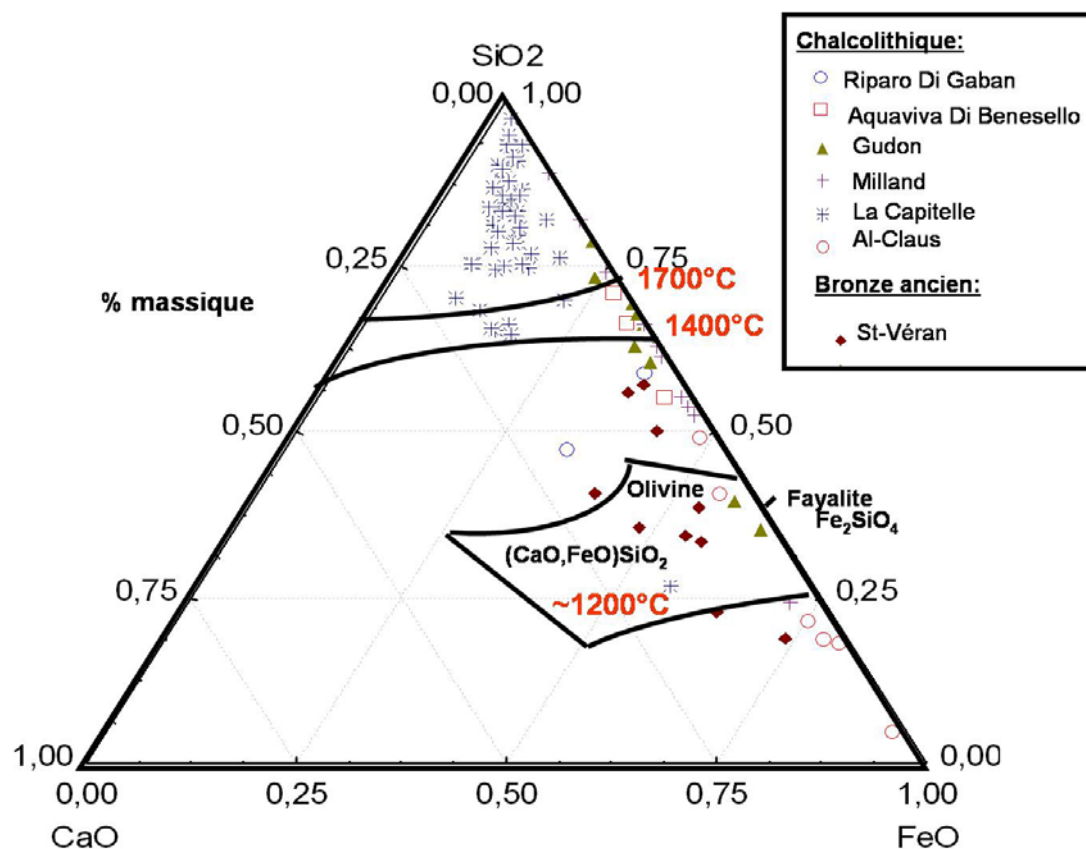


Figure 107 : Représentation dans le système FeO-SiO₂-CaO des compositions élémentaires globales des scories archéologiques.

Plusieurs cas de figure peuvent être distingués :

- Pour certains sites chalcolithiques, les compositions sont très éloignées de la vallée eutectique de l'olivine ($T_f \sim 1200^\circ\text{C}$), ce qui explique pourquoi la fusion n'est pas totale. Soit les compositions sont trop riches en Silicium (La Capitelle, Aquaviva Di Benesello, Riparo Di Gaban), soit elles sont trop riches en Fer (Al-Claus).
- Pour d'autres sites (Gudon, Milland), les scories présentent de très grandes fluctuations de composition, la teneur en Fer massique s'étendant de 25 % à 75 %.
- Pour les dix scories de Saint-Véran, en revanche, les compositions sont situées aux alentours de la vallée eutectique.

Une première explication de la fusion totale des mélanges lors des procédés de Saint-Véran est donc un dosage optimal du Fer et du Silicium dans la charge initiale. Cependant, si cette condition est nécessaire, elle n'est pas suffisante. D'abord, toutes les scories de Saint-Véran témoignent d'une bonne fluidité, y compris lorsque leur composition s'écarte du domaine de l'olivine. Et ensuite, réciproquement, certaines scories chalcolithiques (2 scories de Gudon, 1 scorie d'Al-

Claus et 1 scorie de la Capitelle) ne sont que partiellement fondues alors que leur composition est située dans le domaine eutectique de l'olivine.

III.2.2) Minéralogie des scories

Décrivons pour chaque site, la minéralogie des scories, observées par microscope optique (MO) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

Scories du site de La Capitelle (Figure 108) :

La description des microstructures des scories de La Capitelle est détaillée dans [Bourgarit et al, 2002]. Ces scories présentent de nombreuses inclusions de minéraux non fondus : principalement du quartz, mais également des fragments d'argiles riches en potassium, et parfois de la barite (BaSO_4), un minéral communément rencontré dans la gangue du gîte métallifère de Cabrières. Des résidus millimétriques de cuivre et de matte, de formule Cu_{2-x}S sont également fréquemment rencontrés. Ces reliquats sont incorporés dans une phase fondue, constituée d'une matrice silicatée vitreuse, riche en Fe ($11 \pm 2,8$ %), Sb ($7 \pm 2,2$ %), Cu ($4 \pm 2,5$ %) et Mn ($4 \pm 2,3$ %). Les différents fragments de scories présentent des taux de cristallinité très variables, qui semblent indépendants de la composition chimique globale.

Les cristaux les plus fréquemment rencontrés sont : 1) de la magnétite (Fe_3O_4) cristallisant en squelettes dendritiques, 2) des aiguilles de clino-pyroxènes de type augite $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ et salite $(\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_7)$, et 3) éventuellement, pour les scories les plus cristallisées, de willemite (Zn_2SiO_4). Des cristaux de cuprite (Cu_2O) sont également fréquemment présents sous forme de dendrites ou d'inclusions de taille millimétrique.

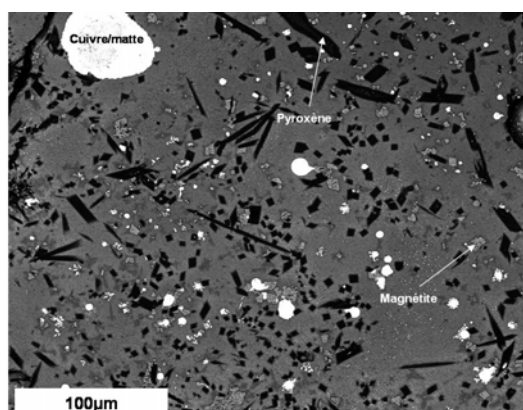


Figure 108: Cliché MEB représentant la microstructure d'une scorie de La Capitelle.

Scories du site d'Al-Claus (Figure 109) :

Les microstructures des sept résidus scorifiés découverts sur le site d'Al-Claus sont décrites dans [Carozza, 1997]. Des résidus de sulfures mixtes Cu-Fe-S, ainsi que des cristaux de magnétite et de

fayalite sont incorporés dans une matrice vitreuse de silicate de fer riche en calcium. Des micro-nodules de cuivre métallique riches en fer (4-11 % en masse) ont également pu être observés.

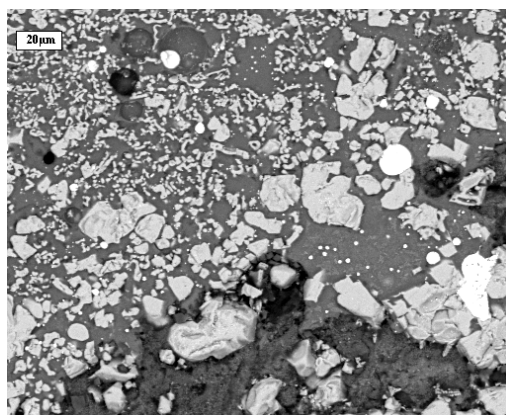


Figure 109 : Cliché MEB représentant la microstructure d'une scorie d'Al Claus. Nous pouvons observer de la goéthite (FeO(OH)), d'apparence rugueuse (zone sombre au bas de l'image), des nodules de cuivre métallique et de sulfures (en blanc).

Scories des sites du Trentin italien (Figure 110) :

Les microstructures des scories étudiées sont décrites dans [Artioli *et al.*, 2007].

Les « Schlackenküche » contiennent de nombreux grains de quartz non fondus (parfois jusqu'à 90% en masse), dont les réactions de surface sont parfois visibles. En dehors de ces cristaux de quartz et des éventuelles inclusions de matte, la fayalite (Fe₂SiO₄) est souvent la seule phase cristallisée présente dans le verre.

Parfois cependant, quelques rares cristaux de magnétite ou de pyroxènes peuvent être également détectés (<10 % en masse).

Pour certains sites (Aquaviva Di Benesello, Riparo Di Gaban) pour lesquels la teneur globale de Mg est supérieure à 1 % en masse, la fayalite est en réalité une olivine fayalitique contenant jusqu'à quelque % de Mg en solution solide. Dans ce cas, les polyèdres d'olivine présentent fréquemment un zonage chimique : ils sont plus riches en Mg en leur cœur qu'en leur bord. Nous utiliserons plus tard cette caractéristique comme marqueur de la température régnant dans le réacteur. De plus, la texture morphologique des olivines, en aiguilles ou en polyèdres, indique des vitesses de refroidissement globalement lentes, mais variables.

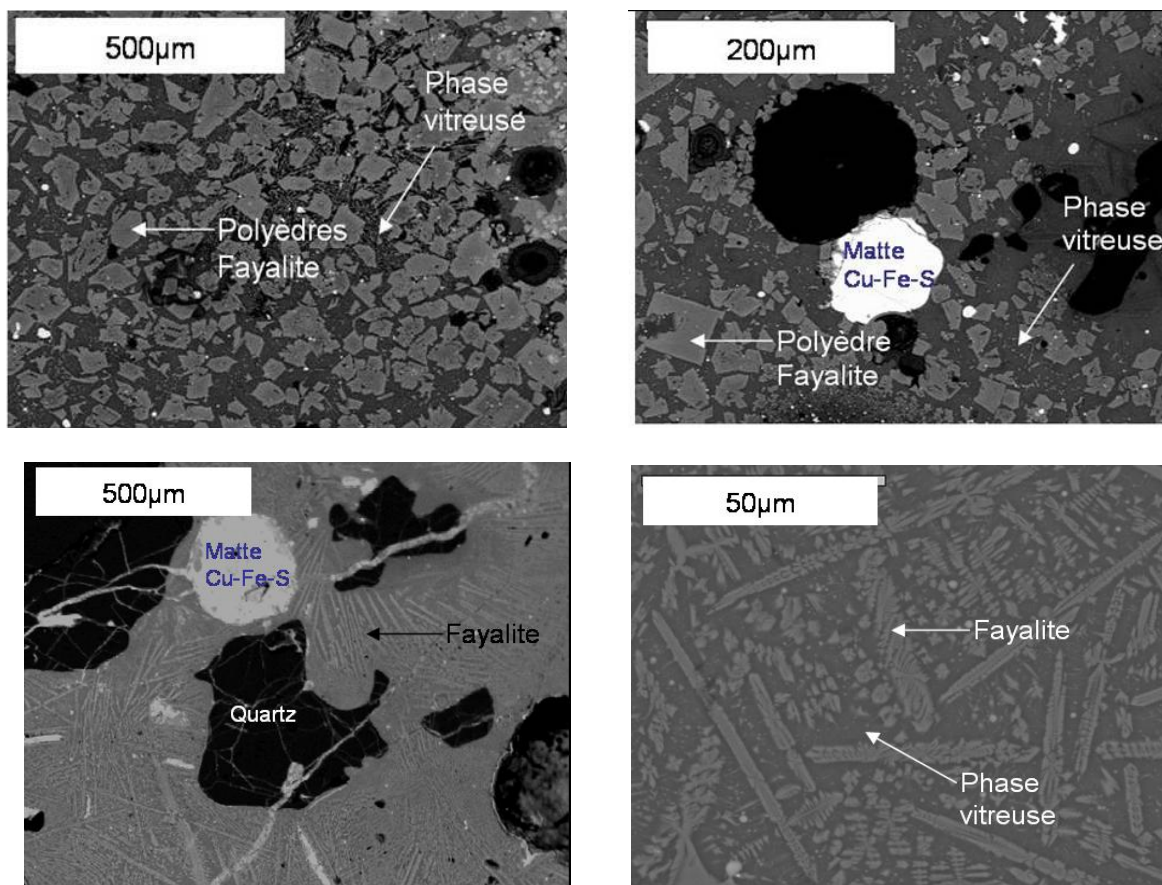


Figure 110 : Quatre clichés MEB représentant des microstructures des scories chalcolithiques italiennes. Les deux premiers montrent la cristallisation d’olivines en polyèdres, les deux suivantes en aiguilles.

Scories de Saint-Véran (Figure 111) :

Parmi les scories étudiées ici, les « Plattenschlacke » de Saint-Véran sont les seules qui présentent une grande homogénéité, aussi bien à l’échelle d’un même fragment de scorie que d’un fragment à l’autre. Toutes les microstructures de scories attestent, en plus des inclusions de cuivre métallique, la présence de trois phases cristallisées :

- des cristaux d’olivine riches en Magnésium et en Zinc (respectivement 10-30 % et 1-2 % en masse) dont les textures morphologiques sont, tout comme pour les scories chalcolithiques italiennes, en polyèdres ou en chaîne.
- entre les cristaux de fayalite, des intercroissances dendritiques de clino-pyroxenes riches en calcium (10-20 % en masse), de type augite $(\text{Ca, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$.
- de la magnétite Fe_3O_4 , cristallisée en fines dendrites ou en polyèdres plus ou moins agrégés.

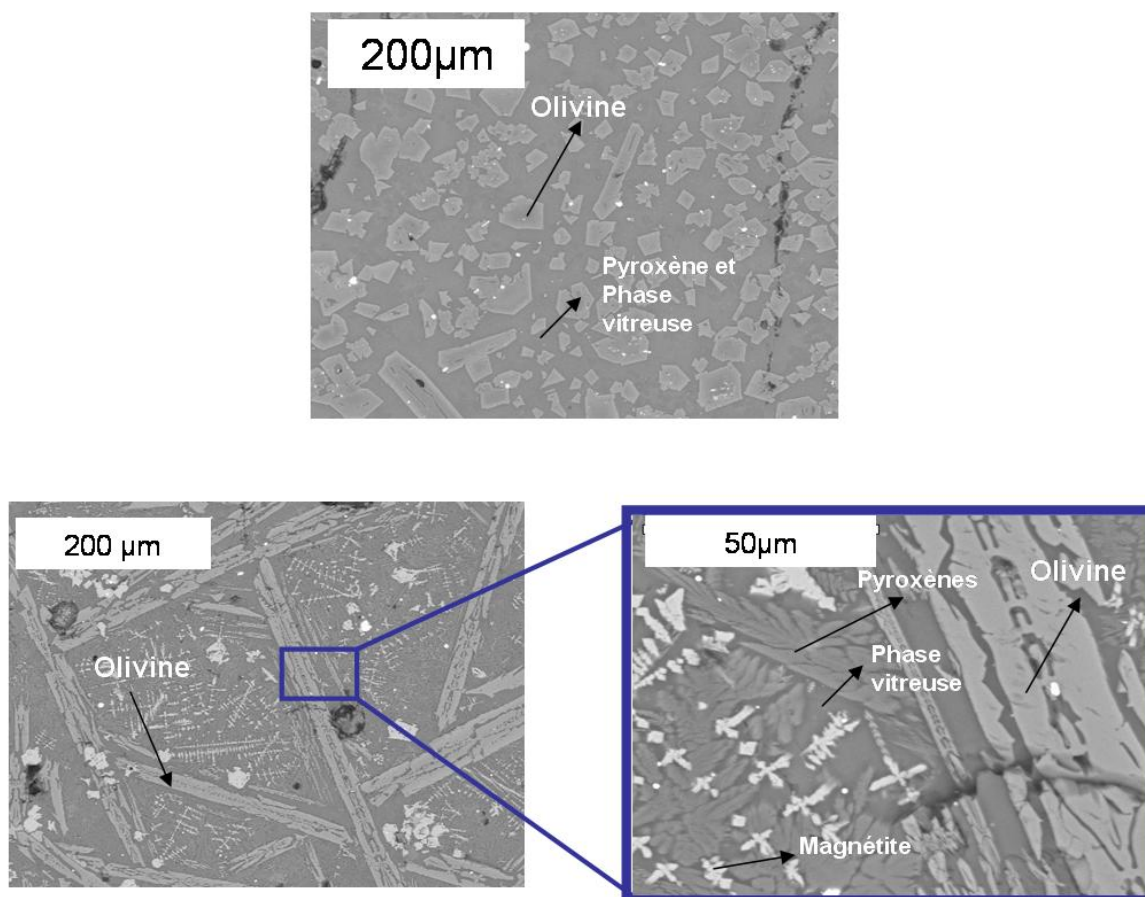


Figure 111 : Clichés MEB représentant la microstructure d’une scorie de Saint-Véran. La première image montre la cristallisation d’olivines en polyèdres et les suivantes en aiguilles.

Bilan synthétique de l’étude minéralogique des scories :

Finalement, ces scories contiennent dans leur microstructure plusieurs marqueurs des procédés:

Les tailles et morphologies des cristaux témoignent d’un refroidissement lent dans l’intervalle de solidification ($\sim 1200-1050^{\circ}\text{C}$). Les microstructures sont similaires aux scories de notre référentiel de laboratoire refroidies à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Les cristaux formés sont de même nature pour chaque site : principalement olivines et magnétite. Dès que les teneurs globales en Calcium sont supérieures à 5 % en masse (La Capitelle et Saint-Véran), il y a cristallisation de clino-pyroxènes de type augite $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$.

On pourra également noter la grande homogénéité des microstructures des scories de Saint-Véran, qui va dans le sens d’un procédé standardisé.

La présence et la quantité de magnétite (Fe_3O_4), ainsi que la nature du cuivre résiduel seront exploités dans le paragraphe suivant.

Ici, nous avons exploité les gradients de composition chimique Mg-Fe présents sur les polyèdres d'olivines. Cette caractéristique constitue un marqueur de la température régnant dans le réacteur (voir Chapitre I Paragraphe VII.4.3.a) et [Klimm et Ganschow, 2005]).

III.2.3) Gradient de composition chimique des olivines

La quantité non négligeable de Mg dans les scories archéologiques (de 0,5 à 2 % massique en global) entraîne la formation de cristaux d'olivines ferro-magnésiennes, situés entre les pôles fayalite (Fe_2SiO_4) et forsterite (Mg_2SiO_4). Ils sont de deux types (voir cliché MEB sur Figure 113) :

- Des olivines polyédriques présentant un zonage chimique (i.e. gradient de composition) : leur cœur est plus riche en magnésium que leurs bords.
- Des olivines dendritiques ou en chaînes morcelées qui ne présentent pas de zonage chimique.

Le zonage chimique Mg-Fe implique un équilibre thermodynamique permanent à l'interface cristal-liquide, lors de la croissance du cristal [Albarede et Bottinga, 1972]. Il apparaît donc uniquement lorsque la cristallisation est très lente (c'est pourquoi aucune aiguille d'olivine ne présente de zonage chimique). Nous ferons alors l'hypothèse que les cristaux du premier type résultent d'une cristallisation lors du palier isotherme, tandis que ceux du deuxième type, d'une cristallisation lors du refroidissement.

Les teneurs en magnésium contenu au cœur des cristaux d'olivines sont insensibles à la vitesse de refroidissement et à la $p\text{O}_2$ dans le système [Hammer, 2006], mais sont principalement liées à la température de cristallisation.

Ainsi, en reportant les compositions chimiques de ces deux types d'olivines sur l'isomorphisme de l'olivine Mg-Fe [Klimm et Ganschow, 2005], nous pouvons estimer une gamme de température régnant dans le réacteur : la température de solidification du cœur des cristaux zonés donne une limite supérieure, la température de solidification des cristaux en aiguilles donne une limite inférieure. Certains cristaux se présentent sous la forme d'un noyau polyédrique autour duquel ont poussé des excroissances dendritiques (Figure 112).

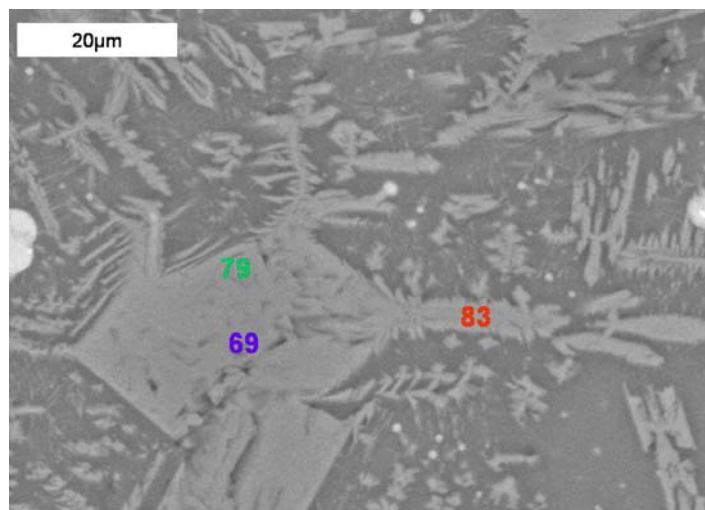


Figure 112:Cliché MEB (e^- rétrodiffusés) d'un cristal d'olivine dans une scorie d'Aquaviva di Benesello.
Les chiffres représentent les valeurs des X ($=Fe/(Fe+Mg$ en masse) à différents points.

La comparaison des teneurs en Mg dans les olivines n'est possible que si les quantités relatives globales de Fe et Mg dans les scories sont comparables. Définissons X comme le rapport massique $Fe/(Fe+Mg)$. Les valeurs de X globales, mesurées par PIXE, sur des poudres de scories de Saint-Véran ($X=95$), Aquaviva di Benesello ($X=90$), et Riparo Di Gaban ($X=96$) sont proches. Le Tableau 41 reporte les valeurs de X (moyennées sur une dizaine de mesures) mesurées localement sur des cristaux d'olivines. Pour toutes ces valeurs, les écart-types sont tous inférieurs à 10 % de la valeur, ce qui traduit une homogénéité des compositions.

En guise d'exemple, les compositions des olivines des scories de Saint-Véran sont représentées sur la Figure 113. D'après l'isomorphisme, la cristallisation des olivines polyédriques a démarré à 1280 °C ($X=68\pm4$ au cœur), tandis que les olivines en chaînes ont cristallisé à 1230 °C ($X=86\pm4$). La température régnant dans le réacteur est donc comprise entre 1230 °C et 1280 °C.

Tableau 41 : Valeurs des distribution Fer-Magnesium localisées dans les différents cristaux d'olivines ($X=Fe/(Fe+Mg)$ en % massique).

	X Globaux	Centre polyèdres	Bords polyèdres	Chaînes	Intervalle température
Riparo Di Gaban	96	-	-	88 ± 4	-
Aquaviva Di Benesello	90	66 ± 3	90 ± 3	86 ± 4	$\sim 1240-1260^\circ\text{C}$
Saint-Véran	95	68 ± 4	75 ± 4	86 ± 4	$\sim 1230-1260^\circ\text{C}$

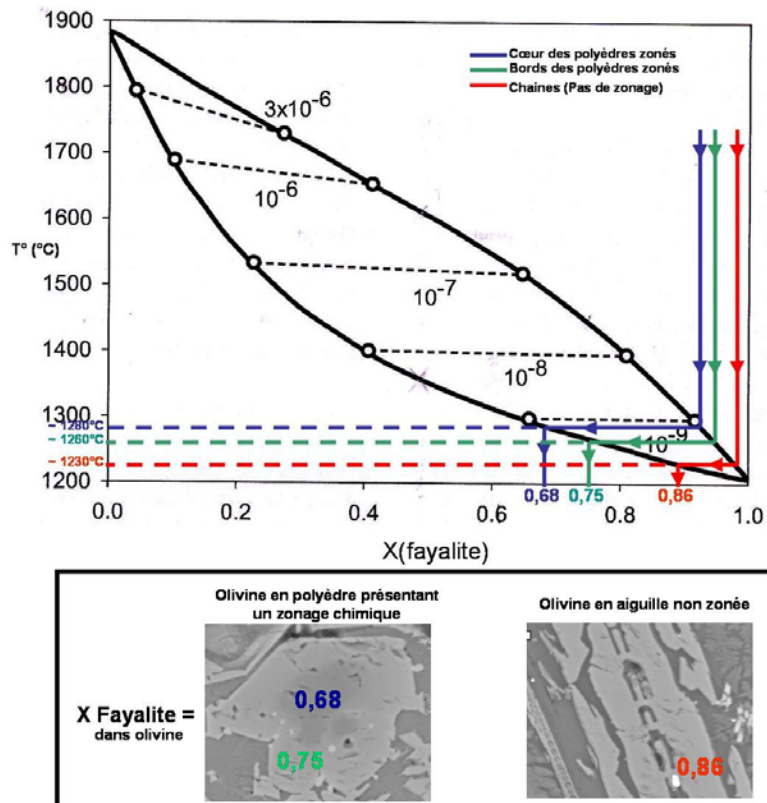


Figure 113: Représentation, sur l'isomorphisme Fe-Mg, des compositions élémentaires locales des différents cristaux d'olivine des scories de Saint-Véran.

En conclusion, les cristaux d'olivines présents dans les scories de Saint-Véran et dans les zones fondues des scories de deux sites chalcolithiques (Acquaviva di Benesello et de Riparo Di Gaban) attestent de températures comparables. Le fusion, qui n'est que partielle au Chalcolithique et totale à Saint-Véran, ne s'explique donc pas par une augmentation significative de la température moyenne dans le réacteur, mais par une homogénéisation de celle-ci. En d'autres termes, à Saint-Véran, la température n'est pas plus élevée mais mieux répartie.

III.2.4) Conclusion de cette première étude

Finalement, l'étude de la composition élémentaire globale des scories et de leur minéralogie a permis de préciser que le procédé de Saint-Véran bénéficiait, en comparaison aux procédés chalcolithiques :

- d'un rapport Fe/Si optimal
- d'une plus grande homogénéisation de la température dans le réacteur

Afin d'apporter de nouveaux éclairages sur les procédés, nous allons maintenant exploiter deux nouveaux marqueurs présents dans la microstructure des scories :

- La nature du cuivre résiduel, marqueur de la quantité d'oxyde présent dans le système lors de la fusion scorifiante;
- Le degré d'oxydation de la scorie, marqueur du potentiel chimique de l'oxygène (quantité d'oxyde et pO_2).

En utilisant le référentiel de fusion scorifiante élaboré en laboratoire, nous ferons des estimations sur l'avancée du grillage et de la pO_2 régnant dans le réacteur.

III.3) Application des nouveaux référentiels

Cette méthodologie s'articule en deux étapes :

- la caractérisation du cuivre résiduel;
- la mesure du degré d'oxydation des scories.

III.3.1.a) Caractérisation du cuivre résiduel

Le cuivre résiduel qui est resté piégé dans les scories, a été comparé selon deux critères: sa quantité et sa nature.

Le Tableau 42 reporte les quantités de cuivre et de fer piégés dans les scories (% massiques). Ces dernières ont été mesurées par PIXE sur des poudres pastillées. La totalité des compositions élémentaires sont données en Annexe 13.

Tableau 42 : Teneurs globales en cuivre et en fer (% massiques) des poudres de scorie, mesurées par PIXE.

Site	Nombre de scories étudiées	%Cu global (en masse)	%Fe global (en masse)	Cu/Fe initial	Cu/Fe final
Al Claus	7	16,7±3,6	13,3±6	?	1,3
La Capitelle	47	8,8±6,4	4,5±3,2	?	2
Millan	10	0,85±0,57	19,5±7,8	1	0,04
Gudon	11	3,1±1,65	21,3±7,1	1	0,15
Riparo Di Gaban	2	1,33±0,74	11,4±1,8	1	0,12
Aquaviva Di Benesello	4	1,29±0,52	14,5±7,3	1	0,09
Moyenne Chalcolithique	39	1,5±0,95	14,1±5,5	1	0,11
Saint-Véran	10	3,5±1,77	30,5±7,8	5	0,11

Selon la quantité de cuivre piégé dans les scories, deux groupes se distinguent :

- les sites d'Al-Claus et de La Capitelles, contiennent respectivement 17 % et 9 % de cuivre résiduel (avec un écart-type important pour ce dernier).
- les sites chalcolithiques du Trentin et Saint-Véran n'en contiennent jamais plus de 4 %.

Remarquons néanmoins que ce résultat est peu significatif, car les scories sont généralement retrouvées fragmentées sur les sites, ce qui témoigne d'une étape de récupération ultérieure des nodules de cuivre par concassage des scories. Les pertes mécaniques de cuivre devaient probablement être à l'origine plus importantes.

D'ailleurs, les scories de Saint-Véran et du Trentin contiennent des teneurs en cuivre comparables, alors que leur fluidité est très différente.

La seule information que nous pouvons tirer de ces mesures est une estimation de ce que représente le cuivre piégé dans les scories, par rapport au cuivre initial total.

Pour les sites chalcolithiques du Trentin italien, en faisant l'hypothèse d'un procédé traitant la chalcopysrite (i.e. $\text{Cu/Fe}=1$), le cuivre piégé représente alors 10 % du cuivre total.

Pour le site de Saint-Véran, en faisant l'hypothèse d'un procédé traitant la bornite (i.e. $\text{Cu/Fe}=5$), le cuivre piégé représente alors 2 % du cuivre total.

Pour les sites de La Capitelles et d'Al-Claus, les minerais traités sont mal connus. Dans le cas de La Capitelles, il pourrait s'agir de tétraédrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), un minerai non ferreux, ce qui expliquerait que les rapports Cu/Fe finaux soient supérieurs à 1.

Ces proportions de cuivre piégés sont globalement faibles (entre 2 et 10 %), et le problème de leur représentativité sera abordé dans la partie « Discussion ».

Nous avons alors observé par MEB-EDS, sur des sections polies de scories, la nature de ces cuivres résiduels. A nouveau, plusieurs groupes se distinguent (voir ci-dessous la Figure 114, la Figure 115 et le Tableau 43).

Dans les scories de La Capitelles, le cuivre résiduel est à la fois sous forme d'oxyde (cuprite Cu_2O) et de sulfures mixtes, de compositions variables.

Dans les scories d'Al-Claus, il n'est présent pratiquement que sous forme de sulfures mixtes dont la composition est proche de la bornite (Cu_5FeS_4).

Dans les scories chalcolithique du Trentin, les reliquats de matte ont des tailles très variables, allant de petits nodules de 5µm à de larges plages de plusieurs centaines de µm. Ces derniers constituent la principale origine du cuivre (en plus, quelques rares nodules de cuivre métallique sont également à noter). Les compositions de ces sulfures résiduels, largement distribuées sur le binaire Cu_2S -FeS, varient d'un site à l'autre, mais également sur un même site. Leur point commun est que, globalement, elles contiennent encore du Fer (qq. % à 75 % en atomique). Dans les scories de Saint-Véran, il est quasiment exclusivement sous forme de nodules de cuivre métallique, de taille beaucoup plus faible (10 à 50 µm).

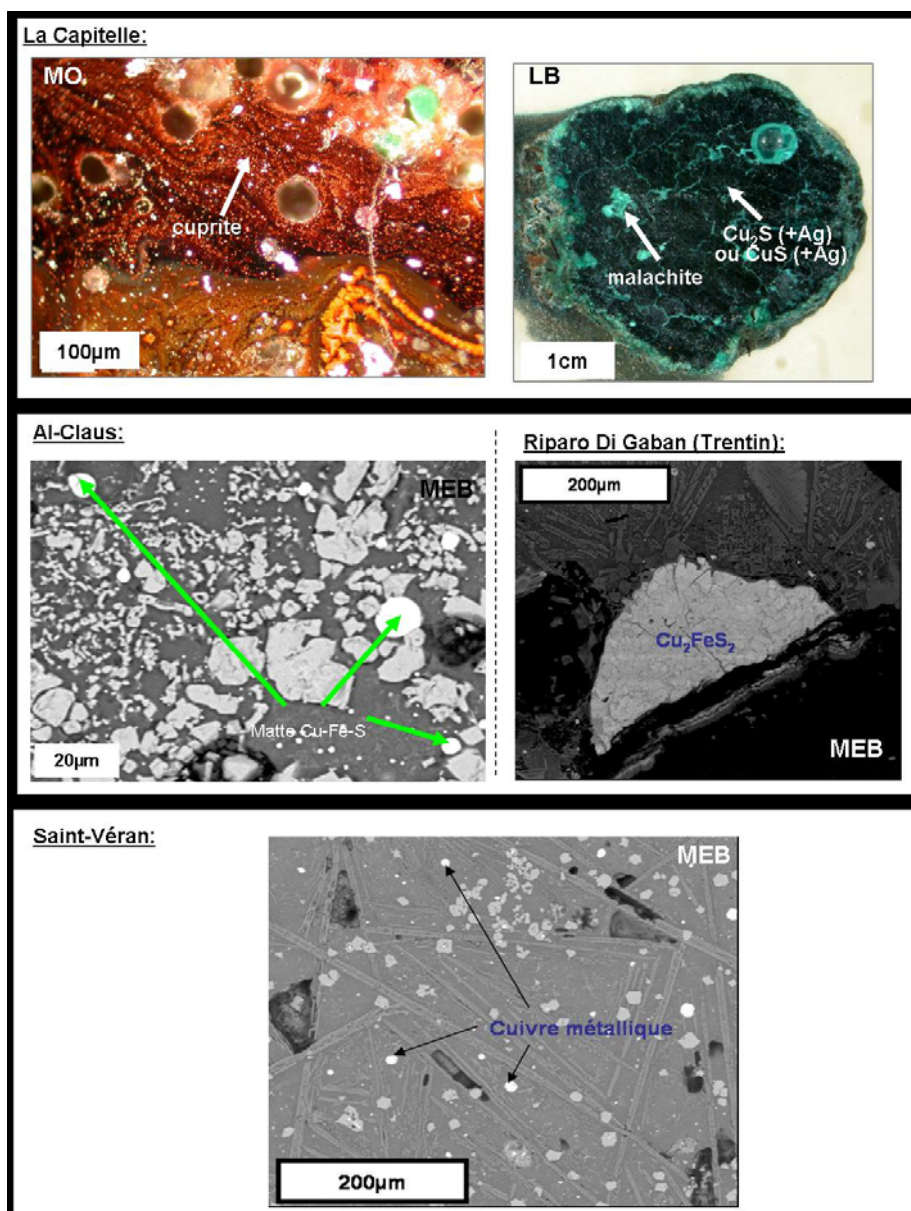


Figure 114: Illustrations des différentes natures de cuivre résiduel incorporé dans la scorie. (images en LB, MO et MEB). Trois groupes peuvent être distingués : 1) Les déchets archéologiques de La Capitelle se composent à la fois de fragments de matte (à droite) et de fragments de scories très oxydées (à gauche). Présentant de larges plages de cuprite (Cu_2O); 2) Dans les scories d'Al-Claus et de l'ensemble des sites chalcolithiques du Trentin, représenté ici par celui de Riparo Di Gaban, le cuivre résiduel est principalement sous forme de larges plages de sulfures mixtes; 3) dans les scories de Saint-Véran, il est principalement sous forme de petits nodules de cuivre métallique.

Tableau 43 : Nature du cuivre résiduel rencontré dans les scories archéologiques.

	Sulfures mixtes (Cu-Fe-S)	Cuivre métallique	Oxyde de cuivre (Cu ₂ O)
Al-Claus, Chalcolithique	X	ε	-
La Capitelle, Chalcolithique	X	ε	X
Trentin, Chalcolithique	X	ε	-
Saint-Véran, Bronze Ancien	-	X	-

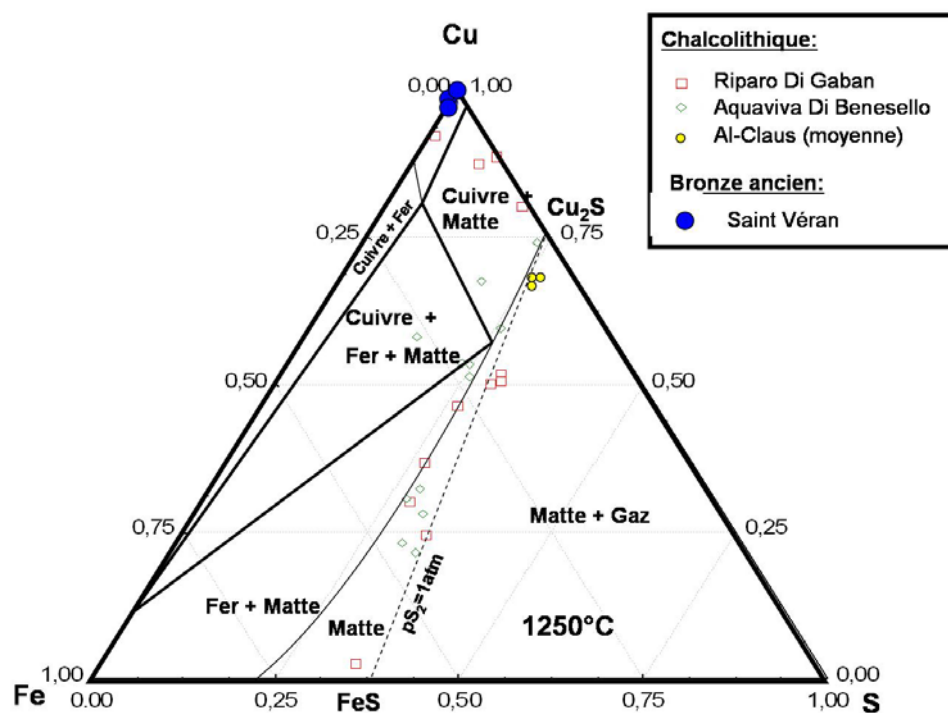
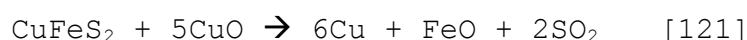


Figure 115 : Représentation dans le système Cu-Fe-S des compositions élémentaires des inclusions de matte présentes dans les scories archéologiques.

Le référentiel de scories synthétiques élaboré en laboratoire (Chapitre III, Figure 90) permet de remonter, à partir de ces compositions élémentaires, au rapport O/S présent dans le système lors de la fusion scorifiante.

D'un côté, le cuivre présent exclusivement sous forme de nodules métalliques dans les scories de Saint-Véran atteste d'un rapport O/S proche de 2,5 (réaction [121] totale).



D'un autre côté, les restes de sulfures dans les scories chalcolithiques, dont les compositions élémentaires sont largement distribuées sur le binaire Cu₂S-FeS, attestent d'un rapport O/S inférieur à 2 (réaction [122] partielle).



Cette application n'est pas pertinente pour le site de La Capitelle, car une partie de l'oxyde n'a pas réagi.

Comparons, pour simplifier, les scories des sites du Trentin, et de Saint-Véran. Le cuivre est sous forme de sulfures mixtes pour les premières, et de cuivre métallique pour les secondes. Ceci témoigne d'un grillage beaucoup plus avancé à Saint-Véran : (O/S~2,5 contre O/S<2 pour les sites du Trentin, d'après notre référentiel).

Mais rappelons que les restes de cuivre piégés dans la phase scorie représentent moins de 10 % du cuivre total. Avant de tirer ces conclusions, la question de sa représentativité est donc cruciale.

III.3.1.b) Mesures du degré d'oxydo-réduction des scories

Le référentiel de scories synthétiques élaboré en laboratoire permet également, pour plusieurs valeurs de O/S, de mettre en relation le degré d'oxydation de la scorie (i.e. taux de Fe^{3+} global) avec la $p\text{O}_2$ régnant dans le réacteur (Chapitre III, Tableau 28).

Maintenant que nous avons estimé pour chaque site, les rapports O/S « archéologiques », nous pouvons utiliser cette grille de correspondances.

Une première estimation du degré d'oxydation des scories archéologiques consiste à quantifier la magnétite (par méthode de Rietveld appliquée à la DRX sur poudre) (Figure 116 ci-après ; les % de magnétite sont donnés en masse).

- Pour les scories chalcolithiques du Trentin italien, le taux de magnétite est compris entre 0 et 10%.
- Pour les scories de Saint-Véran, les taux de magnétite sont surprenants à deux niveaux. D'abord, le taux moyen est étonnamment stable d'une scorie à l'autre (13 ± 2 %). Ensuite, sa valeur se situe juste en dessous du seuil critique fixé empiriquement par les métallurgistes modernes (20 %) au-delà duquel la viscosité des scories est trop importante pour une évacuation par coulée [Biswas et Davenport, 1980].

Autrement dit, non seulement l'homogénéité du degré d'oxydation des scories témoigne d'un procédé standardisé, mais, mieux encore, les conditions d'oxydo-réduction dans le réacteur sont idéales pour former des scories très fluides. En faisant l'approximation d'un liquide monophasé (i.e. en négligeant les cristaux de magnétite), la viscosité des scories liquides de Saint-Véran vaut 30 Pa.s^{-1} . Cette viscosité est idéale pour une évacuation par coulée [Kondratiev *et al.*, 2002].

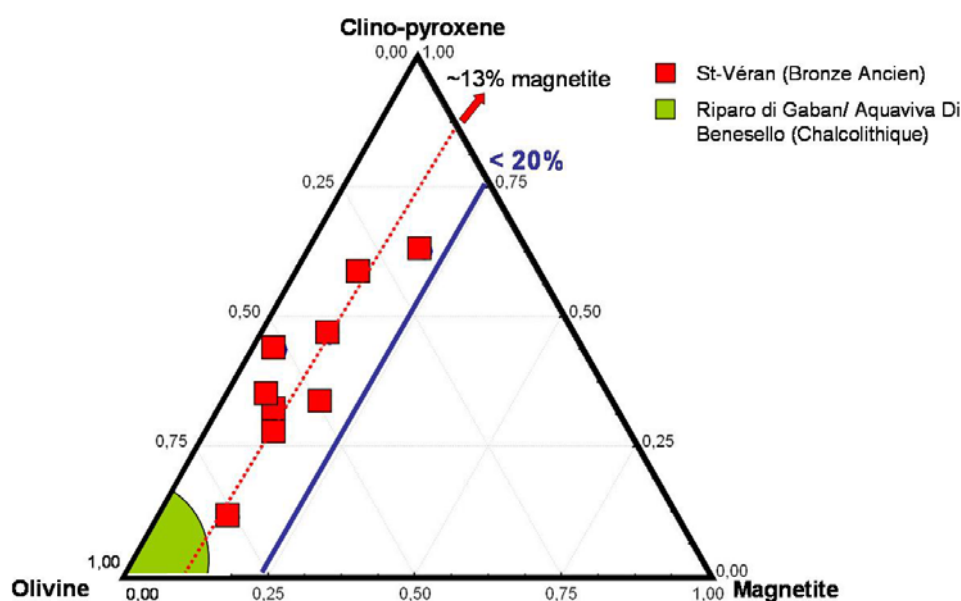


Figure 116: Représentation schématique de la quantification des phases cristallisées dans les scories de Saint-Véran. La ligne bleue représente le taux de magnétite critique, imposé empiriquement par les métallurgistes modernes, à ne pas dépasser pour éviter une trop grande viscosité des scories.

En faisant l'approximation que la totalité du Fe^{3+} est contenue dans la magnétite, ces quantités mesurées conduisent à des valeurs de Fe^{3+} globales comprises entre 0 et 10 % dans les scories du Trentin, et entre 10 et 30 % dans les scories de Saint-Véran. Néanmoins, les teneurs en impuretés cationiques (Mg^{2+} , Ca^{2+} , etc.) sont élevées en comparaison aux scories synthétisées en laboratoire, ce qui pourrait modifier les distributions du Fe^{3+} entre les cristaux et la phase vitreuse. Nous avons donc pris en compte la totalité des Fe^{3+} , en les mesurant par spectroscopie Mössbauer.

La distribution des Fe^{2+} et des Fe^{3+} a été quantifiée par spectroscopie Mössbauer, pour deux scories du site de Saint-Véran, et deux scories du site de Riparo di Gaban (Figure 117). Pour chaque site, nous avons choisi les deux scories qui présentent respectivement le taux de magnétite le plus élevé et le plus faible.

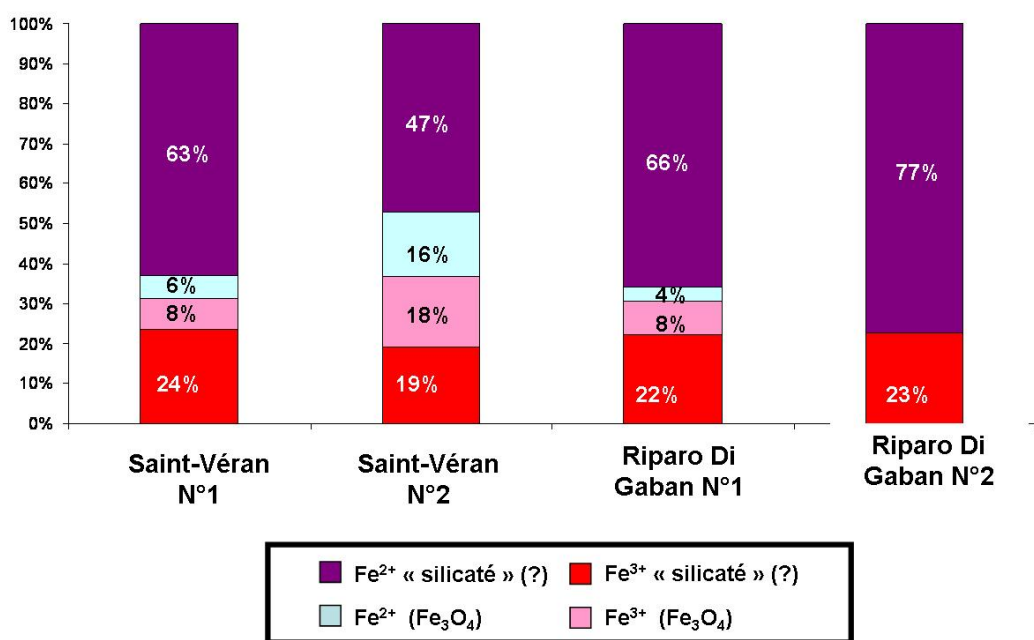


Figure 117: Distribution des Fe²⁺ et des Fe³⁺ mesurés en spectroscopie Mössbauer.

Comme pour les scories synthétiques, la spectroscopie Mössbauer détecte, en plus des Fe³⁺ présents dans la magnétite, un autre type de Fe³⁺ dits « silicatés » (i.e. en site octaédrique, non magnétiquement ordonnés). Cette méthode ne permet pas de déterminer leur nature : ils peuvent être présents dans les olivines, dans la phase vitreuse, ou, pour les scories de Saint-Véran, dans les pyroxènes. (Chapitre III, Paragraphe III.6.2).

Pour les quatre scories, ces Fe³⁺ « silicatés » ont des quantités élevées (~20%).

Il se pose alors la double question de savoir 1) ce que signifie ce taux global de Fe³⁺ global en terme de pO₂, et 2) quelle est la nature de ces Fe³⁺ « silicatés ».

Que signifie ce taux global de Fe³⁺ global ?

Compte tenu de la grande homogénéité des scories de Saint-Véran, les résultats Mössbauer peuvent être extrapolés à l'ensemble du corpus : aux taux de Fe³⁺ mesurés à partir des taux de magnétite s'ajoute systématiquement les 20 % de Fe³⁺ « silicatés ». Ce calcul conduit à une moyenne de 33±6 % de Fe³⁺.

Concernant les scories de Riparo Di Gaban, en négligeant la magnétite, les taux de Fe³⁺ sont aux alentours de 20 %. Nous sommes juste en dessous de la limite de saturation de la magnétite.

Finalement, la quantification de la magnétite conduit à des valeurs de Fe^{3+} autour de 20 % à Riparo Di Gaban, et autour de 33 % à Saint-Véran. Nous pourrions alors penser que les scories plus oxydées à Saint-Véran vont dans le sens d'une atmosphère plus oxydante. Mais notre référentiel montre que la réalité est toute autre. En fait, la scorie est plus oxydée à Saint-Véran car la quantité d'oxyde solide est plus importante.

En utilisant notre référentiel de scories expérimentales, et en plaçant, pour chaque O/S (O/S<2 au chalcolithique ; 2,5 à Saint-véran,) les taux de Fe^{3+} globaux (Figure 118), nous pouvons en déduire que l'atmosphère régnant dans les réacteurs est beaucoup plus réductrice à Saint-Véran ($\sim p\text{O}_2=10^{-10}$ atm contre $10^{-7}> p\text{O}_2>10^{-4}$ atm).

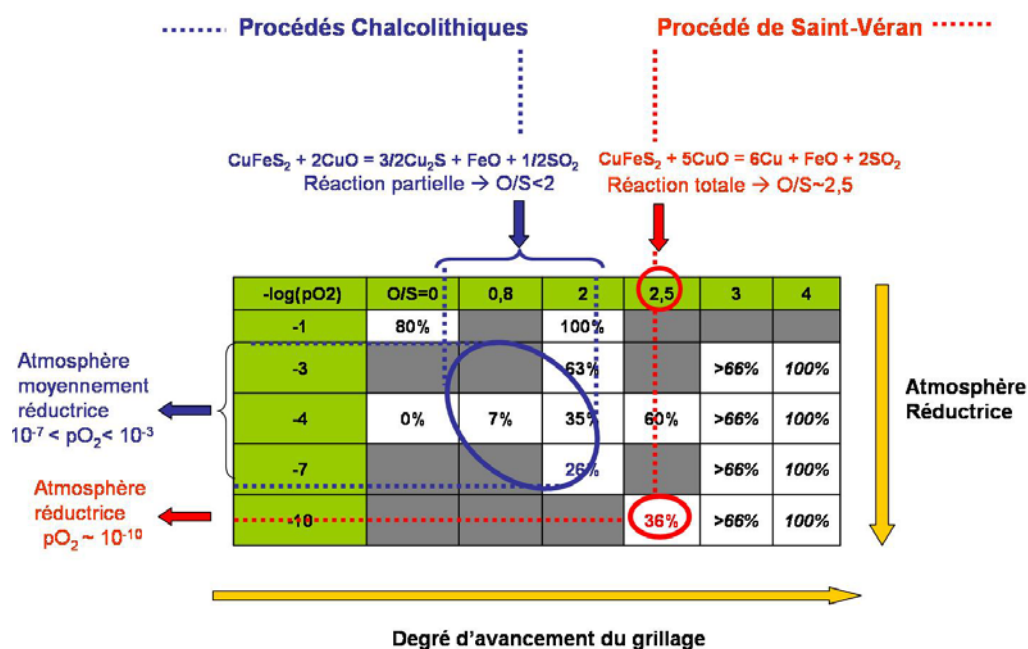


Figure 118 : Représentation schématique des procédés chalcolithiques et de celui de Saint-Véran. D'après l'analyse des reliquats de matte et de la scorie, le procédé de Saint-Véran aurait bénéficié d'un grillage plus avancé (O/S~2,5 vs O/S<2), et d'après le degré d'oxydation moyen des scories, d'une fusion scorifiante plus réductrice ($p\text{O}_2 \sim 10^{-10}$ atm et $10^{-7} < p\text{O}_2 < 10^{-4}$ atm).

Finalement, les scories de Saint-Véran sont plus oxydées que celle du Trentin, car l'oxygène d'origine solide est présent en plus grande proportion dans le système, au moment de la fusion.

Ainsi, l'application de ce référentiel apporte un nouvel éclairage sur la problématique archéologique. En plus d'un rapport Fe/Si optimal, et une température plus homogène, ces résultats montrent que le procédé de Saint-Véran bénéficiait également :

- d'un grillage plus avancé;
- d'une fusion plus réductrice.

Mais pour confirmer cette observation, il faut avant toute chose montrer que cette oxydation de la scorie a bien eu lieu à l'état liquide, et non ultérieurement, pendant le refroidissement de la scorie. La nature du Fe^{3+} "silicaté" peut permettre de répondre à cette question. Si il se trouve dans la fayalite, cela témoigne d'une oxydation vers 500-800 °C, lors du redroissement. (voir Chapitre I Paragraphe VII.4.3.b et [Iishi *et al*, 1989 ; Kishina *et al*, 1998 ; Kondoh *et al*, 1985]).

Quelle est la nature du Fe^{3+} silicaté ?

Pour le savoir, nous avons sondé localement les taux de Fe^{3+} dans des phases isolées, d'une part dans les cristaux d'olivine, par μ -XANES, et d'autre part, dans les zones de phases vitreuses, par microsonde électronique.

-Mesures du taux de Fe^{3+} dans les cristaux d'olivines :

La profondeur de pénétration des rayons X dans une matrice de silicate de fer étant d'environ 30 μm , des cristaux de tailles supérieures à 50 μm ont été sélectionnés.

Sur un corpus de 9 scories archéologiques, et en sélectionnant trois cristaux d'olivine pour chaque, la position des centroïdes et l'aire des pré-seuils XANES ont été calculés (voir Annexe 2 et dans ce chapitre, le Paragraphe II.2). Les résultats témoignent d'olivines totalement réduites (voir Figure 119 et Annexe 14), sur les scories de Saint-Véran comme de Riparo Di Gaban.

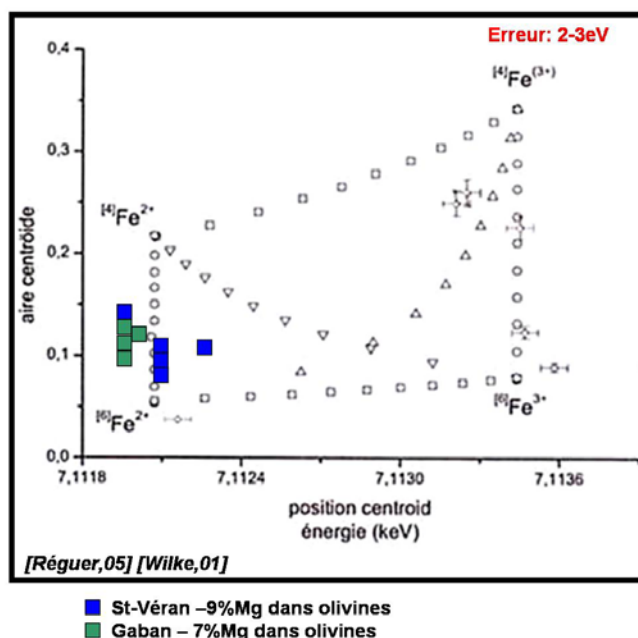


Figure 119 : Représentation, pour 9 olivines de scories archéologiques, des position et des aires des centroïdes du pré-seuil XANES, d'après [Wilke *et al.*, 2001].

- Mesures du taux de Fe^{3+} dans les zones vitreuses :

Elles ont été mesurées par microsonde électronique, sur des plages de verre d'environ 10 μm , à partir de la position de la raie d'émission La . Une scorie de Saint-Véran a été analysée, et les mesures, moyennées sur 72 points, indiquent une valeur de $39 \pm 4\%$.

Dans les scories de Saint-Véran, la phase vitreuse est donc beaucoup plus oxydée que dans les scories synthétisées en laboratoire. Cependant, il y a probablement un autre type de Fe^{3+} « silicaté ». En effet, la scorie globale contient 20 % de Fe^{3+} « silicaté », si la totalité provenait de la phase vitreuse, cela signifierait que cette dernière représente la moitié de la scorie. D'après le diagramme DRX et l'observation au MEB-EDS, cela ne semble pas être le cas. Les clino-pyroxènes pourraient également être partiellement oxydés comme cela a déjà été rencontré dans des cristaux naturels [Amthauer et Rossman, 1984].

Les phases vitreuses sont beaucoup plus oxydées dans les scories archéologiques que dans les scories synthétisées en laboratoire. L'explication pourrait venir des différences de compositions globales (Tableau 44). D'une part, la plupart des scories archéologiques, notamment chalcolithiques, sont saturées en silicium, d'autre part, les teneurs en impuretés cationiques divalentes, et parfois monovalentes (Na) sont plus importantes (Tableau 44).

Tableau 44 : Comparaison des compositions élémentaires des scories synthétisées en laboratoire et des scories archéologiques de Saint-Véran.

	Scories référentiel laboratoire (après 8h d'isotherme)	Scories du Trentin	Scories Saint- Véran
Na₂O	0,6 ± 0,4	3 ± 7	1 ± 1
K₂O	1,2 ± 0,4	0,7 ± 0,4	0,4 ± 0,2
MgO	0,2 ± 0,7	1,4 ± 0,7	3 ± 1
Al₂O₃	12 ± 3	6 ± 3	4 ± 1
CaO	0,2 ± 3	2 ± 3	9 ± 4
SiO₂	22 ± 16	51 ± 16	27 ± 10
Fe₂O₃	64 ± 16	36 ± 16	51 ± 12
total	100	97	95

IV) Discussion

La recherche et l'exploitation de marqueurs des procédés trouvés dans les scories permet d'apporter des éléments de réponse à une problématique archéologique : les premiers procédés de métallurgie extractive dans les Alpes et le Sud de la France.

Dans un premier temps, l'utilisation de deux marqueurs des procédés déjà connus et exploités auparavant, (i.e. la composition chimique globale et la minéralogie) a montré que le procédé de Saint-Véran bénéficiait :

- d'un rapport Fe/Si optimal ;
- d'une meilleure homogénéisation de la température dans le réacteur.

Ces deux caractéristiques expliquent pourquoi la fusion totale est atteinte pour les scories de Saint-Véran. La traduction de ces deux caractéristiques en terme de procédé a déjà été discutée avant ce travail de thèse :

Le premier point (Fe/Si) soulève la question de l'ajout délibéré de fondant pour optimiser la composition. La présence de fragments de riebeckite ($\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$) sur le site de la Cabane des Clausis, vraisemblablement amenés intentionnellement, a déjà été mentionnée et discutée [Bourgarit *et al.*, 2008 ; Rostan *et al.*, à paraître].

Pour expliquer le second point, nous pourrions nous référer aux quelques vestiges de tuyères révélés à Saint-Véran : il a déjà été mentionné les différences importantes entre taille de réacteur et taille des tuyères [Bourgarit *et al.*, 2008 ; Rostan *et al.*, à paraître]. D'un côté, les scories reconstituées permettent d'envisager des réacteurs de tailles horizontales supérieures à 20 cm. D'un autre côté, les diamètres des tuyères mises au jour ne dépassent pas 3-4 mm. Cette particularité semble donc indiquer l'emploi de plusieurs tuyères simultanément, qui pourrait être à l'origine de la bonne répartition de chaleur.

En appliquant le référentiel de fusion scorifiante élaboré au cours de cette thèse, nous avons apporté deux informations supplémentaires. Le procédé de Saint-Véran bénéficiait également :

- d'un grillage plus avancé, qui aboutit à une grande proportion d'oxyde (O/S~2,5 contre O/S<2 au chalcolithique);
- d'une atmosphère plus réductrice lors de la fusion scorifiante (10^{-10} atm contre 10^{-3} atm).

IV.1) Un grillage plus avancé à Saint-Véran

Il faut ici bien préciser qu'un grillage plus « avancé » signifie "une plus grande proportion d'oxyde", ce qui ne signifie pas forcément un grillage « plus efficace ».

D'abord, le minerai traité à Saint-Véran, la bornite (Cu_5FeS_4), contient des teneurs en soufre moins importantes que la chalcoppyrite (CuFeS_2) (24 % contre 35 % en masse), ce qui rend son grillage plus facile. Ce déterminisme naturel explique en partie la différence d'avancement entre le grillage à Saint-Véran et sur les sites chalcolithiques.

Ensuite, nous nous sommes limité lors de nos simulations expérimentales, à modéliser la source d'oxyde par du CuO (provenant de la malachite). En réalité, nous avons montré qu'un grillage protohistorique à 700 °C produit deux oxydes : l'hématite Fe_2O_3 et la ténorite CuO (Chapitre II et IV). Chacun d'eux peut potentiellement interagir, à 1200 °C, avec le sulfure (voir les enthalpies des réaction [123] et [124] et le diagramme d'Ellingham (Figure 120) :

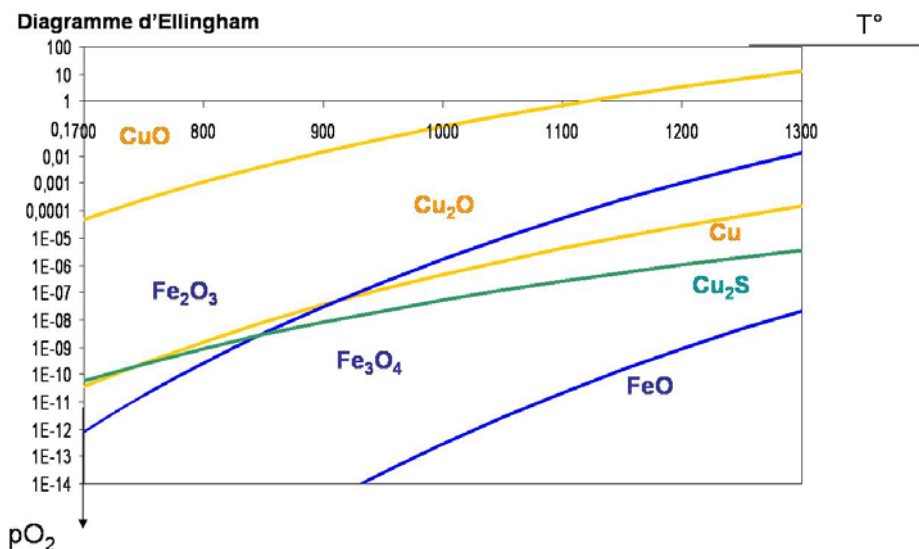
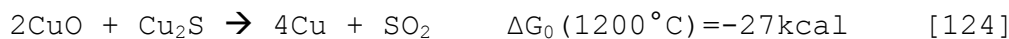
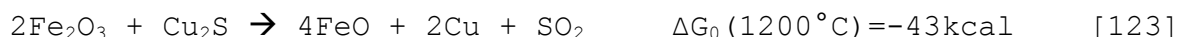


Figure 120 : Domaine d'existence des différents composés du cuivre et du fer dans le diagramme d'Ellingham.

Ainsi, les mélanges oxydes/sulfures dans le procédé réel sont beaucoup plus complexes que lors de nos expériences. Il est donc difficile pour le moment de relier les rapports O/S déterminés à une estimation quantitative de l'avancement du grillage préalable. Le référentiel de fusion

scorifiante nécessite d'être reproduit en faisant varier la nature des oxydes et des sulfures. En particulier, l'influence de la présence d'oxyde de fer dans le système doit être testée.

Ce que nous pouvons dire pour le moment est que:

- Au cours du procédé de Saint-Véran, le grillage conduit à un rapport oxyde/sulfure plus important que dans le cas des procédés chalcolithiques.
- Ce grillage est beaucoup plus avancé que lors de nos expériences en "conditions protohistoriques".

IV.2) Comment un tel avancement de grillage est-il possible ?

Pour discuter de la faisabilité du procédé proposé, revenons aux résultats des études expérimentales de cinétique d'oxydation de particules de chalcopryrite en laboratoire (Chapitre II).

A l'exception d'un cas extrême (particules de 1 mm oxydées à 500 °C), l'étape du mécanisme de l'oxydation de la chalcopryrite sous air qui impose la cinétique est le transport du dioxygène dans le gaz jusqu'à la surface des particules.

Ces conditions de température et de granulométrie semblent être, dans le contexte d'un procédé protohistorique, tout à fait envisageables. Notamment, une température de 700 °C est facilement atteinte au dessus du lit de charbon.

Pourtant, cette étape est relativement rapide en laboratoire (~2 % de soufre par min), mais extrêmement lente dans un feu de charbon, où le potentiel chimique de l'oxygène est plus faible. De plus, le problème est qu'il est difficile, dans ce cas de figure, d'accélérer davantage la cinétique. D'abord, la diffusion d'une espèce dans le gaz est faiblement thermiquement activée. Ensuite, la granulométrie n'influe pas non plus sur cette cinétique. Au contraire, des granulométries trop fines semblent même freiner l'accès de l'oxygène à la surface des particules, en produisant un milieu poreux dans lequel la diffusion est plus lente.

Dans l'histoire des procédés, ce problème d'écoulement des gaz a été surmonté par les industriels modernes de deux façons :

- Soit en augmentant le débit d'air, ce qui a pour effet de diminuer la couche laminaire de gaz à traverser [Jorgensen et Segnit, 1977].
- Soit en changeant radicalement la configuration de la charge de minerai, avec l'apparition des fours de grillage à lit fluidisé.

Mais ces deux solutions ne sont pas réalistes dans les conditions d'un feu de charbon. En particulier, le débit d'air est un paramètre sur lequel il n'est pas possible de jouer lors du procédé protohistorique : s'il est trop élevé, il conduit à la fusion des grains de minerais et le grillage est terminé.

Une alternative plus réaliste pourrait être la présence dans le mélange, d'un oxyde, même en faible quantité. Les simulations en laboratoire ont montré non seulement que l'interaction oxyde/sulfure est possible à l'état solide, mais en plus que le grillage était plus rapide en présence d'une source d'oxygène solide que par le simple apport d'oxygène gazeux. Mais pour cela, certaines conditions doivent être réunies, notamment une atmosphère faiblement oxydante.

En laboratoire cette observation a été faite dans deux cas : d'une part sous atmosphère inerte, et d'autre part sous air, dans des conditions spécifiques où l'écoulement de l'air jusqu'à la surface des particules est faible : par exemple, pour une charge de 500 mg de particules de chalcocite de 20 μ m.

Or, ces conditions pourraient être réunies au dessus d'un feu de charbon. Ce travail constitue donc un premier pas pour valider cette hypothèse. Pour prolonger cette piste, il faut confronter ces résultats aux conditions réelles d'un réacteur protohistorique. En particulier, il est nécessaire de caractériser la pO_2 au dessus du lit de charbon, en instrumentalisant les simulations de grillage.

IV.2.1) Représentativité des cuivres résiduels dans les scories

L'hypothèse d'un grillage plus avancé à Saint-Véran se base sur une tendance observée sur les scories archéologiques : le cuivre qui est resté piégé dans les scories est majoritairement sous forme métallique dans les scories de Saint-Véran, et sous forme de sulfures dans les scories chalcolithiques.

Cependant, puisque ce cuivre représente une faible proportion du cuivre total (environ 10% dans notre cas), la question de sa représentativité doit être posée.

Ces restes reflètent-ils vraiment le métal qui s'est rassemblé au fond du réacteur par gravité et qui a été récupéré ? Selon les cas de figures, la question se pose en des termes différents.

- Au chalcolithique, les scories sont partiellement fondues, et le degré d'avancement de la transformation minéral/cuivre métallique n'est probablement pas le même dans les différentes zones du réacteur. Il est alors possible que les déchets retrouvés sont ceux qui

ont le moins réagi, et que les anciens n'ont pas voulu récupérer. Ainsi, les reliquats de matte représentent plutôt une limite inférieure au rapport O/S.

- A Saint-Véran, la totalité du cuivre résiduel est sous forme de cuivre métallique. En réalité, il est probable que le procédé ait conduit également à un reste de matte, mais que cette dernière, totalement séparée de la scorie, ne soit pas retrouvée sur les sites. En ce sens, l'absence de reliquat de matte dans les scories de Saint-Véran serait plus un marqueur d'une faible viscosité du liquide que d'une transformation totale. Les reliquats de cuivre représentent une limite supérieure au rapport O/S.

IV.3) Une fusion plus réductrice à Saint-Véran

A partir de notre référentiel de fusion scorifiante, nous avons évalué la pO_2 régnant dans le réacteur à environ 10^{-10} atm. Cette atmosphère très réductrice implique deux conséquences :

1. Elle permet d'obtenir des scories très fluides à l'état liquide. Le taux de magnétite ne dépasse jamais le seuil de 20 % (en masse), limite au-delà de laquelle la viscosité de la scorie liquide s'accroît fortement. La faible viscosité qui en résulte ($\sim 30 \text{ Pas.s}^{-1}$), permet une évacuation des scories par coulée. Pourtant, cette technique ne semble être apparue que plus tard, à l'Age du Bronze Moyen et Final. A Saint-Véran, les scories ne présentent aucune trace de coulée, et au contraire, un faciès prismatique a déjà été mentionné, qui attesterait d'un refroidissement par trempe à l'eau sur le dessus [Bourgarit, 2008 ; Rostan, à paraître]. Les scories étaient donc situées à l'intérieur du réacteur lorsqu'elles étaient refroidies. Cette double caractéristique place le procédé de Saint-Véran comme intermédiaire entre le Chalcolithique et le Bronze Final. En effet, bien que la technique de l'évacuation des scories par coulée n'existait pas encore à Saint-Véran, toutes les conditions (la composition de la charge, le réacteur, en techniques de ventilation) étaient réunies pour qu'elle apparaisse.

2. Une telle atmosphère implique une grande hauteur de charbon, donnant ainsi une idée sur les tailles de réacteurs employés à Saint-Véran. D'après certaines études, une épaisseur de 30 cm de charbon confère une atmosphère inférieure à 10^{-7} atm [Moesta, 1990]. En sidérurgie, il est généralement considéré qu'une épaisseur de 60 cm de charbon permet d'atteindre l'équilibre de Boudouard à 1200°C , soit une pO_2 de 10^{-11} atm [Bourgarit *et al.*, 2003]. L'épaisseur de charbon serait inférieure à 30 cm au

Chalcolithique, et d'environ 60 cm dans les réacteurs de Saint-Véran. Finalement, si les tailles des scories reconstituées donnent une idée du diamètre des réacteurs (15 à 20 cm), leur caractère très réduit permet de faire l'hypothèse d'une hauteur de 60 cm minimum.

IV.4) Reconstitution des procédés de Saint-Véran

Malgré le petit nombre de témoins archéologiques, ce travail a permis de proposer, à partir de l'étude physico-chimique des scories, un scénario du procédé de métallurgie extractive du cuivre utilisé à Saint-Véran :

L'opération est effectuée dans un réacteur à base circulaire de grande taille ($\varnothing \sim 20$ cm, hauteur > 60 cm), alimenté par plusieurs tuyères qui permettent d'homogénéiser les paramètres thermodynamiques dans le système (température, potentiel chimique de l'oxygène).

Le grillage est très avancé (i.e. il conduit à un mélange d'oxyde et de sulfures en proportion supérieures à 2). Un tel avancement semble impliqué l'ajout d'un oxyde, même en faible quantité, comme source d'oxygène solide. Lorsque le grillage est suffisamment avancé, la charge est fondue au fond du réacteur et une grande quantité de charbon est ajoutée (~ 60 cm de hauteur), de manière à exercer une fusion scorifiante très réductrice ($pO_2 \sim 10^{-10}$ atm). Un composé siliceux, probablement la riebeckite, est ajouté en proportion idéale pour abaisser le point de fusion de la scorie.

Une fois qu'une température d'environ 1230-1260 °C est obtenue, et homogénéisée dans l'ensemble du réacteur, l'interaction entre oxyde et sulfure est quasiment instantanée : du cuivre métallique est formé avec un bon rendement (~ 90 %) quasiment instantanément. La scorie est alors trempée à l'eau afin de passer rapidement à l'opération suivante, et le cuivre, rassemblé au fond du réacteur, est récupéré après refroidissement. La scorie est fragmentée pour récupérer les éventuels nodules de cuivre résiduels les plus importants.

Conclusion Générale

Au cours de cette thèse, nous avons conduit un certain nombre d'études physico-chimiques concernant les deux étapes de la transformation de minerais sulfurés de cuivre : le grillage et la fusion scorifiante.

L'originalité de ces études se situe à plusieurs niveaux :

D'abord, elles ont demandé de mettre en place une nouvelle méthodologie, faisant appel à des simulations expérimentales et à une stratégie analytique novatrice des produits obtenus.

Cette double approche a permis:

- De caractériser les réactions chimiques gouvernant chacune des étapes, et de proposer des mécanismes réactionnels.
- D'élaborer un nouveau référentiel de scories synthétiques.

Ce référentiel a ensuite été appliqué à l'étude physico-chimique de scories archéologiques pour une étude de cas : les premiers procédés de métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes et au Sud de la France, au Chalcolithique et au Bronze Ancien.

I] Elaboration d'une méthodologie

Des expériences représentatives de chaque étape du procédé ont été réalisées.

La cinétique de grillage a été étudiée par analyse thermogravimétrique combinée à l'étude physicochimique des produits intermédiaires.

Cette stratégie expérimentale, habituellement utilisée pour l'étude des procédés modernes, a été dans notre cas menée dans des conditions expérimentales plus proches des procédés protohistoriques (configuration stationnaire, tailles de particules plus élevées).

Concernant la fusion scorifiante, les expériences ont bénéficié d'un dispositif de four à atmosphère contrôlée, permettant de suivre deux facteurs affectant les potentiels chimiques de l'oxygène : la quantité d'oxyde et la pO_2 régnant dans le système.

Jusqu'alors, aucune étude archéométallurgique n'avait mesuré leur influence respective sur la microstructure des produits obtenus.

Nous avons également mis en place une stratégie analytique novatrice d'investigation des produits synthétiques et archéologiques. Le but était d'explicitier certains marqueurs déjà connus et d'en trouver de nouveaux. Plusieurs méthodes analytiques, inédites pour l'étude des scories archéologiques, ont été utilisées.

Certaines n'ont pas été mentionnées dans ce mémoire (microscopie Raman, etc.).

En effet, nous nous sommes ici principalement focalisé sur les mesures des degrés d'oxydation des scories. La confrontation de plusieurs techniques analytiques destinées à mesurer les taux de Fe^{3+} aussi bien en global (spectroscopie Mössbauer, méthode Rietveld appliquée à la DRX sur poudre) que local (μ -XANES, microsonde électronique), a permis de mettre en évidence deux nouveaux marqueurs :

- le degré d'oxydation du fer dans les scories,
- leur distribution dans les différentes phases (oxydes, silicates, phase vitreuse).

De plus, des expériences analogues ont été reproduites en conditions protohistoriques afin de vérifier la pertinence de ces référentiels vis-à-vis du problème posé.

II] Synthèse des résultats

II.1) Caractérisation des mécanismes chimiques

La méthodologie développée au cours de cette thèse nous a d'abord permis de préciser les mécanismes de transformation chimique qui gouvernent les deux étapes du procédé pyrométallurgique.

Grillage : oxydation de particules solides de sulfure en palier isotherme

Une grande majorité de la littérature sur ce sujet s'applique aux procédés industriels et diverge de notre problématique. Nous avons donc exploré de nouvelles conditions opératoires, qui se démarquent des travaux antérieurs essentiellement par le fait que :

- la configuration des particules est en mode stationnaire, plutôt qu'en lit fluidisé.
- la gamme de granulométrie étudiée (100 μm -1 mm) est plus élevée que dans le cas du grillage industriel (1-10 μm).

Dans ces conditions, les simulations de grillage en laboratoire ont montré que, mis à part un cas extrême ($\varnothing=1$ mm, $T=500$ °C), la cinétique du grillage est imposée par le transport de l'oxygène

moléculaire dans le gaz jusqu'à la surface des particules. Cette étape s'avère être lente dans un feu de charbon, où le potentiel chimique de l'oxygène est moins important que dans un four de laboratoire.

Ainsi, non seulement la cinétique de grillage a été mesurée, mais la compréhension du mécanisme a permis de proposer une solution pour accélérer ce grillage : il a été prouvé que le grillage était plus rapide avec une source d'oxygène solide que par le simple apport d'oxygène gazeux, sous certaines conditions qui peuvent être réunies dans un feu de charbon (notamment une atmosphère peu oxydante).

Fusion scorifiante : Interaction d'un mélange sulfure oxyde à l'état liquide sous atmosphère semi-oxydante.

Nos expériences ont permis de mettre en évidence trois aspects du processus:

- L'interaction oxyde/sulfure est totale et instantanée, tandis que l'atmosphère est inerte vis à vis de l'oxydation du sulfure ;
- En revanche, la scorie s'oxyde à la fois par l'oxyde et par l'atmosphère, et ces deux sources d'oxygène peuvent aboutir à des scories de microstructure similaires ;
- Le système atteint rapidement un état de pseudo-équilibre.

II.2) Référentiel de scories synthétiques

A partir des nombreuses données expérimentales recueillies, nous avons pu établir une grille de référentiel de fusion scorifiante.

L'originalité de ce référentiel est qu'il permet de suivre l'évolution des produits obtenus en fonction des deux sources d'oxygène possibles : l'oxygène d'origine gazeuse (atmosphère) et d'origine solide (présence d'oxyde).

Ainsi, grâce à ce référentiel, deux correspondances ont pu être établies :

- d'une part, entre la nature du cuivre résiduel final et la quantité initiale d'oxyde,
- d'autre part, entre le taux de Fe^{3+} global dans les scories et la pO_2 régnant dans le système.

Ces correspondances permettent notamment, à partir de la caractérisation analytique de scories archéologiques, de tirer des conclusions sur deux caractéristiques du procédé: l'efficacité du grillage préalable et l'atmosphère régnant lors de la fusion scorifiante.

Ce référentiel constitue un nouvel outil pour l'analyse des scories archéologiques.

II.3) Application de ces référentiels

Les référentiels établis au cours de cette thèse ont été utilisés dans le cadre de l'étude des premiers procédés de métallurgie extractive du cuivre dans les Alpes et le Sud de la France au Chalcolithique et à l'âge du Bronze Ancien. Rappelons brièvement les observations faites par les archéologues sur ces sites :

- qualité exceptionnelle de la production d'un de ces sites, le complexe minier et métallurgique de Saint-Véran, daté du Bronze Ancien.
- données archéologiques suggérant un réacteur unique alors que les procédés connus de réduction des sulfures exigent deux réacteurs distincts.

Le référentiel de fusion scorifiante a été appliqué à l'étude des scories archéologiques de Saint-Véran comparées à celles des sites plus anciens du Chalcolithique. Ceci a permis de montrer que le procédé à Saint-Véran bénéficiait, en comparaison aux procédés chalcolithiques :

- d'une meilleure composition du mélange pour abaisser son point de fusion ;
- d'une étape de fusion scorifiante en atmosphère plus réductrice ;
- d'une homogénéisation de la température dans le système ;
- d'un grillage plus efficace ($\text{Oxyde/Sulfure} > 2$), conduisant à un meilleur rendement de cuivre.

Nous avons aussi proposé une interprétation de ces caractéristiques en terme de savoir-faire technologique à la lumière des données archéologiques.

Le dernier point, concernant le grillage, a suscité une interrogation physico-chimique : Comment, à Saint-Véran, le grillage dans un réacteur peut être assez rapide pour produire une telle quantité d'oxyde au départ de la fusion?

Nos expériences de grillage en laboratoire permettent de faire l'hypothèse de l'ajout d'un oxyde accélérant le grillage. Cette hypothèse pourrait résoudre la question de la faisabilité des procédés dans un seul réacteur.

III Perspectives

Les études physico-chimiques entreprises au cours de cette thèse ont fourni à l'archéologue une grille de lecture plus précise pour :

- préciser des conditions pour lesquelles un procédé de réduction de minerais sulfurés dans un seul four protohistorique est possible;
- remonter à de nouvelles informations à partir de l'étude des scories archéologiques.

Pour orienter les recherches à venir, plusieurs pistes semblent se dégager, qui s'articulent principalement en deux études :

1. *Une oxydation du minerai sulfuré par une source solide lors du grillage* : Pour qu'un procédé avec grillage et fusion scorifiante sans interruption soit compatible avec un réacteur protohistorique, l'ajout d'un oxyde semble être une solution possible. L'efficacité de cette source d'oxygène dépend des conditions redox dans le système.

D'une part, de nouvelles expériences en laboratoire doivent affiner les mécanismes de réaction à l'état solide, notamment en testant l'influence de la pO_2 .

D'autre part, l'application de cette solution au grillage protohistorique demande de caractériser la pO_2 régnant au dessus d'un lit de charbon. Nous pourrions par exemple utiliser des piles à zircon comme jauges standard à oxygène [Etsell et Flengas, 1972].

Nous pouvons également ici suggérer une perspective industrielle, en remarquant que les réactions à l'état solide ont peu été explorées dans le cadre des procédés de métallurgie modernes, et ni dans l'industrie en général. Un procédé partant de minerais mixtes, ou de mélanges très fins d'oxydes et de sulfures pourrait présenter l'avantage d'exploiter à la fois une réaction très exothermique et un rendement de réaction plus homogène que dans le cas de l'oxydation sous air.

2. *La recherche de nouveaux marqueurs dans la microstructure des scories* : Un pas supplémentaire a été franchi au cours de cette thèse, en établissant des correspondances entre le degré d'oxydation du fer dans la scorie et les deux sources potentielles d'oxygène présentes dans le réacteur. Pour aller plus loin, l'étude de ces marqueurs pourra être approfondie de deux manières :

- La détermination des distributions de Fe^{3+} dans les différentes phases (notamment entre magnétite, olivines et phase vitreuse), en précisant les conditions d'oxydation de la scorie,

pourrait fournir des informations supplémentaires sur les procédés. Des méthodes de quantification locale du Fe^{3+} par microsonde électronique ont été testées au cours de cette thèse. Si leur faisabilité a pu être prouvée sur des scories très finement cristallisées, ces méthodes analytiques méritent d'être développées.

- Nous avons montré que la présence d'oxyde lors de la fusion scorifiante est très utile car fournit une source d'oxygène présente au milieu du réacteur. Mais l'influence de la nature de cet oxyde est encore à étudier. Dans notre référentiel de fusion scorifiante, il a été modélisé par de la malachite (qui se décompose en CuO), alors que dans le procédé réel, il y a probablement un mélange d'oxydes plus complexe. Notamment, nous avons montré que le grillage conduit également à la formation d'hématite (Fe_2O_3). L'influence de cet oxyde sur les produits obtenus et notamment sur le degré d'oxydation du fer dans la scorie doit donc être mesuré.

Références Bibliographiques

[Adda et Philibert, 1966] : Adda Y., Philibert J., 1966, La diffusion dans les solides, Presses Universitaires De France.

[Agricola,1556]: Agricola, G., 1556, *De Re Metallica*, traduit de l'édition latine de 1556 Albert France-Lanord, Gérard Klopp éditeur, 1992, Thionville.

[Ajersh et Toguri, 1972] : Ajersh, F., Toguri, J.M., 1972, Oxidation rates of liquid copper and liquid copper sulfide, *Metallurgical transactions*, 3, p.2187-2193.

[Albarède et Bottinga, 1972]: Albarède, F., Bottinga, Y., 1972, Kinetic disequilibrium in trace element partitioning between phenocrysts and host lava, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36(2), p.141-156.

[Allen et Snow, 1955]: Allen, W.C., Snow, R.B., 1955, Orthosilicate-Iron Oxide Portion of the System CaO-FeO-SiO₂, *Journal of the American Ceramic Society*, 38(8), p.264-272.

[Alyaser, 1995]: Alyaser, A.H., Brimacombs, J.K., 1995, Oxidation kinetics of molten copper sulfide, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 26(B), p.25-40.

[Ambert *et al*, 1984] : Ambert P., Barge H., Bourhis J.-R., Espérou J.-L., 1984, Mise en évidence, âge et niveau technique des exploitations préhistoriques cuprifères de Cabrières (Hérault). *Archéologie en Languedoc*, 4, p.91-95.

[Ambert et Barges, 1991] : Ambert, P., et Barges, H, 1991, Les mines préhistoriques de Cabrières (Hérault). Leur importance pour la métallurgie chalcolithique languedocienne. In : *Découverte du métal*. Eluère, Mohen dir., Paris, (ed.). Picard, coll. « Millénaires », p.259-277.

[Ambert, 1995] : Les mines préhistoriques de Cabrières (Hérault) : quinze ans de recherches. Etat de la question, *Bulletin de la Société Préhistorique Française*, 92(4), p.499-508.

[Ambert et Carozza, 1996] : Ambert, P., et Carozza, L., 1996 - Origine et développement de la première métallurgie française : état de la question. In : *Archéologie en Languedoc*, 20, 1996-1, Cabrières et le contexte régional du développement de la première métallurgie du cuivre en France (3^e millénaire av. J.-C.), p. 43-56.

[Ambert *et al*, 2002] : Ambert P., Coularou J., Cert C., Guendon J.-L., Bourgarit D., Mille, B., Dainat D., Houles, N., Baumes B., 2002, Le plus vieil établissement de métallurgistes de France (III^e millénaire av. J.-C.) : Péret (Hérault). *C.R. Palevol* (2002), Académie des Sciences, Éditions Elsevier SAS, p. 67-74.

[Ambert *et al.*, 2005] : Ambert P., Bouquet L., Guendon J.-L., Mishka D., 2005, La Capitelle du Broum (district minier de Cabrières-Péret, Hérault) établissement industriel de l'aurore de la métallurgie française (3100-2400 bc). In : Ambert, P., Vaquer, J. (dir.) *La première métallurgie en France et dans les pays limitrophes*, Mémoire de la Société Préhistorique Française XXXVII, actes du colloque international de Carcassonne, septembre 2002, p.83-96.

[Amthauer et Rossman, 1984]: Amthauer, G., Rossman, G.R., 1983, Mixed valence of iron in minerals with cation clusters, *Physics and chemistry of minerals*, 11(1), p.37-51.

[Ancel, 1999] : Ancel, B., 1999, La mine de cuivre des Clausis à Saint-Véran : apports des sources écrites et relevés des travaux protohistoriques souterrains. Dans : *Archéologie en Languedoc*, 21, p.121-128.

[Anderson, 1961] : Anderson, J.N., 1961, Reverberatory furnace and converter practice at the Noranda and Gaspé smelters, in *Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and cobalt*, Queneau, P., Editor, AIME, Intersciences Publishers, New York, p.133-158

[Anguilano *et al.*, 2002]: Anguilano, L., Angelini, I., Artioli, G., Moroni, M., Baumgarten, B. et Oberrauch, H., 2002, Smelting Slags from Copper and Bronze Age archaeological sites in Trentino and Alto Adige, In *Atti del II Congresso Nazionale di Archeometria, Bologna, 29 gennaio-1 febbraio 2002*, D'Amico, C. (ed.) p.627-638. Bologna: Patron.

[Argawal et Gupta, 1976] : Argawal, G.S., Gupta, S.K., Oxidation kinetics study of chalcopyrite concentrate in a fluidised bed reactor, *Chem. Era.*, 12(3), p.106-116.

[Artioli *et al.*, 2005]: Artioli, G., Colpani, F., Angelini, I., Anguilano, L., 2005, Metallurgical activity at Millan, bressanone valley, Italy: mineralogical analysis of the smelting slags'. Paper presented at the conference Il sito fusorio della tarda età del Rame di Millan presso Bressanone dell'area alpina, Bolzano, 15 June 2005.

[Artioli, 2007]: Artioli, G., Angelini, I., Burger, E., Bourgarit, D., Colpani, F., 2007, Petrographic and chemical investigations of the earliest copper smelting slags in Italy : towards a reconstruction of the beginning of copper metallurgy, Dans les Actes du colloques “ 2nd International Conference Archaeometallurgy in Europe Aquileia”, Italy, 17-21 June 2007.

[Asaki, *et al.* 1988]: Asaki, Z., Ando, S., Kondo, Y., 1988, Oxidation of molten copper matte, *Metallurgical transactions B*, 19, p.47-52.

[Babenko et Smirnov, 1958]: Babenko, A.R., Smirnov, V.I., 1958, Kinetics of sulphide oxidation in fluidised layer. *Bet.*, 6, p.23-25.

[Bachmann, 1980] : Bachmann, H. G., 1980, Early copper smelting techniques in Sinai and in the Negev as deduced from slag investigations, dans *Scientific studies in early mining and extractive metallurgy* ed. Craddock P.T., British Museum, London, p.3-134.

[Bachmann, 1982]: Bachmann, H. G., 1982, The identification of slags from archaeological sites, *Occasional Publication n°6*, Insitute of Archaeology, London.

[Bachmann *et al.*, 1989] Bachmann, H.G., Lutz, C., Thiemann, U., 1989, Schlakenviskositäten : experimentelle Bestimmung und theoritische Berechnung, dans *proc. Int. Symp. " Old World Archaeometallurgy "*, ed. Hauptmannn A., Pernicka E., Wagner G.A, Heidelberg 1987, p.137-140.

[Bale et Toguri, 1976]: Bale, C.W., Toguri, J.M., 1976, Thermodynamics of the Cu-S, Fe-S and Cu-Fe-S systems, *Canadian Metallurgical Quaterly*, 15(4), p.305-318.

[Barges, 1999] : Barge, H., 1999, L'installation métallurgique préhistorique de la cabane des Clausis à Saint-Véran (Hautes-Alpes). In : *Archéologie en Languedoc*, 21, p.99-110.

[Barges *et al.*, 1998a] : Barge H., Bourhis, J.-R., Rostan, P., 1998a, Métallurgie préhistorique et gîtes cuprifères dans le sud-est de la France : premiers résultats. In : D'Anna A., Binder D.,

Production et identité culturelle, actes des 2^{èmes} Rencontres Méridionales de Préhistoire Récente, Arles 1996, APDCA ed., p.65-79.

[Barges *et al.*, 1998b] : Barge H., Ancel B., Rostan, P., Guendon J.-L. 1998b – La mine des Clausis à Saint-Véran (Hautes-Alpes) : exploitation et aire de réduction du minerai de cuivre d'époque préhistorique. In. C. Mordant/M. Pernod/V. Rychner (éds.), *L'atelier du bronzier en Europe du XX^e au VIII^e siècle avant notre ère*. Actes du colloque international Bronze'96, Neuchatel et Dijon, Paris CTHS 1998, p. 71-82.

[Bartelheim *et al.*, 2003] : Bartelheim, M., Eckstein, K., Huijsmans, M., Krause, R. and Pernicka, E. 2003. 'Chalcolithic Metal Extraction in Brixlegg, Austria'. In *Archaeometallurgy in Europe, Milano, 24-26 sept 2003*, (ed.), vol 1, 441-447. Associazione Italiana di Metallurgia.

[Bénard, 1964] : L'Oxydation des métaux, J. Bénard et coll., 1962, éd. Gauthier-Villars,

[Bindi *et al.*, 2002] : Bindi, L., Safonov, O.S., Litvin, Y.A., Perchuk, L.L., Menchetti, S., Ultrahigh potassium content in the clinopyroxene structure, *European Journal of Mineralogy*, October 2002; 14(5); p. 929-934.

[Biswas et Davenport, 1980] : Biswas, A.K., Davenport, W.G, 1980, Extractive Metallurgy of copper, International Series on Materials Sciences And Technology, 2nd edition, Pergamon.

[Bolt et Queneau, 1967], Bolt, J.R., Queneau, P., 1967, The winning of Nickel, Longmans Canada Ltd., Toronto, p.231-237.

[Böhne, 1968] : Böhne, V.C, 1968, Über die Kupferverhüttung der Bronzezeit, *Archaeologia Austriaca*, 44, p. 49-60.

[Bottinga et Weill, 1972] : Bottinga, Y., Weill, D.F., 1972, The viscosity of magmatic silicate liquids: a model for calculations, *American Journal of Science*, 272, p.438-475.

[Bourgarit et Mille, 1997] : Bourgarit, D., Mille, B., 1997, La métallurgie chalcolithique de Cabrières: confrontation des données expérimentales et archéologiques en laboratoire, *Archéologie en Languedoc*, 21, p.51-63.

[Bourgarit et Mille, 2001] : Bourgarit, D., Mille, B., 2001, L'évolution des premières métallurgies extractives du cuivre *Techné*, 18, p.7-13.

[Bourgarit *et al.*, 2002] : Bourgarit D., Mille, B., Burens, A., Carozza, L., 2005, Smelting of chalcopryrite during chalcolithic times: some have done it in ceramic pots as vase-furnaces. In Kars, H. & Burke, E. (Eds.) *33rd International Symposium on Archaeometry*. Amsterdam, Vrije Universiteit.

[Bourgarit, *et al.*, 2003] : Bourgarit D., Mille, B., Prange, M., Ambert, P., Hauptmann, A., 2003a, Chalcolithic Fahllore Smelting at Cabrières: Reconstruction of Smelting Processes by Archaeometallurgical Finds. *Archaeometallurgy in Europe*. Milano, Associazione Italiana di Metallurgia.

[Bourgarit et Mille, 2003] : Bourgarit, D., Mille, B., 2003, La transformation en métal de minerais de cuivre à base de sulfures: et pourquoi pas dès le chalcolithique? *Revue d'Archéométrie*, 25, 145-155.

[Bourgarit et Mille, 2005] : Bourgarit D., et Mille, B., 2005, Nouvelles données sur l'atelier métallurgique de la Capitelle du Broum (district minier de Cabrières, Hérault, France): la transformation de minerais de cuivre à base de sulfures se précise! In : Ambert, P., Vaquer, J. (dir.) *La première métallurgie en France et dans les pays limitrophes*, Mémoire de la Société Préhistorique Française XXXVII, actes du colloque international de Carcassonne, septembre 2002, p.97-108.

[Bourgarit,2007]: Bourgarit, D., 2007, Chalcolithic copper smelting, in proc. of the conf. *Metallurgy—a touchstone for cross-cultural interaction*, 28-30 avril 2005, The British Museum, Londres.

[Bourgarit, 2008]: Bourgarit, D., Rostan, P., Burger, E., Carozza, L., Artioli, G. 2008, The beginning of copper mass production in the southern part of western Alps : the Saint-Véran mining area considered (Hautes-Alpes, France), proc. of the int. conf. BUMA VI, Beijing, 16-20 sept. 2006.

[Bowen *et al.* ,2007]: Bowen, N.L., Schairer, J.F., Posnjak, E., 1933, The system CaO-FeO-SiO₂, American Journal of Science, 26 (153), 193-28.

[Bumhazov et Lenchev,1972]: Bumhazov, F.T., Lenchev, A., 1972, dissociation of chalcopryrite, *Dokl. Bolg. Akad. Nauk.* 25(7), p.953-956.

[Burger, 2005] : Burger, E., 2005, La première métallurgie extractive du cuivre en France : caractérisation analytique de produits de réduction expérimentaux, Stage de Master, C2RMF.

[Byerley *et al.* 1974] : Byerley, J. J.Rempel, G. L.Takebe, N.1974, Interaction of Copper Sulfides with Copper Oxides in the Molten State, *Metallurgical Transactions B*, 5(12), p. 2501-2506.

[Carozza *et al.*, 1997]: Carozza, L., Bourgarit, D., Mille, B., L' habitat et l'atelier de métallurgiste chalcolithique d'Al Claus : analyse et interprétation des témoins d'activité métallurgique, *Archéologie en Languedoc*, 21, p.147-160.

[Carozza, 1998] : Carozza, L., 1998, Analyse et interprétation des témoins de métallurgie chalcolithique découverts dans l'habitat d'Al Claus (Tarn-et-Garonne). Actes du colloque de Bourg en Bresse 1997, Paléométallurgie des cuivres, *Instrumentum*, 5, p.45-51.

[Carroza et Mille, 2007] : Chalcolithique et complexification sociale : Quelle place pour le métal dans la définition du processus de mutation des sociétés de la fin du Néolithique en France ? dans *Le Chalcolithique et la construction des inégalités : Le continent Européen, Séminaire du Collège de France*, Errance, Paris, coll Hespéride, p.153-189.

[Chaubal et Sohn,1986]: Chaubal, P.C., Sohn, H.Y., 1986, Intrinsic kinetics of the oxidation of chalcopryrite particles under isothermal and non-isothermal conditions, *Metallurgical and materials transactions B*, 17(B), p.51-60.

[Cert, 2003] : Cert, C., 2003, Les Outils de métallurgistes de La Capitelle du broum à Péret (Hérault). Données préliminaires dans le context régional, Mineros y Fundidores en el inicio de la Edad de los Metales. El midi francés y el norte de la Península Ibérica, Fundacion Las Médulas, p.58-69.

[Cierny *et al.*,1998]: Cierny, J., Marzatico, F., Perini, R., Weisgerber, G., 1998, Prehistoric Copper Metallurgy in the Southern Alpine Region, L'atelier du bronzier en Europe du XXe au VIIIe siècle avant notre ère, eds. Mordant C., Pernot M., Rychner V., Paris, CTHS, 2, p.25-34.

[Cierny *et al.*,2004]: Der spätbronzezeitliche Verhüttungsplatz Acqua Fredda am Passo Redebus (Trentino), dans *Alpenkupfer Rame delle Alpi*, ed. Weisgerber, G., Goldenberg, G., Deutsches Bergbau Museum, Bochum, *Der Anschnitt*, 17, p.155-164.

[Coghlan,1939]: Coghlan, H.H., 1939/1940, Prehistoric copper and some experiments in smelting *Transactions of the newcome in society*, 20, p.49-65.

[Conte *et al.*, 2006]: Conte, A.M., Perinelli, C., Trigila, R., 2006, Cooling kinetics experiments on different Stromboli lavas: effects on crystal morphologies and phases composition, *Journal of Volcanology and geothermal research*, 155, p.179-200.

[Craddock,1985]: Craddock, P. T., 1995, *Early metal mining and production*, Edinburgh: Edinburgh University press.

[Craddock,1999]: Craddock, P. T., 1999, Paradigms of metallurgical innovation in prehistoric Europe. In *The Beginnings of metallurgy*, Hauptmann A., Pernicka E., Rehren T. and Yalçın Ü. (ed.) Bochum: Deutsches Bergbau Museum, p.175-192.

[Crinis, 2005] : Crinis, D., 2005, Première métallurgie extractive de cuivre connue en France : mise en place d'un protocole expérimental pour l'étude de la réduction de pinerais de cuivre, Rapport de stage de DUT, C2RMF.

[Cushing,1894] : Cushing, F.H. 1894. Primitive copper working: an experimental study. *American Anthropology*, 5, p.165-176.

[Czedik-Heysenberg , 1958]: Czedik-Heysenberg, F., 1958, Beiträge zur Metallurgie des Kupfers in der Urzeit, *Arch. Austr.*, Beitrag 3, p.1-18, Wien.

[D'Amico *et al.*, 1997]: D'Amico, C., Gasparotto, G. and Pedrotti, A. 1997, Scorie eneolitiche di Gaban e Acquaviva (Trento). Caratteri, provenienza ed estrazione del metallo, In *Le scienze della Terra e l'Archeometria*, Napoli, 20-21 febbraio 1997, Istituto Universitario Suor Orsola Benincasa, C, D. A. C. a. L. (ed.), vol, 31-38. Istituto Universitario Suor Orsola Benincasa.

[Davenport *et al.*,2002]: Davenport, W.G, King. M., Schlesinger, M., Biswas, A.K., 1980, Extractive Metallurgy of copper, International Series on Materials Sciences And Technology, 4th edition, Pergamon.

[Deer *et al.*, 1982]: Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1982, Rock-forming Minerals: Volume 1A: Orthosilicates, The Geological Society.

[Donald,1955] : Donald, M.B., 1955, Elizabethan Copper, Pergamon Press, Londres.

[Donaldson, 1976]: Donaldson, C.H., 1976, An experimental investigation of olivine morphology, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 57, p.187-213.

[Doonan,1994]: Doonan, R.C.P., 1994, Sweat, fire and brimstone : pre-treatment of copper ore and the effects on smelting techniques, *Journal of the Historical Metallurgy Society*, 28(2), p.84-97.

[Doonan *et al.*,1996]: Doonan, R.C.P, Klemm, S., Ottaway, B.S., Sperl, G., Weinek, H., 1996, The east alpine Bronze age copper smelting process evidence from the Ramsau Valley, Eisenerz, Austria, Demirci, S, Özer, A.M., Summers, G.D., *Archaeometry*'94, Ankara.

[Doonan,1999]: Doonan, R.C.P., 1999, Copper production in the Eastern Alps during the Bronze Age : technological change and the unintended consequences of social reorganization
Young, S.M.M., Pollard, P.A.M., Budd, P., Ixer, R.A, *Metals in Antiquity*, Archaeopress, Oxford.

[Dunlop, 1981]: Dunlop, D.J., The rock magnetism of fine particles, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 26, 1-26, 1981.

[Dyar, 1985]: Dyar, D.M., 1985, A review of Mössbauer data on inorganic glasses:the effect of composition on iron valency and coordination, *American Mineralogist*, 70, p.3041-3357.

[Dyar *et al.*,2005]: Dyar, D.M., et al., 2005, MIL03346, the most oxidized Martian meteorite, *Journal of Geophysical Research*, 110, p.

[Eibner, 1982]: Eibner,C., 1982, Kupferbergbau in Österreichs Alpen, *Prähistorische Archäologie in Südosteuropa*, 1, p.399-408.

[Eibner, 1993]: Eibner, C., 1993, *Die Pongauer Siedlungskammer und der Kupferbergbau in der Urzeit*, 5000 Jahre Kupferbergbau, Mühlbach am Hochkönig - Bischofshofen, éds. Günther W., Eibner C., Lippert A., Paar W., Mühlbach am Hochkönig, p.11-26.

[Evrard,2001]: Evrard, L.J., 2001, The mineralogical transformation of polymetallic sulfide ore during partial roasting, *Journal of the minerals, metals and materials society*, 53(12), p.42-44.

[Espérou, 1993] : Esperou, J.L., 1993, La structure métallurgique de Roque-Fenestre (Cabrières, Hérault), *Archéologie en Languedoc*, 17, p.32-46.

[Etsell et Flangass, 1972]: Etsell, T.H., Flengas, S.N., The determination of oxygen in gas mixtures by electromotive force measurements using solid oxide electrolytes, *Metallurgical Transactions*, 3, p.27-36.

[Falconbridge, 1963]: Falconbridge Staff, 1963, Copper-Nickel blast furnace operations at Falconbridge Nickel Mines Limited, Preprint from Conference of Metallurgists (C.I.M.), Vancouver, Aout, 1968.

[Farges *et al.*, 2004]: Farges, F., Lefrère, Y., Rossano, S., Berthereau, A., Calas, G., Brown, Jr., G.E., The effect of redox state on the local structural environment of iron in silicate glasses: a combined XAFS spectroscopy, molecular dynamics, and bond valence study, *Journal of Non-crystalline solids*, 344(3), p.176-188.

[Fialin *et al.*, 2001]: Fialin, M., Wagner, C., Métrich, N., Humler, E., Galois, L., Bezos, A., 2001, Fe³⁺/ΣFe vs FeL peak energy for minerals and glasses: recent advances with the electron microprobe, *American Mineralogist*, 86, 456-465, 2001

[Fialin *et al.*, 2004]: Fialin, M., Bezos, A., Wagner,C. ,Magnien, V., Humler E., Quantitative electron microprobe analysis of Fe³⁺/Fetot: Basic concepts and experimental protocol for glasses, *American Mineralogist*, 89, 654-662

[Fialin *et al*, à paraître]: Fialin, M., Disproportionation of Fe^{2+} in Al-free silicate perovskite in the laser heated diamond anvil cell as recorded by electron probe microanalysis of oxygen, *Chemistry of minerals*, 268, à paraître.

[Fisler *et al*, 1997]: Fisler, D.K., Mackwell, S.J., Petsch, S., 1997, Grain Boundary diffusion in enstatite, *Physics and Chemistry of Minerals*, 24, p.264-273.

[Fleischer, 1977]: Fleischer, M., Pabst, A., Mandarino, J.A., Chao, G.Y., New mineral name, *American Mineralogist*, 62, p.1057-1061.

[Forel, 2002] : Forel, B., 1999, Etude expérimentale de la réduction de minerais de cuivre sulfurés et oxydés, Rapport de stage de Maîtrise, C2RMF.

[Fritz et Popp.,1985]: Fritz, S.F., Popp, R.K., 1985, A single-dissolution technique for determining FeO and Fe_2O_3 in rock and mineral samples, *American Mineralogist*, 70, p.961-968.

[Gabler *et al.*,1975]: Gabler, R.C, et al., 1975, Processing chalcopyrite concentrates by a nitrogen-roast hydrometallurgical technique, *U.S. Bur. Mines Rpt. Invest.*, 8067.

[Galoisy *et al.*, 2001]: Galoisy, L., Calas, G., Arrio, M.A., High-resolution XANES spectra of iron and minerals and glasses: structural information from the pre-edge region, *Chemical Geology*,174, p.307-319.

[Ganguly *et al.*,1967]: Ganguly, N.D., Mukherjee, S.K., 1967, Studies on the mechanism and kinetics of the oxidation of copper sulphide-I : Oxidation of copper sulphide in a fixed bed, *Chemical engineering science*, 22, p.1091-1105.

[Garvie et Buseck, 1998]: Garvie, L.A.J., Buseck, P.R., 1998, Ratios of ferrous to ferric iron from nanometre-sized areas in minerals, *Nature*, 396, p.667-670.

[Goldenberg, 1998]: Goldenberg, G., 1998, L'exploitation du cuivre dans les Alpes Autrichiennes à l'Age du Bronze, dans *L'atelier du bronzier en Europe du XXe au VIIIe siècle avant notre ère*, ed. Mordant C., Pernot M., Rychner V., Paris, CTHS, tome II, p.9-24.

[Goldenberg, 2004]: Goldenberg, G., 2004, Ein Verhüttungsplatz der mittleren Bronzezeit bei Jochberg (Nordtirol), dans *Alpenkupfer Rame delle Alpi*, ed. Weisgerber, G., Goldenberg, G., Deutsches Bergbau Museum, Bochum, *Der Anschnitt*, 17, p.165-176.

[Habashi, 1978]: Habashi, F., 1978, Its Chemistry and Metallurgy, Department of Mining and Metallurgy, laval University, Canada.

[Hammer, 2006]: Hammer, J.E., 2006, Influence of $f\text{O}_2$ and cooling rate on the kinetics and energetics of Fe-rich basalt crystallization,*Earth and planetary Sciences letters*, 248(3-4), p.618-637.

[Happ, 1998]: Happ, J.,1998, La découverte de la métallurgie du cuivre à travers l'expérimentation, Paléométallurgie des cuivres, dir. M.C. Frère-Sautot, *Monographies Instrumentum*, 5, 17-26

[Hauptmann, 1985]: Hauptmann, A., 1985, 5000 Jahre Kupfer in Oman. Band1: Die Entwicklung der Kupfermetallurgie vom 3. Jahrtausend bis zur Neuzeit, Der Anschnitt, 4, Deutsches Bergbau Museum, Bochum.

[Hauptmann, 1993]: Hauptmann, A., Lutz, J., Pernicka, E. and Yalcin, Ü., 1993, 'Zur technologie der frühesten Kupferverhüttung im östlichen Mittelmeerraum'. In *Between the Rivers and Over the Mountains - Archaeologica Anatolica et Mesopotamica Alba Palmieri Dedicata*, (ed.) 541-572. Rome: Universita La Sapienza.

[Hauptmann, 2000]: Hauptmann, A., 2000, *Zur frühen Metallurgie des Kupfers in Fenan/Jordanien*, Bochum: Deutsches Bergbau Museum.

[Hauptmann, 2003]: Hauptmann, A., 2003, Rationales of liquefaction and metal separation in earliest copper smelting: basics for reconstructing Chalcolithic and Early Bronze Age smelting processes. Dans *Archaeometallurgy in Europe, Milano, 24-26 sept 2003*, (ed.) Associazione Italiana di Metallurgia., vol 1, p.459-468.

[Hauptmann et al., 2004]: Hauptmann, A., Rehren, T. and Schmitt-Strecker, S. 2004. Early Bronze Age copper metallurgy at Shahr-i-Sokhta (Iran), reconsidered. Dans *Man and Mining*, Stöllner, T., Körlin, G., Steffens, G. and Cierny, J. (ed.) Bochum: Deutsches Bergbau Museum, p.197-213.

[Herdits, 2003] : Herdits, H., 2003, Bronze Age smelting site in the Mitterberg mining area in Austria, Mining and metal production through the ages, eds. Craddock P., Lang J., London : British Museum Press, p.69-75.

[Herdits, 2004] : Herdits, H., 2004, Eine bronzzeitliche Kupferhütte im Mitterberger Kupferkies-Revier (Salzburg) dans *Alpenkupfer Rame delle Alpi*, ed. Weisgerber, G., Goldenberg, G., Deutsches Bergbau Museum, Bochum, *Der Anschnitt*, 17, p. 177-188.

[Heskel, 1982]: Heskel, D., 1982, The Development of Pyrotechnology in Iran during the Fourth and Third Millenium B.C., Dissertation., Harvard University.

[Hess, 1998]: Hess, K., 1998, Zur frühen Metallurgie am oberen Euphrat: Untersuchungen an archäometallurgischen Funden vom Arslantepe aus dem 4. und 3. Jahrtausend v. Chr., Dissertation de thèse. Universität Frankfurt/Main.

[Henderson, 1958]: Henderson, T.A., 1958, *Trans. Inst. Min. Metall.* 67, p.497-520.

[Höfer, 2002]: Höfer, 2002, Quantification of Fe²⁺/Fe³⁺ by electron microprobe analysis,– New Developments, *Hyperfine Interactions*, 144-145 (1-4), p.239-248.

[Hoffman, 1914]: Hoffman, H.O., 1914, *Metallurgy of copper*, McGraw Hill, NewYork.

[Hohlmann et al., 1995]: Hohlmann, B., Hauptmann, A., Schröder, B. (1995), Die Kupferproduktion im Spiegel der Schlackenanalysen, dans *Endbronzezeitliche Kupferproduktion im Trentino. Ein Vorbericht. Der Anschnitt*, 47, p.86-91.

[Hohlmann et al., 2004]: Hohlmann, B., Hauptmann, A., Schröder, B., Weisgerber, G. Goldenberg, G., *Alpenkupfer - Rame delle Alpi*, Deutsches Bergbau Museum, Bochum.

[Iishi et al, 1989]: Iishi, K., Kadomi, M., Okamoto, K., 1989, Synthesis of laihulite by heating Fe-Mn olivine in air, *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, 6, p.245-254.

[Isakova *et al.*, 1969]: Isakova, R.A., et al. 1969, Dissociation pressure of chalcopyrite and bornite, *Izv. Akad. Nauk. Kaz.* 19(5), p.78-81.

[Jalkanen, 1996]: Jalkanen, H., 1996, Phenomenology of the oxidation kinetics of molten cuprous sulphide and copper, *Scandinavian journal of metallurgy*, 10, p.257-262.

[Jorgensen et Segnit, 1977]: Jorgensen et Segnit, 1977, Copper Flash smelting simulation experiments, *Proc. Australas inst min metall*, 261, p.39-46.

[Kilinc *et al.*, 1983]: Kilinc, A., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L., Sack, R.O., 1983, The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83, p.136-140.

[Kishina *et al.*, 1998]: Kishina, N.R., Khramov, D.A., Kleschev, A.A., Langer, K., 1998, Laihunite as mechanism of olivine oxidation, *European Journal of Mineralogy*, 10, p.229-238.

[Klemm, 2004]: Klemm, S., 2004, Der prähistorische Kupferschmelzplatz S1 in der Eisenerzer Ramsau (Steiermark), dans *Alpenkupfer Rame delle Alpi*, ed. Weisgerber, G., Goldenberg, G., Deutsches Bergbau Museum, Bochum, *Der Anschnitt*, 17, p.189-197.

[Klimm et Ganschow, 2005]: Klimm, D., Ganschow, S., 2005, The control of iron oxidation state during FeO and olivine crystal growth, *Journal of crystal growth*, 275, p.849-854.

[Klose, 1918]: Klose, O., 1916, Die prähistorischen Funde vom Mitterberge bei Bischofshofen im Städt. Museum Carolino-Augustinum zu Salzburg und zwei prähistorische Schmelzöfen auf dem Mitterberge, Dans: Kyrle, G., (Hrsg.), *Urgeschichte des Kronlandes Salzburg, Österreichische Kunst-Topographie XVII*, Beitrag 2, 40s, Wien, 1918.

[Kölschbach *et al.*, 2000]: Kölschbach, S., Woelk, G., Hauptmann, A., Bunk, W.G.I., 2000, Experimente zur Simulation prähistorischer Kupfergewinnung : zur Verfahrenstechnik von Windöfen, *Metalla*, 7(7), p.5-22.

[Kondoh *et al.*, 1985]: Kondoh, S., Kitamura, M. et Morimoto, N., Synthetic laihunite an oxidation product of olivine, *American Mineralogist*, 70, 737-746.

[Kongoli et Yazawa, 2001]: Kongoli, F., Yazawa, A., 2001, Liquidus surface of FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO slag containing Al₂O₃, MgO and Cu₂O at intermediate oxygen partial pressures, *Metallurgical and Materials Transactions*, 32(b), p.586-592.

[Kondratiev *et al.*, 2002]: Kondratiev, A., Jak, E., Hayes, P.C., 2002, Predicting slag viscosities in metallurgical systems, *Journal of the minerals, metals and materials society*, 54(11), p.41-45.

[Kouchy *et al.*, 1983]: Kouchy, A., Sugawara, Y, Kashima, K., Sunagawa, I., 1983, Laboratory growth of sector zoned clinopyroxenes in the system CaMgSi₂O₆-CaTiAl₂O₆, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83, p.177-184.

[Kretz, 2003]: Kretz, R., 2003, Dendritic magnetite and ilmenite in 590 grenville dikes near otter lake, Quebec, *Canadian Mineralogist*, 41(4), p.1049-1059.

[Krivsky et Schuman, 1952] : Krivsky, W.A., Schumann, R., 1957, Thermodynamics of the Cu-Fe-S system at matte smelting temperatures, *Transactions AIME*, 209, p.981-988.

[Kubashevski *et al.*, 1979]: Kubashevski, O., Evans, E.L.L., et Alcock, C.B., 1979, Metallurgical chemistry, Pergamon Press, New York.

[Kyrle, 1920]: Kyrle, G., 1920, Urgeschichtlicher Bergbau in den östalten. Österreichische Monatsschrift für den öffentlichen Baudienst und das Berg- und hüttenwesen, 170-173, 256-260, 282-285-Wien

[Laihunite Reserach Group, 1976] : Laihunite Reserach Group, Department of geology, Peking university and institute of geology and mineral resources, Chinese Academy of Geological Sciences: Ferri fayalite and its crystal structure. *Acta Geologica Sinica*, 2, p.1661-175In: Fleischer, M., Cabri, L.J., Chao, G.Y., & Pabst, A.: New mineral names, *American Mineralogist*, 63, p.424-427.

[Lakatos *et al.*, 1972] : Lakatos, T. Johansson, L.-G., Simmingskold B., 1972, Viscosity temperature relations in the glass system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO}$ in the composition range of technical glasses, *Glass Technology*, 13(3), p 88-95.

[Lefevre, 2003]: Lefevre, R., 2003, Ecoulement multiphasique en milieux poreux, Note de cours, Institut national de la recherche Scientifique, Institut national de la recherche scientifique, Université du Quebec, 5^e édition.

[Lenchev et Bumhazov, 1975]: Lenchev, A., Bumhazov, F.T., 1975, Chemistry of thermal conversion of chalcopyrite to bornite, *God. Sofii Univ. khim. Fak.*, 66, p.441-453.

[Lichardus, 1985]: J. Lichardus, 1985, *La protohistoire de l'Europe*, PUF, Nouvelle Clio, 1985.

[Magnien *et al.*, 2004] V. Magnien, D.R. Neuville, L. Cormier, B.O., Mysen, V., Briois, S., Belin, O. Pinet, P. Richet, 2004, Kinetics of iron oxidation in silicate melts: a preliminary XANES study, *Chemical geology*, 213(1-3), p.253-263

[Manasse *et al.*, 2001]: Manasse, A., Mellini, M., Viti, C., 2001, The copper slags of the Capattoli Valley, Campiglia Marittima, Italy, *European Journal of Mineralogy*, 13, 949-960

[Manasse et Mellini., 2002]: Manasse, A., Mellini, M., 2002, Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy), *Journal of Cultural Heritage*, 3(3), p.187-198.

[Manasse et Mellini., 2003]: Manasse, A., Mellini, M., Diachronic overview of non-ferrous metallurgic slags from southern Tuscany (Italy), *Archaeometallurgy in Europe*, Associazione Italiana di Metallurgia, Milan, Italy, 1(2), p.507-515.

[Masuda, 1801] : Masuda, T., 1801, Zodo Zuroku – Illustrated Book on the Smelting of Copper. Translation, preface, and notes by Z. Shirikawa, B., Dibner, and C.S., Smith (1983) .Burndy Library, Norwalk, Connecticut.

[Matousek, 1998]: Matousek, J.W., 1998, The Oxidation Mechanism in Copper Smelting and Converting, *Journal of Metals*, 50(4), p.64-65.

[McGuire et Ward, 1998]: McGuire, A.V., Ward, K.A., 1998, Neglected $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratios - A study of Fe^{3+} content of megacrysts from alkali basalts, *Geology*, 17, p.687-690.

[McKey,1982]: Mackey, P.J., 1982, The physical chemistry of copper smelting - A review, *Canadian Metallurgy Quaterly*, 21(3), p.221-260.

[Merkel, 1990]: Merkel, J. F., 1990, Ancient smelting of oxide copper ore, dans *The ancient metallurgy of copper (vol 2)*, éd. Rothenberg B., London.

[Merkel et Rothenberg, 1999]: Merkel, J. et Rothenberg, B., 1999, The earliest steps to copper metallurgy in the western Arabah, In *The Beginnings of metallurgy*, Hauptmann, A., Pernicka, E., Rehren, T. and Ü., Y. (ed.) 149-165. Bochum: Deutsches Bergbau Museum.

[Merla *et al.*, 1972]: Merla, S., Young, C.E., Matousek, J.W., 1972, Recent developments in INCO oxygen flash smelting process, Preprint of paper presented at the 101st AIME Annual Meeting, Chicago, 1973.

[Merwin et Lombard, 1937]: Merwin, H., Lombard, R.H., 1937, The system Cu-Fe-S, *Economic Geology*, 32(2); p.203-284.

[Mette, 2003]: Mette, B., Beitrag zur spätbronzezeitlichen Kupfermetallurgie im Trentino (Südalpen) im Vergleich mit anderen prähistorischen Kupferschlacken aus dem Alpenraum, Metalla, Bochum, 10 (½,) p.1-122.

[Mieyeville, 1999]: Mieyville, A., 1999, Etude expérimentale de la réduction de sulfures de cuivre, Rapport de stage de Maîtrise, C2RMF.

[Michal et Schuman, 1952]: Michal, E.J., Schuman, R., 1952, Thermodynamics of iron silicate slags: slags saturated with solid silica, *Trans AIME*, 190, p.723-728

[Mille et Bourgarit, 1998]: Mille B., Bourgarit D., 1998, Du minerai de cuivre exploité dès le Chalcolithique: les exemples de Cabrières (Hérault) et Al Claus (Tarn et Garonne). Paléoméallurgie des cuivres, dir. M.C. Frère-Sautot, Monographies *Instrumentum*, 5, p.27-36.

[Moesta et Kopcewicz , 1982]: Moesta, H., Kopcewicz, B., 1982, Bronzezeitliche Verhüttungsprozesse in den Ostalpen, I. *Naturwissenschaften*, 69, p.493-494.

[Moesta *et al.*, 1984]: Moesta, H., Schnau-Roth, G., Wagner, H. G., 1984, Mössbauer-Studien zu bronzezeitlichen Kupferhütten-Prozessen, I. *Schlacken, besonders der ostalpinen Kupfertechneik*, *Berliner Beiträge zur Archäometrie*, 2, p.95-112.

[Moesta, 1986]: Moesta, H., 1986, Bronze Age Copper Smelting, *Interdisciplinary Science Reviews*, 11(1), p.73-87.

[Moesta et Schlick, 1990]: Moesta, H., Schlick, G., 1990, The furnace of Mitterberg An oxidizing Bronze Age copper process, *Bulletin of the metals Museum*, 14, p.5-16.

[Mostert, 1973]: Mostert, J.C., 1973, Electric smelting of Ni-Cu concentrates containing platinum group metals at Rustenburg Platinum Mines. *The Metallurgical Society of AIME*, Paper N° A, p.73-121.

[Muan, 1955]: Muan, A., 1955, Phase equilibria in the system FeO-Fe₂O₃-SiO₂, *Trans AIME*, 193, p.965-976.

[Muan et Osborn, 1965]: Muan, A., Osborn, E. F. 1965. Phase equilibria among oxides in steelmaking, Reading, Massachussetts: Addison-Wesley.

[Much, 1902]: Much, M., 1902, Prähistorischer Bergbau in den Alpen, *Zeit. Deut. Öster. Alpenvereis*, Innsbruck., 33, p.1-31.

[Mwalula *et al.*, 1970]: Mwalula, J.B., Paulin, A., Podgornik, A., 1970, kinetics of roasting of copper ores in fluidised bed. *Rud. Met. Zb.*, 2-3, p.203-226.

[Odle, 1983]: Odle, R. R., Morris, A. E., McClincy, R. J., 1983., Investigation of Direct Smelting of Copper Concentrates, In *Advances in Sulfide Smelting*, (ed.), vol 1, Met. Soc. AIME, p.57-72..

[Ozawa, 1975]: Ozawa, T., 1975, Critical investigation of methods for kinetic analysis of thermoanalytical data, *Journal of thermal analysis*, 7, p.601-617.

[Papadimitriou, 1992]: Papadimitriou, G., Vardavoulias, M., Marini, R., 1992, Metallurgical study of ancient slags coming from copper production in Pelasghia Larisa Kremaste in Greece, *Archeometallurgia Ricerche e Prospettive*, Antonacci Sanpaolo, E., *Archeometallurgia Ricerche e Prospettive*, Associazione Italia di Metallurgia ,Bologna, p.207-226.

[Piskunov *et al.*, 1971]: Piskunov, I.N., Bumazhnov, F.T., Lenchev, A., 1971, Kinetics of the sulphitising of roasting of chalcopyrite according to the fluidised bed process. *Dokl. Bolg. Akad. Nauk.* 24(2), p.199-202.

[Ploquin, 1997]: Ploquin, A., 1997, Scories archéologiques et reconstitution expérimentale de réduction de sulfure de cuivre (minerai de Saint-Véran, Hautes-Alpes : prémices d'une approche pétrographique), *Archéologie en Languedoc*, 21, p. 111-120.

[Prasad et Pandey, 1998]: Prasad, S. et Pandey, B.D., 1998, Alternative processes for treatment of chalcopyrite - a review, *Minerals Engineering*, 11(8), p.763-781.

[Prasad et Pandey, 1999]: Prasad, S., Pandey, B.D., 1999, Thermoanalytical studies on copper-iron sulphides, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 58, p.625-637.

[Pruess , 1998]: Pruess, K., 1998, Proceedings of the TOUGH Workshop 98', E.O., Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkely, CA., Mai 4-6, 1998.

[Pryce, 2007]: Pryce, T.O., De Caeriminiae Technological Choices in copper-smelting furnace design at Early Bronze Age Chrysokamino, Crète. *Archaeometry*, 49(3), p.543-557.

[Rao et Abraham, 1971]: Rao, R., Abraham, K.P., 1971, Kinetic oxidation of copper sulphide, *Metallurgical transactions*, 2, p.2463-2470.

[Redher, 1994]: Rehder, J. E., 1994, Blowpipes Versus Bellows in Ancient Metallurgy, *Journal of Field Archaeology*, 21(3), p.345-350.

[Redher, 1999]: Rehder, J. E., 1999, High temperature technology in antiquity. A Sourcebook on the design and operation of ancient furnaces'. In *The Beginnings of metallurgy*, Hauptmann, A., Pernicka, E., Rehren, T. and Yalçin, Ü. (ed.), 305-315. Bochum: Deutsches Bergbau Museum.

[Reeve et Ingraham, 1971]: Reeve, D.A., Ingraham, T.R., 1971, Reaction between cuprous oxide and cuprous sulphide at 1200°C, *Canadian metallurgical quaterly*, 10(1), p.19-20.

[Roeder,1966] : Roeder, P.L., Osborn, E.F., 1966, Experimental data for the system MgO-FeO-Fe₂O₃-CaAl₂Si₂O₈-SiO₂ and their petrologic implications, *American Journal of Science*, 264, p.428-480.

[Rosenqvist,1954]: Rosenqvist, T., 1954, A thermodynamic study of the iron, cobalt, nickel sulfides, *Journal of iron steel institute*, 176, 37-57

[Rosenqvist,2004]: Rosenqvist, T., 2004, Principles of Extractive Metallurgy, McGraw-Hill, New-York

[Raghavan,2004]: Raghavan, V., 2004, Cu-Fe-S (copper-iron-sulfur), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 25(5), p.450-454.

[Rossano *et al*, 1999]: Rossano, S., Balan, E., Morin, G., Bauer, J.-P., Calas, G., Brouder, C., 1999, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy of tektites, *Physics and chemistry of Minerals*, 26, p.530-538.

[Rossi *et al*, 1997] : Rossi, M., Gattiglia, A., Rostan, P, 1997, Aspects économique de l'exploitation du cuivre et de la métallurgie du bronze dans les Alpes franco-piémontaises, *Prehistoric Alpine environment, and economy*. Universitätsforschungen zur prähistorischen Archäologie, 55, p.257-266.

[Rostan P. *et al*, 2002] : The beginning of copper mass Rostan, P., Rossi, M. et Gattiglia, A., 2002, Approche économique et industrielle du complexe minier et métallurgique de Saint-Véran (Hautes-Alpes) dans le contexte de l'Age du Bronze des Alpes du Sud'. In *Les Alpes dans L'Antiquité, Tignes, France*, (ed.), vol, Société Valdôtaine de Préhistoire et d'Archéologie.

[Rostan P. *et al*, à paraître] : Rostan, P., Bourgarit, D., Burger, E., Coquinot, Y.,Carozza, L., Mille, B., à paraître, Apparition et essor d'une production métallurgique de masse dans les Alpes du Sud à l'âge du Bronze ancien : retour à St Véran, *Journal de la Société Préhistorique Française*.

[Rostocker *et al*,1989]: Rostoker, W., Pigott, V. C., Dvorak, J. R., 1989, Direct reduction to copper metal by oxide-sulfide mineral interaction, *Archeomaterials*, 3, p.69-87.

[Schlegel et Schüller, 1952]. Schlegel, H., Schüller, A., 1952, Das Zustandbild Kupfer-Eisen-Schwefel, *Ztsch. Für Metallkunde*, 43, p.421-428.

[Schaeffer, 1985]: Schaefer M.W., 1983, *Nature*, 303, p.325 – 327.

[Simeonov, 1996] : Simeonov, S.R., Sridar, R., Toguri, J.M, 1996, Relationship between slag sulfur content and slag metal losses in non-ferrous pyrometallurgy, *Canadian Metallurgical Quaterly*, 35(5), p. 463-467.

[Sridhar *et al*, 1997] : Schridar, R., Toguri, J.M, Simeonov, S., 1997, Thermodynamic considerations in copper pyrometallurgy, *Journal of metals*, 49(4), p.48-52.

[Stopar, 2006] : J.D. Stopar, G.J. Taylor, V.E. Hamilton, L. Browning, 2006, Kinetic model of olivine dissolution and extent of aqueous alteration on mars, *Geochimica et cosmochimica Acta*, 10(24), p. 6136-6152.

[Strahm,2005] : Strahm, C, 2005, L'introduction et la diffusion de la métallurgie en France. In : Ambert, P., Vaquer, J. (dir.) *La première métallurgie en France et dans les pays limitrophes*, Mémoire de la Société Préhistorique Française XXXVII, actes du colloque international de Carcassonne, septembre 2002, p. 27-36.

[Strahm,2007] : Strahm, C, 2007, L'introduction de la Métallurgie en Europe, dans *Le Chalcolithique et la construction des inégalités : Le continent Européen, Séminaire du Collège de France*, Errance, Paris, coll. Hespéride, p.49-71.

[Szekely et Themelis, 1971] : Szekely, J., Themelis, N.J., 1971, Rate phenomena in process metallurgy, Wiley-Interscience, NewYork, Chap18.

[Tavera et Davenport, 1979]: Tavera, F.J., Davenport, W.G., 1979, Equilibrations of copper matte and fayalite slag under controlled partial pressures of SO₂, *Metallurgical and materials transactions B*, 10(B), p.237-241.

[Thiriart *et al.*, 2001] : Thiriart, J., Guébels, A.Troch, P. Métallurgie du cuivre, *Techniques de l'ingénieur*, M2(240), p.1-26.

[Thornhill et Pidgeon, 1957]: Thornhill et P.G., Pidgeon, L.M., 1957, *Transactions of TMS AIME*, 209, p.989-995.

[Toguri *et al.*, 1964]: Toguri, J.M., Themelis, N.J., Jennings, P.H., 1964, A review of recent studies on copper smelting, *Canadian Metallurgist Quarterly*, 3, p.197-220.

[Toguri et Santander, 1969] : Toguri, J.M., Santander, N.H., 1969, The solubility of copper in fayalite slags at 1300°C, *Canadian Metallurgical Quaterly*, 8(2), p.167-171.

[Tsuchiyama, 1985]: Tsuchiyama, A., 1985, Crystallisation kinetics in the system CaMgSi₂O₆-CaAl₂Si₂O₆, *American Mineralogist*, 70, p.474-486.

[Tsukada *et al.*,1981]: Tsukada, H., Asaki, Z., Tanabe, T., Kondo, Y., 1981, Oxidation of mixed copper-iron sulfide, *Metallurgical and materials transactions B*, 12(B), p.603-609.

[Tylecote, 1987]: Tylecote, R.F., 1987, *The early history of metallurgy in Europe*, New York, Longham, Inc.

[Urbain, 1987]: Urbain, G., 1987, Viscosity estimation of slags, *Steel research*, 58(3), p.111-116.

[Volsky, 1971]: Volsky, V., Sergievskaya, E., 1971, *Theory of metallurgical processes*, Mir Publishers, Moscou.

[Wadsworth, 1960]: Wadsworth, M.E., Leiter, K.L., Porter, W.H., Lewis, J.R., 1966, Sulphatising of cuprous sulphide and cuprous oxide, *Trans AIME*, 218, p.519-544.

[Winter et Dunann, 2001]: Winter. J.D., Dunann, J., 2001, An introduction to igneous and metamorphic petrology, Prentice Hall.

[Wirth, 2003] : Wirth, E., 2003, Etude expérimentale de la réduction de minerais de cuivre, Rapport de stage d'ingénieur, C2RMF.

[Wilke *et al.*, 2001]: Wilke , M, Farges, F., Petit, P.M., Brown Jr , G.E., Martin F., 2001, Oxidation state and coordination of Fe minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study, *American Mineralogist*, 86, p.714-730.

[Woodland *et al*, 1995]: Woodland, A.B., Droop, G., O'Neill, H.C., 1995, Almandine-rich garnet from near Collobrières, *European Journal of Mineralogy*, 7, p.87-94.

[Yazawa, 1974]: Yazawa, A., 1974, Thermodynamic considerations of copper smelting, *Canadian Metallurgical Quaterly*, 13(3), 443-453.

[Zivkovic *et al.*,1990]: Zivkovic, Z.D., Milosavljevic, N., Sestak, J., 1990, Kinetics and mechanism of pyrite oxydation, *Thermochimica acta*, 157, p.215-219.

[Zivkovic *et al.* ,1996]: Zivkovic, Z.D., Mitevska, N., Savovic, V., 1996, Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite conctrate oxydation process, *Thermochimica acta*, 282/283, p.121-130.

[Zivkovic *et al.* ,2005]: Zivkovic,Z., Strabc, N, Zivkovic, D., Velinovski, V., Mihajlovic, I., 2005, Kinetic study and mechanism of chalcocite and covellite oxidation, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 79, p.715-720.

[Zschoke et Preuschen, 1932]: Zschoke, K., Preuschen, E., 1932, Uber das Herdschmelzen der arsenikalischen Kupfererze von Mancayan auf der Insel Luzon (Manila), dans Das Urzeitliche Bergbauggebiet von Mühlbachbischofshofen, Selbstverlag der anthropologischen Gesellschaftin, Vienne.

[Zwicker *et al.*, 1985]: Zwicker, U., Greiner, H., Hofman, K. H., Reithinger, M., 1985, Smelting, refining and alloying of copper and copper alloys in crucible furnaces during prehistoric up to roman times, Dans *Furnaces and smelting technology in antiquity*, ed. Craddock, P.T.Hughes, M.J, Brittish Museum, Londre, p.103-116.

Table des figures et tableaux

FIGURE 1: DIAGRAMMES SOLIDE-GAZ REPRESENTANT, POUR QUATRE TEMPERATURES (527°C, 627°C, 727°C, 827°C), LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME Fe-O-S EN FONCTION DES PRESSIONS PARTIELLES DE SO ₂ ET DE O ₂ , D'APRES [BISWAS ET DAVENPORT, 1980].	21
FIGURE 2: DIAGRAMMES SOLIDE-GAZ REPRESENTANT, POUR QUATRE TEMPERATURES (527°C, 627°C, 677°C, 827°C), LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME CU-O-S EN FONCTION DES PRESSIONS PARTIELLES DE SO ₂ ET DE O ₂ , D'APRES [BISWAS ET DAVENPORT, 1980].	21
FIGURE 3: DIAGRAMME D'EQUILIBRE SiO ₂ -FeO-CAO D'APRES [BOWEN, ET AL., 1933] ET [ALLEN ET SNOW, 1955]. LES COURBES ISOTHERMES DES LIQUIDUS SONT REPRESENTEES EN POINTILLE. LA VALLEE EUTECTIQUE DE L'OLIVINE CORRESPOND A UNE TEMPERATURE DE LIQUIDUS COMPRISE ENTRE 1100°C ET 1250°C.	23
FIGURE 4: DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME FeO-FeS-SiO ₂ A 1200 °C ET 1 ATM, CENTRE AUTOUR DU POLE FeO [D'APRES TOGURI ET AL., 1964]. EN AJOUTANT UNE QUANTITE TRES FAIBLE (~5 % EN MASSE) DE SiO ₂ A UN MELANGE FeS/FeO EN PROPORTION 50/50, IL SE FORME DEUX PHASES LIQUIDES IMMISCIBLES : LA MATTE ET LA SCORIE.	24
FIGURE 5: DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME CU-Fe-S A 1250 °C [D'APRES KRIVSKY ET SCHUHMAN, 1952]. A CETTE TEMPERATURE, LA COMPOSITION DE LA MATTE EST RESTREINTE A UN PETIT DOMAINE SITUE AUTOURS DU BINAIRE Cu ₂ S-FeS. CE DOMAINE EST LIMITE, A GAUCHE, PAR LA SATURATION DU CUIVRE ET DU FER, CONDUISANT A LEUR PRECIPITATION, ET A DROITE, PAR LA SATURATION DU SOUFRE A LA PRESSION DE VAPEUR pS ₂ =1 ATM.	25
FIGURE 6: DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME BINAIRE Cu ₂ S-FeS _{1,08} DECRIVANT LES VARIATIONS DU LIQUIDUS EN FONCTION DE SA COMPOSITION CHIMIQUE [D'APRES SCHLEGEL ET SCHÜLLER, 1952].	26
FIGURE 7: INFLUENCE DES CATIONS MODIFICATEURS DE RESEAUX (Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺) SUR LA STRUCTURE DE POLY-IONS SILICATES DANS LES SCORIES LIQUIDES, D'APRES [BISWAS ET DAVENPORT, 1980]. LES TETRAEDRES SONT SiO ₄ .	27
FIGURE 8: CARTE DES SITES CHALCOLITHIQUES DE METALLURGIE EXTRACTIVE DU CUIVRE, D'APRES [BOURGARIT, 2007].	31
FIGURE 9: PHOTOGRAPHIE A LA LOUPE BINOCULAIRE D'UNE COUPE TRANSVERSALE DE SCORIE CHALCOLITHIQUE (SITE DE LA CAPITELLE, HERAULT). CETTE SCORIE PRESENTE DE NOMBREUX RESIDUS DE SILICE OU ARGILE NON FONDUES, CE QUI TEMOIGNE D'UN PROCEDE PYROMETALLURGIQUE MAL MAITRISE. ©C2RMF.	32
FIGURE 10: COMPOSITIONS DE SCORIES CHALCOLITHIQUES DANS LE DIAGRAMME SiO ₂ -(FeO+MGO)-CAO D'APRES [BOURGARIT, 2007].	33
FIGURE 11: CARTE DES SITES DES ALPES AUTRICHIENNES ET ITALIENNES DE L'AGE DU BRONZE.	35
FIGURE 12: SYNTHESE DES DIFFERENTES HYPOTHESES DES PROCEDES PROPOSES POUR LA METALLURGIE EXTRACTIVE DU CUIVRE DANS LES ALPES AUTRICHIENNES A L'AGE DU BRONZE MOYEN ET FINAL, D'APRES [METTE, 2003].	36
FIGURE 13: LES PROCEDES ANCIENS DE METALLURGIE EXTRACTIVE DU CUIVRE (D'APRES [MOESTA, 1990]).	37
FIGURE 14: LITS DE GRILLAGE RETROUVES SUR LE SITE DE JOCHBERG (AGE DU BRONZE MOYEN-BRONZE FINAL, AUTRICHE), D'APRES [GOLDENBERG, 2004].	38

FIGURE 15: EXEMPLES DE 4 FOURS DES ALPES AUTRICHIENNES A L'AGE DU BRONZE MOYEN ET FINAL :	40
FIGURE 16: ZONE D'ACTIVITE METALLURGIQUE DU SITE D'ACQUA FREDDA DANS LES ALPES ITALIENNES, TRENTIN, AGE DU BRONZE FINAL. NOUS POUVONS Y VOIR UNE BATTERIE DE QUATRE REACTEURS, VRAISEMBLABLEMENT UTILISES POUR LA REDUCTION DE CHALCOPYRITE (NOTES 1 A 4), ET UNE FOSSE (NOTE F) D'APRES [CIERNY, 1998]. © DEUTSCHES BERGBAU MUSEUM, BOCHUM, PROF. DR. G. WEISGERBER (DIAMETRE DE FOSSE ENVIRON 1 M).....	41
FIGURE 17: FOUR DE GRILLAGE A LIT FLUIDISE D'APRES [BOLDT ET QUENEAU, 1967].	44
FIGURE 18: FOUR DE GRILLAGE A SOLE MULTIPLE D'APRES [BOLDT ET QUENEAU, 1967].	45
FIGURE 19: SCHEMA D'UN FOUR A VENT SOUFFLE DEVELOPPE PAR FALCON BRIDGE NICKEL MINES LIMITED, D'APRES [FALCONBRIDGE, 1963]. CE FOUR EST SPECIFIQUE POUR LES MINERAIS CU-NI.....	46
FIGURE 20: SCHEMA (VUE DE COTE ET VUE DE DOS) D'UN FOUR A REVERBERE, D'APRES [ANDERSON, 1961].	47
FIGURE 21: SCHEMA D'UN FOUR ELECTRIQUE D'APRES [MOSTERT, 1973].	47
FIGURE 22: FRACTION DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE DU SYSTEME $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, CENTRE SUR LE POLE FeO D'APRES [MUAN, 1955] A 1200 °C. LA LIMITE DE SATURATION DE LA MAGNETITE CORRESPOND A UNE PO_2 SUPERIEURE A 10^{-9} ATM.....	49
FIGURE 23: MESURES EXPERIMENTALES DU TAUX DE CUIVRE DANS LES SCORIES EN FONCTION DU TAUX DE CUIVRE DANS LA MATTE, D'APRES [TAVERA ET DAVENPORT, 1979].	49
FIGURE 24: SCHEMA D'UN FOUR FLASH (PROCEDE INCO), D'APRES [MERLA ET AL., 1972].	53
FIGURE 25: LES PREMIERS SITES DE METALLURGIE EXTRACTIVE DE CUIVRE A PARTIR DE MINERAIS SULFURE DANS LE SUD DE LA FRANCE ET LES ALPES.	54
FIGURE 26G) : CREUSET-LINGOTIERE DE LA CAPITELLE DU BROUM, PERET (HERAULT) (DESSIN D'APRES [CERT, 2003]).	58
FIGURE 27G) MORTIER RETROUVE SUR LE SITE D'AL-CLAUS [CAROZZA, 1997].	62
FIGURE 28.C): SCORIE RETROUVEE SUR LE SITE DE LA VELA VALBUSA (ALPES ITALIENNES, CHALCOLITHIQUE) (CREDIT PHOTO : G. ARTIOLI).	65
FIGURE 29H) (A DROITE) : MAILLET A GORGE EN ECLOGITE (DESSIN: H. BARGES)	69
FIGURE 30: (A GAUCHE) RECONSTITUTION D'UN REACTEUR A VENTILATION NATURELLE A BASE SEMI-CIRCULAIRE, POUR DES SIMULATIONS EXPERIMENTALES DES PROCEDES DE METALLURGIE DE L'AGE DU BRONZE ANCIEN, SUR LE SITE DE FENAN ⁹ (JORDANIE).	75
FIGURE 31: (A DROITE) : RECONSTITUTION D'UN REACTEUR EN CERAMIQUE PERFOREE UTILISE SUR LE SITE DE CHRYSO-KAMINO (AGE DU BRONZE ANCIEN, CRETE), D'APRES [PRYCE, 2007].	75
FIGURE 32 : RECONSTITUTION D'UN SYSTEME DE VENTILATION ARTIFICIELLE : DEUX TUYERES SURMONTENT DES SOUFFLETS A MAIN. CE DISPOSITIF A ETE UTILISE POUR NOS SIMULATIONS EXPERIMENTALES DE PROCEDES PYROMETALLURGIQUES EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES (© : C2RMF).	75
FIGURE 33: MODELE ARCHEOLOGIQUE ETABLI POUR LA METALLURGIE EXTRACTIVE DU CUIVRE A BASE DE MINERAIS SULFURES DANS LE SUD DE LA FRANCE ET DANS LES ALPES AU CHALCOLITHIQUE ET A L'AGE DU BRONZE ANCIEN.....	76
FIGURE 34: PHOTOGRAPHIE OPTIQUE DU PRODUIT FINAL OBTENU LORS DE SIMULATIONS EXPERIMENTALES DE REDUCTION DE CHALCOPYRITE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES. (©C2RMF).	79
FIGURE 35: SCHEMA DU PROCEDE AVEC GRILLAGE ET FUSION SCORIFIANTE DANS UN VASE-FOUR.	81

FIGURE 36: SCORIES RETROUVEES SUR LE SITE CHALCOLITHIQUE DE LA CAPITELLE DU BROUM (HERAULT).	85
FIGURE 37: PHOTOGRAPHIE D'UNE SCORIE EPAISSE (« SCHLACKENKÜCHE ») DU SITE D'ACQUA FREDDA (AGE DU BRONZE FINAL - TRENTIN, ITALIE) D'APRES [METTE, 2003].	86
FIGURE 38: PHOTOGRAPHIE D'UNE SCORIE PLATE (« PLATTENSCHLACKE ») DU SITE D'ACQUA FREDDA (BRONZE FINAL - TRENTIN, ITALIE) D'APRES [METTE, 2003].	86
FIGURE 39: DIAGRAMME DE PHASE PSEUDO-BINAIRE FORSTERITE-FAYALITE, D'APRES [KLIMM ET GANSCHOW, 2005]: LES PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGENE DU SOLIDUS ET DU LIQUIDUS EGALEMENT INDIQUEES.	92
FIGURE 40: EXEMPLES DE TEXTURES MORPHOLOGIQUES D'OLIVINE A) «CHAIN OLIVINE» B) OLIVINE EN DENDRITE C) «FEATHER OLIVINE»	94
FIGURE 41: DOMAINES DE COMPOSITION ELEMENTAIRE DES DIFFERENTS CLINO-PYROXENES, D'APRES [DEER ET AL., 1982].	95
FIGURE 42: REPRESENTATION DES EQUILIBRES FQM ET $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ DANS LE DIAGRAMME D'ELLINGHAM D'APRES [HAUPTMANN, 1985]. LA ZONE HACHUREE REPRESENTE LE DOMAINE DE TEMPERATURE ET DE pO_2 REGNANT DANS LA ZONE CHAUDE D'UN REACTEUR PYROMETALLURGIQUE PROTOHISTORIQUE.	97
FIGURE 43: DEUX EXEMPLES DE TEXTURES MORPHOLOGIQUES DE MAGNETITE D'APRES [KRETZ, 2003] : A) MAGNETITE GRANULAIRE ET B) MAGNETITE EN DENDRITES.	98
FIGURE 44: DIAGRAMME D'EQUILIBRE $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ D'APRES [MUAN ET OSBORN, 1965] UTILISE PAR LES ARCHEOMETALLURGISTES POUR METTRE EN RELATION LES RAPPORTS $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ GLOBAUX DES SCORIES ET LA pO_2 REGNANT DANS LE REACTEUR PYROMETALLURGIQUE.	102
FIGURE 45: EVOLUTION DE LA pS_2 A L'EQUILIBRE AU-DESSUS DE CHALCOPYRITE (CuFeS_2) ET DE LA BORNITE (Cu_5FeS_4), A $P=1$ ATM, DANS UN SYSTEME FERME, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.	105
FIGURE 46: SCHEMA MODELISANT UN CONVERTISSEUR DE MATTE INDUSTRIEL (TYPE PIERCE-SMITH), D'APRES [PERETTI, 1954].	112
FIGURE 47: COMPORTEMENT DES PARTICULES DE SULFURES DANS UN FOUR A LIT FLUIDISE INDUSTRIEL EN FONCTION DE LEUR TAILLE ET DE LA VITESSE DU GAZ, D'APRES [SZEKELY ET THEMELIS, 1971].	122
FIGURE 48: COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES AU COURS DES MONTEES EN TEMPERATURE DE PARTICULES DE $100\text{ }\mu\text{m}$ DE CHALCOPYRITE SOUS ATMOSPHERE INERTE.	134
FIGURE 49: COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES ENREGISTREES AU COURS DE LA DECOMPOSITION DE PARTICULES DE CHALCOPYRITE ($100\text{ }\mu\text{m}$) SOUS HELIUM. LES COURBES REPRESENTENT DONC LA SUITE DE LA FIGURE 48, ET LES CARRES CORRESPONDENT AU DEPART DE LA PHASE ISOTHERME.	136
FIGURE 50: MICROSTRUCTURE DES PARTICULES DE CHALCOPYRITE CHAUFFEES SOUS HELIUM A $500\text{ }^\circ\text{C}$	138
FIGURE 51: COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES D'OXYDATION DE PARTICULES DE CHALCOPYRITE (1 mm) SOUS AIR, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. LES CARRES DE COULEUR REPRESENTENT LES DEBUTS DE CHAQUE ISOTHERME.	142
FIGURE 52: COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES D'OXYDATION DE PARTICULES DE CHALCOPYRITE ($100\text{ }\mu\text{m}$) SOUS AIR, EN FONCTION DE LA TEMPERATURE. LES CARRES DE COULEUR REPRESENTENT LES DEBUTS DE CHAQUE ISOTHERME.	142
FIGURE 53: CLICHES MEB (e^- RETRODIFFUSES) DE LA MICROSTRUCTURE DE PARTICULE DE CHALCOPYRITE ($\varnothing=1\text{ mm}$) CHAUFFEE EN PALIER ISOTHERME DE $500\text{ }^\circ\text{C}$ SOUS AIR. LE TEMPS INDIQUE CORRESPOND A LA DUREE PRISE A PARTIR DU DEBUT DE L'ISOTHERME.	146

FIGURE 54: CLICHE MEB (e^- RETRODIFFUSES) DU CŒUR DES PARTICULES DE CHALCOPYRITE ($\varnothing = 1 \text{ mm}$) CHAUFFEES PENDANT 42 MIN ET 84 MIN DE PALIER ISOTHERME DE 500°C SOUS AIR.....	147
FIGURE 55: PROFIL ELEMENTAIRE DE L'INTERFACE SULFURE-OXYDE D'UNE PARTICULE OXYDEE SOUS AIR A 500°C PENDANT 12 H. ANALYSE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE. PROFIL DE $100 \mu\text{m}$. PAS DE $2 \mu\text{m}$. LA ZONE 1 POURRAIT CORRESPONDRE A LA PRESENCE DU SPINELLE $(\text{Cu,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$	147
FIGURE 56: BILAN DE L'EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE D'UNE PARTICULE DE 1MM OXYDEE A 500°C SOUS AIR.....	147
FIGURE 57: CLICHES MEB (e^- RETRODIFFUSES) ILLUSTRANT LA MICROSTRUCTURE DE PARTICULES DE CHALCOPYRITE ($\varnothing=1\text{mm}$) OXYDEES SOUS AIR. A GAUCHE, UNE PARTICULE OXYDEE PENDANT 84 MIN A 500°C . A DROITE, UNE PARTICULE OXYDEE PENDANT 30 MIN EN PALIER ISOTHERME DE 700°C	151
FIGURE 58: EVOLUTION, POUR CHACUNE DES EXPERIENCES, DU DEPART DE SOUFRE EN FONCTION DU TEMPS. CES COURBES ONT ETE CALCULEES A PARTIR DES COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES. LES FLUX DE SO_2 TRAVERSANT LA SURFACE D'UNE PARTICULE ONT ETE ESTIMES A PARTIR DES PENTES DE CES COURBES (VOIR METHODOLOGIE PARAGRAPHE II.6).	154
FIGURE 59: COURBE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'OXYDATION A 700°C DE CHALCOCITE (Cu_2S) SOUS AIR....	157
FIGURE 60: COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES DE L'OXYDATION DE CHALCOCITE (Cu_2S) EN PRESENCE DE TENORITE (CuO) SOUS ATMOSPHERE INERTE.....	158
FIGURE 61: PROFIL D'ANALYSE DE SO_2 EN SORTIE DE FOUR LORS D'UNE CHAUFFE D'UN MELANGE DE CHALCOCITE (Cu_2S) ET TENORITE (CuO) (RAPPORT O/S=2) EN REGIME NON ISOTHERME ($5^\circ\text{C}/\text{MIN}$).....	159
FIGURE 62: COURBES GRAVIMETRIQUES DE L'OXYDATION DE CHALCOCITE (Cu_2S) SOUS AIR, AVEC ET SANS TENORITE (CuO).....	160
FIGURE 63: LES DIFFERENTES ETAPES DU MECANISME D'OXYDATION DE CHALCOPYRITE SOUS AIR.	166
FIGURE 64: OXYDATION DE PARTICULES DE 1MM DE CHALCOPYRITE EN PALIER ISOTHERME DE 500°C SOUS AIR : SCHEMA DU MECANISME LORS DE L'ETAPE 1 (0-18 MIN).	167
FIGURE 65: OXYDATION DE PARTICULES DE 1MM DE CHALCOPYRITE EN PALIER ISOTHERME DE 500°C SOUS AIR : SCHEMA DU MECANISME LORS DE L'ETAPE 2 LENTE (18 MIN-12 H) A 500°C ET MICROSTRUCTURE OBTENUE APRES REFROIDISSEMENT.	167
FIGURE 66: MODELE DU TRANSPORT DES ESPECES DANS LE GAZ D'APRES [AJERSH ET TOGURI, 1972].	168
FIGURE 67: DIAGRAMME D'ARRHENIUS REPRESENTANT L'ETAPE LIMITANTE DU MECANISME D'OXYDATION DE LA CHALCOPYRITE POUR LES TROIS TEMPERATURES ETUDIEES.	171
FIGURE 68: MODELE DU TRANSPORT DES ESPECES DANS LE GAZ POUR DES PARTICULES DE CHALCOPYRITE DE 1MM ET A $100 \mu\text{m}$	173
FIGURE 69: SCHEMA DE LA CHARGE INITIALE D'UNE SIMULATION DE FUSION SCORIFIANTE EN LABORATOIRE....	182
FIGURE 70: SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL. LES CIRCUITS CO_2 (EN VERT) ET CO (EN BLEU) SE REJOignent EN AMONT DU FOUR PRINCIPAL, DE FAÇON A CE QUE CE DERNIER SOIT BALAYE PAR UN MELANGE TAMPON CO/CO_2 . LES RAPPORTS $p\text{CO}/p\text{CO}_2$ SONT CONTROLES EN FIXANT LES DEBITS DE GAZ DANS CHACUN DES CIRCUITS.	183
FIGURE 71: SCHEMA DU FOUR TUBULAIRE PRINCIPAL, DANS LEQUEL LES MELANGES DE MINERAIS SUBISSENT LA FUSION SCORIFIANTE.	184

FIGURE 72: SCHEMA D'UN TRAITEMENT THERMIQUE TYPE LORS DES SIMULATIONS DE FUSION SCORIFIANTES EN LABORATOIRE.	185
FIGURE 73: MACROSTRUCTURES DES SCORIES DU GROUPE S ET I. LE GROUPE S EST CONSTITUE EXCLUSIVEMENT D'UNE MATTE POREUSE. LE GROUPE I CORRESPOND A L'APPARITION D'UNE SCORIE. NOUS POUVONS DISTINGUER DEUX CAS EXTREMES SELON QUE LA SCORIE ENVELOPPE, UN NODULE CENTRAL DE CUIVRE + MATTE (O/S=2) OU DE CUIVRE SEUL (O/S=2,5).	194
FIGURE 74: MACROSTRUCTURES DES SCORIES DU GROUPE O. CE GROUPE CORRESPOND A L'APPARITION D'OXYDES DE CUIVRE DANS LA SCORIE.	195
FIGURE 75: MICROSTRUCTURE VUE AU MEB D'UNE CHALCOPYRITE FONDUE A 1200 °C (O/S=O). NOUS POUVONS OBSERVER SUR CETTE IMAGE UNE DEMIXTION DE LA CHALCOPYRITE EN BORNITE (Cu_5FeS_4 : PHASE CLAIRE) ET EN PYRITE (FeS : PHASE SOMBRE).	196
FIGURE 76: MICROSTRUCTURE D'UNE SCORIE DU GROUPE I'. NOUS POUVONS OBSERVER DES BILLES DE QUARTZ MILLIMETRIQUES (EN NOIR), ENTRE LESQUELLES APPARAISSENT, DANS CERTAINES ZONES, DES CRISTAUX DE FAYALITE (Fe_2SiO_4) MICRONIQUES. LES PETITES BILLES BLANCHES SONT DES NODULES DE CUIVRE. L'IMAGE DE DROITE REPRESENT UN AGRANDISSEMENT D'UNE ZONE CRISTALLISEE.	199
FIGURE 77: VUE D'ENSEMBLE D'UNE SCORIE DU GROUPE I'' EN MO (A GAUCHE) ET EN MEB (A DROITE). TROIS ZONES PEUVENT ETRE DISTINGUEES : 1) LES ZONES D'AMAS DE MAGNETITE, 2) LES ZONES RICHES EN FAYALITE, QUI PRESENTENT UN ASPECT ROSE LAITEUX EN MO ET CLAIR EN MEB, ET 3) LES ZONES FAYALITE-QUARTZ-MAGNETITE (FQM), SOMBRES EN MO ET EN MEB. DES DETAILS DE CES TROIS ZONES SONT PRESENTES SUR LA FIGURE 78.	200
FIGURE 78: MICROSTRUCTURE D'UNE SCORIE DU GROUPE I'' (A O/S=2 ET 2,5). LA SCORIE PRESENTE DE LA MAGNETITE EN POLYEDRE D'ENVIRON 10 μm , OU EN DENDRITES, DES CRISTAUX DE FAYALITE ET DES BILLES DE QUARTZ. CERTAINES ZONES TEMOIGNENT DE L'EQUILIBRE FAYALITE = QUARTZ + MAGNETITE (FQM).	201
FIGURE 79: MICROSTRUCTURE D'UNE SCORIE DU GROUPE O'. LA SCORIE PRESENTE 1) DES CRISTAUX DE MAGNETITE (Fe_3O_4 EN BLANC) DENDRITIQUES DE TAILLE MICRONIQUE ET 2) DE LA DELAFOSSITE (CuFeO_2 , EN GRIS), SOUS FORME DE LAMELLES FINES EN GERBE ($\sim 50\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$).	202
FIGURE 80: MICROSTRUCTURE D'UNE SCORIE DU GROUPE O''. LA SCORIE, TRES BIEN CRISTALLISEE, PRESENTE 1) DES CRISTAUX DE DELAFOSSITE (CuFeO_2) EN BAGUETTES FINES ALIGNEES ($\sim 100 \times 5\mu\text{m}$), 2) DES CRISTAUX DE CUPRITE (Cu_2O) EN GRAINS ARRONDIS ($\sim 10\mu\text{m}$), ET 3) DE LA CRISTOBALITE (SiO_2), EN NOIR.	202
FIGURE 81: MICROSTRUCTURE, OBSERVEE EN MICROSCOPIE OPTIQUE, D'UNE SCORIE DU GROUPE O'''. CE GROUPE EST CONSTITUE EXCLUSIVEMENT DE CUPRITE (Cu_2O).	203
FIGURE 82: COMPARAISON DES DIAGRAMMES DRX SUR POUDRE DE DEUX SCORIES SYNTHETISEES A PARTIR DE PALIERS ISOTHERMES DE RESPECTIVEMENT 30MIN (COURBE NOIRE) ET 8HEURES (COURBE BLEUE). TOUS LES AUTRES PARAMETRES SONT EGaux (O/S=2, $\text{pO}_2=10^{-10}$, $T=1200^\circ\text{C}$).	203
FIGURE 83: COMPARAISON DES MICROSTRUCTURES DE SCORIES SYNTHETIQUES EN FONCTION DES VITESSES DE REFROIDISSEMENT A O/S =0,8, 2 ET 2,5 ($500^\circ\text{C}/\text{min}$ A GAUCHE, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, A DROITE). LORSQUE LES SCORIES SONT REFROIDIES LENTEMENT, LES CRISTAUX ONT DES TEXTURES MORPHOLOGIQUES SEMBLABLES, MAIS DE TAILLES ENVIRON 50 FOIS PLUS GRANDES.	205
FIGURE 84: BILAN DE MASSE DU CUIVRE EN FONCTION DES RAPPORTS O/S.	207

FIGURE 85 : EVOLUTION DU RENDEMENT DES PROCEDES EN FONCTION DU RAPPORT O/S. LE RENDEMENT DE CUIVRE (RAPPORT CUIVRE METALLIQUE / CUIVRE TOTAL) EST SUPERIEUR A 90 % LORSQUE LE O/S EST COMPRIS ENTRE 2 ET 3.	208
FIGURE 86: EVOLUTION DU TAUX DE SOUFRE ET DE FER OXYDES, EN FONCTION DES RAPPORTS O/S.....	208
FIGURE 87: PROFIL TYPE DE LA CINETIQUE DE DEPART DE SO ₂ , ANALYSE EN SORTIE DU FOUR EN FONCTION DU TEMPS (EXPERIENCE 2,5/10 ⁻⁴).	211
FIGURE 88: REPRESENTATION D'UN SPECTRE MÖSSBAUER TYPIQUE D'UNE SCORIE DU GROUPE I''.	215
FIGURE 89: QUANTIFICATION DE CHAQUE SITE DE FER MESUREE SUR 10 SCORIES SYNTHETIQUES PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.	216
FIGURE 90: CHEMIN REACTIONNEL DE LA TRANSFORMATION DE LA CHALCOPYRITE EN CUIVRE LORS DES SIMULATIONS DE FUSION SCORIFIANTE EN LABORATOIRE.	220
FIGURE 91 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES BASE SUR LE SITE ARCHEOLOGIQUE D'AL-CLAUS.....	228
FIGURE 92 : PHOTOGRAPHIES DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL BASE SUR LE MODELE ARCHEOLOGIQUE D'AL-CLAUS.	229
FIGURE 93: SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL DES EXPERIENCES DE GRILLAGE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES.	229
FIGURE 94 : COURBE DE TEMPERATURE ENREGISTREE AU DESSUS DU LIT DE CHARBON LORS D'UNE EXPERIENCE DE GRILLAGE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES. LES DEUX PHOTOGRAPHIES REPRESENTENT UNE VUE MACROSCOPIQUE DES PRODUITS OBTENUS SANS DEPASSER (A GAUCHE) ET EN DEPASSANT (A DROITE) LE SEUIL CRITIQUE DE 900 °C. TOUTES LES EXPERIENCES TRAITEES DANS CE CHAPITRE PRESENTENT DES COURBES DE TEMPERATURE TRES SIMILAIRES A CELLE-CI.	232
FIGURE 95: DIAGRAMMES DRX SUR POUDRE DE PARTICULES DE CHALCOPYRITE OXYDEES PENDANT 1 HEURE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES.	233
FIGURE 96: CLICHE MEB ILLUSTRANT LA MICROSTRUCTURE D'UNE PARTICULE DE CHALCOPYRITE DE 3 MM OXYDEE APRES UN GRILLAGE DE 1 H EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES.	234
FIGURE 97: VUE EN COUPE APRES ARASEMENT DE LA PARTIE SUPERIEURE DU VASE DES PRODUITS OBTENUS. APRES FUSION SCORIFIANTE D'UN MELANGE O/S=2 EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES, LE PRODUIT EST CONSTITUE DE CUIVRE METALLIQUE ET DE SCORIE.	235
FIGURE 98 : BILANS DE MASSE DU CUIVRE LORS DES SIMULATIONS DE FUSION SCORIFIANTE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES A O/S= 0, 0,5 ET 2.....	237
FIGURE 99 : BILAN DE MASSE DU FER ET DU SOUFRE LORS DES SIMULATIONS DE FUSION SCORIFIANTE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES A O/S= 0, 0,5 ET 2.....	237
FIGURE 100 : EVOLUTION DU PRODUIT OBTENU, A PARTIR DE MALACHITE PURE (O/S=∞), EN PASSANT D'UN DEBIT DE GAZ DE 1000 L/MIN (A GAUCHE) A 2000 L/MIN (A DROITE).	241
FIGURE 101: MICROSTRUCTURE DES SCORIES SYNTHETISEES EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES A O/S=0.	242
FIGURE 102: MICROSTRUCTURE DES SCORIES SYNTHETISEES EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES A O/S=0,5. ...	243
FIGURE 103: MICROSTRUCTURE DES SCORIES SYNTHETISEES EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES A O/S=1.	243

FIGURE 104 : SPECTRE XANES AU SEUIL K DU FER. LE PRE-SEUIL, LE SEUIL ET LA REGION XANES SONT REPRESENTES. L'ENCADRE A DROITE DETAILLE LA DECONVOLUTION DU PRE-SEUIL EXTRAIT PAR TROIS FONCTIONS PSEUDO-VOIGT.....	253
FIGURE 105 : MACROSTRUCTURE (A GAUCHE) ET VUE EN COUPE (A DROITE) D'UNE SCORIE DE RIPARO DI GABAN (CHALCOLITHIQUE, TRENTIN) (©C2RMF).....	254
FIGURE 106 : MACROSTRUCTURE D'UNE SCORIE SAINT-VERAN (BRONZE ANCIEN, HAUTES-ALPES) (© P. ROSTAN).	254
FIGURE 107 : REPRESENTATION DANS LE SYSTEME $\text{FeO-SiO}_2\text{-CaO}$ DES COMPOSITIONS ELEMENTAIRES GLOBALES DES SCORIES ARCHEOLOGIQUES.....	256
FIGURE 108: CLICHE MEB REPRESENTANT LA MICROSTRUCTURE D'UNE SCORIE DE LA CAPITELLE.....	257
FIGURE 109 : CLICHE MEB REPRESENTANT LA MICROSTRUCTURE D'UNE SCORIE D'AL CLAUS. NOUS POUVONS OBSERVER DE LA GOETHITE (FeO(OH)), D'APPARENCE RUGUEUSE (ZONE SOMBRE AU BAS DE L'IMAGE), DES NODULES DE CUIVRE METALLIQUE ET DE SULFURES (EN BLANC).....	258
FIGURE 110 : QUATRE CLICHES MEB REPRESENTANT DES MICROSTRUCTURES DES SCORIES CHALCOLITHIQUES ITALIENNES. LES DEUX PREMIERS MONTRENT LA CRISTALLISATION D'OLIVINES EN POLYEDRES, LES DEUX SUIVANTES EN AIGUILLES.	259
FIGURE 111 : CLICHES MEB REPRESENTANT LA MICROSTRUCTURE D'UNE SCORIE DE SAINT-VERAN. LA PREMIERE IMAGE MONTRE LA CRISTALLISATION D'OLIVINES EN POLYEDRES ET LES SUIVANTES EN AIGUILLES.	260
FIGURE 112:CLICHE MEB (e^- RETRODIFFUSES) D'UN CRISTAL D'OLIVINE DANS UNE SCORIE D'AQUAVIVA DI BENESELLO. LES CHIFFRES REPRESENTENT LES VALEURS DES X ($=\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ EN MASSE) A DIFFERENTS POINTS.	262
FIGURE 113: REPRESENTATION, SUR L'ISOMORPHISME Fe-Mg, DES COMPOSITIONS ELEMENTAIRES LOCALES DES DIFFERENTS CRISTAUX D'OLIVINE DES SCORIES DE SAINT-VERAN.	263
FIGURE 114: ILLUSTRATIONS DES DIFFERENTES NATURES DE CUIVRE RESIDUEL INCORPORE DANS LA SCORIE. (IMAGES EN LB, MO ET MEB). TROIS GROUPES PEUVENT ETRE DISTINGUES : 1) LES DECHETS ARCHEOLOGIQUES DE LA CAPITELLE SE COMPOSENT A LA FOIS DE FRAGMENTS DE MATTE (A DROITE) ET DE FRAGMENTS DE SCORIES TRES OXYDEES (A GAUCHE). PRESENTANT DE LARGES PLAGES DE CUPRITE (Cu_2O); 2) DANS LES SCORIES D'AL-CLAUS ET DE L'ENSEMBLE DES SITES CHALCOLITHIQUES DU TRENTIN, REPRESENTÉ ICI PAR CELUI DE RIPARO DI GABAN, LE CUIVRE RESIDUEL EST PRINCIPALEMENT SOUS FORME DE LARGES PLAGES DE SULFURES MIXTES; 3) DANS LES SCORIES DE SAINT-VERAN, IL EST PRINCIPALEMENT SOUS FORME DE PETITS NODULES DE CUIVRE METALLIQUE.....	266
FIGURE 115 : REPRESENTATION DANS LE SYSTEME Cu-Fe-S DES COMPOSITIONS ELEMENTAIRES DES INCLUSIONS DE MATTE PRESENTES DANS LES SCORIES ARCHEOLOGIQUES.....	267
FIGURE 116: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA QUANTIFICATION DES PHASES CRISTALLISEES DANS LES SCORIES DE SAINT-VERAN. LA LIGNE BLEUE REPRESENT LE TAUX DE MAGNETITE CRITIQUE, IMPOSE EMPIRIQUEMENT PAR LES METALLURGISTES MODERNES, A NE PAS DEPASSER POUR EVITER UNE TROP GRANDE VISCOSITE DES SCORIES.	269
FIGURE 117: DISTRIBUTION DES Fe^{2+} ET DES Fe^{3+} MESURES EN SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.	270
FIGURE 118 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES PROCEDES CHALCOLITHIQUES ET DE CELUI DE SAINT-VERAN. D'APRES L'ANALYSE DES RELIQUATS DE MATTE ET DE LA SCORIE, LE PROCEDE DE SAINT-VERAN AURAIT	

BENEFICIE D'UN GRILLAGE PLUS AVANCE ($O/S \sim 2,5$ VS $O/S < 2$), ET D'APRES LE DEGRE D'OXYDATION MOYEN DES SCORIES, D'UNE FUSION SCORIFIANTE PLUS REDUCTRICE ($pO_2 \sim 10^{-10}$ ATM ET $10^{-7} < pO_2 < 10^{-4}$ ATM).....	271
FIGURE 119 : REPRESENTATION, POUR 9 OLIVINES DE SCORIES ARCHEOLOGIQUES, DES POSITION ET DES AIRES DES CENTROÏDES DU PRE-SEUIL XANES, D'APRES [WILKE <i>ET AL.</i> , 2001].....	272
FIGURE 120 : DOMAINE D'EXISTENCE DES DIFFERENTS COMPOSES DU CUIVRE ET DU FER DANS LE DIAGRAMME D'ELLINGHAM.	275
FIGURE 121: SPECTRE XANES AU SEUIL K DU FER. LE PRE-SEUIL, LE SEUIL ET LA REGION XANES SONT REPRESENTES. L'ENCADRE A DROITE DETAILLE LA DECONVOLUTION DU PRE SEUIL PAR TROIS FONCTIONS PSEUDO-VOIGT.	325
FIGURE 122: DIAGRAMME D'ELLINGHAM REPRESENTANT LA REDUCTION DU CO_2 EN CO . CES DONNEES THERMODYNAMIQUES INDIQUENT QUE LA REDUCTION PEUT ETRE CONSIDEREE COMME TOTALE A PARTIR DE $900\text{ }^{\circ}C$	337
FIGURE 123: CORRELATION ENTRE LES QUANTITES LOCALES DE Fe^{3+} ET DE K, SUR UNE SCORIE ARCHEOLOGIQUE DE SAINT-VERAN.	341
FIGURE 124: CORRELATION ENTRE LES QUANTITES LOCALES DE Fe^{3+} ET DE K, SUR UNE SCORIE SYNTHETISEE A $O/S=0,8$ ET $pO_2=10^{-4}$ ATM.	341
 TABLEAU 1 : DESCRIPTION SOMMAIRE DES PRINCIPAUX SITES ALPINS DE METALLURGIE EXTRACTIVE DU CUIVRE A BASE DE MINERAI SULFURE A L'AGE DU BRONZE MOYEN (BM) / BRONZE FINAL (BF).....	35
TABLEAU 2: CORPUS DE SCORIES CHALCOLITHIQUES ETUDIEES AU COURS DE CETTE THESE, PROVENANT DES ALPES ITALIENNES (TRENTIN) ET DE TOSCANE.....	63
TABLEAU 3: CARACTERISTIQUES DES PREMIERS SITES DE METALLURGIE EXTRACTIVE DE CUIVRE A PARTIR DE MINERAIS SULFURES DANS LE SUD DE LA FRANCE ET LES ALPES, AU CHALCOLITHIQUE ET A L'AGE DU BRONZE ANCIEN.....	70
TABLEAU 4: TEMPS NECESSAIRE POUR APPORTER ASSEZ D'OXYGENE POUR L'OXYDATION TOTALE D'UNE CHARGE DE CHALCOPYRITE, EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE, POUR UN DEBIT D'AIR DE 1000 L/MIN	78
TABLEAU 5: SYNTHESE DE L'ENSEMBLE DES PROPRIETES QUI PERMETTENT DE CLASSER ET CARACTERISER LES SCORIES ARCHEOLOGIQUES, ET DES METHODES ANALYTIQUES ASSOCIEES.	84
TABLEAU 6: LES DIFFERENTES MORPHOLOGIES DES OLIVINES ET LEURS CONDITIONS DE REFROIDISSEMENT, D'APRES [DONALDSON, 1976].....	94
TABLEAU 7: SYNTHESE DE L'ENSEMBLE DES METHODES ANALYTIQUES POSSIBLES POUR MESURER LE DEGRE D'OXYDATION DU FER DANS UN MELANGE SILICATE.....	100
TABLEAU 8: PROFIL CINETIQUE UTILISE POUR DECRIRE L'OXYDATION DE SULFURES DE CUIVRE A HAUTE TEMPERATURE	110
TABLEAU 9 : MECANISME DE L'OXYDATION D'UNE MATTE ($Cu_2S-FeS-Fe$) LIQUIDE A $1200^{\circ}C$ SOUS AIR	112
TABLEAU 10: MECANISME DE L'OXYDATION D'UNE MATTE Cu_2S LIQUIDE A $1200^{\circ}C$ SOUS AIR.....	113
TABLEAU 11: MODELE EXPERIMENTAL UTILISE POUR LES SIMULATIONS DE GRILLAGE EN LABORATOIRE.....	122

TABLEAU 12: ESTIMATIONS DES pO_2 REGNANT DANS LE FOUR LORSQUE LE DISPOSITIF EST BALAYE PAR DE L'HELIUM ET DE L'ARGON.	128
TABLEAU 13: LES DIFFERENTES CONSTANTES ET VARIABLES IMPOSEES LORS DES EXPERIENCES DE DISSOCIATION DE CHALCOPYRITE SOUS ATMOSPHERE NEUTRE	129
TABLEAU 14: LES DIFFERENTES CONSTANTES ET VARIABLES IMPOSEES LORS DES EXPERIENCES D'OXYDATION DE CHALCOPYRITE SOUS AIR	130
TABLEAU 15: LES DIFFERENTES CONSTANTES ET VARIABLES IMPOSEES LORS DES EXPERIENCES D'OXYDATION DE CHALCOCITE.	131
TABLEAU 16: TAUX DE DESULFURATION MESURES EXPERIMENTALEMENT PENDANT LA MONTEE SOUS HELIUM.	134
TABLEAU 17: PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES COURBES THERMOGRAVIMETRIQUES ET DES PRODUITS FORMES LORS DES DECOMPOSITIONS DE CHALCOPYRITE EN PALIER ISOTHERME SOUS HELIUM.	137
TABLEAU 18 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES PROFILS CINETIQUES DE DESULFURATION DE PARTICULES DE $100\mu m$ DE CHALCOPYRITE EN PALIER ISOTHERME SOUS HELIUM.	140
TABLEAU 19: COMPOSES THERMODYNAMIQUEMENT STABLES LORS DE LA CHAUFFE DE CHALCOPYRITE SOUS AIR ($pO_2=0,21$).	141
TABLEAU 20: MESURES DES FLUX LOCAUX DE SO_2 TRAVERSANT LA SURFACE D'UNE PARTICULE DE CHALCOPYRITE DE 1 MM LORS DE SON OXYDATION EN PALIER ISOTHERME SOUS AIR.	154
TABLEAU 21: MESURES DES FLUX LOCAUX DE SO_2 TRAVERSANT LA SURFACE D'UNE PARTICULE DE CHALCOPYRITE DE $100\mu m$ LORS DE SON OXYDATION EN PALIER ISOTHERME SOUS AIR.	154
TABLEAU 22: BILAN DES DIFFERENTES CONSTANTES ET VARIABLES EXPERIMENTALES IMPOSEES LORS DES SIMULATIONS EXPERIMENTALES DE FUSION SCORIFIANTE EN LABORATOIRE.	186
TABLEAU 23 : PREMIERE CLASSIFICATION DES DIFFERENTS PRODUITS OBTENUS EN FONCTION DES RAPPORTS O/S. LES SCORIES EXPERIMENTALES SONT REPARTIES EN TROIS GROUPES EN FONCTION DES ELEMENTS DE LA CHALCOPYRITE PIEGES DANS LA SCORIE.	193
TABLEAU 24: EVOLUTION DE LA COMPOSITION ET MICROSTRUCTURE DE LA MATTE EN FONCTION DU RAPPORT O/S, A $1200^\circ C$ ET POUR UNE pO_2 COMPRISE ENTRE 10^{-4} ET 10^{-10} ATM (DANS CET INTERVALLE LA pO_2 N'INFLUE PAS SUR LA TRANSFORMATION DE LA MATTE).	196
TABLEAU 25 : LES DIFFERENTS SOUS-GROUPES DES SCORIES SYNTHETIQUES EN FONCTION DES RAPPORTS O/S ET DE LA pO_2 . POUR CHAQUE CONDITION OPERATOIRE SONT INDIQUEES LES PHASES MAJORITAIRES PRESENTES DANS LA SCORIE.	198
TABLEAU 26: EVOLUTION DE LA COMPOSITION GLOBALE D'UNE SCORIE SYNTHETIQUE ($2/10^{-7}$) APRES 30 MIN ET 8 HEURES DE PALIER ISOTHERME A $1200^\circ C$ (% MASSIQUE).	204
TABLEAU 27: REACTIONS CHIMIQUES CARACTERISANT LES INTERACTIONS ENTRE $CuFeS_2$ ET CuO POUR CHAQUE RAPPORT O/S.	210
TABLEAU 28: TAUX DE Fe^{3+} GLOBAUX MESURES PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER SUR LES POUDRES DE SCORIES SYNTHETIQUES.	212
TABLEAU 29: PARAMETRES HYPERFINS LIES AUX DIFFERENTS TYPES DE FER NON MAGNETIQUEMENT ORDONNES PRESENTS DANS LES SCORIES SYNTHETIQUES.	215

TABLEAU 30 : COMPARAISON DES TENEURS GLOBALES EN Fe^{3+} MESUREES PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER (SONT PRIS EN COMPTE LES Fe^{3+} DE LA MAGNETITE ET DE LA PHASE VITREUSE) ET PAR METHODE RIETVELD (NE SONT PRIS EN COMPTE QUE LES Fe^{3+} DE LA MAGNETITE).....	217
TABLEAU 31: TENEURS LOCALES EN Fe^{3+} MESUREES PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE A PARTIR DU DEPLACEMENT DE LA RAIE D'EMISSION LA SUR DES ZONES VITREUSES DE SCORIES SYNTHETIQUES (10°C/MIN).	218
TABLEAU 32: PROTOCOLE EXPERIMENTAL DES EXPERIENCES DE GRILLAGE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES.	230
TABLEAU 33: PROTOCOLE EXPERIMENTAL DES EXPERIENCES DE FUSION SCORIFIANTE EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES.	231
TABLEAU 34: AVANCEMENT DE L'OXYDATION DES PARTICULES DE CHALCOPYRITE EN FONCTION DE LA GRANULOMETRIE, APRES 1 H DE CHAUFFE A 700±100 °C.	234
TABLEAU 35: REACTIONS CHIMIQUES (DEDUITES DES PRODUITS OBTENUS) EXPRIMANT LE DEPART DE FER ET DE SOUFRE LORS DE LA FUSION SCORIFIANTE A O/S= 0, 0,5 ET 2. DANS CHAQUE CAS, L'OXYGENE THEORIQUE NECESSAIRE CORRESPOND A LA QUANTITE D'OXYDE REELLEMENT AJOUTEE.	237
TABLEAU 36: COMPOSITIONS ELEMENTAIRES GLOBALES DE SCORIES OBTENUES POUR PLUSIEURS ARGILES.	239
TABLEAU 37: TENEURS GLOBALES EN CALCIUM DES SCORIES SYNTHETISEES EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES EN FONCTION DU CHARBON UTILISE.....	239
TABLEAU 38: CLASSIFICATION DES SCORIES SYNTHETISEES EN CONDITIONS PROTOHISTORIQUES.	242
TABLEAU 39 : CORPUS DE SCORIES CHALCOLITHIQUES ETUDIEES PROVENANT DES ALPES ITALIENNES (TRENTIN) ET DE TOSCANE.	251
TABLEAU 40: COMPOSITIONS ELEMENTAIRES GLOBALES DES SCORIES ARCHEOLOGIQUES (ENTRE PARENTHESE LE NOMBRE DE SCORIES ANALYSEES) ET VISCOSITE (LOGH) EN POISE. LES VISCOSITES DES SCORIES SEMI-SOLIDES (LA CAPITELLE, AL-CLAUS ET TRENTIN) SONT PEU PERTINENTES.	255
TABLEAU 41 : VALEURS DES DISTRIBUTION FER-MAGNESIUM LOCALISEES DANS LES DIFFERENTS CRISTAUX D'OLIVINES ($X = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ EN % MASSIQUE).....	262
TABLEAU 42 : TENEURS GLOBALES EN CUIVRE ET EN FER (% MASSIQUES) DES POUDRES DE SCORIE, MESUREES PAR PIXE.	264
TABLEAU 43 : NATURE DU CUIVRE RESIDUEL RENCONTRE DANS LES SCORIES ARCHEOLOGIQUES.....	267
TABLEAU 44 : COMPARAISON DES COMPOSITIONS ELEMENTAIRES DES SCORIES SYNTHETISEES EN LABORATOIRE ET DES SCORIES ARCHEOLOGIQUES DE SAINT-VERAN.	273

Annexes

ANNEXE 1: Glossaire des Minéraux

Minéral	Formule chimique
Augite	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})_2 \text{O}_6$
Barite	BaSO_4
Bornite	Cu_5FeS_4
Brédigite	Ca_2SiO_4
Chalcocite	Cu_2FeS
Chalcopyrite	CuFeS_2
Covellite	CuS
Cristobalite	SiO_2
Cubanite	CuFe_2S_3
Cuivre	Cu
Cuprite	Cu_2O
Diopside	$(\text{CaO}, \text{MgO})\text{SiO}_2$
Fayalite	Fe_2SiO_4
Forsterite	Mg_2SiO_4
Geerite	Cu_8S_5
Hédenbergite	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
Hématite	Fe_2O_3
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Magnetite	Fe_3O_4
Pigeonite	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe})(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$
Pyrite	FeS_2
Quartz	SiO_2
Rankinite	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$
Sphalérite	ZnS
Ténorite	CuO
Tephroite	MnSiO_4
Tétrahédrite	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
Tridymite	SiO_2
Troilite	FeS
Wollastonite	CaSiO_3
Wüstite	FeO

ANNEXE 2: Protocoles expérimentaux

Méthodes d'analyses employées pour l'étude physico-chimique des échantillons

Technique	Caractéristiques et possibilités d'analyse	Limites de la technique
Analyse élémentaire		
Microscope électronique à balayage couplée à l'analyse X dispersive en énergie (MEB-EDS)	Analyse multi-élémentaire localisée des éléments majeurs et mineurs ($Z > 9$) Limite de détection : $Z < 10$: 1% massique ; $Z > 10$: 0,1% massique	Résolution spatiale : 1-10 μ m cristallisation sub-micronique dans certaines scories
Microsonde électronique couplée à l'analyse X dispersive en longueur d'onde	Analyse multi-élémentaire localisée des éléments majeurs et mineurs ($Z > 7$) Limite de détection : $Z < 10$: 1% massique ; $10 < Z < 20$: 0,1% massique ; $Z > 20$: 0,05% massique Analyse de surface (maximum : 1 μ m)	Résolution spatiale : 1-10 μ m cristallisation sub-micronique dans certaines scories
Analyse par émissions de Rayons X (PIXE)	Analyse multi-élémentaire sur poudre de scorie $Z > 11$ Limite de détection : 10-1000ppm Profondeur d'analyse : 10-20 μ m	
Analyse structurale		
Diffraction de Rayons X (DRX)	Détermination (et parfois quantification) des phases cristallines majoritaires ; Estimation de la cristallinité ; Limite de détection 5% massique	Echantillons polyphasés complexes, avec, parfois, la phase vitreuse en quantité très importante
Caractérisation microscopique à l'échelle localisée		
Microscope électronique à Balayage couplée à l'analyse X dispersive en énergie (MEB-EDS)	Observation des microstructures. Taille et textures morphologiques des cristaux.	Résolution spatiale: 1 μ m
Microscope électronique à Balayage à effet de champ (MEB-FEG)	Résolution spatiale: qq nm	Résolution spatiale: qq nm
Analyse du degré d'oxydation et de l'environnement structural des éléments étudiés		
Spectroscopie Mössbauer (Möss)	Mesure du taux de Fe^{3+} sur poudre, donc moyennée sur l'ensemble de l'échantillon Tous les fers sont pris en compte, y compris ceux de la phase vitreuse Erreur ~5%	Impossible de distinguer les différents fers de la fayalite / pyroxènes / phase vitreuse
Méthode de Rietveld sur diagrammes DRX	Mesure du taux de Fe^{3+} sur poudre, donc moyennée sur l'ensemble de l'échantillon Distribution des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ entre les différentes phases cristallisées. Erreur : 1,5-2,5% absolu	Approximations : Phase vitreuse et non-stoechiométrie des phases négligées
Mesure des rapport O/Fe par microsonde électronique	Résolution spatiale 1 μ m Profondeur 1 μ m Limite de détection ~1000ppm	Grande influence des effets topochimiques sur la mesure.
Mesure de la position de la raie d'émission La par microsonde électronique	Mesure de Fe^{3+} localisée la phase vitreuse. Résolution spatiale 10 μ m Profondeur 1 μ m Erreur statistique : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}} \sim 7\%$	Erreur réelle dépend de la teneur en Fer totale et du nombre de mesures : ~10 à 100% de la valeur
Absorption de Rayons X (XANES)	Etat d'oxydation et environnement structural des fers Résolution spatiale : 1 μ m	Profondeur de pénétration : 30 μ m

1. Diffraction de Rayons X

Les analyses par diffraction de Rayons X sur poudre ont été réalisées au C2RMF, sur un diffractomètre de marque Brücker D5000. Le faisceau de Rayons X est produit par une anticathode Co K α ($\lambda=1,79 \text{ \AA}$).

Avant d'être réfléchi par l'échantillon, le faisceau passe par des fentes de Sollers de largeur 1mm, et la raie K β du Cobalt ($1,62 \text{ \AA}$) est absorbée par une feuille de fer.

Après l'échantillon, le faisceau traverse un deuxième jeu de fente de Sollers de largeur 0,2mm, et un compteur à scintillations permet d'acquérir le diffractogramme.

La limite de détection des phases est de quelques %.

Les diffractogrammes de poudre sont enregistrés entre 15° et 80° (ou 100°) (en 2θ), avec des pas de $0,04^\circ$ (en 2θ) et un temps de comptage de 1 seconde à chaque pas, pendant des durées variant de 8 h à 48 h.

2. Méthode de Rietveld :

Principe de la méthode :

La quantification par la méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme de Rayons X sur poudre à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon puis à ajuster les concentrations de chaque phase afin de rapprocher le diffractogramme simulé du diffractogramme mesuré (méthode des moindres carrés). C'est une méthode sans étalon, qui nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire ($2\theta=20^\circ - 100^\circ$) avec une bonne précision.

Protocole expérimental :

Les calculs Rietveld ont été pris en charge par le Département de Géologie de l'Université de Milan, en utilisant le logiciel GSAS. Le modèle cristallographique de chaque phase cristallisée provient des fiches ICSD (<http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de/index.php>).

L'erreur donnée par le programme (méthode des moindres carrés) sur les quantités massiques des phases est de 0,5-0,8%, mais il est communément admis que l'erreur réelle est de 1,5-2,5 %.

3. Microscope Electronique à Balayage et le Spectroscopie à Dispersion d'Energie X

Les analyses par Microscope Electronique à Balayage ont été réalisées au C2RMF et deux microscopes ont été utilisés : un MEB Jeol JSM-840 et un MEB Phillips XL30CP.

Les deux sont équipés d'un système de Spectroscopie à Dispersion d'Energie X Link Isis 300.

La tension d'accélération d'électrons, produite par un filaments de tungstène, est fixée à 20 kV et le courant à environ 100 μ A. Toutes les images ont été acquises en mode électrons retrodiffusés, avec une résolution latérale de 1-2 μ m et une profondeur d'atténuation de 1-2 μ m.

Concernant les analyses EDX, la limite de détection d'un élément dépend de sa matrice environnante. Dans notre cas, elle est comprise, selon les éléments analysés, entre 0,1% et 0,5%.

Les inclusions en résine sont rendues conductrices en les couvrant d'une couche de carbone et l'évacuation des charges est assurée en posant un pont métallique entre l'échantillon et le porte échantillon.

4. Microsonde électronique couplé à un analyseur de rayons X (WDS)

Les analyses par microsonde électronique ont été réalisées au Service d'analyse Camparis de Jussieu. Deux microsondes électroniques ont été utilisées :

- Microsonde Cameca SX50 : Elle a été utilisée pour les mesures locales de taux de Fe^{3+} à partir des mesures des rapports O/Fe.
- Microsonde Cameca SX100 : Elle a été utilisée pour les mesures locales de taux de Fe^{3+} à partir de la position de la raie $\text{La}\alpha$.

Les principes de chaque méthode sont indiqués au Chapitre III.

Les deux microsondes sont équipées d'un filament en tungstène comme source d'électrons et de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS).

Témoins d'analyse, cristal de détection La raie analysée pour chaque élément lors de l'analyse chimique à la microsonde électronique est la raie $K\alpha$

Elément	Témoin	Cristal
Na	NaAlSi ₃ O ₈ (Albite)	TAP
Mg	Clino-pyroxènes	TAP
Al	KAlSi ₃ O ₈ (Orthose)	TAP
Si	Clino-pyroxènes	TAP
Zn	ZnS	TAP
K	KAlSi ₃ O ₈ (Orthose)	PET
Ca	Clino-pyroxènes	PET
Ti	MnTiO ₃	PET
Cr	Cr ₂ O ₃	PET
Mn	MnTiO ₃	PET
Fe	Fe ₂ O ₃	LIF
Cu	Cu métallique	LIF
O	MgO	PC2

Microsonde Cameca SX50 :

La tension d'accélération vaut 10 kV et le courant 40 nA. Le temps de comptage sur pic est de 30 secondes. La résolution spatiale est de 0 à 5 μm , et la profondeur de pénétration de 1 à 2 μm .

La limite de détection de l'oxygène est de 1000 ppm.

Pour plus de précisions sur le protocole analytique de la mesure de l'oxygène, le lecteur pourra se reporter à [Fialin *et al.*, à paraître].

Microsonde Cameca SX100 :

La tension d'accélération a été réglée à 15 kV et le courant à 90 nA.

La résolution spatiale est de 10 μm et la profondeur de pénétration de 1-2 μm .

Nous avons sélectionné des zones vitreuses dont la taille est de l'ordre de 10 à 20 μm .

Pour chaque échantillon, trois zones ont été choisies et six mesures dans chaque zone ont été effectuées, ce qui a conduit à des écart-type d'environ 20 % à 100 % de la valeur.

L'erreur statistique, calculée à partir de mesure sur un étalon (hématite (Fe₂O₃)) puis en pondérant par le taux global de fer, a été estimée à environ 7 % (en masse).

Pour plus de précisions sur le protocole analytique de la mesure du Fe³⁺ à partir de la raie d'émission $L\alpha$, le lecteur pourra se reporter à [Fialin *et al.*, 2001 ; Fialin *et al.*, 2003].

5. Spectroscopie Mössbauer

Principe de la méthode :

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'analyse de matériaux basée sur l'absorption sans recul de photons gammas. Un spectromètre Mössbauer comprend une source de rayons-gamma qui se déplace avec une accélération constante entre deux vitesses extrêmes, ce qui a pour effet de modifier son énergie par effet Doppler. Ce rayonnement-gamma est absorbé par le noyau de l'échantillon stationnaire, puis détecté par une chaîne de comptage de type nucléaire en fonction de la vitesse de la source radioactive. Le spectre est enregistré comme un pourcentage de transmission relative en fonction de la vitesse de la source, qui est une mesure de l'énergie du rayonnement-gamma.

L'effet Mössbauer permet l'étude des interactions hyperfines entre le noyau résonant (en l'occurrence celui du ^{57}Fe) et son environnement local. Les paramètres hyperfins sont au nombre de trois : le déplacement isomérique (δ), l'éclatement quadripolaire (Δ) et le champ hyperfin (H) :

- Le déplacement isomérique (exprimé en mm/s) est lié à la densité d'électrons au noyau. Il est observé comme un déplacement en énergie de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission.
- L'interaction quadripolaire (exprimé en mm/s) est due à l'interaction du moment quadripolaire du noyau avec la distribution asphérique de charges électroniques. Il se manifeste comme un doublet, dont la séparation est une mesure de cette interaction et de la dissymétrie de l'environnement du noyau de fer.
- L'interaction magnétique entre le moment magnétique nucléaire et le champ magnétique des électrons (exprimé en mm/s) apparaît comme un sextet, dont l'éclatement est relié au moment magnétique porté par le noyau de fer.

Protocole expérimental :

Les mesures ont été réalisées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) à l'aide d'un spectromètre de type HALDER à accélération constante mettant en œuvre une source de ^{57}Co (matrice de Rhodium) à température ambiante.

Tous les spectres sont enregistrés à 293 K. Les échantillons sont préparés à partir d'environ 100mg de poudre finement broyée et mélangée avec de la résine cryogénique, puis étalée et séchée dans une empreinte de 20 mm de diamètre réalisée dans une feuille d'aluminium.

Ainsi, les concentrations en fer sont en moyenne très inférieures 10 mg/cm^3 et les effets d'élargissement des raies peuvent être négligés. En contrepartie, cela nécessite des temps de comptage relativement longs.

Méthode de calcul des spectres :

Le calcul des spectres est réalisé en deux étapes à l'aide de deux programmes de calcul différents :

- Une première méthode de calcul permet d'ajuster les spectres à l'aide de raies de profil lorentzien. La position, l'amplitude et la largeur de chaque raie sont des paramètres pouvant être affinés. Cette première approche permet de déduire les paramètres hyperfins expérimentaux des différents sites du fer. Les déplacements isomériques sont rapportés au fer α à 293 K.

- Un second mode de calcul permet de traiter les spectres en termes de distribution de paramètres hyperfins $P(\Delta)$ et $P(B)$ par la méthode de Hesse et Rubartsch [Hesse et Rubartsch, 1974]. Cette méthode est souvent utilisée pour des composés pour lesquels il existe une large distribution d'environnements possibles. Les spectres Mössbauer associés présentent alors des raies de largeur importante et dont la forme s'écarte d'un profil lorentzien.

Pour ce calcul, la largeur de la raie à mi-hauteur (Γ) est fixée à une valeur comprise entre 0.40 et 0.25 mm.s^{-1} . Les déplacements isomériques (δ) utilisés sont ceux déduits de la première méthode de calcul. A partir du spectre expérimental est alors extraite pour chaque espèce de fer une distribution d'éclatements quadrupolaires $P(\Delta)$ ou une distribution de champs hyperfins $P(B)$, qui permet de calculer des paramètres moyens de Δ ou de B . Les pourcentages relatifs sont affinés pour chaque distribution étudiée.

6. μ -XANES :

Principe de la méthode :

La spectroscopie par absorption de rayons X consiste à étudier l'excitation d'un électron de cœur de l'atome (couche K, L, etc.) par absorption d'un photon.

Sur le spectre d'absorption du seuil K d'un atome, trois régions se distinguent par le comportement de l'électron excité : (1) le préseuil, (2) le XANES et (3) l'EXAFS .

Le **région du pré-seuil** correspond au moment où l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron 1s de l'atome mais reste inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 . Les transitions électroniques qui sont observées sont celles vers les premiers niveaux inoccupés, non liants ou faiblement antiliants. Or, les orbitales atomiques des atomes environnants (comme les orbitales 3d du fer), participent à ces niveaux. Par conséquent, l'intensité et l'énergie des structures visibles varient avec le site de l'ion, le type de liaison métal-ligand et la valence métal-ion (Figure 121).

Le seuil apparaît au moment où l'énergie du photon est suffisante pour éjecter un électron de niveau de cœur vers le continuum d'énergie. Il correspond alors à une augmentation brutale du coefficient d'absorption.

La région XANES correspond au moment où l'énergie du photon est légèrement supérieure à E_0 . Elle est donc située dans les premiers eV, juste au-dessus du seuil. Cette région correspond aux transitions électroniques vers des états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et possède un libre parcours moyen élevé. Il est sensible à un environnement atomique dépassant les premiers voisins. De ce fait, le spectre d'absorption X près du seuil s'interprète en termes d'ordre à moyenne distance d'un matériau (de 3 à 15 Å environ). Le photoélectron est impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple par l'ensemble des atomes environnants, et la symétrie de site joue alors un rôle non négligeable dans le résultat final.

Dans la région EXAFS, qui s'étend au-delà des 40 premiers eV après le seuil, l'électron ne sonde que le voisinage immédiat de l'atome absorbeur, à cause du libre parcours moyen élastique.

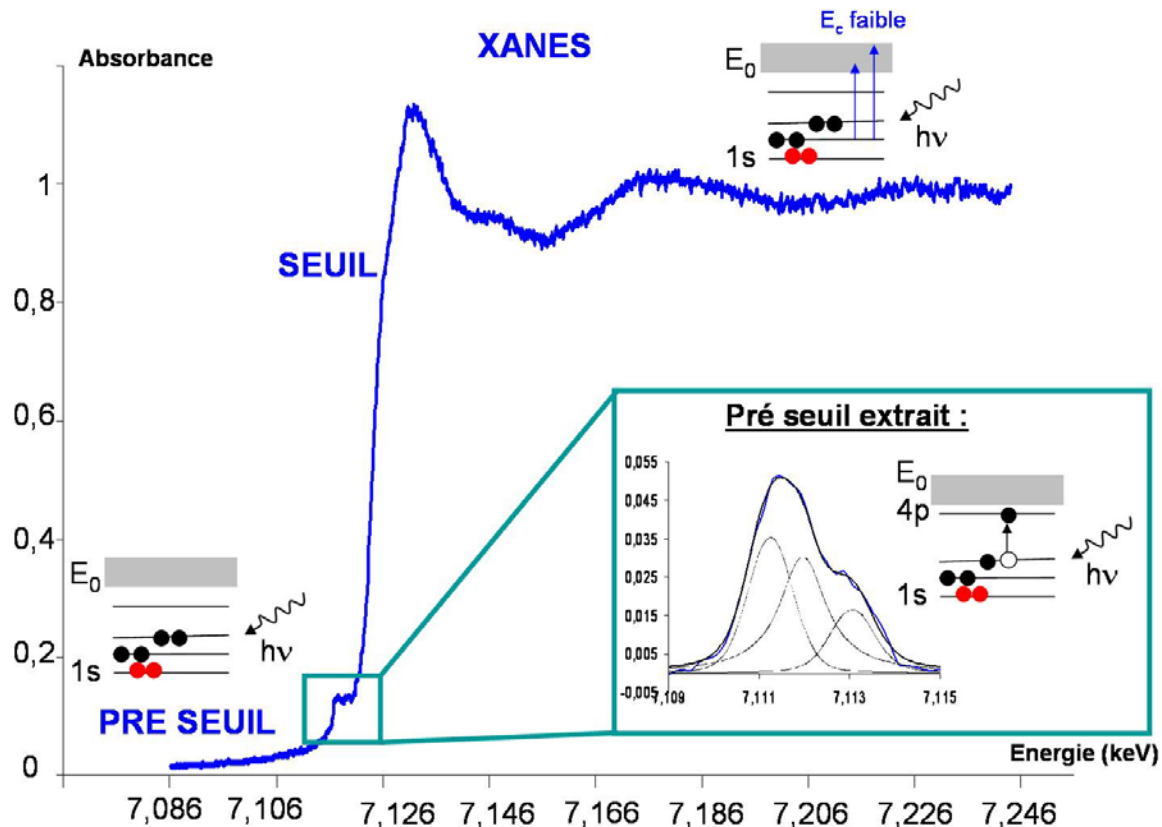


Figure 121: Spectre XANES au seuil K du fer. Le pré-seuil, le seuil et la région XANES sont représentés. L'encadré à droite détaille la déconvolution du pré seuil par trois fonctions pseudo-Voigt.

Le spectre XANES (voir ci-dessus) s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 40eV au-delà, et regroupe le pré-seuil, le seuil et le post-seuil. Il contient des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique.

Traitement des spectres :

Pour le traitement des spectres, nous avons utilisé une méthode développée récemment, qui consiste à extraire du profil du pré-seuil des informations sur la valence et l'environnement chimique des fers [Wilke *et al.*, 2001 ; Farges *et al.*, 2004]. Cette méthode est décrite au Chapitre V (paragraphe II.2). Ici, nous nous limitons au protocole de traitement des spectres.

1. Calibration : Afin d'avoir une calibration interne du monochromateur et les mêmes conditions d'acquisition sur chaque spectre, la calibration en énergie se fait à partir d'une feuille de fer métallique.

2. Normalisation : Les spectres XANES sont normalisés à l'aide du programme WinXas. La normalisation de l'avant seuil consiste à soustraire le bruit de fond d'absorption avant le pré-seuil (région comprise entre 7050 et 7090 eV) en le modélisant par une fonction polynomiale. La

normalisation de l'après seuil consiste à modéliser le coefficient moyen d'absorption par une droite horizontale. L'ensemble du spectre est normalisé de façon à ce que l'équation de cette droite soit ramenée à $y=1$.

3. Extraction du pré seuil : Le pré seuil est ensuite extrait du bruit de fond en modélisant la contribution principale $1s \rightarrow 4p$ à l'aide du logiciel PeakFit. D'après une étude récente, la méthode la moins sensible aux effets de bruits de fond est l'utilisation de deux lorentziennes [Farges *et al.*, 2004].

4. Modélisation du pré seuil : Pour les olivines, le pré seuil est modélisé en utilisant trois fonctions pseudo-Voigtiennes, ce qui correspond au nombre de transitions atomiques attendues. Une fonction pseudo-Voigtienne correspond à la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne. La largeur d'une pseudo Voigtienne est de l'ordre de 1,5 eV, valeur fixée par la taille naturelle des transitions électroniques [Farges *et al.*, 2004]. La modélisation du pré-seuil extrait permet d'obtenir l'amplitude, la position en énergie, la largeur à mi-hauteur (FWHM), et l'aire totale des contributions. Ces quatre données permettent alors de calculer 1) la position du centroïde (position moyenne des différentes contributions d'un pré-seuil pondérées par leur intensités respectives) et 2) l'aire totale des différentes contributions.

ANNEXE 3: Caractéristiques des balances thermogravimétriques

Pour les deux dispositifs thermogravimétriques utilisés (Setaram Tag 24 et Netzsch STA 409), la thermo balance est conçue verticalement. Le chargement des échantillons se fait par le haut et le flux de gaz se dirige du haut vers le bas. Pour chaque four la précision de la balance est d'environ 2 µg.

Lors des phénomènes ponctuels, l'incertitude absolue sur la variation de la masse est de 0,4 %

La reproductibilité des expériences avec échantillon a été estimée à 1 %. Cette erreur provient de la forme et de la position des grains et/ou de la pureté du minerai. La résolution en analyse thermique différentielle (ATD) est d'environ 1 µW. Le pas de la mesure varie selon les conditions expérimentales : de 0,8 à 9 sec sur le four Setaram, et de 1 seconde à 150 sec sur le four Netzsch.

Pour toutes les expériences, la charge initiale d'échantillon est pesée directement dans le creuset, avec une précision de 0,01 mg.

ANNEXE 4: Tableau récapitulatif des expériences de grillage en thermogravimétrie

1. Oxydation de chalcoppyrite sous air

Appareil	masse initiale (mg)	composé	Ø	Atm	T° palier	t palier	vitesse montée	pas mesure (s)	temps pour atteindre début isotherme (min)	Δm au début de l'isotherme	DRX	MEB	Ech
Setaram	12,68	CuFeS ₂	1mm	He puis air	500°C	12h	20°C/mi n	9	25,8	-0,9	-	-	B-S6
Setaram	11,16	CuFeS ₂	1mm	He puis air	500°C	12h	20°C/mi n	9,3	26,04	-1,5	-	-	B-S6bis
Setaram	14,25	CuFeS ₂	1mm	He puis air	700°C	12h	20°C/mi n	9	36,12	-6,97	-	-	B-S7
Setaram		CuFeS ₂	1mm	He puis air	700°C	12h	20°C/mi n	9	36	-5,1	x	-	B-S7bis
Setaram	11,51	CuFeS ₂	1mm	He puis air	900°C	12h	20°C/mi n	9	46,62	-8,9	x	-	B-S8
Setaram	12,54	CuFeS ₂	100µm	He puis air	900°C	12h	20°C/mi n	9	46,62	-8,03	x	-	B-S9
Setaram	14,15	CuFeS ₂	100µm	He puis air	700°C	12h	20°C/mi n	9,1	36,10	-4,60	x	-	B-S10
Setaram	15,01	CuFeS ₂	100µm	He puis air	500°C	12h	20°C/mi n	9	25,8	-0,51	x	-	B-S11
Setaram	16,52	CuFeS ₂	1mm	He puis air	900°C	12h	20°C/mi n	-	-	-	-	-	D-S7
Setaram	13	CuFeS ₂	300- 500µm	Ar puis air	700°C puis 1000°C	-	20°C/mi n	1,1	35,03	-5,36	x	-	A-S2
Setaram	12,05	CuFeS ₂	300- 500µm	Air	700°C puis 1000°C	-	20°C/mi n	1,1	35,13	-5,62	x	-	A-S3

Appareil	masse initiale (mg)	composé	Ø	Atm	T° palier	t palier	vitesse montée	pas mesure (s)	temps pour atteindre début isotherme (min)	Δm au début de l'isotherme	DRX	MEB	Ech
Setaram	13,57	CuFeS ₂	1mm	Ar puis air	700°C	1/2h	20°C/mi n	1,1	35,15	-4,349		x	A-S1
Setaram	12,56	CuFeS ₂	1mm	Ar puis air	700°C	1/2h	20°C/mi n	0,8	34,93	-3,99	x	x	A-S4
Setaram	9,37	CuFeS ₂	1mm	Ar puis air	600°C	1/2h	20°C/mi n	0,8	29,90	-4,1	-	x	A-S5
Setaram	13,28	CuFeS ₂	70µm	Air	rampe 1200°C	-	5°C/min	6,1	-	-	-	-	A-S6
Setaram	13,5	CuFeS ₂	1mm	Ar puis air	800°C	1/2h	20°C/mi n	0,9	40,73	-5,5	-	x	A-S9
Setaram	?	CuFeS ₂	300- 500µm	Ar puis air	800°C	1/2h	20°C/mi n	0,9	40,70	?	x	-	A-S11
Setaram	9,69	CuFeS ₂	1mm	He puis air	500°C	12min	20°C/mi n	9	26	-1,7	x	X	D-S1
Setaram	12,56	CuFeS ₂	1mm	He puis air	500°C	82min	20°C/mi n	9	26	1,3	x	X	D-S2
Setaram	14,8	CuFeS ₂	1mm	He puis air	500°C	42min	20°C/mi n	9	26	-0,7	x	X	D-S3
Setaram	9,93	CuFeS ₂	1mm	air	900°C	737min	20°C/mi n	9	47	-13	x	X	S-S4
Setaram	9,64	CuFeS ₂	100µm	He puis air	500°C	32min	20°C/mi n	9	26	-0,5	-	-	D-S5
Netzsh	327,15	CuFeS ₂	100µm	air	700°C	-	20°C/mi n	-	-	-	-	-	D-N2

2. Décomposition de sulfures sous atmosphère inerte

Appareil	masse initiale(mg)	composé	granulométrie	atmosphère	T° isotherme	temps isotherme	vitesse montée	pas mesure (s)	t début isotherme (min)	Δm début isotherme	DRX	MEB	Ech
Setaram	14,25	CuFeS ₂	100μm	He	800°C	12h	20°C/min	9,2	41,55	-4,871	-	-	B-S1
Setaram	14,71	CuFeS ₂	100μm	He	900°C	12h	20°C/min	9,2	46,6	-7,38	-	-	B-S2
Setaram	14,62	CuFeS ₂	100μm	He	700°C	12h	20°C/min	9,1	36,23	-3,75	X	-	B-S3
Setaram	14,26	CuFeS ₂	100μm	He	500°C	12h	20°C/min	7,2	25,98	-0,46	X	-	B-S4
Setaram	12,08	CuFeS ₂	1mm	He	900°C	12h	20°C/min	9,2	46,45	-6,8	X	-	B-S5
Setaram	-	CuFeS ₂	1mm	He	500°C	75min	20°C/min	1,8	26	0,8	-	-	E-N5
Setaram	-	CuFeS ₂	1mm	He	500°C	87 min	20°C/min	1,8	26	1,8	-	-	E-N6
Setaram	8,05	CuFeS ₂	1mm	Ar	700°C	0	20°C/min	0,5	35,00	-4,79	X	X	A-S7
Setaram	12,15	CuFeS ₂	300-500μm	Ar	700°C	0	20°C/min	0,5	35,28	-4,1	X	-	A-S8
Setaram	13,6	CuFeS ₂	300-500μm	Ar	800°C	0	20°C/min	0,9	40,73	-9,3	X	-	A-S10
Setaram	17,13	Cu ₂ S	20μm	He	0-900°C	8h	5°/min	3,6	174	-	-	-	C-S8

3. Oxydation de chalcocite en présence des deux sources d'oxygène

Appareil	masse initiale(mg)	composé	granulométrie	atmosphère	T° isotherme	temps isotherme	vitesse montée	pas mesure (s)	t début isotherme (min)	Δm début isotherme	DRX	MEB	Ech°
En présence d'oxygène d'origine gazeuse													
Setaram	28,76	Cu ₂ S	20μm	He puis air	700°C	8h	20°/min	6	36	-	-	-	C-S4
Setaram	18,23	Cu ₂ S	21μm	He puis air	700°C	33min	20°C/min	9,5	36	-4	-	-	D-S6
Netzsh	-	Cu ₂ S	100μm	He puis air	700°C	36min	20°C/min	9	36	-0,2	-	-	E-N2
Netzsh	-	Cu ₂ S	20μm	air	700°C		20°C/min	30	33	20	-	-	E-N4
En présence d'oxygène d'origine solide													
Setaram	20,18	Cu ₂ S/CuO	20μm	He	0-900°C	-	5°/min	2	174	-	-	-	C-S1
Netzsh	605,86	Cu ₂ S/CuO	20μm	He	900°C	5h	20°/min	60	44	-	x	-	C-N1
Netzsh	655,18	Cu ₂ S/CuO	20μm	He	500°C	2h	20°/min	15	23	-	-	-	C-N3
Netzsh	664,86	Cu ₂ S/CuO	20μm	He	700°C	8h	20°/min	150	35	-	X	-	C-N4
Setaram	20,83	Cu ₂ S/CuO	20μm	He	0-900°C	-	5°/min	2	174	-	X	X	C-S6
Setaram	31,96	CuO	20μm	He	0-900°C	-	5°/min	2	174	-	-	-	C-S7
En présence des deux sources d'oxygène													
Netzsh	~20mg	Cu ₂ S/CuO	20μm	air	700°C	-	20°C/min	15	33	-	-	-	E-N3
Netzsh	~500mg	Cu ₂ S/CuO	20μm	air	700°C	-	-	-	-	-	-	-	E-N7

ANNEXE 5 : Variations de masse accompagnant les réactions chimiques possibles lors des transformations de sulfures de cuivre :

Réactions Solide-Solide	Δm théorique lorsque la réaction est totale
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$ [125]	-20%
$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{CuO} = 4\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$ [126]	-10%
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{Cu}_2\text{O} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ [127]	-14%
$\text{Cu}_2\text{S} + 6\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Cu} + \text{SO}_2$ [128]	-6%
Oxydations avec O ₂	Δm théorique lorsque la réaction est totale
$\text{CuFeS}_2 + 9\text{O}_2 = \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{SO}_2$ [129]	-10%
$15\text{CuFeS}_2 + 26\text{O}_2 = 3\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + 18\text{SO}_2$ [130]	-11%
$3\text{CuFeS}_2 + 13/2\text{O}_2 = 3/2\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$ [131]	-14%
$2\text{CuFeS}_2 + 9/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$ [132]	-13%
$3\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = 3/2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$ [133]	-19%
$\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ [134]	-17%
$3\text{CuFeS}_2 + 19/2\text{O}_2 = 3\text{CuO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{SO}_2$ [135]	-14%
$2\text{CuFeS}_2 + 13/2\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ [136]	-13%
$2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 29/2\text{O}_2 = 10\text{CuO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ [137]	-4,4%
$2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 12\text{O}_2 = 5\text{Cu}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ [138]	-13%
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Cu} + \text{SO}_2$ [139]	-20%
$\text{Cu}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$ [140]	-10%
$\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = 2\text{CuO} + \text{SO}_2$ [141]	0%
$\text{FeS} + 7/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$ [142]	-9%
$3\text{FeS} + 5\text{O}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2$ [143]	-12%
Oxydations avec O ₂ avec formation de sulfates	Δm théorique lorsque la réaction est totale
$\text{Cu}_2\text{S} + 5/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ [144]	+50%
$\text{Cu}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2 + \text{SO}_2 = 2\text{CuSO}_4$ [145]	+100%
$\text{CuO} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ [147]	+0%
$2\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{SO}_3 = 2\text{CuSO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{CuO}$ [148]	+66%
Réductions d'oxydes sous atmosphère inerte	Δm théorique lorsque la réaction est totale
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2$ [149]	-3,3%
$2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ [150]	-10,6%
$\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + 1/2\text{O}_2$ [151]	-11%
Décompositions de sulfures sous atmosphère inerte	Δm théorique lorsque la réaction est totale
$5\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_5\text{FeS}_4 + 4\text{FeS} + \text{S}_2$ [152]	-6,4%
$2\text{Cu}_5\text{FeS}_4 = 5\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + 1/2\text{S}_2$ [153]	-3,4%
$2\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{FeS} + 1/2\text{S}_2$ [154]	-9%
$9\text{CuFeS}_2 = \text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16} + \text{S}_2$ [155]	-4%

ANNEXE 6 : Calcul d'erreur sur les bilans de matière

Les bilans de matière de chaque élément sont calculés en combinant deux informations :

- une estimation des proportions volumiques des différentes phases liquides produites: le cuivre métallique, la matte et la scorie.
- l'identification (par DRX et MEB) des phases contenant du cuivre et du fer dans la scorie et la matte.

Les rapports volumiques de chaque phase sont ensuite convertis en rapports massiques, puis molaires. L'estimation des rapports volumique est effectuée différemment selon le niveau d'hétérogénéité du produit : pour les simulations en laboratoire, qui passe par une fusion totale des produits, elle se base sur l'observation d'une coupe transversale du creuset sorti du four, tandis que pour les simulations en conditions protohistorique, qui aboutit à des produits partiellement fondus, la totalité du produit a été concassée et triée.

Deux approximations ont été réalisées pour obtenir ces bilans de matière :

- L'erreur d'appréciation des fractions volumiques de chaque phase (principalement liée à la représentativité des coupes transversales pour les expériences en labo)
- Concernant le cuivre métallique, nous n'avons pris en compte que le nodule de taille importante qui se rassemble au fond du creuset. Nous avons donc négligé d'une part les billes infra-millimétriques piégées dans la scorie et d'autre part les pertes de cuivre par dissolution. Cependant, ces deux sources de cuivre négligées représentent une très faible proportion du cuivre total ($< 2\%$ en masse de la composition globale de la scorie).

La source d'erreur provient donc essentiellement de la représentativité de la coupe et de l'évaluation des proportions volumiques. Cette erreur peut être estimée à 5-10%.

ANNEXE 7 : Simulations expérimentales de fusion scorifiante : Bilan du Soufre et du Fer à O/S=0,8

Les bilans de fer et du soufre consistent à calculer quelle proportion de ces éléments est restée dans la matte, et quelle proportion est éliminée par oxydation (sous forme de SO₂ pour le soufre, ou sous forme d'oxydes piégés dans la scorie pour le fer)

Ils sont donc calculés à partir de l'analyse élémentaire de la matte restante. Le cas du rapport O/S=0,8 pose problème, car la composition de la matte se situe dans le domaine monophasé.

Elle est donc constituée à la fois du sulfure provenant de la chalcopirite et du cuivre provenant de la malachite.

Notons la matte provenant de la chalcopirite Cu_xFe_yS, avec 0<x<2 et 0<y<0,16. Le problème revient donc à calculer x et y.

Pour cela, il faut partir de l'hypothèse d'une réaction entre le cuivre métallique formé par la malachite, et la phase Cu_xFe_yS, qui s'écrit :



Où A, B, C et x sont des inconnues.

Notons que ce mécanisme n'est pas correct, et que la matte Cu_xFe_yS est en réalité fictive. Dans le Chapitre III, le mécanisme a été décrit par une interaction directe entre CuO et le CuFeS₂. Il s'agit ici simplement d'un modèle utilisé pour notre calcul.

Partant de la réaction [1], la loi de conservation du cuivre, du fer et du soufre conduit respectivement aux équations (1), (2) et (3). D'autre part, nous savons qu'il y a initialement deux fois plus de cuivre apporté par la malachite que de cuivre apporté par la chalcopirite, soit la relation (4) :

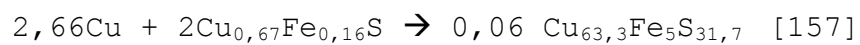
$$(1) A + xB = 63,3C$$

$$(2) B = 31,7C$$

$$(3) yB = 5C$$

$$(4) A = 2xB$$

En prenant arbitrairement B=2, la résolution de ce système conduit à : A= 2,66 ; C =0,06 ; x=0,67 et y=0,158. L'équation peut donc s'écrire :



La chalcopryrite initiale s'est donc transformée en matte de formule $\text{Cu}_{0,67}\text{Fe}_{0,16}\text{S}$, (soit Cu_2S_3 avec 10 % de fer en solution solide.)

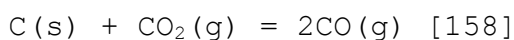
ANNEXE 8 : Description du dispositif expérimental de simulation de fusion scorifiante

La pression partielle d'oxygène est imposée en balayant l'enceinte du four par un mélange tampon de CO/CO₂, et en régulant les débits de chacun des gaz. Chaque gaz circule dans un circuit à part, muni d'un régulateur de débit massique, et d'une vanne en parallèle pour purger rapidement le circuit. Le débit de CO₂ est fixé à 1 L/min. Pour le CO, nous avons utilisé deux débitmètres : un débitmètre massique travaillant dans la gamme 0,1 mL/min à 10 mL/min (pour obtenir des fugacités comprises dans l'intervalle $10^{-3} \text{ atm} < p_{\text{O}_2} < 10^{-7} \text{ atm}$), et un débit mètre à bille dans la gamme 80 mL/min à 1 L/min (pour obtenir des fugacités comprises dans l'intervalle $10^{-7} \text{ atm} < p_{\text{O}_2} < 10^{-11} \text{ atm}$).

Le dispositif général est donc constitué de deux branches de montage parallèles, le circuit « CO » et le circuit « CO₂ », qui se rejoignent à l'entrée du four principal. Le mélange des deux gaz est assuré par un filtre.

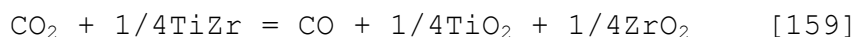
Production de CO :

La situation du laboratoire, situé sous terre, ne nous permettant pas d'utiliser une bouteille de CO, celui-ci est produit par réduction du CO₂.



La réaction [158] est endothermique ($\Delta H(298\text{K}) = 172,3 \text{ kJ.mol}$) et donc favorisée par une augmentation de la température. Le diagramme de la Figure 122 montre que cet équilibre est quasiment totalement déplacé vers la droite à 900 °C. Cette réaction a donc lieu dans un premier four. Le dioxyde de carbone est balayé dans un tube qui traverse un premier four.

Afin d'accélérer la cinétique de la réaction [158], nous avons placé des copeaux de TiZr dans le tube, qui joue le rôle d'agent réducteur. La réaction est alors la suivante :



Cette réaction est totale si le temps de contact entre le CO₂ et le TiZr est suffisamment long. Les copeaux sont disposés sur une longueur de tube d'environ 60 cm (diamètre ~ 1 cm). Pour le débit maximal que nous utilisons (10 mL/min), le temps de contact entre le CO₂ et le TiZr dans la zone

chaude ($T > 900\text{ °C}$) à été calculé à environ 90 sec. Nous pouvons supposer que ce temps d'exposition est suffisamment long pour permettre la réaction totale, d'autant que la surface de TiZr exposée est grande (copeaux centimétriques).

Malgré ces précautions pour accélérer la vitesse, deux paramètres restent non maîtrisés.

- La synthèse du CO est elle totale dans le premier four ?
- Y a-t-il redécomposition du CO en CO_2 en sortie du four ?

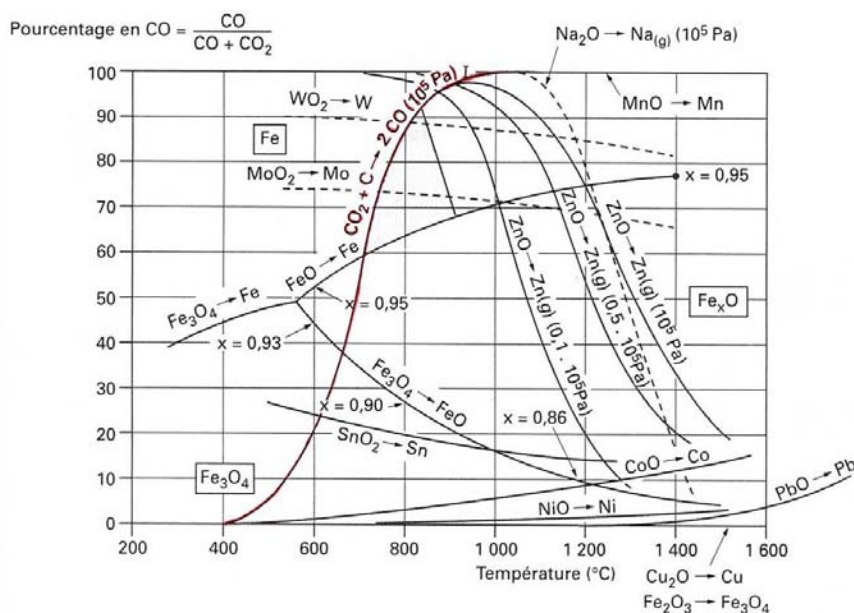


Figure 122: Diagramme d'Ellingham représentant la réduction du CO_2 en CO. Ces données thermodynamiques indiquent que la réduction peut être considérée comme totale à partir de 900 °C .

Plusieurs autres sources d'erreur peuvent être citées, mais celles-ci semblent négligeables. :

- Incertitude liée à la pureté du CO_2 : le constructeur «Air Liquide» annonce 50ppm.
- Incertitude liée à la précision du régulateur de débit massique : La précision est de $\pm 0,8\%$ d'après le constructeur Bronkhorst, soit une incertitude sur les débits à pleine échelle de $\pm 0,13\text{ mL/min}$ pour le CO et $\pm 9\text{ mL/min}$ pour le CO_2 [Crinis, 2003].

Compte-tenu des ces erreurs, les rapports $p\text{CO}/\text{CO}_2$ ont été vérifiés par deux méthodes différentes :

- Une mesure indirecte de la $p\text{O}_2$ à l'entrée du tube : il s'agit d'introduire des oxydes étalons dans le four principal et de mesurer la température à laquelle ils sont réduits. Il a été calculé que la production réelle de rapport de pression est comprise entre 100 % et 64 % des valeurs indiquées par les régulateurs de débits [Crinis, 2003].

- Une mesure directe, à l'aide de prélèvement de gaz par des seringues Gastech. Là encore, les concentrations de CO mesurées en sorties de four valent environ 70 % de la valeur théorique.

**ANNEXE 9 : Tableau récapitulatif des simulations expérimentales de fusion
scorifiante en laboratoire**

N°	T°	O/S	- logpO ₂	temps (h)	refroidissement	Analyse SO ₂ en sortie	MEB	MEB- FEG	DRX	μ-sonde électronique Mesure O/Fe	μ-sonde électronique position La	Möss
F1	1250°C	0	>1	1/2	trempe air	-	x	-	x	-	-	x
B1	1200°C	0	4	1/2	trempe air	-	x	-	-	-	-	-
B2	1200°C	0	4	1/2	trempe air	-	-	-	-	-	-	-
B3	1200°C	0,8	4	1/2	trempe air	-	x	X	X	-	-	-
B4	1200°C	0,8	4	1/2	trempe air	-	-	-	X	x	-	X
B75	1200°C	0,8	4	1/2	trempe air	X	x	-	-	-	-	-
A16	1200°C	2	>1	1/2	trempe air	-	-	-	-	-	-	-
B28	1200°C	2	3	1/2	trempe air	-	x	-	X	-	-	X
B29	1200°C	2	3	1/2	trempe air	-	-	-	X	x	-	X
B5	1200°C	2	4	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	X
B7	1200°C	2	4	1/2	trempe air	-	x	X	X	x	-	-
B27	1200°C	2	7	1/2	trempe air	-	x	X	X	x	-	X
B30	1200°C	2	7	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B46	1200°C	2	10	1/2	trempe air	-	x	-	X	x	-	-
B47	1200°C	2	10	1/2	trempe air	-	x	-	X	-	-	-
B48	1200°C	2	10	1/2	trempe air	-	x	-	X	-	-	-
B41	1200°C	2,5	7	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B42	1200°C	2,5	4	1/2	trempe air	-	x	X	X	-	-	-
B44	1200°C	2,5	10	1/2	trempe air	-	x	-	X	x	-	-
B36	1200°C	3	4	1/2	trempe air	-	x	-	X	-	-	-
B37	1200°C	3	4	1/2	trempe air	-	x	-	-	-	-	-
B39	1200°C	3	7	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B40	1200°C	3	3	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B43	1200°C	3	10	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B6	1200°C	4	4	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B8	1200°C	4	4	1/2	trempe air	-	-	-	-	-	-	-
B31	1200°C	4	7	1/2	trempe air	-	-	-	-	-	-	-
B32	1200°C	4	3	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B33	1200°C	4	7	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B34	1200°C	4	3	1/2	trempe air	-	-	-	-	-	-	-
B25	1200°C	4	7	1/2	trempe air	-	-	-	-	-	-	-
B38	1200°C	4	7	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B9	1200°C	∞	4	1/2	trempe air	-	-	-	X	-	-	-
B10	1200°C	∞	4	1/2	trempe air	-	-	-	-	-	-	-
B72	1200°C	0,8	4	8	trempe air	oui	-	-	x	-	-	-
B54	1200°C	2	4	8	trempe air	oui	-	X	x	x	-	X
B74	1200°C	2	10	8	trempe air	-	-	-	x	-	-	-
B71	1200°C	2,5	4	8	trempe air	oui	-	-	x	-	-	-
B73	1200°C	2,5	10	8	trempe air	-	-	-	x	-	-	-
B77	1200°C	0,8	4	1/2	lent	-	-	-	x	-	X	-
B45	1200°C	2	7	1/2	lent	-	-	-	x	x	x	X
B78	1200°C	2,5	4	1/2	lent	-	-	-	x	-	-	-
B76	1200°C	0,8	4	8	lent	-	-	-	x	-	x	-
B80	1200°C	2	7	8	lent	-	-	-	x	-	x	-
B79	1200°C	2,5	4	8	lent	oui	-	-	x	-	x	-

ANNEXE 10 : Méthode indirecte de mesures du taux de Fe³⁺ dans la phase vitreuse

Au cours de cette thèse, nous avons effectué des premiers essais d'une méthode d'investigation de scories très finement cristallisées, pour lesquelles il n'est pas possible de sonder individuellement les cristaux. C'est le cas par exemple des scories synthétisées en laboratoire par trempe à l'air (voir Chapitre III). Pour ces scories, même une sonde de 1 μm^3 ne permet pas de sonder autre chose que des mélanges de plusieurs cristaux.

Cette méthode consiste à sonder un grand nombre de volumes de scorie, de 1 μm^3 environ, sélectionnés sur une large zone. Dans notre cas, ces volumes sont mesurés au cours de profils linéaires de 100 à 300 points, s'étendant sur environ 200 μm à 600 μm . Compte-tenu du grand nombre de points nécessaires pour que cette extrapolation soit valable, nous avons quantifié le Fe³⁺ à partir des rapports O/Fe. Cette méthode ne demande pas, contrairement à la quantification à partir de la raie L α , une grande statistique, et peut être effectuée en routine.

La principale limite de cette méthode est que les effets de surfaces sont très importants pour l'analyse de l'oxygène. La surface sondée fait 500 nm de profondeur, et les échantillons sont polis (en théorie) à 250 nm. Ceci conduit pour certaines scories à des valeurs aberrantes. Une première sélection a donc consisté à garder les résultats lorsque :

- Le pourcentage total d'éléments boucle entre 98 et 102 %.
- La moyenne des Fe³⁺ est proche de la valeur globale mesurée par spectroscopie Mössbauer ($\pm 30\%$ de différence entre les deux). Pour chacun de ces profils, même si le nuage de points est centré sur une valeur moyenne confirmée par Mössbauer, nous observons des fluctuations.

Pour interpréter ces fluctuations, nous avons alors cherché à relier le taux de Fe³⁺ à la proportion de phase vitreuse dans le volume sondé. Pour cela, nous avons utilisé la teneur de certains éléments minoritaires discriminant : par exemple le Potassium se trouvant exclusivement dans la phase vitreuse, constitue un bon candidat [Bindi *et al.*, 2002]. Plus le taux de Potassium est important, plus le mélange contient de la phase vitreuse.

La Figure 123, représente, pour un total de 100 points mesurés sur une scorie archéologique du site de Saint-Véran, le taux de Fe³⁺ en fonction du taux de Potassium.

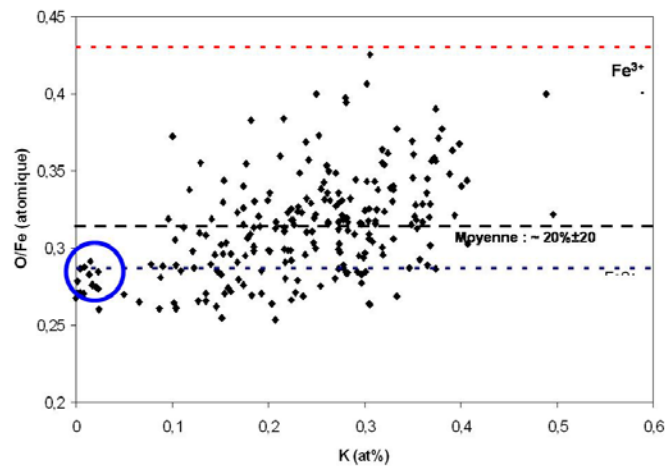


Figure 123: Corrélation entre les quantités locales de Fe^{3+} et de K, sur une scorie archéologique de Saint-Véran.

Trois résultats en ressortent :

- Malgré les fluctuations importantes ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}=20\pm 20\%$), le taux de Fe^{3+} moyen est en accord avec les mesures effectuées en spectroscopie Mössbauer.
- Le taux de Fe^{3+} semble augmenter avec la proportion de phase vitreuse.
- Les volumes mesurés qui ne titrent aucun Potassium, et donc correspondent à des cristaux purs, ne contiennent aucun Fe^{3+} .

De même, la Figure 124 représente, pour un total de 300 points mesurés sur une scorie du groupe I (expérience $0,8/10^{-4}$), le taux de Fe^{3+} en fonction du taux de Potassium.

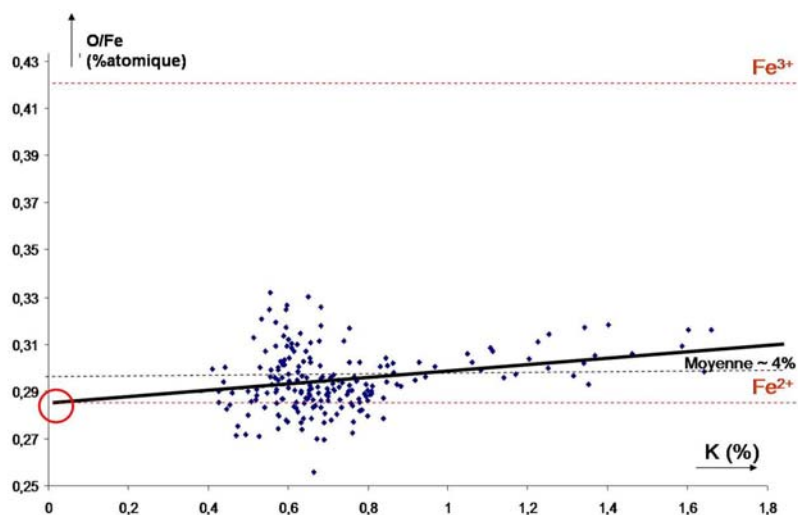


Figure 124: Corrélation entre les quantités locales de Fe^{3+} et de K, sur une scorie synthétisée à $\text{O/S}=0,8$ et $\text{pO}_2=10^{-4}$ atm.

Les deux premiers points sont vérifiés. D'une part, ici encore, le taux de Fe^{3+} moyen ($\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}=4\pm7\%$) est, malgré les fluctuations, en accord avec les mesures effectuées en spectroscopie Mössbauer. D'autre part, le taux de Fe^{3+} semble augmenter avec la proportion de phase vitreuse.

Le cas est ici légèrement différent car aucun volume sondé n'est exempt de Potassium : les microstructures sont si fines qu'il n'est pas possible de sonder la phase vitreuse seule.

Cela dit, en traçant une régression linéaire de l'ensemble des points, le point d'intersection de celle-ci avec l'axe des ordonnées montre que les cristaux de fayalite purs, s'ils avaient pu être analysés isolément, ne titreraient aucun Fe^{3+} . Ces résultats montrent que les fayalites n'ont subi aucune oxydation (aucune formation de ferri-fayalite).

Ces trois observations ont été vérifiées sur trois autres échantillons appartenant à plusieurs groupes. Dans tous les cas, elles permettent d'éliminer l'hypothèse de la présence de Fe^{3+} dans la fayalite.

Taux de Fe^{3+} moyens mesurés par en microsonde et par spectroscopie Mössbauer (tous les échantillons sont synthétisés après 30min de palier isotherme et un refroidissement rapide 500°C/min)

Echantillon	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$	Ordonnée à l'origine (% Fe^{3+})	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{total}}$ (Mössbauer)
$0,8/10^{-4}$	6 ± 9	0%	$7\pm0,7$
$2/10^{-7}$	6 ± 9	-15%	$24\pm2,4$
$2/10^{-3}$	6 ± 9	0%	$63\pm6,3$
$2,5/10^{-10}$	6 ± 9	0%	$36\pm3,6$

Ces premières études doivent maintenant être poursuivies en:

- Effectuant des essais avec un plus grand nombre de points
- Préparant les échantillons avec un polissage plus fin, compte tenu du volume sondé pour les oxygènes.

ANNEXE 11: Tableau récapitulatif des simulations de fusion scorifiante en conditions protohistoriques

Expé	O/S	Chalco (g)	Malach (g)	Quartz	Charge totale	nb charges	fréq charge (min)	Argile	hauteur vase (cm)	Remplissage vase	temps ventil après 1ère charge(min)	tuyère	charbon	brassage	MEB	DRX	PIXE	N°
Albi1	0	310	0	?	~400	3	8	BBIE	14	plein	21	1 hte	industriel	non	-	-	-	L30072
Albi2	0	300	0	60	360	3	3	BB1	14	1/3	10	1 hte	industriel	non	x	x	-	L30073
Albi3	0	308	0	62	370	1 !!	0	BB	14	plein	90	1 hte	industriel	non			-	L30074
Albi4	0	900	0	180	1080	6	5	BB	14	plein	50	1 basse	industriel	non	x	x	-	L30075
Albi5	1	180	220	36	436	4	8	BB	14	plein	50	1 hte	industriel	non	x	x	-	L30076
Albi6	1	180	220	36	436	3	9	BB	14	1/3	50	1 hte	industriel	bois	x	x	-	L30077
Beuvray1	0	300	0	60	360	3	5	BB	12,5	?	105	1 hte	industriel	bois	x	x	x	L30571
Beuvray2	∞	0	250	50	300	3	7	BB	9 ?	?	45	1 hte	industriel	bois	x	x	x	L30572
Beuvray3	1	180	220	36	436	3	10	BB	12,5	?	85	1 hte	industriel	bois	x	x	x	L30573
Beuvray4	1	180	220	36	436	3	10	BB	12,5	?	50	1 hte	industriel	bois	x	x	x	L30574
Beuvray5	1	120	154	36	310	3	15-2	Artis. ?	9	?	30	1 hte	industriel	bois	x	x	x	L30575
Melle1	0	300	0	100	400	3	20	BBch	14	plein	88	1 hte	artisanal	bois		x	-	Melle1
Melle2	0	300	0	60	360	3	10	BBch	14	plein	80	1 hte	artisanal	bois	x	x	-	Melle2
Melle3	∞	0	166	0	166	3	15	BB	14	plein	47	1 hte	artisanal	non		x	-	Melle 3
Melle5	0,5	300	180	60	540	4	20	BBch	14	plein	82	1 hte	artisanal	bois	x	x	-	Melle5
Melle7	0,5	430	246	80	756	3	15	BBch	14	plein	51	1 hte	artisanal	bois		x	-	Melle7

Expé	O/S	Chalco (g)	Malach (g)	Quartz	Charge totale	nb charges	fréq charge (min)	Argile	hauteur vase (cm)	Remplissage vase	temps ventil après 1ère charge(min)	tuyère	charbon	brassage	MEB	DRX	PIXE	N°
Fiave1	0	340	0	60	400	3	10	TF	bowl furnace	plein	40	1 hte	industriel	bois	x	x	-	Fiave1
Fiave2	0,5	320	180	50	550	10	5	TF	20	plein	43	1 hte	industriel	bois	x	x	-	Fiave2
Fiave3	0	430	0	70	500	10	5	TF	20	plein	88	1 hte	industriel	bois	x	x	-	Fiave3
Fiave4	0,5	320	180	50	550	10	5	TF	20	plein	87	1 hte	industriel	bois	x	x	-	Fiave4
Fiave5	2	350	150	25	525	10	5	TF	20	plein	68	1 hte	industriel	bois	x	x	-	Fiave5
Fiave7	0	430	0	70	500	10	5	TF	20	plein	77	2 htes	industriel	bois	x	x	-	Fiave7
Fiave8	0,5	320	180	50	550	10	5	TF	20	plein	66	2 htes	industriel	bois	x	x	-	Fiave8
Fiave9	0,5	320	180	50	550	10	5	TF	20	plein	81	2 htes	industriel	bois	x	x	-	Fiave9

Précisions sur les argiles :

BB : Argile crue naturelle dite de « Bisbal », dégraissant naturel constitué de mica-schiste ; Provenance : Carrières de La Bisbal (Girona, Espagne) »;
N° Labo L29922a

BBch : Argile crue dite de Bisbal, dégraissée à la chamotte Provenance : Espagne, Gérone ; N° Labo L29922b

TF : Terre à four (la composition est précisée dans le Chapitre IV)

Artis. : Argile Artisanale (la composition est précisée dans le Chapitre IV)

ANNEXE 12: Tableau récapitulatif des scories archéologiques étudiées.

Site archéologique	echantillon	densité	Scorie d'origine (poids en g)	typo	taille fragments(cm3)	poids fragments(g)	PIXE	DRX	MEB-EDS	Möss	μ-sonde e-	μ-XANES
Riparo Di Gaban	GAB 1	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	x	-	-
	GAB 2	-	-	Schlackenküche	-	-	x	x	x	x	-	-
	GAB 3	2,9	?	Schlackenküche	-	42	x	x	x	-	-	x
	GAB 5	2,7	?	Schlackenküche	-	-	x	x	x	-	-	-
	GAB 6	2,6	?	Schlackenküche	-	2	x	x	x	-	-	x
Acquaviva Di Benesello	ACQ1	-	-	Schlackenküche	-	-	-	x	x	-	-	-
	ACQ2	-	-	Schlackenküche	-	-	-	X	x	-	-	-
	ACQ3	-	-	Schlackenküche	-	-	-	X	x	-	-	-
	ACQ4	-	-	Schlackenküche	-	-	-	X	x	-	-	-
	ACQ5	-	-	Schlackenküche	-	-	-	X	x	-	-	-
	ACQ11	2,64	17	Schlackenküche	1,5x0,5x1	1,66	-	x	x	-	-	-
	ACQ21	2,91	15	Schlackenküche	0,5x0,5x0,5	0,72	-	x	x	-	-	-
	ACQ31	3,01	79	Schlackenküche	1x1x1	5,14	-	x	x	-	-	-
	ACQ41	2,94	197	Schlackenküche	1x1x1	5,05	x	x	x	-	-	-
	ACQ51	2,93	552	Schlackenküche	1x0,2x0,5	2,79	x	x	x	-	-	-
Guardolo Di Meso	GAR1	2,74	114	Schlackenküche	1,5x1x1,5	2,11	x	x	x	-	-	-
	GAR2	2,71	156	Schlackenküche	-	3,31			x	-	-	-
	GAR3	2,67	175	Schlackenküche	-	5,04	x	x	x	-	-	-
	GAR4	2,75	191	Schlackenküche	-	4,68			x	-	-	-
	GAR5	4	4,49	Plattenschlacken	0,2x0,2x0,2	0,2	x	x	x	-	-	-
	GAR6	1,4 (?)	2,24	Plattenschlacken	0,1x0,2x0,2	0,08	x	x	x	-	-	-
	GAR7	3,04	10,91	Plattenschlacken	-	0,59	-	-	x	-	-	-

Site archéologique	echantillon	densité	Scorie d'origine (poids en g)	typo	taille fragments(cm3)	poids fragments(g)	PIXE	DRX	MEB- EDS	Möss	μ- sonde e-	μ- XANES
Montesei Di Serso	MS1	3,84	10	Schlackenküche	-	0,99	-	x	x	-	-	-
	MS2	2,82	56	Schlackenküche	-	2,93	x	x	x	-	-	-
	MS3	2,27	23	Schlackenküche	1x1x0,5	1,28	-	x	x	-	-	-
	MS4	3,96	24	Plattenschlacken	-	1,05	-	x	x	-	-	-
	MS5	4,32	11	Plattenschlacken	-	0,72	x	x	x	-	-	-
	MS6	4,39	46	Plattenschlacken	-	1,9	x	x	x	-	-	-
	MS7	2,68	2	Schlackenküche	-	0,54	-	x	x	-	-	-
	MS8	2,53	4	Schlackenküche	m(2)	0,87	-	x	x	-	-	-
	MS9	4,22	7	Plattenschlacken	m(2)	0,8	-	x	x	-	-	-
	MS10	2,95	9	Plattenschlacken	m(3)	0,66	-	x	x	-	-	-
	MS11	2,54	7	Plattenschlacken	0,7x0,5x0,4	0,81	-	x	x	-	-	-
	MSMAT	4,77	1,86	-	-	0,3	x	x	x	-	-	-
Romagnano Loch	ROM1	3,25	112	Schlackenküche	2x1x0,5	2,76	-	x	x	-	-	-
	ROM5	3,99	6	Plattenschlacken	0,3x0,3x0,3	0,28	-	x	x	-	-	-
	ROM6	3,28	51	Plattenschlacken	1,5x1x0,3	4,37	x	x	x	-	-	-
	ROM7	3,17	20	Plattenschlacken	1x1x0,2	1,06		x	x	-	-	-
	ROM8	2,5	2,21	Schlackenküche	m(6): 0,2x0,2x0,2	0,36	-	x	x	-	-	-
	ROM12	2,94	511	Schlackenküche	1x0,5x0,5	1,35	x	x	x	-	-	-
Pergine Valsugana ; Croz Del Cius	SCC	2,56	168	Schlackenküche	-	1,47	x	x	x	-	-	-
La Vela Valbusa	LV2	-	363		poudre	-	x	x	-	-	-	-
	LV11	-	117	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-

Site archéologique	echantillon	densité	Scorie d'origine (poids en g)	typo	taille fragments(cm3)	poids fragments(g)	PIXE	DRX	MEB- EDS	Möss	μ- sonde e-	μ- XANES
Saint-Véran	SV A	3,1	?	Plattenschlacke	2	typique	x	x	x	x	-	x
	SV B	3,3	?	Plattenschlacke	1,5	typique	x	x	x	x	-	-
	SV C	3,37	?	Plattenschlacke	1,5	typique	x	x	x	-	-	x
	SV D	3,38	?	Plattenschlacke	2	typique	x	x	x	-	-	-
	SV E	3,34	?	Plattenschlacke	1,4	typique	x	x	x	-	-	x
	SV F	3,2	?	Plattenschlacke	1,5	courbure	x	x	x	-	-	-
	SV G	3,2	?	Plattenschlacke	2	2 prismations	x	x	x	-	--	-
	SV H	3,52	?	Plattenschlacke	1,2	plate	x	x	x	-	-	-
	SV I	3,15	?	Plattenschlacke	2,5	rebors	x	x	x	-	-	-
	SV J	3,51	?	Plattenschlacke	2	dense	x	x	x	-	-	-
Gudon	Gudon US12E	-	--	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US14F	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US14G	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US14E	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US14C	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US14B	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US14A	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US12D	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US12C	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US12B	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Gudon US12A	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-

Site archéologique	echantillon	densité	Scorie d'origine (poids en g)	typo	taille fragments(cm3)	poids fragments(g)	PIXE	DRX	MEB- EDS	Möss	μ- sonde e-	μ- XANES
Milland	Milland 2015A	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland 2015B	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland 2016	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland 2017A	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland 2026C	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland 2029L	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland BFO10418	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland US15	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland 2029C	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
	Milland 2029H	-	-	Schlackenküche	poudre	-	x	x	-	-	-	-
Orti Bottagnone	OB1	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-
	OB2 (minerai Fe)	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-
Cava Solvay	CS1	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-
	CS2 (roche)	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-
	CS3 (minerai Cu)	-	-	-	-	-	-	x	x	-	-	-

ANNEXE 13 : Compositions élémentaires et structurales des scories archéologiques étudiées.

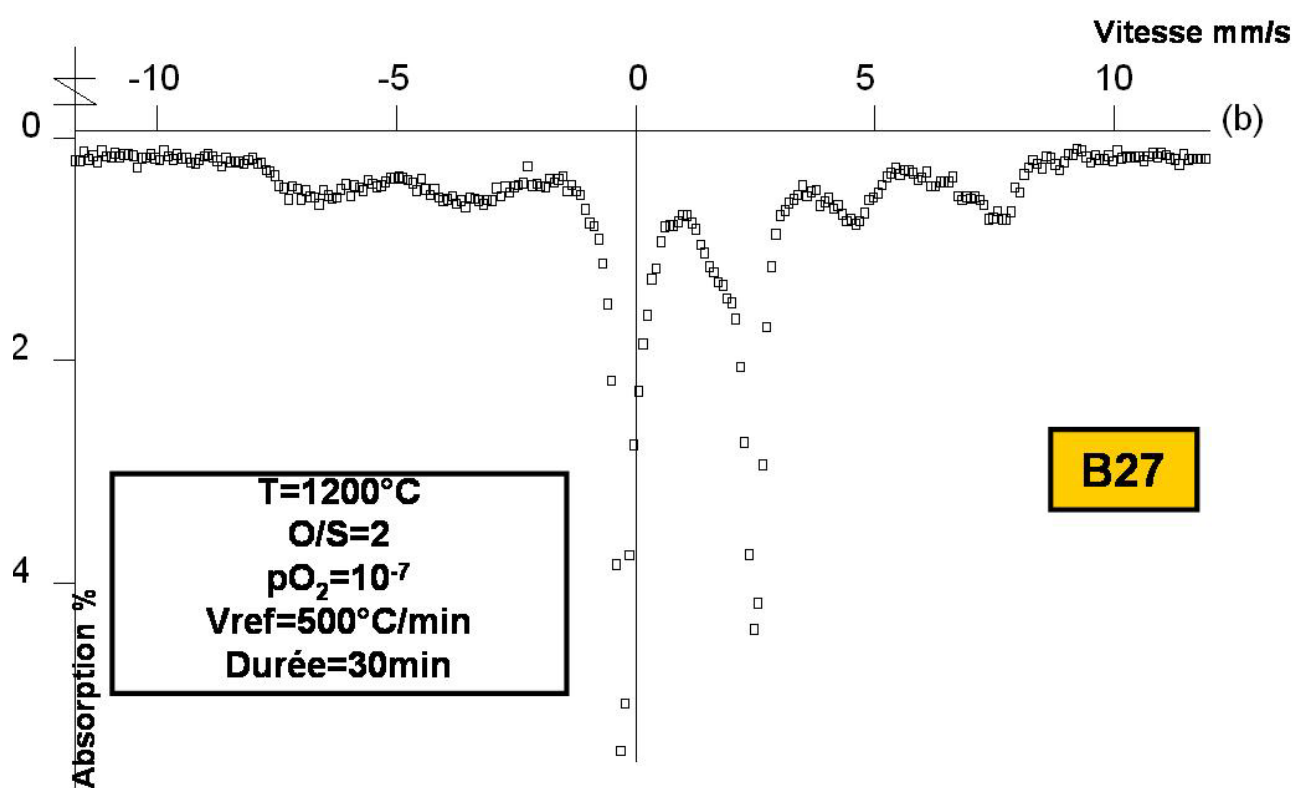
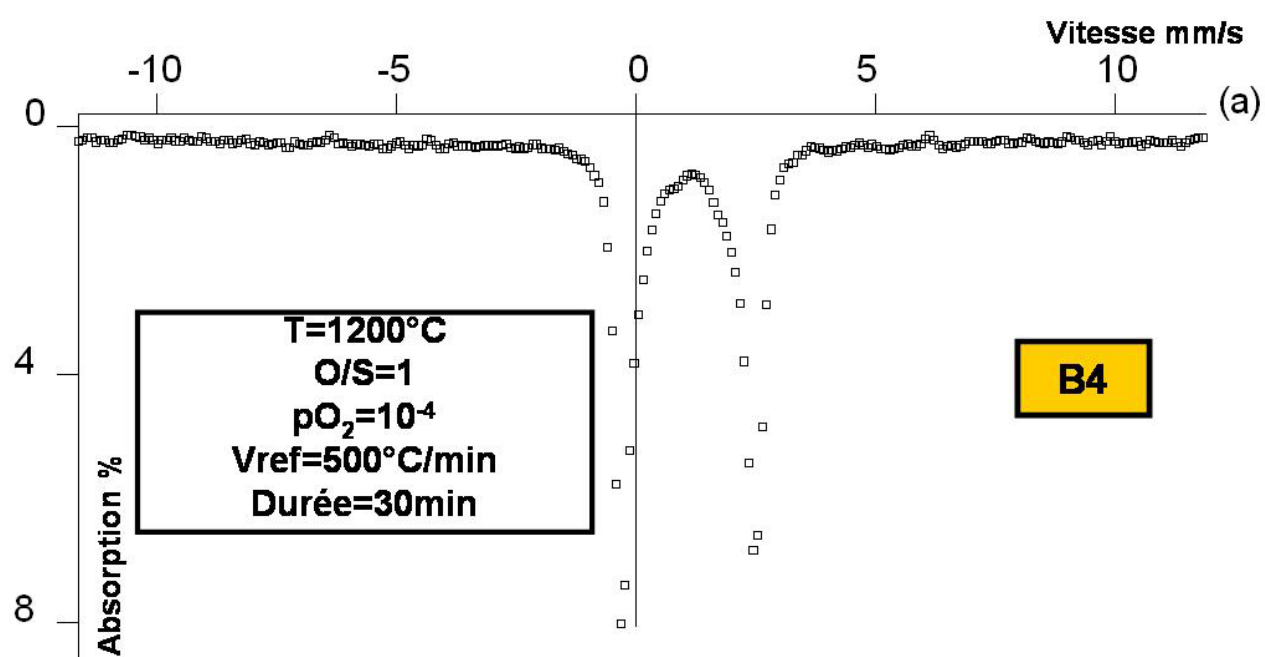
Sites archéologiques	Ech	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	fayalite	magnetite	pyroxène	Silice	Oxyde	Autre
Riparo Di Gaban	GAB 1	0,3	1,5	4,6	36,7	1,4	4,7	0,6	14,9	28,8	2,3	2,4	30	10		50 Quartz 7 Cristobalite	-	-
	GAB 3	< 0,3	1,5	5,8	47,0	0,7	4,3	1,4	3,3	32,4	1,0	1,1	30	-	-	60	-	10 jarosite
Acquaviva Di Benesello	ACQ1	0,3	2,1	6,0	57,6	0,0	3,8	0,3	1,5	24,3	2,6	1,1	55	-	-	45	-	-
	ACQ4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	10	90	-	-
	ACQ5	0,4	2,1	5,5	55,5	0,0	2,2	0,5	2,0	28,7	1,4	1,2	8	-	-	90 quartz 2 cristobalite	-	-
	ACQ11	0,8	3,0	6,8	44,3	< 0,2	1,9	0,6	3,0	36,3	1,2	1,3	-	-	-	-	-	-
Gudon	Gudon US12E	0,8	1,2	6,3	67,2	0,1	0,7	0,2	0,3	19,8	1,2	1,4	-	-	-	-	-	-
	Gudon US14F	< 0,2	0,4	3,3	46,4	< 0,03	10,7	0,3	0,2	29,4	7,7	0,5	-	-	-	-	-	-
	Gudon US14G	< 0,2	0,4	4,3	53,7	0,5	4,9	0,4	0,5	28,0	5,5	0,3	-	-	-	-	-	-
	Gudon US14E	12,4	0,9	2,1	23,8	< 0,06	12,7	0,1	0,3	21,7	2,6	19,5	-	-	-	-	-	-
	Gudon US14C	0,5	1,7	12,4	43,2	0,4	3,5	1,2	2,4	25,8	6,4	1,0	-	-	-	-	-	-
	Gudon US14B	< 0,03	1,0	7,2	56,5	0,2	2,7	0,5	0,4	27,5	3,3	0,1	-	-	-	-	-	-
	Gudon US14A	4,1	1,0	4,0	28,1	0,2	0,4	1,0	2,1	45,3	4,1	6,9	-	-	-	-	-	-
	Gudon US12D	0,5	0,9	5,6	53,6	0,2	3,0	0,4	0,5	29,7	3,7	0,9	-	-	-	-	-	-
	Gudon US12C	< 0,10	1,2	4,8	65,3	< 0,09	0,3	0,2	2,6	23,7	1,4	0,1	-	-	-	-	-	-
	Gudon US12B	1,0	1,9	9,0	45,2	0,2	3,7	0,6	2,0	30,6	4,6	0,2	-	-	-	-	-	-
	Gudon US12A	2,6	1,0	4,3	27,1	0,3	0,4	0,7	1,6	53,9	2,0	4,3	-	-	-	-	-	-

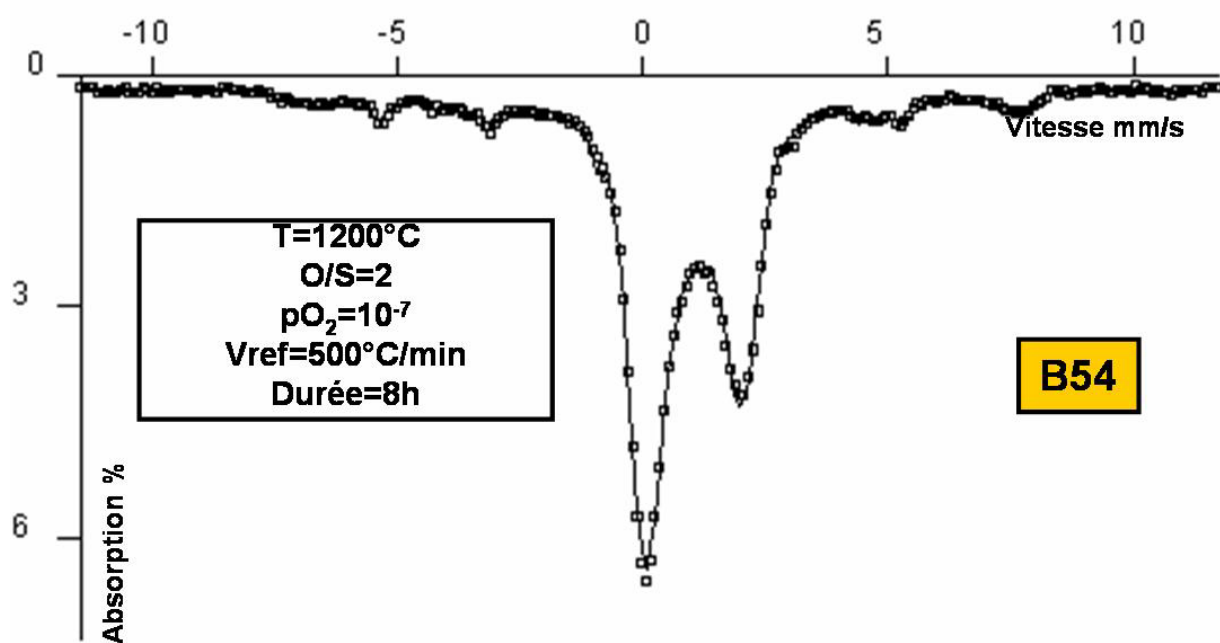
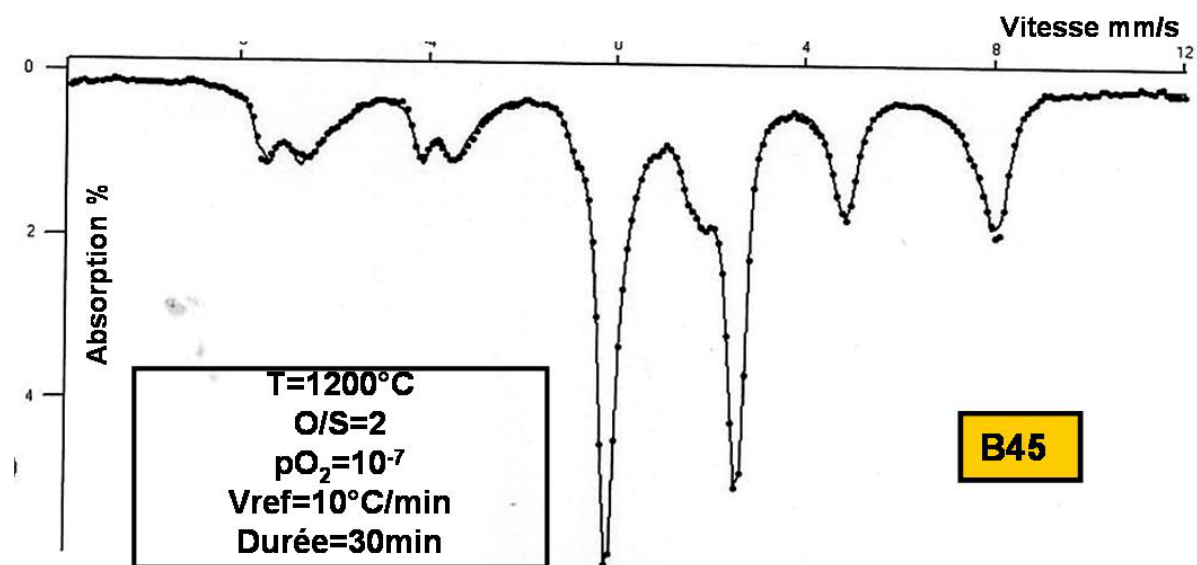
Sites archéologiques	Ech	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	fayalite	magnetite	pyroxène	Silice	Oxyde	Autre
Milland	Milland 2015A	2,4	0,8	2,8	68,1	< 0,09	3,5	0,2	0,3	16,1	0,9	4,2	-	-	-	-	-	-
	Milland 2015B	2,6	1,2	5,5	41,2	0,4	3,0	0,6	1,2	37,9	0,9	4,3	-	-	-	-	-	-
	Milland 2016	1,4	1,1	4,8	45,3	0,8	1,6	0,5	1,2	39,1	0,6	2,7	-	-	-	-	-	-
	Milland 2017A	1,8	1,0	5,0	50,3	0,2	1,6	0,5	0,7	34,4	0,5	3,2	-	-	-	-	-	-
	Milland 2026C	2,7	0,8	4,6	49,7	0,1	1,5	0,7	0,6	32,0	0,8	5,2	-	-	-	-	-	-
	Milland 2029L	1,1	0,8	11,9	71,8	0,3	1,0	1,5	0,2	9,4	0,7	0,4	-	-	-	-	-	-
	Milland BFO104 18	1,9	0,6	2,0	12,7	0,3	11,7	0,3	2,1	41,5	19,8	4,9	-	-	-	-	-	-
	Milland US15	13,8	0,7	2,1	16,3	< 0,02	24,5	0,2	0,4	16,0	2,6	20,5	-	-	-	-	-	-
	Milland 2029C	2,1	0,8	4,5	61,1	0,5	1,4	0,6	0,9	22,8	0,7	4,0	-	-	-	-	-	-
	Milland 2029H	1,7	1,1	5,7	52,7	0,4	1,7	0,3	0,5	29,3	2,0	3,6	-	-	-	-	-	-
Saint-Véran	SV A	4,1	3,3	4,3	43,1	0,3	0,6	0,3	3,8	31,7	5,1	1,8	58	11	32	-	-	-
	SV B	1,8	3,1	4,5	42,9	0,5	0,5	0,5	5,8	31,1	4,1	2,8	17	20	63	-	-	-
	SV C	0,5	3,0	4,0	28,0	1,3	< 0,02	0,1	12,8	42,0	4,0	< 0,02	17	20	63	-	-	-
	SV D	1,5	3,0	4,4	36,8	0,7	0,6	0,3	5,1	34,8	6,0	3,5	60	12	28	-	-	-
	SV E	0,8	1,4	3,0	31,3	0,7	0,1	0,5	6,3	48,6	2,0	3,5	49	17	34	-	-	-
	SV F	0,4	1,1	2,5	25,0	0,6	< 0,4	0,5	7,5	47,0	6,9	4,9	40	12	45	-	-	-
	SV G	< 0,6	1,8	2,9	26,6	0,4	0,4	0,3	9,0	46,9	3,1	5,0	58	7	36	-	-	-
	SV H	< 0,3	1,0	1,5	18,8	0,5	0,1	0,2	11,2	57,9	1,4	4,5	51	5	44	-	-	-
	SV I	< 0,5	2,4	3,3	30,3	0,5	< 0,4	0,3	14,2	33,1	8,4	3,4	30	11	58	-	-	-
	SV J	0,1	1,1	1,9	14,6	0,6	0,3	0,3	5,8	63,3	2,8	6,8	76	13	11	-	-	-

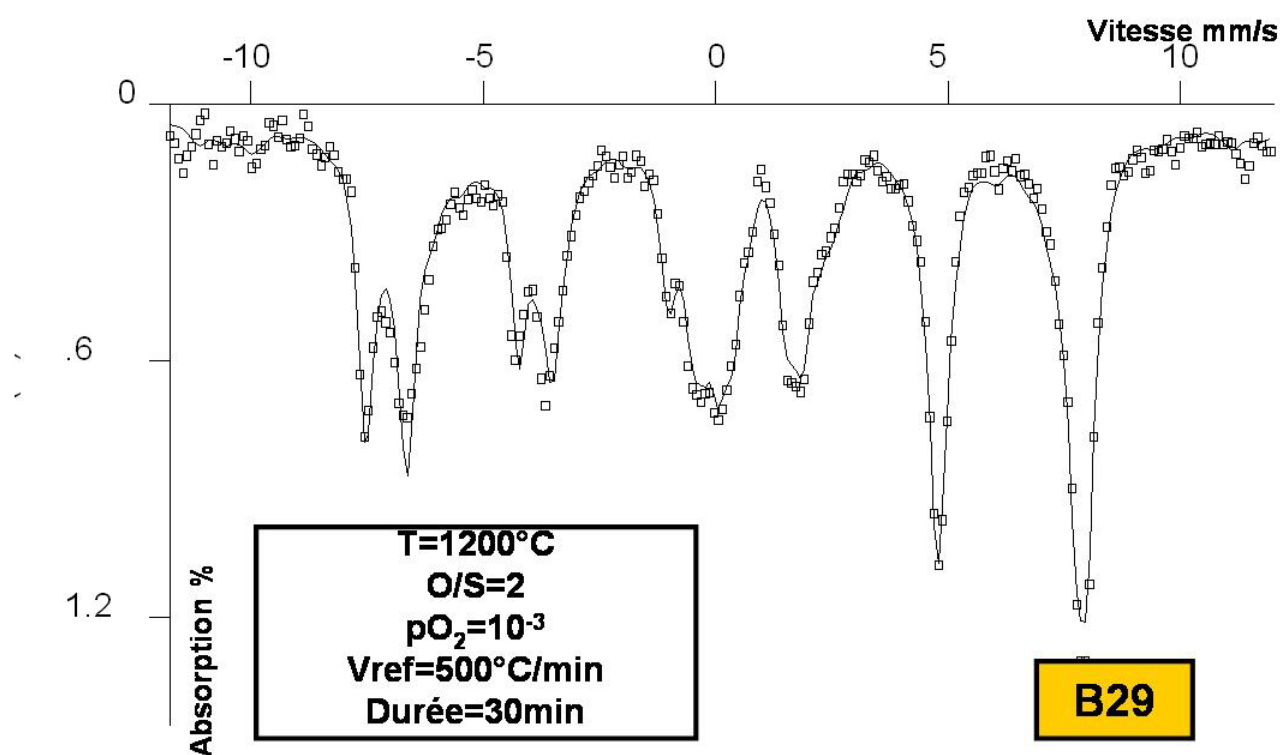
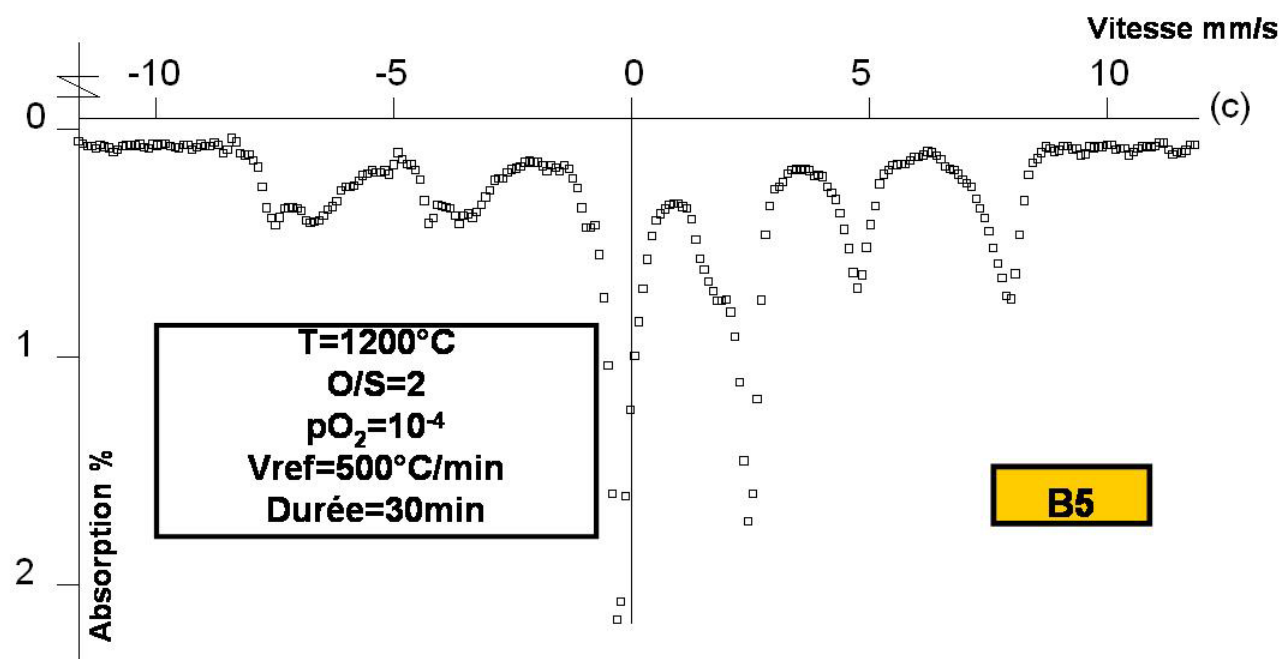
ANNEXE 14 : Caractéristiques des pré seuils des spectres μ -XANES

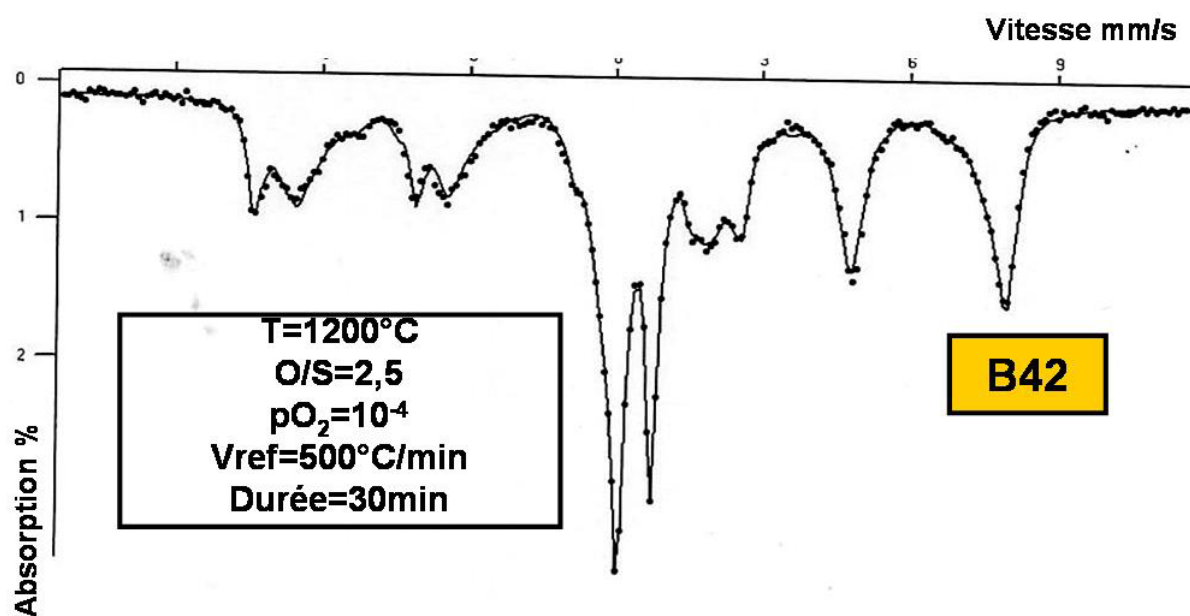
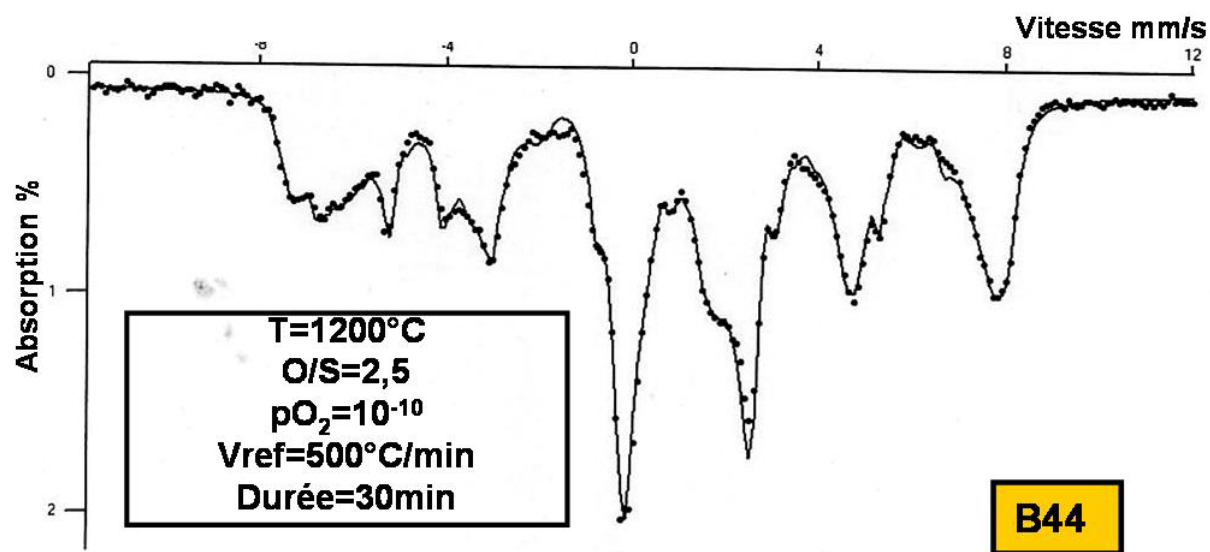
	Echantillon	Zone	Point	Hauteur normalisée	position (keV)	largeur (eV)	aire intégrée	position centroïde (keV)	Aire centroïde	R ²
Scories Saint-Véran	SVE	1	1	0,038	7,1111	1,221	0,058	7,1118	0,147	0,9931
				0,024	7,1118	1,221	0,048			
				0,025	7,1129	1,221	0,041			
	SVE	2	1	0,019	7,1114	1,403	0,0314	7,1123	0,111	0,9974
				0,0254	7,1121	1,403	0,0418			
				0,023	7,1135	1,403	0,0378			
	SVE	2	4	0,021	7,1114	1,384	0,0328	7,1124	0,112	0,9648
				0,0255	7,1121	1,384	0,0412			
				0,0232	7,1134	1,384	0,038			
	SVC	1	3	0,017	7,1109	1,295	0,0281	7,112	0,097	0,9941
				0,022	7,1117	1,295	0,0349			
				0,022	7,1129	1,295	0,0344			
	SVC	1	4	0,018	7,111	1,405	0,0295	7,119	0,0478	0,9859
				0,018	7,112	1,405	0,0298			
				0,015	7,113	1,405	0,0254			
Scories Riparo Di Gaban	GAB3	1	1	0,027	7,111	1,297	0,0413	7,112	0,0984	0,9957
				0,025	7,112	1,297	0,0371			
				0,014	7,113	1,297	0,0207			
	GAB3	2	1	0,035	7,1112	1,201	0,048	7,1119	0,12	0,9946
				0,031	7,1119	1,201	0,048			
				0,018	7,1131	1,201	0,0237			
	GAB6	3	1	0,0334	7,111	1,2157	0,0477	7,1114	0,0801	0,9944
				0,0152	7,112	1,2157	0,0217			
				0,0076	7,113	1,2157	0,0107			
	GAB6	3	3	0,0265	7,1111	1,2637	0,03802	7,1118	0,0946	0,9972
				0,026	7,1118	1,2637	0,03738			
				0,0135	7,1131	1,2637	0,0192			
	GAB6	4	1	0,0253	7,111	1,2937	0,03624	7,1118	0,12	0,99637
				0,0348	7,1117	1,2937	0,04982			
				0,024	7,113	1,2937	0,03425			
	GAB6	4	3	0,03328	7,1111	1,2734	0,05095	7,1118	0,1265	0,9967
				0,02627	7,1119	1,2734	0,040124			
				0,02347	7,1129	1,2734	0,03543			

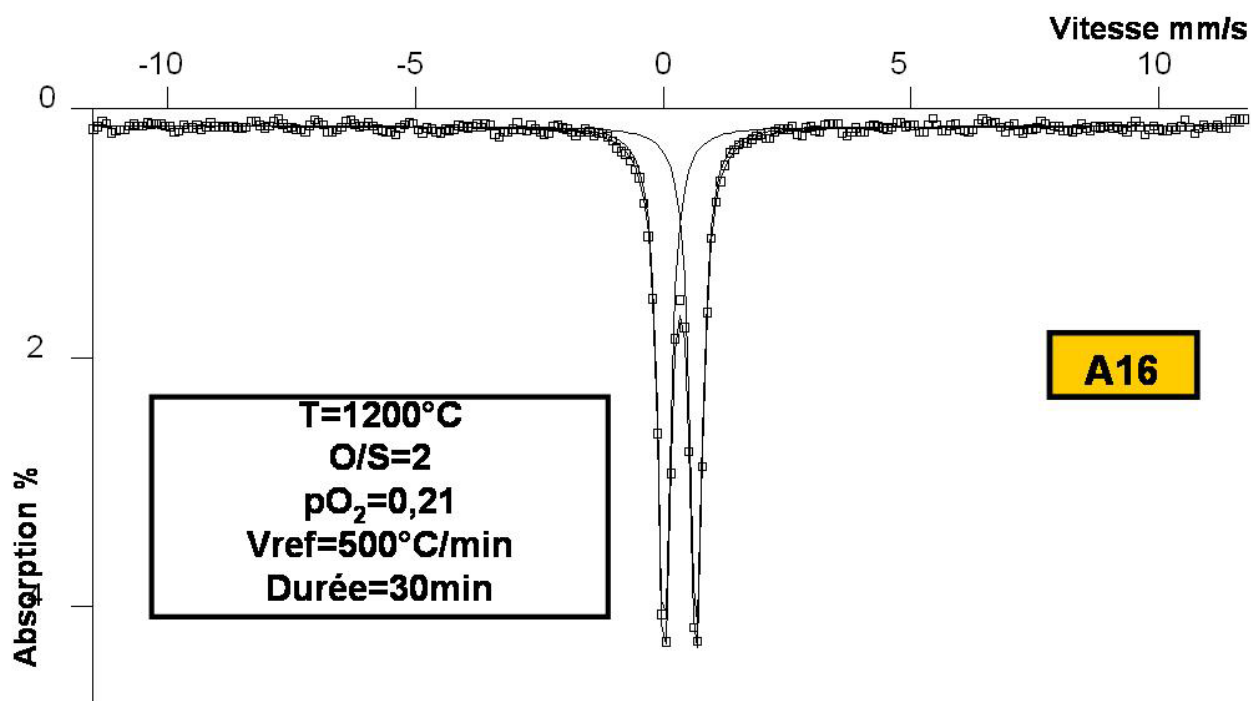
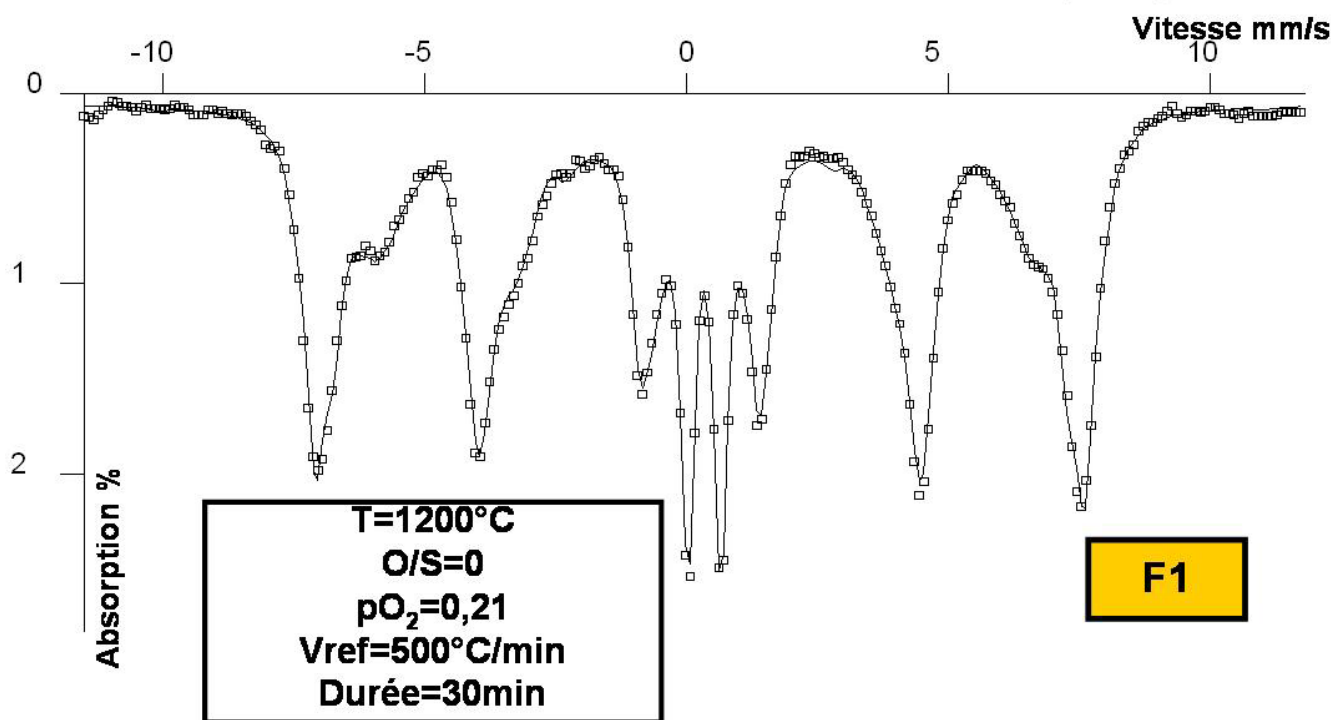
ANNEXE 15 : Spectres Mössbauer











Principales caractéristiques des site des fers non magnétiquement ordonnés

	MOS ou MODIS?	δ (position)	Δ^* (eclatement)	Γ imposée	nb composantes distribution	composante1 position- largeur	composante2 position- largeur	composante3 largeur	%
Fe²⁺ (Oh)									
B4 (v= - 11,63725)	MODIS	1,11	2,33	0,25	1	2,71-0,8	-	-	44
B4 (v= - 4,00506)	MODIS	1,11	2,28	0,25	1	2,71-0,1	-	-	43
B27	MODIS	1,17	2,82	0,2	1	2,8-0,8	-	-	33
B27	MODIS	1,1	2,29	0,3	1	?	-	-	34
B45	MODIS	1,05	2,25	0,3	2	2,60,6	2-0,6	-	19
B45	MODIS	1,18	2,61	0,25	1	2,8-1,3	-	-	41
B54	MODIS	-	-	-	-	-	-	-	-
B54	MODIS	1,05	1,87	0,3	-	-	-	--	68
B5	MODIS	1,17	2,8	0,3	1	2,8-1,2	-	-	21,58
B5	MODIS	1,05	2,03	0,2	2	2,6-0,86	-	-	23
B29	MODIS	1,16	2,53	0,25	2	2,6-0,57	2,2-1,16	-	13
B29	MODIS	1	1,41	0,25	3	2,1-0,3	1,4-0,25	0,57-1,6	10
B42	MODIS	1,18	2,36	0,25	2	2,6-1,4	1,8-1,4	-	25
B44	MODIS	1,18	2,3	0,25	1	2,6-1,3	-	-	47
SVA	MODIS	1,17	2,72	0,2	1	2,8-1,1	-	-	43
SVA	MODIS	1,01	2,59	0,4	6 !	entre 1,6 et 3,8	-	-	21
SVB	MODIS	1,17	2,56	0,2	1	2,8-1,6	-	-	26
SVB	MODIS	1,01	2,33	0,2	3	1,9-0,9	2,7-0,4	3,1-0,4	21
GAB1	MODIS	1,17	2,74	0,25	1	2,7-1,1	-	-	29
GAB1	MODIS	1,11	2,22	0,4	3	2,1-0,5	2,8-0,5	1,7-0,3	37
GAB3	MODIS	1,16	2,69	0,2	2	2,8-0,4	2,4-0,4	-	36
GAB3	MODIS	1,11	2,57	0,2	1	?	-	-	42
Fe³⁺ (Delafossite-CuFeO₂)									
B42	MODIS	0,39	0,81	0,25	1	0,6-0,6	-	-	33
B1	MODIS	0,39	0,87	0,25	1	0,6-0,6	-	-	27
A16	MOS	0,39		0,31*	-	-	-	-	100
Fe³⁺ (Oh)									
B4(v= - 11,63725)	MODIS	0,28	1,26	0,3	2	1,11-0,3	1,3-0,6	-	6
B4 (v= - 4,00506)	MODIS	0,28	1,1	0,3	3	1,12-0,4	1,71-0,4	2,16-0,4	7
B27	MODIS	0,3	0,67	0,25	2	0,42-0,34	1-0,28	-	9,24
B45	MODIS	0,36	1,28	0,3	1	0,5-0,5	-	-	5
B54	MODIS	0,33	0,74	0,3	-	-	-	-	21
B5	MODIS	0,28	0,66	0,2	3	1,1-0,26	0,67-0,26	0,2-0,5	4
B29	DIS	0,3	0,87	0,3	-	-	-	-	13
SVA	MODIS	0,4	0,72	0,4	6!	entre 0,2 e 1,5			23
SVB	MODIS	0,36	0,92	0,3	1	0,9-0,8			19
GAB1	MODIS	0,4	0,76	0,4	6!	entre 0,2 et 1,4			22
GAB3	MODIS	0,4	0,9	0,4	3	0,7-0,3	1,1-0,3	1,3-0,3	22

Principales caractéristiques des différents site des fers de la magnétite

	δ (mm/s)	Γ (mm/s)	E (mm/s)	H*(Tesla)	%	site	% magnetite
B27	0,66	0,5	0,01	39	18	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	27
B27	0,29	0,5	-0,06	45,2	9	[Fe ³⁺]Td	
B45	0,67	0,3	-0,01	42,9	21	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	34
B45	0,27	0,3	-0,02	46,7	13	[Fe ³⁺]Td	
B54	0,67	0,3	-0,01	37,9	6	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	8
B54	0,28	0,3	-0,02	43,6	2	[Fe ³⁺]Td	
B5	0,66	0,45	0,01	41,5	28	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	42
B5	0,29	0,3	-0,06	44,5	14	[Fe ³⁺]Td	
B29	0,66	0,5	-0,05	46,4	50	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	74
B29	0,29	0,4	-0,01	48,8	24	[Fe ³⁺]Td	
B44	0,67	0,35	-0,02	40,8	33	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	46
B44	0,28	0,35	-0,01	46,6	13	[Fe ³⁺]Td	
B42	0,67	0,4	-0,01	42,7	26	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	42
B42	0,28	0,3	-0,02	45,6	16	[Fe ³⁺]Td	
F1	0,47	0,45	0,001	424530	20	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	73
F1	0,31	0,45	0,028	40	20	[Fe ³⁺]Td	
SVA	0,66	0,5	0,01	46,7	8	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	13
SVA	0,29	0,5	-0,06	46,5	5	[Fe ³⁺]Td	
SVB	0,66	0,5	0,01	44,7	18	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	34
SVB	0,29	0,5	-0,06	47,1	16	[Fe ³⁺]Td	
GAB1	0,66	0,5	0,01	48,4	8	[Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]Oh	12
GAB1	0,29	0,5	-0,06	49,9	4	[Fe ³⁺]Td	