ArcheoSciences

Revue d'archéométrie

40 | 2016

Varia

Suivi de la fusion expérimentale de la galène de Melle (79) par microspectroscopie Raman

Follow-up of the experimental fusion of galena from Melle (79): μ Raman study

Florence Mercier-Bion et Florian Téreygeol

Édition électronique

URL : <https://journals.openedition.org/archeosciences/4813>

DOI : 10.4000/archeosciences.4813

ISBN : 978-2-7535-5384-2

ISSN : 2104-3728

Éditeur

Presses universitaires de Rennes

Édition imprimée

Date de publication : 30 décembre 2016

Pagination : 137-148

ISBN : 978-2-7535-5382-8

ISSN : 1960-1360

Référence électronique

Florence Mercier-Bion et Florian Téreygeol, « Suivi de la fusion expérimentale de la galène de Melle (79) par microspectroscopie Raman », *ArcheoSciences* [En ligne], 40 | 2016, mis en ligne le 30 décembre 2018, consulté le 23 février 2022. URL : <http://journals.openedition.org/archeosciences/4813> ; DOI : <https://doi.org/10.4000/archeosciences.4813>

Suivi de la fusion expérimentale de la galène de Melle (79) par microspectroscopie Raman

Follow-up of the Experimental Fusion of Galena from Melle (79): μ Raman Study

Florence MERCIER-BION^a et Florian TEREYGEOL^a

Résumé : Cette étude porte sur l'étude (macroscopique et microscopique) de la transformation de la galène, minerai argentifère pour les périodes anciennes, et son évolution jusqu'au plomb, à partir d'un référentiel produit expérimentalement dans un four à moufle fonctionnant au charbon de bois. En effet, si la réaction chimique qui conduit du sulfure au plomb d'œuvre est identifiée depuis longtemps, sa reproduction dans un réacteur type bas-fourneau demeure insatisfaisante et les tentatives de compréhension des procédés de transformation de la galène restent largement infructueuses. Cette absence de maîtrise du procédé bloque les possibles réflexions sur les bilans matières et sur le poids des exploitations minières dans les économies anciennes notamment pour ce qui touche à la circulation du plomb. Ainsi, deux grands moments dans cette chaîne de production doivent être mieux appréhendés : la phase de grillage de la galène et la réduction en plomb. Pour répondre à ces objectifs, la microspectroscopie Raman apporte une vision complémentaire de l'approche macroscopique sur la transformation de la galène argentifère, en particulier pour identifier les différentes espèces chimiques du plomb (oxydes, sulfates, oxysulfates) formées au cours de ces opérations. Lors de l'approche expérimentale choisie, la modification de ce minéral se produit selon les étapes suivantes : (1) apparition du soufre élémentaire et des sulfates dès les cinq premières minutes de grillage; (2) diminution des sulfates au profit de l'apparition d'oxydes de plomb (PbO_2 , Pb_3O_4 , puis signature de la transformation de Pb_3O_4 en PbO), à partir des résultats obtenus sur l'échantillon traité pendant dix minutes; (3) poursuite de la diminution des sulfates avec apparition des carbonates de plomb, comme le laisse entrevoir la caractérisation de l'échantillon après trente-cinq minutes de transformation.

Abstract: *This paper focuses on the study (macroscopic and microscopic) of the transformation of classic silver ore (galena: PbS) and its evolution from a repository produced experimentally in a muffle furnace operating at charcoal. While the chemical reaction that leads from the sulfide lead bullion is identified for a long time, its reproduction in a reactor bottom furnace remains unsatisfactory and attempts to understand the transformation processes of the galena remain largely unsuccessful. This lack of mastery of the process blocks possible reflections on material balances and weight mining in ancient economies including matters related to the circulation of lead. Thus two great moments in this production line must be better understood: the roasting phase of galena and the reduction into lead. To reach these objectives, μ Raman spectroscopy provides a complementary view of the macroscopy approach to processing the silver galena especially to identify the various chemical species of lead (oxides, sulfates, oxysulfates, carbonates) formed during the transformation of galena. The transformation of the mineral occurs in the following steps: appearance of elemental sulfur and sulfates in the first minutes; reduction of sulfates in favor of the emergence of lead oxides; further reduction of sulfates with the appearance of cerussite.*

Mots clé : galène argentifère, Melle (79), microspectroscopie Raman, PbS , grillage, oxydes de plomb, sulfates de plomb, cérusite.

Keywords : *silver-ore galena, Melle (79), Raman spectroscopy, galena transformation, lead oxides, lead sulfates, cerussite.*

1. INTRODUCTION

Pour les périodes anciennes, deux grandes chaînes opératoires métallurgiques sont généralement admises comme

permettant d'aboutir au plomb d'œuvre à partir d'un minerai sulfuré : le procédé par grillage (qui permet de transformer les sulfures en oxydes) puis réduction pendant laquelle le métal est produit (Fluck *et al.*, 1994) et celui par grillage

^a LAPA-IRAMAT, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 GIF-SUR-YVETTE, France. (florence.mercier@cea.fr) (florian.tereygeol@cea.fr)

et réaction qui est celui sur lequel nous nous appuyons ici (Téreygeol et Cruz, 2012). Dans la première chaîne, deux structures sont nécessaires : une aire ouverte de grillage et un four de fusion. Pour la seconde, seul un four de fusion est utilisé. Jusqu'à présent, ce second mode ne semblait apparaître qu'au cours de la période moderne (Tylecote, 1992).

La publication de Mahé-Le Carlier *et al.* (Mahé-Le Carlier *et al.*, 2010) rapporte trois différents procédés de transformation de la galène en plomb et les réactions chimiques associées, avec les rendements associés décrits dans le traité moderne de métallurgie de C. Schnabel de 1896 (Schnabel, 1896) :

– « Méthode par grillage et réaction » : le grillage de la galène s'effectue en milieu oxydant en chauffant mais sans que celle-ci fonde (la galène est laissée au contact de l'air pendant un temps suffisant pour former PbO et $PbSO_4$) ce qui aboutit à la formation de PbO ou de $PbSO_4$ selon les réactions à des températures de 300-40 °C. Ensuite, dans un deuxième temps, en augmentant la température autour de 600 à 800 °C, il se produit la phase de réaction : PbS et PbO (ou $PbSO_4$) réagissent entre eux pour former Pb . On peut donc déjà obtenir du Pb métal dès la phase de grillage avec cette méthode.

– « Méthode par grillage et réduction » : la phase de grillage est la même mais la phase de réaction est remplacée par la phase de « réduction » qui consiste à placer la galène dans un second four à atmosphère réductrice avec comme combustible le charbon, et il s'ensuit la réduction de PbO et $PbSO_4$ en Pb .

– « Méthode par précipitation » : le procédé consiste à désulfurer la galène en même temps que l'on réduit le plomb.

Pour faire sauter ce verrou, nous avons souhaité repenser l'approche expérimentale en nous éloignant quelque peu des conditions archéologiques expérimentales propres à chaque site, sans pour autant rejoindre les conditions de laboratoire. Les deux grands moments dans cette chaîne de production doivent être mieux appréhendés : (1) la phase de grillage de la galène ; (2) la phase de fusion du minerai de plomb.

Dans cette étude, l'objectif est de suivre comment, à partir d'un référentiel produit expérimentalement dans un four à moufle fonctionnant au charbon de bois sur le principe du grillage et réaction, la transformation d'une galène se déroule jusqu'à l'obtention du plomb d'œuvre. Cette approche est permise grâce à des analyses conduites par μ Raman.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'expérience a été conduite avec de la galène provenant du gisement de Melle que nous avons nous-mêmes extraite

manuellement. Elle est qualifiée de « pure » bien que nous sachions que ce terme recouvre une gamme de minerai pouvant encore contenir jusqu'à 10 % en masse de composés autres que le sulfure de plomb. Dans le cas de Melle, il s'agit principalement de quartz et de calcaire. Le choix de ce gisement repose sur son accessibilité actuelle, sur son lien avec la plus grosse entreprise minière du monde franc (Téreygeol, 2014) et sur l'existence d'une plate-forme d'archéologie expérimentale sur le site (Téreygeol, 2013). Des lots de 20 g sont préparés dont un est choisi comme témoin. Treize échantillons passent au scorificateur, sorte de creuset largement ouvert, dans un four à moufle artisanal chauffé au charbon de bois. La température au sein de ce moufle varie entre 850 et 900 °C. Cette gamme rend compte à la fois des sautes de température lors de l'adjonction de charbon et du gradient thermique au sein du moufle qui mesure vingt-cinq centimètres de long et dix centimètres de large. La première prise est passée au four durant 5 minutes puis retirée. La durée est augmentée de 5 minutes pour chaque nouvel essai jusqu'à un maximum de 50 minutes. Chaque échantillon est donc noté en fonction de son temps passé (en minutes) au four : de T5 à T50. La prise T25 a été doublée et la prise T40 triplée. Soit treize échantillons à l'issue de l'expérience. Le savoir-faire acquis lors des travaux sur les essais (Gauthier et Téreygeol, 2013) nous a permis de calibrer cette série en sachant qu'habituellement la transformation complète de la matière est obtenue au bout de 40 minutes. Bien évidemment à ce moment, nous sommes au-delà de notre problématique puisque nous obtenons normalement un bouton de plomb et de la scorie.

Pour le suivi par μ Raman de la transformation de ce sulfure de plomb, nous avons sélectionné un blanc (T0) constitué par la poudre de minerai non chauffé et les essais T5, T10 et T35. Les essais T5 et T10 ont été stoppés en atmosphère oxydante alors que l'essai T35 a passé ses 10 dernières minutes en atmosphère réductrice. Systématiquement, l'apparition de fumerolles blanches marque le palier des 800 °C lors de nos expériences. De par l'odeur, il s'agirait d'un dégagement à base de soufre.

Préparation des échantillons

Les échantillons de galène ont été préparés sous deux formes pour les analyses par microspectroscopie Raman :

– soit par analyse directe dans le scorificateur pendant différentes durées (5, 10, 15 et 35 minutes et uniquement obtention de spectres μ Raman) ;

– soit par analyse de sections transverses : il s'agit des creusets découpés transversalement puis enrobés dans une résine époxy et polis ensuite jusqu'à 1 μ m pour la réalisation

de cartographies μ Raman. L'analyse de ces sections polies permet ainsi de suivre l'évolution de la réaction de transformation de la galène au sein du scorificateur : du fond du creuset vers la surface, et de la périphérie vers le centre.

L'échantillon de galène avant toute chauffe (T0) a été préparé selon les mêmes protocoles.

Microspectroscopie Raman

Les analyses Raman ont été effectuées au Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération (LAPA/NIMBE – Centre d'Etudes de Saclay). Le spectromètre utilisé, de marque Renishaw®, est un Invia Reflex® équipé d'un laser Nd : YAG émettant à 532 nm. Celui-ci est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope optique qui permet d'analyser une surface d'environ $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$. La calibration en énergie du spectromètre est effectuée à l'aide d'un cristal de silicium sur sa bande Raman à $520,5\ \text{cm}^{-1}$. La précision en nombre d'onde est de $\pm 1\ \text{cm}^{-1}$. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 60 secondes. L'acquisition et le traitement des données sont effectués sur le logiciel Wire®. La puissance du faisceau laser est de 0,1 MW, choisie pour ne pas modifier la galène tout en ayant des signaux Raman largement exploitables, et ainsi pouvoir discriminer aisément les espèces chimiques du Pb créées lors du grillage du minéral de celles induites par la dégradation de PbS sous l'effet de la chaleur apportée par le faisceau. Cette valeur de puissance de travail est très inférieure à celles utilisées (entre 5 et 15 MW) dans la bibliographie pour les études de photodégradation de la galène (Batonneau *et al.*, 2000; Batonneau, 2002).

La microspectroscopie Raman permet l'identification des espèces chimiques du plomb formées lors du processus de transformation de la galène, tels que les oxydes, les sulfates, les oxysulfates et les carbonates de plomb. Le tableau 1 donne les valeurs des bandes Raman de la littérature sur différents composés contenant du Pb (sulfates, oxydes, carbonates) et pour des espèces chimiques plus complexes formées lors de la modification sous faisceau laser de la galène.

Ainsi, les sulfates de plomb se caractérisent par un signal Raman à $960\text{-}970\ \text{cm}^{-1}$, les oxydes de plomb de type litharge $\alpha\text{-PbO}$, massicot $\beta\text{-PbO}$ par des bandes Raman situées entre 200 et $600\ \text{cm}^{-1}$ et les carbonates de plomb de type cérrusite PbCO_3 par des signaux dans la région $1\ 000\text{-}1\ 200\ \text{cm}^{-1}$. Plus précisément, la litharge $\alpha\text{-PbO}$ est suivie par sa bande à $339\ \text{cm}^{-1}$, le massicot $\beta\text{-PbO}$ par sa bande à $289\ \text{cm}^{-1}$, le minium Pb_3O_4 par des bandes à 390 et $548\ \text{cm}^{-1}$, la plattnerite PbO_2 par sa bande à $515\ \text{cm}^{-1}$, les sulfates de plomb par leur bande vers $970\ \text{cm}^{-1}$ et les carbonates de plomb

(cérrusite PbCO_3 et hydrocérrusite $2\text{Pb}(\text{CO}_3)\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$) par leur bande vers $1050\ \text{cm}^{-1}$.

Ainsi, par μ Raman, les espèces chimiques du Pb peuvent être facilement discernées par la position de leurs bandes et, dans ce travail, ont été suivies toutes les étapes de transformation de la galène en termes de composés du Pb formés.

Dans notre travail, les caractérisations μ Raman sont de deux types : (i) analyses ponctuelles et obtention de spectres Raman avec un faisceau de $\sim 1\ \mu\text{m}$ de diamètre ; (ii) cartographies sur des zones d'intérêt de la surface avec un faisceau de $\sim 1\ \mu\text{m}$ de diamètre. La cartographie Raman est réalisée en définissant la région spectrale en cm^{-1} du signal Raman principal correspondant à chaque phase de Pb et en choisissant l'aire nette du pic plutôt que son intensité. Ainsi, la répartition de chaque espèce du Pb (sulfure, oxyde, sulfate, carbonate, ...) est restituée au sein de la surface analysée. De plus, pour chaque pixel de la cartographie, le spectre Raman est récupéré.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

La figure 1 présente le spectre μ Raman de la galène à T0, avant toute chauffe. Ce spectre est typique de la galène comme rapporté dans la bibliographie. La galène, comme tous les minéraux cristallins du groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, est un faible diffuseur Raman, comme ceci est prédit par l'analyse en théorie des groupes par Ferraro, 1975 et constaté expérimentalement dans différents travaux (Shapter *et al.*, 2000; Batonneau *et al.*, 2000; Batonneau *et al.*, 2002) mettant en évidence l'inactivité de la galène en Raman ou son unique bande à $454\ \text{cm}^{-1}$. Cependant, sous certaines énergies d'excitation, la galène peut présenter trois bandes Raman localisées à 154 , 204 et $454\ \text{cm}^{-1}$, la dernière étant la plus intense et correspondant à la première harmonique du mode LO de phonon (Smith *et al.*, 2002). Cette bande est ainsi observée sur le spectre Raman de la figure 1. Aucune autre espèce du plomb n'a été observée à partir de la caractérisation de cet échantillon de galène non traité.

Comme il n'y a pas recouvrement entre la signature Raman de la galène et les espèces du plomb susceptibles d'être formées lors du grillage de la galène (tableau 1), la spectrométrie Raman nous permet de suivre aisément les transformations chimiques de la galène lors du processus de grillage et lors de sa phase de réduction, *via* la formation des espèces chimiques du plomb tels que les sulfates, les oxydes, les oxy-sulfates et les carbonates.

La figure 2 représente l'image optique de la zone cartographiée par μ Raman en surface de l'échantillon T5. La présence de galène est observée sur cette image optique.

Nature de la phase à base de plomb	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Références bibliographiques
Galène analysée à 1,5 mW X100	451 (f,l)	Batonneau <i>et al.</i> , 2000; Batonneau, 2002
Galène analysée à 15 mW Objectif X100 (même pointé)	430 (f) – 601 (f) – <u>964</u> (F)	Batonneau <i>et al.</i> , 2000; Batonneau, 2002
Galène photodégradée à 15 mW et analysée ensuite à 1,5 mW Objectif X100 (même pointé)	334 (f) triplet : 427 (f) – 440 (f) – 449 (f) doublet : 601 (f) – 619 (f) <u>975</u> (F) doublet : 1053 (f) – 1070 (f)	Batonneau <i>et al.</i> , 2000; Batonneau 2002
PbSO ₄ Poudre de référence 1,5 mW Objectif X100	doublet : 438 (F) – 450 (F) triplet : 607 (f) – 619 (f) – 642 (f) <u>979</u> (F) doublet : 1060 (f) – 1155 (f)	Batonneau <i>et al.</i> , 2000; Batonneau 2002
Anglésite analysée à 5 mW Objectif X50	438 (f) – 449 (f) 605 (tf) – 618 (tf) <u>977</u> (F)	Shapter <i>et al.</i> , 2000
PbO.PbSO ₄ Poudre de référence 1,5 mW Objectif X100	285 (f) – 335 (f) doublet : 427 (f) – 441 (f) doublet : 601 (f) – 619 (f) <u>975</u> (F) doublet : 1055 (f) – 1069 (f)	Batonneau <i>et al.</i> , 2000; Batonneau, 2002
3PbO.PbSO ₄ Poudre de référence 1,5 mW Objectif X100	288 (f) 348 (f) – 366 (f) 431 (f) – 450 (f) 605 (f) <u>960</u> (F) 1017 (f) – 1048 (f) – 1081 (f) – 1124 (f)	Batonneau <i>et al.</i> , 2000; Batonneau, 2002
4PbO.PbSO ₄ Poudre de référence 1,5 mW Objectif X100	296 (f) – 322 (f) – 344 (f) 430 (f) – 443 (f) 602 (f) – 611 (f) <u>966</u> (F) 1044 (f) – 1084 (f) – 1132 (f)	Batonneau <i>et al.</i> , 2000; Batonneau, 2002
α-PbO (litharge)	<u>145</u> (F) – 420 285 (tf) 339 (f)	Burgio <i>et al.</i> , 2001 San Andrés <i>et al.</i> , 2008
β-PbO (massicot)	143 (F) 285 (f) 289 (f) 385 (f)	Burgio <i>et al.</i> , 2001 Bernard <i>et al.</i> , 2009 San Andrés <i>et al.</i> , 2008
PbO ₂ (plattnérite)	517 <u>515</u> (f,l) – 653 (f,l) 517	Aze, 2005 Burgio <i>et al.</i> , 2001 Miguel <i>et al.</i> , 2009
Pb ₃ O ₄ (minium)	314 – 389 (f) – 550 (f) <u>122</u> (F) – 390 (f) – ~550 (f) <u>122</u> (F) -149 (f) -390 (f) – 548 (f)	Aze, 2005 Burgio <i>et al.</i> , 2001 Miguel <i>et al.</i> , 2009
PbCO ₃ (cérussite) ou « plomb blanc »	1055 (F) 1055 (F)	Bernard <i>et al.</i> , 2009 Shi <i>et al.</i> , 2006
2Pb(CO ₃)Pb(OH) ₂ (hydrocérussite)	1050 (F)	Bernard <i>et al.</i> , 2009

Figure 1 : Spectre Raman de l'échantillon T0. Conditions d'analyse : longueur d'onde incidente : 532 nm, puissance laser : 0,1 MW, temps d'acquisition : 60s.

Figure 1 : μ Raman spectrum for the sample T0. Incident wavelength: 532 nm, laser power: 0,1 MW, acquisition time: 60 seconds.

Deux signatures Raman différentes sont issues de cette cartographie, indiquant deux espèces de Pb (figure 3). Le premier spectre montre uniquement un pic à 474 cm^{-1} , non observable sur la galène non chauffée et pouvant être attribué à la présence de soufre élémentaire (Gauthier et Debeau, 1976; De Giudici *et al.*, 2007). Le second spectre montre un pic à 970 cm^{-1} caractéristique de la présence des sulfates. D'après la bibliographie sur l'oxydation de la galène par Raman (Batonneau *et al.*, 2000; Trettenham *et al.*, 1993; Muralha *et al.*, 2012), la présence de la bande Raman ν_1 de la liaison S-O des sulfates (SO_4^{2-}) à 970 cm^{-1} caractérise une transformation de la galène en sulfates de plomb. La bande ν_1 de la liaison S-O des sulfates est large, et pourrait témoigner de la présence de sulfates acides de type PbHSO_4 qui peuvent se former à chaud plus facilement que les sulfates (Colomban *et al.*, 1986; Mhiri *et al.*, 1991). Cette forme élargie de la bande ν_1 des sulfates est aussi rapportée dans la bibliographie pour des études sur des verres borosilicatés de type $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ contenant des sulfates, alors qu'en comparaison, pour le composé BaSO_4 non vitreux, la bande ν_1 des sulfates est très étroite (Lenoir *et al.*, 2009). Cette forme élargie de la bande ν_1 du signal sulfate est aussi mise en évidence dans toutes les études Raman de la transformation de la galène par photodégradation laser (Batonneau *et*

al., 2000; Batonneau, 2002, Shapter *et al.*, 2000). Ainsi, le grillage de la galène pourrait être associé à la formation d'une matrice sulfatée vitreuse. La majorité des spectres issus de la cartographie Raman met en évidence la signature de sulfates (spectre 2 – figure 3). Ainsi, la galène, après cinq minutes de chauffe, ne présente plus du tout la même signature Raman que la galène non chauffée : la mise en évidence de soufre élémentaire *via* un pic à 474 cm^{-1} (spectre 1) (Gauthier et Debeau, 1976) et de sulfates *via* un pic à 970 cm^{-1} (spectre 2) est observée.

La figure 4 présente la distribution de ces deux phases dans la zone cartographiée par μ Raman : celle du soufre élémentaire (région spectrale $437\text{--}480\text{ cm}^{-1}$) et celle des sulfates *via* le signal Raman ν_1 de la liaison S-O (SO_4^{2-}) (région spectrale : $782\text{--}1\,032\text{ cm}^{-1}$). Lors du grillage, la modification de la surface du minerai est hétérogène puisque les sulfates de Pb sont situés de manière localisée en surface mais aussi autour des cristaux de galène. Ainsi, dès les cinq premières minutes de grillage, la transformation de la galène s'effectue de manière très localisée avec apparition de soufre élémentaire et d'espèces sulfatées.

De façon à suivre l'évolution de la transformation de la galène au cours de la durée du processus de grillage, la figure 5 présente l'image optique de la zone cartographiée par μ Raman pour l'échantillon T10 préparé sous forme de section polie.

Trois signatures Raman différentes sont extraites de la cartographie μ Raman (figure 6). D'une part, le spectre du soufre (a) et celui des sulfates d'après l'apparition de la bande Raman ν_1 (SO_4^{2-}) à 970 cm^{-1} (b). D'autre part, un type de spectre supplémentaire (c) est observé pour cet échantillon avec plusieurs signaux bien distincts témoignant (1) de la présence d'oxydes de plomb : $\sim 265\text{ cm}^{-1}$ (signature de la

Tableau 1 : Valeurs et intensités (F : forte, m : médium, f : faible, l : large, t : très) des bandes Raman pour des composés à base de Pb (galène, galène photodégradée, sulfates de plomb, oxydes de plomb, oxy-sulfates de plomb, carbonates de plomb). Pour chaque composé, la bande principale est soulignée.

Table 1: Position of Raman bands for lead compounds (galena, photodegraded galena, sulfates, oxides, carbonates). For each compound, the main band is underlined.

Figure 2 : Image optique de la zone cartographiée par μ Raman pour l'échantillon T5 préparé sous forme de section polie.

Figure 2: Optical image corresponding to the μ Raman map for the sample T5 prepared as cross section.

Figure 3 : (Voir planche couleur XVI) Deux types de spectres μ Raman extraits de la cartographie de la figure 2 pour l'échantillon T5 préparé sous forme de section polie. Spectre 1 : présence de soufre moléculaire (signal à 474 cm^{-1}). Spectre 2 : présence de sulfates (signal à 970 cm^{-1}). Conditions d'analyse : longueur d'onde incidente : 532 nm , puissance laser : $0,1\text{ MW}$, temps d'acquisition : 60 s .

Figure 3: (See colour plate XVI) μ Raman spectra extracted from the μ Raman mapping of the Figure 2 for the sample T5 prepared as cross section. The first spectrum (red) indicates the presence of elemental sulfur from the Raman signal at 474 cm^{-1} and the second one (green) evidences the presence of sulfates via the signal at $\sim 970\text{ cm}^{-1}$. Incident wavelength: 532 nm , laser power: $0,1\text{ MW}$, acquisition time: 60 seconds .

Figure 4 : (Voir planche couleur XVI) Cartographie μ Raman d'une surface correspondant à l'échantillon T5 préparé sous forme de section polie : en rouge, répartition du soufre élémentaire (région spectrale $437\text{--}480\text{ cm}^{-1}$); en vert, répartition des sulfates via le signal Raman ν_1 de la liaison S-O (SO_4^{2-}) (région spectrale : $782\text{--}1\,032\text{ cm}^{-1}$). Conditions d'analyse : longueur d'onde incidente : 532 nm , puissance laser : $0,1\text{ MW}$, nombre de points : 40 , 60 s d'acquisition/point.

Figure 4: (See colour plate XVI) μ Raman mapping for the sample T5 prepared as cross section (red: galena region $437\text{--}480\text{ cm}^{-1}$; green: sulfates ν_1 (SO_4^{2-}) $782\text{--}1\,032\text{ cm}^{-1}$). The transformation products of the galena, as the lead sulfates are located around the galena. Incident wavelength: 532 nm , laser power: $0,1\text{ MW}$, 40 points, 60 s of acquisition/point.

Figure 5 : Image optique de la zone cartographiée par μ Raman pour l'échantillon T10 préparé sous forme de section polie.
 Figure 5: Optical image corresponding to the μ Raman map for the sample T10 prepared as cross section.

Figure 6 : Spectres μ Raman extraits de la cartographie μ Raman de la figure 4 correspondant à l'échantillon T10 préparé sous forme de section polie : (a) soufre moléculaire; (b) présence de sulfates (b) présence d'oxydes PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 (c). PbO_2 semble prédominant par rapport à Pb_3O_4 car la bande de PbO_2 à 506 cm^{-1} est bien visible tandis que la bande de Pb_3O_4 à 550 cm^{-1} est absente : seul un épaulement est visible. Conditions d'analyse : longueur d'onde incidente : 532 nm , puissance laser : $0,1\text{ MW}$, temps d'acquisition : 60 s .

Figure 6: μ Raman spectra extracted from the μ Raman mapping of the Figure 4 for the sample T10 prepared as cross section. Three spectra are evidenced: (a) formation of molecular sulfur; (b) formation of lead sulfates; (c) formation of lead oxides PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 . PbO_2 seems to be predominant relatively to Pb_3O_4 as the main Raman band at 550 cm^{-1} is absent (only a shoulder is evidenced). Incident wavelength: 532 nm , laser power: $0,1\text{ MW}$, acquisition time: 60 seconds .

transformation des oxydes de type Pb_3O_4 et PbO_2) (Burgio *et al.*, 2001), $\sim 330\text{ cm}^{-1}$ (litharge $\alpha\text{-PbO}$), 383 cm^{-1} (Pb_3O_4), 434 et 506 cm^{-1} (PbO_2) et (2) de la présence de sulfates de plomb à 975 cm^{-1} et à $1\,049\text{ cm}^{-1}$ (Wiechert *et al.*, 2005; Miguel *et al.*, 2009; Lara *et al.*, 2011; Shapter *et al.*, 2000). Concernant les oxydes de plomb, l'espèce PbO_2 semble prédominante par rapport à Pb_3O_4 car la bande de PbO_2 à 506 cm^{-1} est bien visible tandis que la bande principale de Pb_3O_4 à 550 cm^{-1} est absente (seul un épaulement est visible).

La figure 7 reporte la répartition μRaman des différentes espèces de plomb formées sur l'échantillon T10 avec la répartition des sulfates ν_1 (SO_4^{2-}) (région spectrale : $782\text{-}1\,032\text{ cm}^{-1}$) et celle des oxydes de plomb de type $\text{PbO}_2/\text{Pb}_3\text{O}_4$ (région spectrale : $500\text{-}562\text{ cm}^{-1}$). La répartition de toutes les espèces du plomb est hétérogène et se situe plutôt à l'extérieur des cristaux de galène.

Le type de morphologie observé dans cette zone de transformation de la galène fait penser à de la plattnérite PbO_2 (figure 8), ce qui est cohérent avec la signature de cet oxyde observée sur le spectre Raman (figure 6c).

Comme pour l'échantillon T5, la répartition des produits de transformation de la galène, sulfates et oxydes de Pb est hétérogène et se situe plutôt en périphérie des cristaux de galène. Aucune signature de soufre élémentaire n'est observée pour cette durée de grillage.

Ces observations par μRaman suggèrent que durant la chauffe, la surface de la galène se modifie en différents oxydes de Pb et sulfates de Pb dès les premières minutes du traitement : au bout de 5 minutes, la galène se transforme en soufre élémentaire et en sulfates majoritairement et à l'issue des 10 minutes, une tendance à la diminution des sulfates au profit de l'apparition d'oxydes de plomb (PbO_2 , Pb_3O_4 , signature de la dégradation de Pb_3O_4 en PbO) est observée. À partir de la zone cartographiée (figure 9) pour l'échantillon T35, trois signatures Raman (figure 10) sont mises en évidence : celle de la galène avec la présence des sulfates de Pb (a) ; celle de la galène avec la coexistence de sulfates de plomb et de carbonates de Pb dans des proportions relatives variables (b et c).

La cartographie μRaman (figure 11) de l'échantillon T35 montre une répartition hétérogène à la fois des sulfates mais aussi des carbonates de plomb ainsi qu'une tendance à l'anti-corrélation de ces phases. Ainsi, par rapport aux deux échantillons T5 et T10, l'augmentation de la durée de transformation de la galène conduit à une tendance à la diminution des sulfates de Pb et à l'apparition de carbonates de Pb signée par le signal Raman intense de la cérusite ou/et hydrocérusite à $1\,055\text{ cm}^{-1}$ (Shi *et al.*, 2006; Bernard *et al.*, 2009).

Figure 7 : (Voir planche couleur XVI) Cartographie μRaman d'une surface correspondant à l'échantillon T10 préparé sous forme de section polie : (a) en vert, répartition des sulfates de plomb *via* le signal Raman ν_1 (SO_4^{2-}) (région spectrale : $782\text{-}1\,032\text{ cm}^{-1}$) ; (b) en bleu, répartition du signal Raman des oxydes de Pb de type $\text{PbO}_2/\text{Pb}_3\text{O}_4$ (région spectrale : $500\text{-}562\text{ cm}^{-1}$). Les produits de transformation de la galène, ici les sulfates de Pb et les oxydes de Pb et, se situent plutôt autour des cristaux de galène. Conditions d'analyse : longueur d'onde incidente : 532 nm , puissance laser : $0,1\text{ MW}$, nombre de points : 150, 60s d'acquisition/point.

Figure 7: (See colour plate XVI) μRaman mapping for the sample T10 prepared as cross section: (a) green: sulfates ν_1 (SO_4^{2-}) $782\text{-}1\,032\text{ cm}^{-1}$; (b) blue: lead oxides $\text{PbO}_2/\text{Pb}_3\text{O}_4$ $500\text{-}562\text{ cm}^{-1}$. The transformation products of the galena, as the lead oxides and sulfates are located around the galena. Incident wavelength: 532 nm , laser power: $0,1\text{ MW}$, 150 points, 60s of acquisition/point.

Figure 8 : (a) Image optique μ Raman (X50) correspondant à un spectre où tous les oxydes de Pb ont été mis en évidence (figure 6c). La morphologie de cette zone ressemble à de la plattnerite PbO_2 (b).

Figure 8: (a) Raman optical image X50 corresponding to the area for which all the lead oxides were evidenced by Raman (figure 5c). The morphology of this area seems to be similar to that of "plattnerite" (b).

Figure 9 : Image optique de la zone cartographiée par μ Raman pour l'échantillon T35 préparé sous forme de section polie.

Figure 9: Optical image corresponding to the μ Raman map for the sample T35 prepared as cross section.

Ainsi, le grillage de la galène induit une répartition spatiale hétérogène des produits de transformation quelle que soit la durée du traitement. La transformation du minerai se produit selon les étapes successives suivantes :

(1) apparition du soufre moléculaire (S_x) et des sulfates de plomb majoritairement dès les premières minutes de grillage ;

(2) pour un temps de grillage de dix minutes, la transformation de la galène se poursuit, avec la diminution de la contribution des sulfates au profit de celle de différents types d'oxydes de plomb (PbO_2 , Pb_3O_4 , puis signature de la dégradation de Pb_3O_4 en PbO) ;

(3) avec l'augmentation du temps de grillage, se poursuit la diminution des sulfates. Les différents oxydes de plomb

disparaissent puis apparaissent les carbonates de plomb, comme le laisse entrevoir la caractérisation de l'échantillon T35.

Nos résultats se rapprochent de la littérature μ Raman sur la dégradation des oxydes de plomb selon : $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{Pb}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{PbO}$ (litharge) $\rightarrow \text{PbO}$ (massicot) (Burgio *et al.*, 2001).

Le procédé moderne (au sens historique du terme) que nous avons reproduit au four à moufle implique une séparation de la charge de minerai d'avec le combustible. Enfin, nous savons que les séries de réactions chimiques peuvent être légèrement différentes selon le type de four employé, Schnabel identifie 3 procédés dans la famille du travail par grillage et réaction (Schnabel, 1896). Une première possibilité consiste à griller la galène jusqu'à obtenir une proportion déterminée des différents composés. Le feu est alors poussé pour que les décompositions et recombinaisons aient lieu jusqu'à l'obtention du plomb métal. C'est la voie par *grillage et réaction*. La seconde solution prolonge le grillage jusqu'à une décomposition complète de la galène et la formation majoritaire d'oxyde de plomb. On procède alors à une réduction. Cette méthode est dite par *grillage et réduction*. Enfin, il est possible de décomposer le sulfure de plomb par le fer à sa température de fusion. Une matte plumbeuse se forme composée de sulfure de fer et de sulfure de plomb. Cette méthode est appelée par *précipitation*. Pour chaque méthode, des variantes sont décrites selon les lieux et les minerais. Nos expérimentations s'apparentent au procédé dit « français ». Schnabel le définit ainsi par ces réactions :

Figure 10 : Différents spectres μ Raman extraits de la zone cartographiée correspondant à l'échantillon T35 préparé sous forme de section polie. (a) présence des sulfates de Pb; (b) et (c) présence simultanée de sulfates de Pb et de carbonates de Pb dans des proportions relatives variables. Longueur d'onde incidente : 532 nm, puissance laser : 0,1 MW. Temps d'acquisition = 60s.

Figure 10: μ Raman spectra extracted from the μ Raman mapping of the Figure 7 for the sample T35 prepared as cross section. Three spectra are evidenced: (a) presence of lead sulfates; (b) and (c) simultaneous presence of lead carbonates and lead sulfates in variable relative proportions. Incident wavelength: 532nm, laser power: 0,1MW, acquisition time: 60 seconds.

Notre étude du suivi de la transformation de la galène par μ Raman a montré la formation de phases intermédiaires du plomb, comme PbO_2 , Pb_3O_4 , et PbCO_3 ¹ uniquement en fin d'opération et les réactions suivantes pourraient être ainsi proposées :

1. La formation du PbCO_3 est directement liée à la nature spécifique du minerai mellois qui se trouve dans une gangue carbonatée.

4. CONCLUSION

Le μ Raman apporte une vision complémentaire de l'approche macroscopique sur la transformation de la galène argentifère. La réalisation de cartographies Raman à partir des échantillons préparés sous forme de sections polies, permet, compte tenu de la distribution spatiale des produits formés, d'avoir une vision statistique de la nature des composés de plomb en fonction des durées lors du processus de

Figure 11 : (Voir planche couleur XVI) Cartographie μ Raman d'une surface correspondant à l'échantillon T35 préparé sous forme de section polie : (a) en vert, répartition des sulfates de plomb *via* le signal Raman ν_1 (SO_4^{2-}) (région spectrale : $782\text{--}1\,032\text{ cm}^{-1}$) ; (b) en jaune, répartition des carbonates de plomb *via* le signal Raman ν_1 (CO_3^{2-}) (région spectrale : $1\,034\text{--}1\,059\text{ cm}^{-1}$). On voit bien que les produits de transformation de la galène sont répartis de manière hétérogène. Conditions d'analyse Raman : longueur d'onde incidente : 532 nm , puissance laser : $0,1\text{ MW}$, nombre de points : 168, 60s d'acquisition/point.

Figure 11: (See colour plate XVI) μ Raman mapping for the sample T35 prepared as cross section: (a) green: sulfates ν_1 (SO_4^{2-}) $782\text{--}1\,032\text{ cm}^{-1}$; (b) yellow: lead carbonates ν_1 (CO_3^{2-}) $1\,034\text{--}1\,059\text{ cm}^{-1}$. The products issued from the galena transformation are distributed heterogeneously. Incident wavelength: 532 nm , laser power: $0,1\text{ MW}$, 168 points, 60s of acquisition/point.

transformation de la galène. La transformation de la galène se fait par apparition progressive de différents composés du plomb (soufre élémentaire, sulfates, oxydes, carbonates).

Plusieurs perspectives s'ouvrent suite à cette première approche. Nous avons montré qu'il était possible de suivre les espèces chimiques formées et leur évolution relative lors de l'intégralité du processus de traitement de la galène. La multiplication des prises permettra d'affiner cette lecture du rythme de transformation de la galène. Il est également souhaitable de suivre l'évolution morphologique par microscopie électronique des produits formés durant la transformation de la galène. Nous entreprenons également la possibilité de caractériser les phases de grillage sur les sites archéologiques.

Bien que pour les fonderies anciennes traitant le plomb, les fouilles d'atelier restent encore trop rares (notons à l'échelle française, pour les 40 dernières années, celles de Pampailly, du Bonhomme, de Melle et de Castel-Minier), il serait pertinent d'observer les minerais issus des fouilles pour identifier ceux ayant subi un grillage. La difficulté est double. D'une part, la transformation de la galène semble débuter en surface. Les minerais comme les autres vestiges subissent une altération post-dépositionnelle qui pourra gêner l'interprétation. D'autre part aucun site métallurgique comme minéralurgique n'a encore livré de structures que l'on puisse associer avec certitude à la phase de grillage telle qu'elle est décrite dans les premiers traités métallurgiques

(Biringuccio, 1540; Agricola, 1556). L'interprétation d'une phase de grillage reposera donc uniquement sur l'observation du minerai sans qu'un croisement ne soit possible avec des structures archéologiques.

Une autre perspective est aussi de reproduire les procédés de réaction carinthien et anglais avant d'essayer le travail par grillage et réduction pour comprendre si ce paradigme technique doit être conservé. En effet, les systèmes classiquement expérimentés reposent tous sur la notion de réduction suivant une analogie avec le système de production du fer!

Bibliographie

- AGRICOLA G., 1986. *De re metallica*, Bâle 1556, réed. Trad. H. C. Hoovgener-bibliographier et L. H. Hoover.
- AZE S., 2005. Altérations Chromatiques des Pigments au Plomb dans les Œuvres du Patrimoine, Thèse de doctorat de l'université Aix-Marseille 3.
- BATONNEAU Y., BREMARD C., LAUREYNS J., MERLIN J. C., 2000. Microscopic and imaging Raman scattering study of PbS and its photo-oxidation products, *Journal of Raman Spectroscopy*, 31, p. 1113.
- BATONNEAU Y., 2002. *Approche physico-chimique des pollutions atmosphériques engendrées par la production pyrométallurgique de plomb et de zinc*. Thèse de l'université des Sciences et Technologie de Lille.

- BERNARD M. C., COSTA V., JOIRET S., 2009. Assessing indoor lead corrosion using Raman spectroscopy during electrochemical reduction. *e-PS*, 6, p. 101-106.
- BIRINGUCCIO V., 1990. *De la Pyrotechnia*, 1540, réed., trad. C.S. Stanley and M.T Gnudi, New York.
- BURGIO L., CLARK R.J.H., FIRTH S., 2001. Raman spectroscopy as a means for the identification of plattnerite (PbO₂) of lead pigments and of their degradation products. *Analyst*, 126, p. 222.
- COLOMBAN Ph., PHAM-THI M., NOVAK A., 1986. Thermal history and phase transitions in the superionic protonic conductors CsHSO₄ and CsHSeO₄. *Solid State Ionics*, 20 Issue 2, p. 215-225.
- DE GIUDICI G., RICCI P., LATTANZI P., ANEDDA A., 2007. Dissolution of the (001) surface of galena: an in situ assessment of surface speciation by fluid-cell micro-Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 92, p. 518-524.
- FERRARO J. R., 1975. Factor group analysis for some common minerals. *Appl. Spectrosc.*, 29, p. 418.
- FLUCK P., FLORSCH N., GOLDENBERG G., WAGNER H., 1994. La métallurgie du cuivre et du plomb argentifères dans les Vosges Centrales (X-XVIII), approche archéologique et archéométrique. In P. Benoît (dir.), *Mines et métallurgie, Les chemins de la recherche, Programme Pluriannuel en Sciences Humaines Rhône-Alpes*, 21, Lyon, 135-171.
- GAUTHIER G., DEBEAU M., 1976. Spectres de diffusion Raman du soufre β monoclinique. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 32, p. 1007-1010.
- GAUTHIER J., TÉREYGEOL F., 2013. Small scale reduction of argentiferous galena: first experimental approach to ores assaying techniques. In D. Dungworth, R. Doonan, *Accidental and experimental archaeometallurgy, HMS Occasional Publication*, 7, p. 143-148.
- LARA R.H., BRIONES R., MONROY M.C., MULLET M., HUMBERT B., DOSSOT M., NAJA G.N., CRUZ R., 2011. Galena weathering under simulated calcareous soil conditions. *Science of the Total Environment*, 409, p. 3971.
- LENOIR M., GRANDJEAN A., POISSONNET S., NEUVILLE D.R., 2009. Quantitation of sulfate solubility in borosilicate glasses using Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, p. 1468-1473.
- MAHÉ-LE CARLIER C., PLOQUIN A., FLUCK P., 2010. Apport de la géochimie et de la pétrologie à la connaissance de la métallurgie primaire du plomb argentifère au Moyen Âge. *ArcheoSciences*, 34, p. 159-176.
- MC GUIRE M.M., JALLAD K.M., BEN-AMOTZ D., HAMERS R.J., 2001. Chemical mapping of elemental sulfur on pyrite and arsenopyrite surfaces using near-infrared imaging microscopy. *Applied Surface Science*, 178, p. 105-115.
- MHIRI T., DAOUD A., COLOMBAN Ph., 1991. Defect-induced smoothing of the superionic phase transition in Cs_{1-x}M_xHSO₄ protonic conductors : I. potassium substitution. *Solid State Ionics* 44, Issues 3-4, p. 215-225.
- MIGUEL C., CLARO A., GONÇALVES A. P., MURALHA V.S.F., MELO M. J., 2009. A study on red lead degradation in a medieval manuscript Lorvao Apocalypse (1189). *J. Raman Spectrosc.*, 40, p. 1966-1973.
- MURALHA V.S.F., BURGIO L., CLARK R. J. H., 2012. Raman spectroscopy analysis of pigments on 16-17th c. Persian manuscripts. *Spectrochimica Acta Part A*, 92, p. 21.
- SAN ANDRÈS M., DE LA ROJA J. M., DORNHEIM S. D., 2008. *Litharge and massicot : thermal decomposition synthetic route for basic lead(II) carbonate and Raman spectroscopy analysis, Lasers in the conservation of Artworks*. Castillejo et al., editors, Taylor and Francis Group, London.
- SCHNABEL C., 1896. *Traité théorique et pratique de Métallurgie – Cuivre – Plomb – Argent – Or*. Traduit de l'allemand, Librairie Polytechnique Baudry et Cie, Paris.
- SHAPTER J.G., BROOKER M.H., SKINNER W.M., 2000. Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy. *Int. J. Miner. Process.*, 60, p. 199.
- SHI J., LI T., FENG M., MAO Z., WANG C., 2006. Study of the corrosion from the printing plates of "Guang Zi" by Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc.*, 37, p. 836.
- SMITH G.D., FIRTH S., CLARK R.J.H., CARDONA M., 2002. First- and second-order Raman spectra of galena (PbS). *Journal of Applied Physics*, 92, 8, p. 4375.
- TÉREYGEOL F., 2013. *Comprendre les savoir-faire métallurgiques antiques et médiévaux*, ed. Errance.
- TÉREYGEOL F., 2014. *Du monde franc aux califats omeyyade et abbasside : extraction et produits des mines d'argent de Melle et de Jabali*. Begleitband zur Ausstellung « Silberpfade zwischen Orient und Okzident » im Deutschen Bergbau-Museum Bochum.
- TÉREYGEOL F., CRUZ P., 2012. Die Silberwerke von Potosi: Das wichtigste Technologiezentrum Südamerikas aus der Sicht der Autoren der Inka und der Spanier. *Der Anschnitt*, 64, p. 93-108.
- TRETENHAHN G.L.J., NAUER G.E., NECKEL A., 1993. Vibrational Spectroscopy on the PbO-PbSO₄ system and some related Compounds Part 1: Fundamentals, infrared and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 5, p. 85.
- TYLECOTE R. F., 1992. *A history of metallurgy*, 2nd ed., the institute of materials, 205 p.
- WIECHERT D., GRABOWSKY S. P., SIMON M., 2005. Raman spectroscopic investigation of evaporated PbO layers. *Thin Solid Films*, 484, p. 73.

Figure 3 : Florence MERCIER-BION et Florian TEREYGEOL, Suivi de la fusion expérimentale de la galène de Melle (79) par microspectroscopie Raman (p. 142)

Figure 4 : Florence MERCIER-BION et Florian TEREYGEOL, Suivi de la fusion expérimentale de la galène de Melle (79) par microspectroscopie Raman (p. 142)

Figure 7 : Florence MERCIER-BION et Florian TEREYGEOL, Suivi de la fusion expérimentale de la galène de Melle (79) par microspectroscopie Raman (p. 144)

Figure 11 : Florence MERCIER-BION et Florian TEREYGEOL, Suivi de la fusion expérimentale de la galène de Melle (79) par microspectroscopie Raman (p. 147)