Année 2024

N°attribué par la bibliothèque
|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR DU **MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE**

Spécialité : Chimie

Ecole Doctorale **:** Sciences de la Nature et de l'Homme – ED 227

Présentée et soutenue publiquement par

Clément VUILLARD

Le 12 Juin 2024

Le vitriol au Moyen Âge : entre physico-chimie et archéologie expérimentale

Sous la direction de **:**

REMAZEILLES Céline	**MdC, LaSIE, université de La Rochelle**	**Co-direction**
ROUCHON Véronique	**Pr, CRC, Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris (075)**	**Co-direction**
TEREYGEOL Florian	**DR, IRAMAT-LAPA, CEA-CNRS**	**Co-encadrant**

Devant le jury composé de :

BELLOT-GURLET Ludovic	**Pr, MONARIS, Sorbonne Université**	**Rapporteur**
CHABAS Anne	**Pr, LISA, Université Paris Est Créteil**	**Rapportrice**
REICHE Ina	**DR, C2RMF**	**Présidente jury**
CORVISIER Jérôme	**EC, Mines Paris, PSL, centre de Géoscience, Fontainebleau**	**Examinateur**
MERCIER Florence	**CR, NIMBE, CEA-CNRS**	**Examinatrice**

Membres invités

FERRARIS Cristiano	**MC, IMPMC, Sorbonne Université**	**Invité**
WALLEZ Gilles	**Pr, Institut de Recherche de Chimie Paris**	**Invité**

SOMMAIRE

Introduction ..... ***i***

Chapitre I : Synthèse Bibliographique ***1***

I – Les vitriols, produits essentiels à la société depuis le Moyen Âge **1**

I.1 – Vitriols, un terme parmi d'autres pour désigner les sulfates métalliques. 1

I.2 – De l'archéologie à l'histoire : des sites de fouilles aux archives 2

I.3 – Les encres métallo-galliques : des témoins de la composition des *vitriols* 3

I.3.a – Le cas de manuscrits du XIIième s. produits sur la moitié nord de la France. 5

I.3.b – L'encre des manuscrits de la fin du XIVième s. 5

II – La chimie des sulfates métalliques. **7**

II.1 – Les sulfates comme produits de météorisation des sulfures 8

II.2 – Les sulfates métalliques : une grande famille liée à des mécanismes de diagenèse complexes 10

II.2.a – Des taux d'hydratation variés 10

II.2.b – Des concrétions minérales qui incorporent plusieurs métaux 11

II.2.c – Les phénomènes de paragenèse 13

II.3 – Formation des sulfates de fer, cuivre et zinc. 14

II.3.a – Précipitation des sulfates métalliques 14

II.3.b – Précipitation de solutions solides de sulfates métalliques hydratés 18

II.3.c – Le développement des modélisations numériques thermodynamiques 21

II.4 – La stabilité des phases minérales 23

III – Quelques sources historiques **26**

III.1 – Naturalis Historia de Pline l'Ancien 26

III.1.a – Alumen (Livre 35, chapitre 52) : 26

III.1.b – Atramentum sutorium (livre 34, Chapitre 12) 29

III.2 – De Re Metallica de Georgius Agricola 32

III.2.a – La synthèse de vitriol 32

III.2.b – Vitriols et aluns 40

Positionnement de la recherche entreprise **43**

Chapitre 2 : Matériels et méthodes ***45***

I – Procédés mis en œuvre pour la synthèse de vitriols, $MeSO_4 \cdot nH_2O$ (Me=Fe, Cu et/ou Zn) **46**

I.1 – Protocole de synthèse des *vitriols* en contexte d'archéologie expérimentale 46

I.2 – Protocoles de synthèse des *vitriols* de laboratoire 48

I.2.a – Préparation des solutions concentrées en sulfates métalliques ferreux 48

I.2.b – Évaporation des solutions de sulfates métalliques et cristallisation 49

II – Méthodes d'analyse structurale **52**

II.1 – Diffraction des rayons X (DRX) 53

II.1.a – Contraintes analytiques liées aux sulfates de fer 53

II.1.b – le diffractomètre retenu 55

II.2 – Micro-spectroscopie Raman 57

II.2.a – Les mesures par micro-spectroscopie Raman 57
II.2.b – Spectres de référence des sulfates métalliques 59

III – Méthodes d'analyse élémentaire 61
III.1 – Spectroscopie de Fluorescence des rayons X (FRX) 61
III.1.a – L'imageur JetStream : imagerie et analyses ponctuelles 62
III.1.b – Le spectromètre Epsilon 3 : dosage et analyse spectrale (Omnian) 65
III.2 – Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) 66

IV – Modélisations des précipitations avec le logiciel Chess 67
IV.1 – Choisir entre Chess et PHREEQC 68
IV.2 – Les modèles numériques 68
IV.3 – Les bases de données 70

Chapitre 3 : Mise en place d'un protocole de quantification élémentaire par fluorescence des rayons X 73

I – Démarche générale du processus de quantification 73

II – Analyse FRX des solutions aqueuses de sulfates métalliques. 75
II.1 – L'étalonnage de solutions contenant un seul type de sulfate métallique 75
II.2 – Les effets de matrice sur le signal mesuré en solution 77
II.2.a – L'acide sulfurique : pas d'effet sensible sur le signal des métaux 77
II.2.b – Les mélanges binaires d'ions métalliques M_1-M_2 77
II.3 – Facteurs de correction $FM1M2$ 79
II.4 – Application du facteur de correction $FM1M2$ pour la quantification élémentaire des solutions aqueuses. 80
II.5 – Validation de la méthode : croisement avec des mesures SAA 81
II.6 – Dosage de solutions contenant simultanément fer, cuivre et zinc. 82

III – La quantification élémentaire des *vitriols* solides 85
III.1 – Le cas des *vitriols* comprenant deux métaux M_1 et M_2 (fer-cuivre ou fer-zinc) 85
III.2 – Le cas de *vitriols* comprenant simultanément fer, cuivre et zinc 86

IV – Evaluation d'une autre approche pour corriger les effets de matrice 87
IV.1 – L'équation de Shermann 87
IV.2 – Le modèle de Shermann appliqué aux solutions de sulfates métalliques 89
IV.3 – Le modèle de Shermann appliqué aux *vitriols* solides 90

Chapitre 4 : Résultats 93

I – Caractérisation des *vitriols* synthétisés 93
I.1 – Aspect visuel et structures cristallines des *vitriols* synthétisés 93
I.1.a – Aspect des vitriols synthétisés sur la plateforme expérimentale de Melle 93
I.1.b – Aspect des vitriols synthétisés au laboratoire 97
I.1.c Identification des phases formées par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X 99
I.2 – Analyses élémentaires des *vitriols* synthétisés 106
I.2.a – Homogénéité/hétérogénéité de la composition élémentaire des vitriols synthétisés 106
I.2.b – Composition et structure des vitriols obtenus 112

I.3 – Procédés de fabrication et composition des vitriols : quelques pistes exploratoires 113
I.3.a – Purification des vitriols 113
I.3.b – La question du plomb 114
II – Prédiction de la précipitation des sulfates métalliques : limites et validité de la modélisation thermodynamique 121
II.1 – Première approche de la prédiction de la précipitation des sulfates métalliques avec le logiciel Chess 121
II.2 – Cas des solutions comprenant un seul sulfate métallique : calculs basés sur les constantes de solubilité 123
II.3 – Ajustement des constantes de solubilité 128
II.3.a – Mise à jour de la base de données 128
II.3.b – Correction de l'activité de l'eau 129
II.4 – Constantes de dissociation du complexe $MSO_{4\,(aq)}$ dans l'eau 131
II.5 – Mélanges binaires de sulfates 132
II.5.a – Les vitriols de fer et de cuivre 133
II.5.b – Les vitriols de fer et de zinc 133
II.5.c – Pour aller plus loin … 134
III – L'altération des *vitriols* 135
III.1– Le cas des spécimens historiques du MNHN 136
III.1.a – Possibilités de discrimination des sulfates métalliques par spectroscopie Raman 136
III.1.b – Altération des spécimens de mélanterite issus des collections du MNHN 143
III.2 – La déshydratation de la mélanterite en contexte de laboratoire 148
III.2.a – Le montage expérimental 148
III.2.b – L'aspect visuel des échantillons à l'issu des 102 jours 150
III.2.c – Les analyses par spectroscopie Raman 152
Conclusion 163
Annexe 1 : Les principes de fonctionnement des outils analytiques 174
La spectroscopie Raman 174
La diffraction des rayons X (DRX) 174
La spectroscopie de fluorescence X 176
Annexe 2 : Diagramme de Pourbaix du plomb en milieu sulfaté 177
Annexe 3 : Spécimens de la galerie minéralogique 178
Annexe 4 : La calibration des hygro boutons 207

Introduction

Les *vitriols*, tels que définis au XVIIIième siècle[1], s'apparentent à des sulfates métalliques, dont la couleur serait représentative du métal sollicité : vert pour le sulfate de fer, bleu pour le sulfate de cuivre et blanc pour le sulfate de zinc. Cette classification est, au regard de la chimie moderne, relativement approximative, car on sait aujourd'hui que les sulfates métalliques hydratés sont susceptibles d'incorporer des ions exogènes en quantités significatives. Elle reste toutefois valide, si l'on se restreint à des *vitriols* qui n'incorporent qu'un seul élément métallique. Elle n'était certainement pas acquise deux siècles plus tôt. Dans le traité d'Agricola[2], le terme *vitriol* est mentionné, généralement au singulier, sans distinction particulière des métaux impliqués. Dans ces traités, sont mentionnées dans le même chapitre la fabrication des *vitriols* et celle des *aluns*, qui font, quant à eux, référence à des sulfates d'éléments légers, sans qu'il soit bien aisé de savoir si, à l'époque, ils impliquaient de l'aluminium, du potassium ou de l'ammoniaque. Des sites médiévaux de production d'*aluns* ont été retrouvés et fouillés, en revanche peu de sites de production de vitriols médiévaux ont été identifiés et fouillés. Il est probable que les *aluns* et les *vitriols* ont également une proximité d'ordre géographique, et que ces deux types de produits aient été fabriqués sur des mêmes sites de production lorsque la matière première le permettait.

Depuis l'Antiquité, les *vitriols* ont été utilisés comme mordant pour la teinturerie. Ce sont également des substances appréciées pour le tannage des peaux. De plus, leurs propriétés astringentes en ont fait des ingrédients incontournables de la pharmacopée antique et médiévale[3]. Enfin, les *vitriols* correspondent à l'un des trois ingrédients indispensables à la fabrication des encres noires métallo-galliques, largement utilisées pour l'écriture au Moyen Âge. A ce titre, l'analyse élémentaire de manuscrits médiévaux constitue une voie intéressante pour évaluer la variété des *vitriols* qui étaient en usage à cette période. Les études réalisées à ce sujet montrent que les *vitriols* utilisés pouvaient tout aussi bien être très purs en fer, qu'inclure, en sus du fer, des quantités importantes de cuivre et zinc.

Nous nous sommes alors demandé dans quelle mesure l'évolution de la composition élémentaire des encres pouvait être mise en parallèle des méthodes de production des *vitriols* médiévaux. Cela nécessite d'identifier les minéraux auxquels ces *vitriols* font référence, et d'évaluer leur capacité à accueillir des métaux exogènes. Pour mieux appréhender ces questions de production, il nous a donc semblé nécessaire d'en revenir à la manière dont les sulfates métalliques précipitent.

Un état des connaissances actuelles relatives aux processus de formation des sulfates métalliques est dressé dans une première partie du chapitre 1. Ces connaissances ont été mises à profit pour examiner à nouveaux frais quelques textes anciens décrivant les *vitriols* et leur fabrication. Il aurait été judicieux que ces textes correspondent à l'époque médiévale. Malheureusement, à notre connaissance, il n'existe pas de documents techniques médiévaux décrivant les procédés de fabrication des *vitriols* qui sont parvenus jusqu'à nous. En revanche, deux ouvrages majeurs, encadrant la période médiévale, font l'état de l'art de la technique à leur époque : le *Naturalis Historia* de Pline l'Ancien produit au premier siècle et le *De Re Metallica* de G. Agricola publié en 1556. Ces deux ouvrages, à travers leurs traductions anglaises et françaises, permettent une meilleure compréhension des méthodes de production des *vitriols* et de leurs évolutions. Nous les avons étudiés sous le prisme de la chimie

[1] Encyclopédie Diderot et d'Alembert, chapitre « Vitriol »
[2] De Re Metallica, 1556
[3] (Borgard et al., 2005a)

moderne dans le chapitre 1 pour mieux appréhender la nature des *vitriols* synthétisés à partir de solutions saturées de sulfates métalliques.

En s'inspirant de ces documents, et en utilisant la plateforme d'archéologie expérimentale située sur le site des mines d'Argent des rois Francs, à Melle (79), nous avons mis en place des procédés de synthèse de sulfates de fer, cuivre et zinc qui se rapprochent des conditions décrites par Agricola et Pline l'Ancien. L'objectif était de déterminer les phases minérales qui peuvent être obtenues à partir de saumures de sulfates métalliques ainsi que la composition élémentaire de ces dernières. Ces synthèses, décrites dans le chapitre 2*,* ont été dupliquées en conditions de laboratoire pour évaluer leur répétabilité. Cette double approche a pour but de mieux saisir les contraintes techniques sur un site de production de *vitriol* et les impacts de ces dernières sur les caractéristiques physico-chimiques des produits finaux.

Les phases minérales composant les *vitriols* synthétisés ont été caractérisées par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X (DRX) sous capillaire lorsque cela s'avérait nécessaire. La première technique analytique donne des mesures ponctuelles de surface alors que la seconde échantillonne toute l'épaisseur des cristaux ce qui renseigne sur d'éventuels mélanges de phases. L'utilisation de ces méthodes analytiques a nécessité des précautions d'emploi, car les sulfates métalliques hydratés sont peu stables dans des conditions de température et d'humidité ambiantes.

Une part importante du travail de thèse s'est concentrée à mettre en place une méthodologie d'analyse élémentaire non destructive et quantitative à l'aide de l'imageur par spectroscopie de fluorescence X (JetStream, Bruker). Cet appareil est dimensionné pour réaliser des cartographies élémentaires d'échantillons plans et présente l'avantage d'apporter des informations spatiales permettant d'évaluer la répartition élémentaire des cristaux de *vitriol*. Le second avantage de cet appareil est qu'il est particulièrement adapté pour l'analyse de collections, dû à son caractère non destructif. Le chapitre 3 présente le développement de la méthodologie analytique, au cours duquel il a également été utilisé un second appareil de spectroscopie de fluorescence X, adapté à la quantification élémentaire de poudres et de liquides.

Le chapitre 4 se découpe en trois parties, nous présentons dans un premier temps les résultats issus des travaux de synthèses et du travail de développement méthodologique qui apporte une meilleure connaissance des phénomènes de précipitation des sulfates métalliques. Nous abordons ces résultats avec deux points de vue : tout d'abord l'aspect visuel des minéraux synthétisés, ensuite leur composition élémentaire. Cette partie offrira l'occasion de proposer des scénarios pour expliquer la présence de plomb parfois relevée dans les encres des manuscrits.

Dans une deuxième partie du chapitre 4, il nous a semblé important d'explorer la possibilité d'utiliser un logiciel de modélisation thermodynamique tel que Chess pour prédire la nature et la composition élémentaire des minéraux issus de saumures sursaturées. Cette approche calculatoire vise à s'affranchir du fait de devoir mener des protocoles expérimentaux lourds à mettre en œuvre pour connaître la nature et la composition des phases précipitées. Le chapitre 4, dans lequel les résultats des analyses sont mis en regard des calculs réalisés, présente donc les forces et limites du logiciel Chess ainsi que les modifications apportées pour améliorer le résultat des calculs thermodynamiques.

Enfin, les sulfates hydratés ont la particularité de se déshydrater voire s'oxyder à l'air ce qui mène à la formation de minéraux pulvérulents à la surface des cristaux de *vitriol*. La collection de mélanterite de la galerie de minéralogie du MNHN, qui comprend des spécimens centenaires, illustre largement ces phénomènes d'altération. Nous avons analysé 14 spécimens de cette collection pour mieux documenter les phases d'altération possibles. Nous avons également essayé de reproduire ces phénomènes d'altération en exposant certaines des mélanterites synthétisées et étudiées en première

partie du chapitre 4, à différentes conditions d'humidité relative pendant une période d'environ 3 mois. Un montage a été spécifiquement réalisé pour maintenir les échantillons à une humidité relative constante tout en permettant leur analyse par spectroscopie Raman à travers une fine lame de verre. L'objectif était d'évaluer si la présence d'ions exogènes dans les cristaux de mélanterite était de nature à modifier les phénomènes de déshydratation généralement observés sur des mélanterites pures en fer.

Cette thèse vise donc à mieux comprendre la nature et la composition des phases minéralogiques présentes dans les *vitriols* qui ont pu être synthétisés autrefois, selon les méthodes décrites par Agricola ou Pline l'Ancien. Construite en 4 chapitres complémentaires, elle commence par un travail bibliographique, avec le réexamen de textes anciens au regard des connaissances actuelles de thermodynamique et de minéralogie des sulfates métalliques. Elle se poursuit ensuite par un travail expérimental articulé selon deux axes complémentaires : d'une part, la synthèse et la caractérisation de *vitriols* à partir de solutions saturées combinant différents métaux, et, d'autre part, l'étude de leur stabilité. Sur ce dernier point, les collections de mélanterite du Muséum National d'Histoire Naturelle (MNHN), centenaires, offrent des points de comparaison qui seront mis à profit.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Cette synthèse bibliographique se décompose en trois axes. Le premier concerne le contexte qui a motivé l'étude des sulfates métalliques, autrefois appelés *vitriols*. Ensuite, nous nous attarderons sur la chimie de ces produits. Nous parlerons de la formation de ces sels, de leur diversité et de leur dégradation, une fois exposés à l'air. Enfin, le dernier axe se penchera sur les méthodes anciennes de production des *vitriols*. Nous essaierons d'interpréter les textes anciens au regard des connaissances actuelles de la chimie.

I – Les vitriols, produits essentiels à la société depuis le Moyen Âge

I.1 – Vitriols, un terme parmi d'autres pour désigner les sulfates métalliques.

La plupart des auteurs (Karpenko et Norris, 2002; Picon, 2000; Zerdoun Bat-Yehouda, 1983) s'entendent pour associer au terme *vitriol*, dans son emploi avant la fin du XVIIIième s., les sulfates hydratés de métaux divalents (fer, cuivre, zinc), qui ont pu être produits par l'homme ou cueillis dans les mines contenant des veines de sulfures métalliques météorisés. Cette appellation provient du mot latin *Vitrum*, qui désigne le verre et fait référence à l'aspect vitreux des cristaux formés (Karpenko et Norris, 2002). Elle semble surtout avoir été utilisée à la fin du Moyen Âge (Boisseuil, 2017) et se retrouve dans l'encyclopédie universelle (Diderot et D'Alembert, 1751). À cette époque, Diderot et d'Alembert font la distinction entre *vitriol vert*, *vitriol bleu* et *vitriol blanc* dont ils attribuent une composition chimique précise de sulfate de fer, cuivre et zinc respectivement. D'autres termes tels que *couperose* ou *atrament* ont également désigné des sulfates métalliques (Zerdoun Bat-Yehouda, 1983). Le terme *atrament* est considéré comme une dénomination plus ancienne que *vitriol*, et qui remonte au haut Moyen Âge, voire à l'antiquité. Il s'agit d'une forme dérivée de la dénomination *atramentum sutorium* employée notamment par Pline l'Ancien dans son *Histoire naturelle* (livre 34, chapitre 32) et qui a été traduite dans les versions françaises par « noir des cordonniers » (Pliny the Elder and John Bostock (Trad), 1983). Cette appellation « noir des cordonniers » est maladroite. En effet, il ne s'agit pas tant d'un produit qui est noir, mais plutôt d'un produit qui sert à noircir les cuirs, car le sulfate de fer réagit avec les tannins du cuir pour donner des composés de couleur sombre.

Il est difficile de parler du vitriol sans aborder le cas de matériaux connexes que sont les *aluns* que l'on pouvait, eux aussi, trouver comme produits de météorisation des sulfures. Si le terme « alun » désigne aujourd'hui des sulfates mixtes d'aluminium et de potassium (alun K, $KAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$) ou d'aluminium et de sodium (Alun Na, $NaAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$), il en va bien autrement de l'Antiquité et du Moyen Âge où le terme *alun* pouvait désigner des sulfates d'éléments plus ou moins légers et dont on peut estimer aujourd'hui qu'il pouvait englober certains sulfates de fer (Boisseuil, 2017; Picon, 2000).

En tout état de cause, nous avons choisi, dans ce qui suit, de regrouper sous le terme générique de *vitriols* les différents sulfates de fer, cuivre et zinc et sous le terme d'*aluns* les différents sulfates d'éléments légers que l'on pouvait fabriquer selon des techniques décrites dans les ouvrages qui nous sont parvenus.

Ces sulfates ont eu de nombreuses applications. Une grande part de leur production était consommée par les industries de la teinturerie et de la tannerie. On retrouve aussi ces produits dans la pharmacopée médiévale où ils étaient appréciés pour leurs propriétés astringentes. Enfin, une autre application, essentielle pour la société, était la fabrication d'encres noires métallogalliques.

I.2 – De l'archéologie à l'histoire : des sites de fouilles aux archives

L'archéologie des *aluns* a suscité de nombreuses recherches dont on peut trouver un résumé représentatif dans l'ouvrage édité par Philippe Borgard, Jean-Pierre Brun et Maurice Picon à la suite d'un colloque organisé sur le sujet (Borgard et al., 2005b). Plus rares en revanche sont les travaux réalisés sur les *vitriols*. Cela tient aux traces archéologiques très modestes laissées par cette industrie, et au fait que les *vitriols* ont été moins utilisés que les *aluns*, tout particulièrement en teinturerie, ce qui sous-entend des volumes de fabrication moindre (Boisseuil, 2017). Ainsi, la production des *vitriol*s n'a pas fait l'objet de fouilles approfondies et il n'y a pas de traces archéologiques identifiées avec certitudes de l'emplacement des activités de production des sulfates métalliques (Boisseuil, 2017). Il n'en demeure pas moins que cette production était très probablement associée à celle des *aluns* et que des confusions ont existé, au Moyen Âge, entre ces deux familles de produits. Il nous semble raisonnable de penser qu'à cette période, les sites producteurs d'*aluns* sur lesquelles des fouilles ont été faites (des plus imposants sont ceux de Tolfa et Phocée) (Borgard et al., 2005b), étaient également producteurs de *vitriols*. Picon, dans la synthèse qu'il fait des sites de production d'*aluns* identifiés autour de la méditerranée (Picon, 2005), reste évasif sur la nature des sels synthétisés, en mentionnant une large gamme de sulfates d'aluminium, potassium, ammonium, sodium, magnésium et fer. Il mentionne plusieurs méthodes de synthèse des *aluns*, et en particulier une production possible à partir de gisements de schistes pyriteux. Si tel est le cas, il est naturel de penser que les sites concernés ont également produit des *vitriols*.

Si les fouilles qui ont été réalisées ne permettent pas de distinguer certaines spécificités de la production des *vitriols*, il en va autrement des archives. Les documents administratifs peuvent en effet constituer des sources d'information précieuses pour retracer le commerce, identifier les sites de production, voire les volumes de production des sulfates (*vitriols* et *aluns*). Les données documentaires disponibles sur la manière de fabriquer les *vitriols* et *aluns* à une période antérieure au XIIIième s. sont assez maigres, ou ont été peu explorées. En revanche, plusieurs travaux ont été réalisés sur des périodes postérieures. Par exemple, une grande activité de production de *vitriols* et d'*aluns* a été identifiée pour la toute fin du Moyen Âge (XVième s.) à proximité des Monts Métallifères du sud de la Toscane, région riche en documents écrits (Boisseuil, 2017, 2015) C'est une région qui possède une activité minière remontant à l'Antiquité et qui a perduré jusqu'au XXe s. Cet exemple toscan, par la richesse des registres commerciaux, montre qu'il est possible d'étudier la production de *vitriols* et d'*aluns* à travers les documents d'archives.

Ces études archivistiques montrent que la seconde moitié du XIIIième s. apporte un changement majeur dans le commerce de l'*alun* qui devient prépondérant, en termes de volume, par rapport à celui du *vitriol* (Boisseuil, 2017). Les demandes croissantes liées à l'essor de l'industrie textile ont motivé des changements dans les habitudes de production de l'*alun* qui était auparavant produit à une échelle plus modeste à partir des gisements d'alun naturels. À cette époque, le marché primaire des *aluns* s'oriente vers un monopole génois dont la quasi-totalité des productions est issue de l'alunite (Boisseuil, 2017). Dès lors, le *vitriol* se commercialise dans des proportions bien inférieures aux *aluns*.

L'idée générale qui ressort de ces différentes études est qu'avant le XIIIième s, les sources de sulfates étaient variées, mais les données historiques peu nombreuses pour déterminer un usage privilégié des *aluns* sur les *vitriols*. Cela suggère que la production des *vitriols* a longtemps été indissociable de celle des *aluns*. Les demandes croissantes des activités de teinturerie au XIIIième s. ont fait évoluer les modes de production vers une normalisation de la production des *aluns* à partir du grillage de minerais riches en alunite, un minéral peu soluble de formule $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$. Ce type de production aurait supplanté la production des *vitriols* devenue dès lors plus marginale (Boisseuil, 2017). Le développement des

méthodes de production d'*aluns* à partir d'alunite, qui nécessite des procédés de calcination bien maîtrisés (Picon, 2005) s'est accéléré en Italie à la fin du Moyen Âge. L'alunite contenant peu de métaux, on peut imaginer que les *aluns* produits par ce procédé correspondaient à des produits proches de l'alun K ($KAl(SO_4)_2{\cdot}12H_2O$) et non à des mélanges de plusieurs phases de sulfates. Par conséquent, si des *vitriols* ont été produits conjointement aux *aluns* par ce procédé, il faut imaginer que les minerais utilisés contenaient, outre de l'alunite, des phases minérales riches en métaux, ce qui est parfaitement possible. En dépit de cette prédominance des *aluns* d'alunite à la toute fin du Moyen Âge, il serait probablement présomptueux d'en déduire que leur procédé de synthèse soit une découverte médiévale (Picon, 2005). La prédominance des *aluns* d'alunite peut tout aussi bien être liée à la découverte de gisements particulièrement riches, comme ceux de la Tolfa au XVième siècle.

Au XVième s., la situation géopolitique évolue suite aux prises de Constantinople (1453) et Phocée (1455), les commerçants occidentaux ont alors des difficultés à s'approvisionner en *aluns* (Picon, 2000). Cela a poussé les pays à relancer certaines exploitations et à prospecter pour de nouveaux gisements. Cette dynamique semble avoir des implications sur la production des *vitriols*, selon Boisseuil (Boisseuil, 2017) : « l'importance croissante de la production au cours du XVième siècle qu'atteste la multiplication des lieux de production » des *vitriols*, semble montrer que ces changements d'habitudes impactent également le marché des *vitriols*. En définitive, il devient difficile de se procurer des *aluns* et la demande reste soutenue, si bien que les territoires italiens ont cherché à diversifier les sources d'approvisionnement et ont lancé de grandes campagnes de prospections de gisements d'alunite. Il semblerait que cette crise ait aussi redynamisé le marché des *vitriols*, possiblement utilisés pendant une période comme substituts des *aluns* qui faisaient défaut.

I.3 – Les encres métallo-galliques : des témoins de la composition des *vitriols*

Du Moyen Âge à l'époque moderne, les encres noires utilisées en Occident pour l'écriture étaient essentiellement des encres métallo-galliques. On les fabrique à partir de végétaux (typiquement des écorces ou des noix de galle). Ces végétaux mis dans de l'eau sont chauffés, de manière à provoquer, par hydrolyse acide, une dépolymérisation des macromolécules associées aux tanins présents, et obtenir ainsi des molécules carboxyphénoliques de tailles plus petites et solubles. Les extraits aqueux seuls, même concentrés, sont de couleur marron, et ne suffisent pas à obtenir une encre suffisamment sombre. Pour obtenir un noir profond, il faut apporter du fer à ces extraits, soit en provoquant une attaque acide de matériaux ferreux (certaines recettes mentionnent des clous en fer incandescents trempés dans du vinaigre), soit par l'ajout de sels de fer II, en l'occurrence de sulfates de fer. Les ions ferreux ainsi libérés réagissent avec les molécules carboxyphénoliques, en particulier avec l'acide gallique, pour former un précipité insoluble où le fer se trouve à l'état d'oxydation +3 (Ponce et al., 2016). Ce précipité, auquel on doit la couleur noire de l'encre, se forme en toutes petites particules de taille sub-micrométrique, et est aisément maintenu en suspension lorsqu'on rajoute un liant (généralement une gomme végétale).

De nombreuses recettes de fabrication d'encres métallo-galliques, généralement retrouvées en marge d'écrits anciens, ont été relevées (Stijnman, 2005; Zerdoun Bat-Yehouda, 1983). Selon la manière dont le fer a été apporté, on distingue ainsi des encres métallo-galliques fabriquées à partir de fer métallique oxydé, et des encres métallo-galliques à base de *vitriol*, ces dernières étant les plus fréquemment mentionnées dans la littérature. Ainsi, Monique Zerdoun décrit les encres métallo-galliques de la manière suivante :

« Elles sont préparées [les encres métallo-galliques] à partir d'extraits végétaux qui entrent pour la plupart dans la classe des *tannins.* Les extraits sont obtenus, soit par *décoction*, soit par *macération*. […] Au liquide obtenu, on ajoute un sel métallique, sulfate de cuivre ou de fer. Le sulfate entre en

réaction avec les substances actives de l'extrait végétal pour donner un complexe noir ; afin d'aider ce dernier à se maintenir en suspension, on augmente la viscosité du milieu en ajoutant un *liant*, le plus souvent de la gomme arabique. » (Zerdoun Bat-Yehouda, 1983).

L'expression « complexe » ferrogallique, employée ici, mais aussi largement véhiculée dans la littérature pour désigner la couleur noire de l'encre, est en fait inappropriée du point de vue chimique : en effet, un complexe est un produit soluble. Or la couleur noire de l'encre est due à de fines particules solides. Il est donc plus juste, aujourd'hui, de parler de « précipité ferrogallique ».

Ce défaut de vocabulaire mis à part, Monique Zerdoun mentionne également l'utilisation de sulfate de cuivre. Or cet élément ne conduit pas, comme le fer à un précipité de couleur noire. Tout au plus conduit-il à la formation de composés marron. Cette confusion entre fer et cuivre, loin d'être anodine, témoigne plutôt de l'utilisation, dans les écrits anciens, de termes ambigus, non pas parce que les auteurs n'étaient pas précautionneux dans leurs descriptions, mais parce que les produits décrits pouvaient avoir une apparence, une odeur et un goût similaire.

Quoi qu'il en soit, force est de constater que, toutes périodes confondues, les encres anciennes que l'on retrouve dans nos manuscrits d'archive contiennent généralement du fer, ce qui les associe à des encres métallo-galliques. Beaucoup (mais pas toutes) contiennent aussi du cuivre, voire encore du zinc, ces deux éléments pouvant parfois être plus abondants que le fer (Ruffini-Ronzani et al., 2020).

De nombreux travaux ont été menés sur des corpus d'archives de différentes périodes pour analyser la composition en métaux d'encres anciennes (Aceto et al., 2017; Hahn et al., 2004; Kolar et al., 2006; Rabin et al., 2012; Surmak, 2016). La plupart du temps, ces analyses restent qualitatives et la composition est interprétée comme la signature du *vitriol* utilisé, que l'on qualifiera de « riche en cuivre », « riche en zinc », etc. Parfois, des données quantitatives sont extraites des mesures, ce qui conduit à déterminer les proportions des différents métaux. Ces démarches montrent que l'analyse élémentaire des encres anciennes donne accès aux qualités des *vitriols* utilisés. Si des compositions métalliques différentes sont observées d'un manuscrit à l'autre, on pourra en déduire que des encres différentes ont été utilisées (ce qui n'exclut pas qu'elles puissent être faites avec une même recette, mais à des moments différents, et en utilisant deux *vitriols* différents). À l'inverse, si des signatures métalliques similaires sont relevées, on pourra en déduire qu'un même *vitriol* a été utilisé (ce qui n'exclut pas que ce soient deux encres différentes fabriquées avec le même *vitriol*). On voit bien à travers ces exemples que les signatures élémentaires des encres anciennes ne sont pas tant représentatives des encres que des *vitriols* utilisés. Les manuscrits d'archives bien localisés dans le temps et l'espace peuvent donc être considérés comme des enregistrements spatio-temporels des différents *vitriols* disponibles sur le marché et utilisés, soit par des marchands d'encres, soit, plus localement par les scribes eux-mêmes.

La principale limitation à cette démarche analytique concerne les manuscrits qui ont été restaurés avec des techniques aqueuses (certaines comportent des étapes d'immersions totales dans des bains). Une partie des éléments métalliques est solubilisée et donc perdue, ce qui compromet toute analyse quantitative des *vitriols* utilisés (Rouchon et al., 2009). Fort heureusement, ces cas sont relativement rares dans les collections d'archives.

Une autre difficulté réside dans le fait que les encriers peuvent être constitués de différents métaux et alliages ferreux ou non ferreux, et ainsi contaminer les encres qu'ils contiennent (Brunon, 2019). En effet, les encres métallo-galliques sont généralement acides, avec des pH proches de 2, ce qui peut provoquer une altération du métal des encriers. À première approximation, il semble raisonnable de penser que ces contaminations jouent pour une part mineure dans la composition des encres, et ne

permettent pas d'expliquer des situations où fer, cuivre et zinc sont présents dans des quantités comparables.

Dresser une liste exhaustive de toutes les analyses menées sur des manuscrits anciens sort du cadre de ce présent travail, qui se veut principalement centré sur la chimie des *vitriols*. Toutefois, il nous a semblé utile de résumer ci-dessous deux études qui, à travers la composition des encres, interrogent celles des *vitriols*.

I.3.a – Le cas de manuscrits du XIIième s. produits sur la moitié nord de la France.

Un corpus de bibles de l'abbaye de Troyes qui date du XIIième s a fait l'objet d'études élémentaires (Roger et al., 2010). Le corpus est composé des bibles de Clairvaux (5 tomes) qui ont été comparées à 3 documents réalisés dans la même abbaye ainsi que des manuscrits regroupés selon leurs provenances connues différentes : groupe « Paris », « Troyes » et « extérieur hors période ». Au total le corpus est composé de 18 volumes, s'étalant sur une période allant de 1140 jusqu'au début du XIIIième s. Les manuscrits ont fait l'objet d'une étude préliminaire pour laquelle des analyses élémentaires ont été réalisées au début, au milieu et à la fin de chaque ouvrage.

Les encres analysées contiennent du potassium, du calcium ou du magnésium, autant d'éléments qui sont issus des produits végétaux utilisés (Remazeilles *et al.*, 2005). Les seuls éléments métalliques trouvés sont le fer et, en très faibles proportions, le manganèse, qui sont présentés comme apportés par le *vitriol*. Quatre documents sur 18 contiennent sporadiquement du cuivre, un du groupe « Paris » et trois ouvrages du groupe « Troyes » tous provenant de la seconde moitié du XIIième s. L'étude se veut préliminaire, c'est pourquoi les analyses correspondent à un pointé arbitraire sur une zone très restreinte de trois pages réparties au début, milieu et fin de chaque document. Ce balayage rapide des ouvrages permet de suivre les tendances à une échelle de temps couvrant la période d'écriture de la bible considérée. Ces analyses, principalement qualitatives, montrent donc que le fer est très largement prédominant, le zinc absent, et le cuivre présent de manière très marginale. Ces travaux de Patricia Roger tendent à montrer que pour la période du XIIième s., les encres des manuscrits du circuit monastique de Clairvaux étaient fabriquées à partir de fer métallique, ou de *vitriol* très pur en fer.

Une observation assez similaire a été réalisée par l'équipe du CRC qui a mené des analyses élémentaires sur le corpus des manuscrits du Moyen Âge produits au Mont-Saint-Michel et conservés aujourd'hui à la bibliothèque patrimoniale d'Avranches (non publiées à ce jour). Entre le IXième s. et le début du XIVième s., toutes les encres analysées comportaient du fer, en quantités significatives ainsi que quelques traces de manganèse. Il faut attendre le second quart du XIVième s. pour voir apparaître des quantités significatives de cuivre et de zinc dans les encres. Ces données, non encore publiées, donnent lieu à des traitements pour vérifier si ces manuscrits comportent, ou non, du soufre.

I.3.b – L'encre des manuscrits de la fin du XIVième s.

L'équipe du CRC a également mené des analyses élémentaires quantitatives sur un corpus plus tardif de 24 documents s'échelonnant entre 1375 et 1415 et provenant de 5 institutions religieuses différentes, localisées à Chartres (Ruffini-Ronzani et al., 2020).

Tableau 1 : Résultats d'analyse par fluorescence X des encres étudiées par Nicolas Ruffini-Ronzani et al. (2000)

Institution	Cote	Support	Année(s) concernée(s)	Folio(s) analysé(s)	Nombre de mains	Rapports molaires			
						Zn/Fe		Cu/Fe	
						Moyenne	Écart type	Moyenne	Écart type
Saint-Maurice de Chartres	G 3245	Parchemin (rouleaux)	1378	[Non folioté]	1	1,58	0,11		
	G 3246		1387	[Non folioté]	1	1,99	0,47		
Officialité de Chartres	G 158	Papier (codex)	1384	1, 7, 14	1	1,92	0,38		
			1395	47	1	1,43	0,27		
			1405	69	1	5,72	0,75		
			1415	117v, 118	2	0,11	0,05	1,35	0,59
	G 811	Papier (codex)	1381	57, 69, 87v	4	1,32	0,32		
Le Grand-Beaulieu	G Supp. 119	Papier (codex)	1380-1382	15v, 23v, 25v, 26	3	1,94	0,43		
Ville de Chartres	L.d.I[1]	Parchemin (codex)	1358	11, 19v	1	1,64	0,22		
			1381	53v	1	2,69	0,14		
			1382	99	1	2,72	0,21		
	L.d.I[2]	Parchemin (codex)	1385	49	1	3,14	0,19		
			1387	76	1	1,06	0,06		
			1390	130	1	2,12	0,16		
			1390	140v	1	0,40	0,02	0,35	0,02
			1393	165	1	2,14	0,07		
			1395	199	1	0,25	0,08	0,22	0,07
Aumône Notre-Dame	I.E.19	Parchemin (codex)	1381	8, 14	1	1,36	0,21	0,16	0,05
	I.E.20		1382	4, 13	1	1,45	0,22		
	I.E.21		1383	1, 4	1	2,51	0,17		
	I.E.23		1385	7	1	0,58	0,05	0,25	0,01
	I.E.23		1385	10, 12	1	1,20	0,13	0,13	0,03
	I.E.24		1386	2v	1	0,62	0,06	0,06	0,03
	I.E.25		1387	2, 11v	1	1,55	0,15		

Ces analyses, dont les résultats sont regroupés dans le Tableau 1, montrent que les encres possèdent systématiquement du zinc, parfois même dans des proportions élevées avec un rapport Zn/Fe largement supérieur à 1, alors que le cuivre est présent dans uniquement sept documents du corpus, correspondant aux dates les plus tardives et dans des proportions assez faibles.

Ainsi il semblerait que les encres les plus anciennes comportent essentiellement du fer alors que les encres plus récentes, à partir du XIVième s., intègrent du zinc et/ou du cuivre dans leur composition. Si on suppose que toutes ces encres sont préparées à partir de *vitriols*, cette évolution est complètement contre-intuitive : il est généralement admis que les savoir-faire miniers ont évoluées vers des techniques qui permettaient une meilleure séparation des produits manufacturés. Si tel est le cas, on serait tenté d'imaginer que les encres les plus anciennes seraient préparées avec des *vitriols* contenant des proportions diverses en fer, cuivre ou zinc, et que les encres les plus récentes seraient plus pures en fer. C'est exactement l'inverse qui est observé entre le XIIIième s. et le XIVième s.

On peut imaginer, même si cela reste à démontrer, que cette évolution dans la composition en métaux des encres soit liée aux grands changements d'approvisionnement en *alun* évoqués plus haut qui ont probablement impacté la production de *vitriol*. Pour avoir une idée plus précise de cette question, il

pourrait être utile d'examiner en détail les archives de cette production et d'analyser des documents produits dans les zones de fabrication de l'*alun*, ce qui n'est pas le cas du corpus interrogé en France. Une telle démarche n'était pas concevable dans le cadre de cette thèse.

De cette synthèse bibliographique, il ressort que les encres métallo-galliques semblent avoir tendance à être pures en fer, dans la partie nord-ouest de la France, pour des périodes antérieures au XIIIième s. Faut-il en conclure que ces encres étaient préparées avec un *vitriol* pur en fer ou avec du fer métallique ? La question reste ouverte et dépasse largement le cadre de ce travail. À partir du début du XIVième s. on voit apparaître, dans les lieux où ont été menées les analyses, des encres contenant outre du fer, aussi du zinc et du cuivre, autant de métaux qui témoignent clairement de l'utilisation de *vitriol*.

La présence systématique de zinc, en quantité bien supérieure à celle du fer, dans les manuscrits produits à Chartres au dernier quart du XIVième s., interroge. Il est raisonnable de penser que cet élément vient du *vitriol* utilisé, mais quel *vitriol* ? doit-on imaginer un mélange intentionnel de sulfate de fer et de sulfate de zinc ? Une confusion entre ces deux phases ? l'utilisation d'une seule phase qui contient ces deux éléments ? Que penser également d'une encre contenant des proportions importantes de cuivre, telle que celle du manuscrit G811 représenté Tableau 2 ? Cette thèse a été entreprise pour apporter des éléments de réponse à ces questions et a pour objectif d'explorer la palette des *vitriols* qu'il est possible de fabriquer en s'inspirant de procédés pratiqués à la fin du Moyen Âge.

À retenir…

- Les sulfates métalliques ont, de tout temps, fait partie de la pharmacopée occidentale et Moyen-orientale. Ils ont aussi été utilisés en tannerie, en teinturerie et pour fabriquer des encres d'écriture.
- Ces sulfates ont reçu diverses appellations, les termes de *vitriol, atramentum sutorium*, et *couperose* étant les plus fréquents.
- La collecte, la fabrication et le commerce de ces sulfates constituent une activité périphérique de celle des *aluns* et de nombreuses confusions ont pu exister entre ces deux produits.
- Peu d'études archéologiques ont été menées sur cette activité pour la période du Moyen Âge.
- Les principaux témoins matériels des *vitriols* anciens sont les manuscrits produits à cette période.
- La composition en métaux des encres est directement liée à celle des *vitriols* utilisés pour les fabriquer.
- L'analyse de certains corpus de manuscrits anciens montre des encres très pures en fer avant le XIVième s., et des encres contenant des proportions significatives de zinc et cuivre à partir du XIVième s.
- Ce travail a été entrepris pour mieux interpréter les différentes proportions de fer, zinc et cuivre rencontrées sur les manuscrits occidentaux

II – La chimie des sulfates métalliques.

Cette partie vise à résumer les connaissances actuelles des différentes phases de sulfates de fer, cuivre, et zinc que l'on peut obtenir à partir de solutions salines saturées. De manière générale, les sulfates métalliques correspondent à la famille de sels composés d'ions SO_4^{2-} et de cations métalliques. Ils se forment naturellement dans des contextes de drainage minier acide par météorisation des sulfures métalliques présents dans les gisements. Cette partie présente la richesse minéralogique de cette famille de composés, en portant l'accent sur les espèces primo formées en solution, qui sont les plus à même à représenter les *vitriols*. La stabilité de ces espèces hydratées en milieux aérés sera également abordée.

II.1 – Les sulfates comme produits de météorisation des sulfures

Dans une mine, les sulfates se forment naturellement par météorisation des sulfures métalliques. Nous traiterons principalement le cas de l'altération du disulfure de fer (FeS_2, pyrite ou marcassite), qui a été particulièrement étudié (Vaughan, 2006). Sans être les espèces les plus réactives (les monosulfures de fer étant de loin les plus instables), ces disulfures de fer n'en demeurent pas moins des espèces particulièrement communes, sensibles à l'oxydation, qui soulèvent de vrais soucis de pollutions en contexte de drainages miniers. En effet, ces disulfures, initialement insolubles, se convertissent par oxydation en sulfates métalliques qui, eux, sont des espèces solubles pouvant être transportées par les eaux de pluie et polluer l'environnement d'un site minier. La formation des sulfates est liée à l'apport d'oxygène dans les galeries creusées par l'exploitation minière d'un site. Le processus d'oxydation de la pyrite est relativement complexe et met simultanément en jeu des réactions avec l'eau et l'oxygène (Rimstidt et Vaughan, 2003) comme illustré sur la Figure 1.

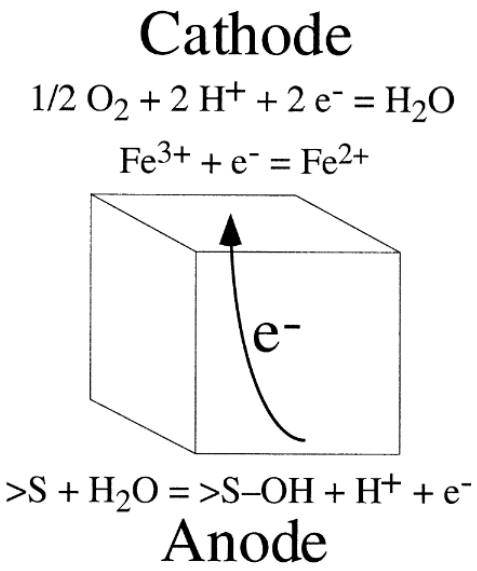


Figure 1 : Réaction d'oxydation de la pyrite en trois étapes, proposé par (Rimstidt et Vaughan, 2003).

On y voit que l'oxydation de la pyrite est le concours de trois étapes interdépendantes. Ces réactions ont lieu à la surface du minéral, que ce soit sur le site anodique où un électron est cédé par le soufre, ou sur le site cathodique où un électron est consommé par l'oxygène ou le fer III. Ces deux sites peuvent être distincts, sachant que la pyrite est un semi-conducteur permettant le transport d'électrons. L'électron cédé sur le site anodique conduit à l'oxydation du soufre en une succession d'espèces sulfoxy, que l'on peut résumer ainsi :

$$\text{py-S-S} = \text{py-S-S}^+ + e^- \quad (1)$$

$$\text{py-S-S}^+ + H_2O = \text{py-S-S-OH} + H^+ \quad (2)$$

$$\text{py-S-S-OH} = \text{py-S-SO} + e^- + H^+ \quad (3)$$

Où py-S-S représente les sulfures terminaux à la surface de la pyrite. Ce cycle de réactions d'oxydo-réduction se répète deux fois

$$\text{py-S-SO} + H_2O = \text{py-S-SO}_2 + 2e^- + 2H^+ \quad (4)$$

$$\text{py-S-SO}_2 + H_2O = \text{py-S-SO}_3 + 2e^- + 2H^+ \quad (5)$$

Dans des milieux modérément acides, le site métallique se détache de la pyrite :

$$py\text{-}S\text{-}SO_3 = py + MS_2O_3 \quad (6)$$

La dernière réaction d'oxydation qui forme les sulfates SO_4^{2-} n'intervient que dans des milieux acides :

$$py\text{-}S\text{-}SO_3 + H_2O = py\text{-}S + HSO_4^- + e^- + H^+ \quad (7)$$

L'oxydation de la pyrite nécessite des accepteurs d'électrons, qui sont, en solution, l'oxygène dissous ou le fer III. Elle est largement favorisée par l'acidité du milieu.

Ce mécanisme complexe, où le soufre perd 7 électrons en passant de l'état d'oxydation -I à +VI, peut se résumer par deux équations bilan qui permettent de synthétiser la matière consommée et produite dans les réactions d'oxydation de la pyrite :

$$\mathbf{FeS_{2(s)} + 7/2\ O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2H^+ + 2SO_4^{2-}} \quad \mathbf{(8)}$$

$$\mathbf{FeS_{2(s)} + 14\ Fe^{3+} + 8\ H_2O \rightarrow 15\ Fe^{2+} + 16\ H^+ + 2\ SO_4^{2-}} \quad \mathbf{(9)}$$

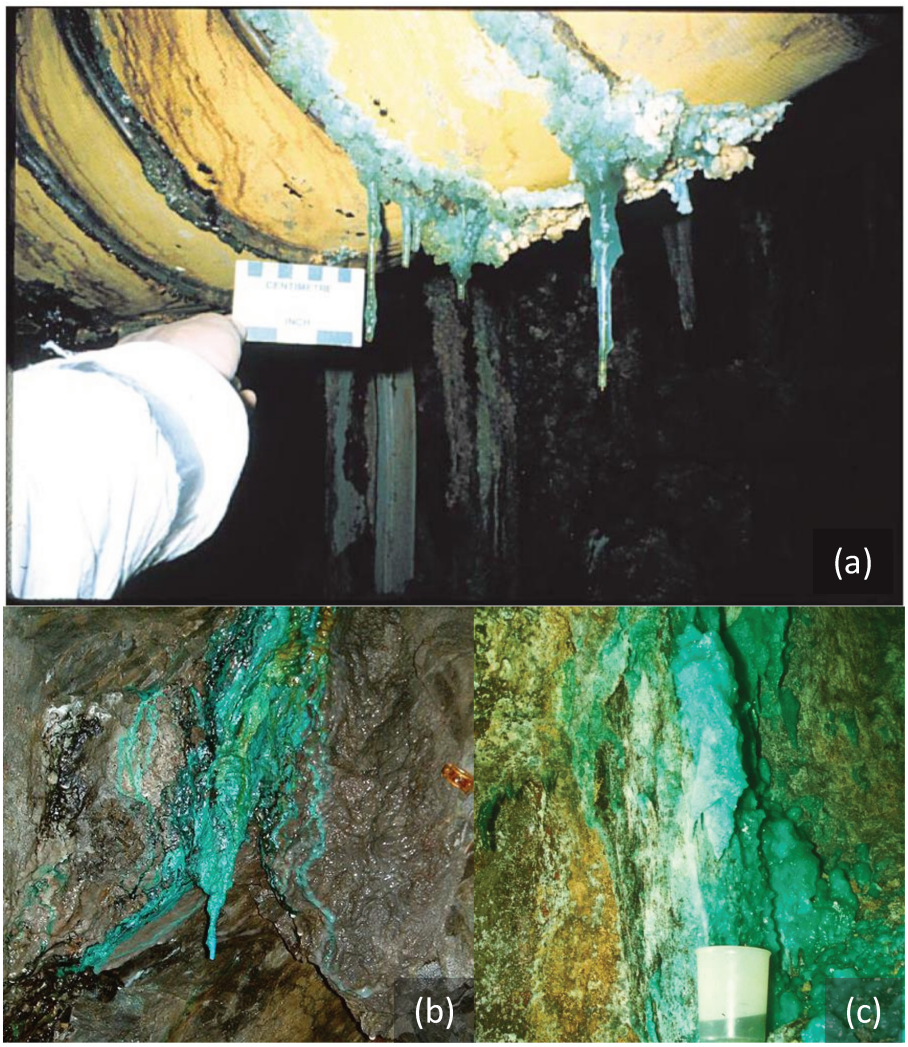


Figure 2 : Images de stalactites de sulfates métalliques ; (a) est issu de la publication de Peterson (Peterson, 2003) ; (b) et (c) proviennent de Wikipédia.

C'est donc dans un contexte de lessivage par les eaux de pluie en milieu aéré acide que les réactions d'oxydation des sulfures métalliques par exemple la pyrite (FeS_2), la chalcopyrite ($(Fe_xCu_y)S_2$), la galène (PbS) ou encore la sphalérite (ZnS) peuvent avoir lieu. Ces phénomènes entraînent la formation de solutions parfois très concentrées en sulfates métalliques qui par ruissellement et/ou évaporation entraînent une précipitation de cristaux de sulfates métalliques hydratés, comme illustré en Figure 2.

II.2 – Les sulfates métalliques : une grande famille liée à des mécanismes de diagenèse complexes

II.2.a – Des taux d'hydratation variés

En environnements miniers, on observe souvent la présence de saumures. Par exemple, dans les mines de Richmond aux États-Unis, les concentrations en sels de sulfates métalliques observées dans les eaux de résurgence peuvent être particulièrement élevées, de l'ordre de 100 g/L, toutes espèces confondues (Alpers et al., 1993). Ces solutions acides chargées en ions Fe^{2+}, Cu^{2+} et Zn^{2+}, provoquent la précipitation de sulfates métalliques hydratés de formule générique $MeSO_4 \cdot nH_2O$. Lorsqu'elles sont exposées à des environnements plus secs que ceux de leur genèse, ces phases sont susceptibles de se déshydrater, si bien que l'on rencontre des sulfates métalliques de formule $MeSO_4 \cdot nH_2O$ avec des valeurs de n comprises entre 1 et 7, comme en témoigne la liste qui en est dressée Tableau 2.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des phases minérales d'intérêt triées par groupe d'espace similaire (Jambor et al., 2000)

Formule	*Minéral*	*Système cristallin*	*Groupe d'espace*	
$Fe(SO_4)\cdot 7H_2O$	Mélanterite	Monoclinique	$P2_1/c$	Groupe Mélanterite
$Cu(SO_4)\cdot 7H_2O$	Boothite	Monoclinique	$P2_1/c$	
$Zn(SO_4)\cdot 7H_2O$	Goslarite	Monoclinique	$P2_12_12_1$	Groupe Epsomite
$Fe(SO_4)\cdot 6H_2O$	Ferrohexahydrite	Monoclinique	$C2/c$	Groupe Hexahydrite
$Zn(SO_4)\cdot 6H_2O$	Bianchite	Monoclinique	$C2/c$	
$Fe(SO_4)\cdot 5H_2O$	Siderotile	Triclinique	$P\bar{1}$	Groupe Chalcantite
$Cu(SO_4)\cdot 5H_2O$	Chalcantite	Triclinique	$P\bar{1}$	
$Fe(SO_4)\cdot 4H_2O$	Rozenite	Monoclinique	$P2_1/n$	Groupe Rozenite
$Zn(SO_4)\cdot 4H_2O$	Boyléite	Monoclinique	$P2_1/n$	
$Cu(SO_4)\cdot 3H_2O$	Bonattite	Monoclinique	Cc	Groupe Bonattite
$Fe(SO_4)\cdot 1H_2O$	Szomolnokite	Monoclinique	$C2/c$	Groupe Kieserite
$Zn(SO_4)\cdot 1H_2O$	Gunningite	Monoclinique	$C2/c$	
$Cu(SO_4)\cdot 1H_2O$	Poitevinite	Triclinique	-	Groupe Poitevinite

Sur le Tableau 2, il apparaît que certaines phases minérales possèdent le même degré d'hydratation et la même structure cristallographique, tout en incorporant des ions métalliques différents. C'est le cas, par exemple, de la mélanterite et de la boothite. C'est pourquoi il est coutume de rassembler ces minéraux en groupes de caractéristiques cristallographiques similaires.



Figure 3 : photographies des phases de sulfates métalliques usuellement observées au laboratoire et en milieu naturel. Les images de chalcantite, mélanterite et szomolnokite sont issues de synthèses effectuées au laboratoire. La rozenite est un spécimen de la galerie de minéralogie du MNHN (ref : 108-880). La goslarite est issue de la base de données mindat.

Certaines phases minérales comme la mélanterite, chalcantite, goslarite sont assez communes et sont illustrées Figure 3. Elles se forment aisément, à température ambiante, à partir de solutions saturées. D'autres, comme la rozenite, la szomolnokite, la bianchite, la gunningite, et la bonattite sont un peu plus rares en milieu naturel, car ce sont des phases généralement issues de réactions de déshydratation des phases les plus hydratées. D'autres enfin sont très rarement observées comme le sidérotile, la ferrohexahydrite, la boothite, la boyléite. Ce sont des phases relativement hydratées, mais particulièrement instables. L'on remarque aussi que tous les degrés d'hydratation ne donnent pas nécessairement lieu à des phases cristallines. Par exemple, des phases cristallines de sulfates de fer tri-hydratés ou bi-hydratés n'ont jusqu'à présent pas été observées.

II.2.b – Des concrétions minérales qui incorporent plusieurs métaux

En sus de présenter de nombreux degrés d'hydratation, les sulfates métalliques ont la propriété de former des solutions solides, ce qui signifie que fer, cuivre et zinc sont plus ou moins interchangeables dans le réseau cristallin. Ainsi, l'analyse élémentaire de prélèvements réalisés dans les mines montre que les sulfates métalliques du groupe mélanterite sont susceptibles d'incorporer du cuivre et du zinc à des degrés variés, comme en témoigne, Figure 4, la synthèse bibliographique faite par Jambor *et al.* (Jambor et al., 2000).

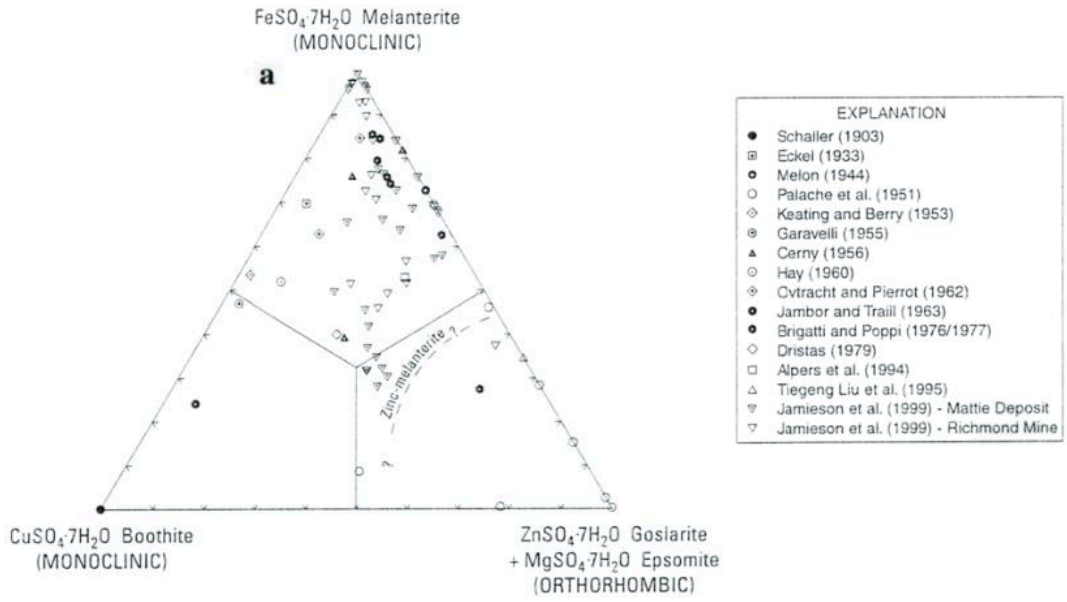


Figure 4 : Composition élémentaire en Fe, Zn et Cu de minéraux hepta-hydratés extraits dans différentes mines qui illustre la diversité des solutions solides existantes (Jambor et al., 2000).

Ainsi, la mélanterite montre une grande capacité à incorporer des ions exogènes dans des proportions parfois importantes. Cette incorporation modifie la couleur des minéraux (Figure 5). Ceci étant, il n'y a pas de correspondance univoque entre la couleur des cristaux et les taux d'ions exogènes qui entrent dans leurs compositions. Des minéraux avec des compositions similaires peuvent avoir des couleurs différentes.

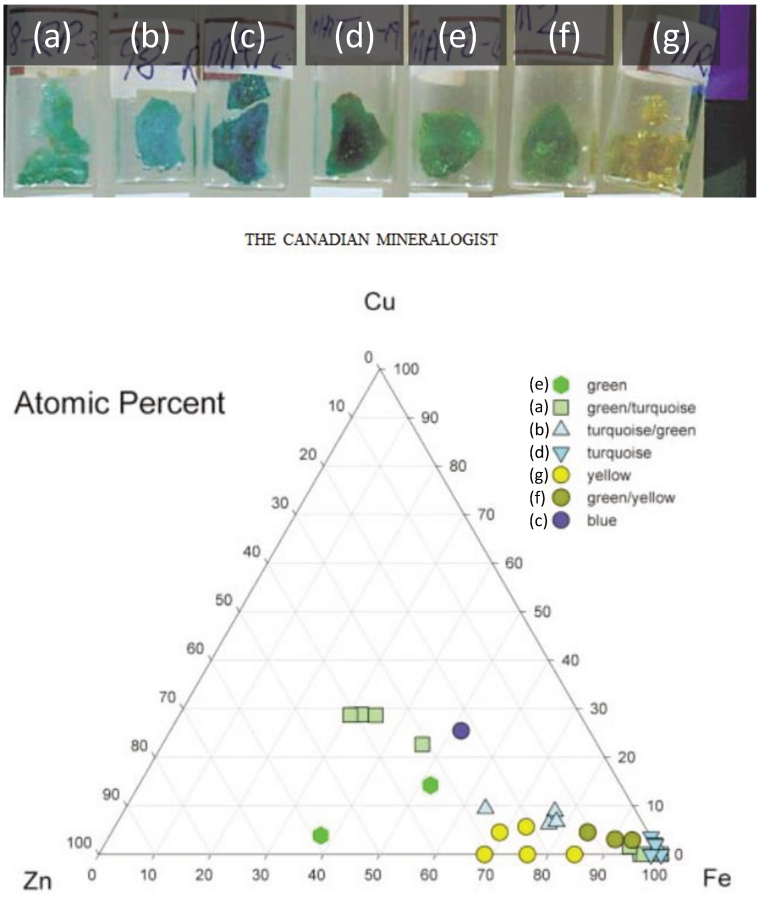


Figure 5 : Composition élémentaire d'échantillons de mélanterite issus de la mine de Richmond (USA) . Aucune corrélation évidente n'est observée entre la couleur des minéraux et la proportion d'ions exogènes (Peterson, 2003). La partie supérieure est une photo des échantillons analysés représentatifs des sept couleurs de mélanterite reportées sur le diagramme.

II.2.c – Les phénomènes de paragenèse

Les observations de terrain montrent une plus grande diversité encore des sulfates métalliques possiblement formés en milieu minier. Cela est imputable à l'altération des sulfates cités Tableau 2 dans un environnement naturel, qui conduit, au gré des aléas climatiques, à leur dissolution/recristallisation et à la paragenèse de nouvelles phases cristallines mobilisant parfois de nouveaux éléments et incluant le fer à divers états d'oxydation.

Dans les mines situées en milieu désertique, il a été observé que le taux d'oxydation du fer dans les minéraux est lié à la profondeur des galeries où on les trouve (Jambor et al., 2000). Dans les quartiers d'une mine les plus profonds, qui sont aussi les plus récents et les plus humides, on trouvera majoritairement des phases hydratées et des sulfates de fer II. Au fur et à mesure que l'on remonte vers la surface, les galeries seront de plus en plus anciennes, de moins en moins humides, et subissent des climats de plus en plus fluctuants. Il en résulte que les minéraux observés présenteront une plus grande diversité du fait des différents épisodes de dissolution/re-précipitation/déshydratation qui auront pu avoir lieu. Ces différentes transformations concourent à la formation d'une grande variété de sulfates métalliques, selon des mécanismes encore mal explicités dans leurs détails. Dans le cas des sulfates de fer, ces phénomènes de diagenèse, dont on trouve une illustration Figure 6, conduisent à la formation de sulfates mixtes de fer(II) et fer(III), tels que la römerite, la bilinite et la voltaïte, ou à des sulfates de fer(III) tels que la rhomboclase. Les produits finaux de ces transformations correspondent généralement à des oxydes-hydroxydes de fer ou à des sulfates de fer peu solubles tels que ceux du groupe de la jarosite [$M^{+}Fe^{3+}{}_3(OH^{-})_6(SO_4{}^{2-})_2$ avec M = K, H_3O, Na, etc.].

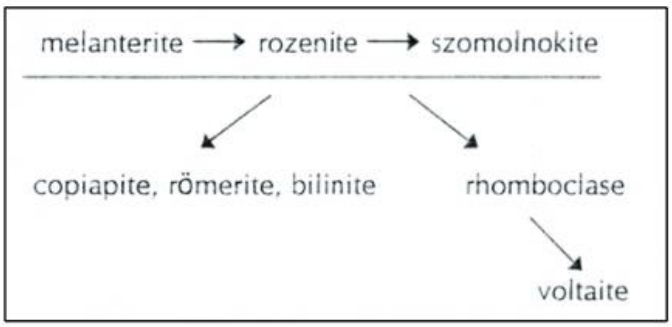


Figure 6 : Schéma d'évolution par déshydratation et oxydation des sulfates de fer. Ce schéma résulte d'observations menées dans les mines situées en environnements arides (Bolshakov et Ptushko, 1971). La mélanterite ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$) se déshydrate en rozenite ($FeSO_4{\cdot}4H_2O$), à partir de laquelle les sulfates s'oxydent en diverses espèces, la copiapite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_4(SO_4)_6(OH)_2{\cdot}20(H_2O)$), römerite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(SO_4)_4{\cdot}14H_2O$), bilinite ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(SO_4){\cdot}22H_2O$) ou encore rhomboclase ($(H_5O_2)Fe^{3+}(SO_4)_2{\cdot}2H_2O$) ou voltaïte ($K_2Fe^{2+}{}_5Fe^{3+}{}_3Al(SO_4)_{12}{\cdot}18H_2O$)

Ces différents exemples illustrent la complexité des phases minérales associées aux sulfates métalliques dans des contextes de drainage miniers. Les *vitriols* « naturels » collectés dans les mines sont donc susceptibles de correspondre à une large gamme de phases cristallines, même s'il est coutume de considérer les phases primo formées (mélanterite, chalcanthite et goslarite) comme prédominantes. Les *vitriols* synthétisés par l'homme correspondent en revanche aux primo-phases qui précipitent dans les solutions salines saturées. Dans la suite de cette revue bibliographique, nous allons donc nous intéresser aux produits directement issus des saumures de sulfates métalliques (composées principalement de Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} et SO_4^{2-}), autrement dit les minéraux qui correspondent à la formule générique $MeSO_4{\cdot}nH_2O$ où Me peut correspondre à du fer, du cuivre ou du zinc.

II.3 – Formation des sulfates de fer, cuivre et zinc.

La formation des sulfates métalliques peut se faire par précipitation des minéraux à partir de solutions sursaturées ainsi que par déshydratation de sulfates métalliques hydratés. Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux conditions expérimentales nécessaires pour initier la précipitation de ces sels. Nous parlerons ensuite de l'évolution des méthodes expérimentales vers les méthodes de modélisation thermodynamique qui harmonisent l'ensemble des mesures de solubilités. Enfin, l'analyse se poursuivra pour aborder les conditions de déshydratation des phases minérales qui posent problèmes pour le stockage de tels minéraux dans les musées.

II.3.a – Précipitation des sulfates métalliques

La solubilité est la capacité d'un composé chimique solide à se dissocier dans un solvant. Autrement dit c'est la concentration maximale en un composé chimique qu'il est possible d'obtenir à l'état aqueux dans un solvant, dans notre cas l'eau. Cette notion est intimement liée à la notion de précipitation des espèces chimiques. Pour décrire l'évolution d'un système, nous faisons appel aux notions de produit d'activité ionique (PAI) et d'index de saturation (SI). Le PAI se calcule comme la constante du produit de solubilité (K_s), mais correspond à un état du système lorsqu'il n'est pas à l'équilibre de saturation. L'index de saturation mesure l'écart entre l'état actuel du système et l'état du système à l'équilibre $SI=\log_{10}(PAI/K_s)$.

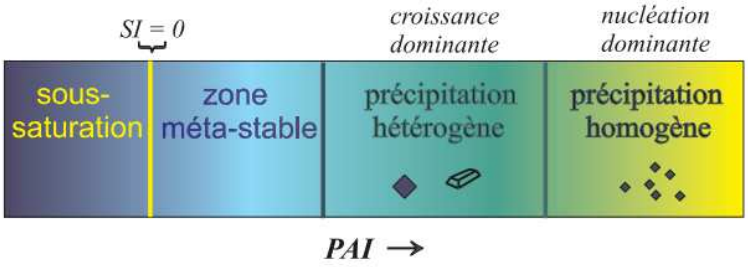


Figure 7 : Schéma illustrant les phénomènes de précipitation en fonction du produit d'activité ionique (PAI) de la solution (Van der Lee, 1997).

La Figure 7 montre que pour faire précipiter une espèce chimique, il ne suffit pas seulement de dépasser le seuil de saturation d'une solution. Au-dessus de la frontière de solubilité, il existe une zone métastable pour laquelle le système n'évoluera pas pour se rééquilibrer au seuil de saturation sans perturbation extérieure. Passé la zone métastable, le système rentre dans un domaine qui favorise la précipitation des phases minérales lorsque les produits d'activité ionique sont supérieurs au degré de saturation. Cette croissance cristalline nécessite la présence de nucleus, ce sont des points d'attache des cristaux qui peuvent être de plusieurs natures : des défauts sur le verre du réacteur, des poussières dans le milieu, des cristaux pour initier la cristallisation… La solution doit être grandement sursaturée pour initier les phénomènes de nucléation puis de cristallisation lorsqu'elle ne possède pas naturellement de nucleus. La taille et la qualité des cristaux sont largement dépendantes de cette étape de sursaturation. Si la saumure est trop concentrée alors il y aura un grand nombre de nucleus donc un grand nombre de cristaux et alors une consommation rapide des solutés qui mènera à la formation de petits monocristaux agglomérés. À l'inverse, si la concentration n'est pas assez élevée la cristallisation ne se fera pas malgré une saumure sursaturée.

Nous allons nous intéresser aux seuils de saturation des solutions de sulfates métalliques. Autrement dit, la concentration vers laquelle le système tend à revenir pour retrouver son équilibre thermodynamique. Elle est dépendante de la température, de la pression atmosphérique, de la composition élémentaire de la solution et de la nature du minéral qui précipite.

Les travaux expérimentaux visant à mesurer la solubilité des sulfates métalliques sont assez nombreux, et se concentrent beaucoup autour du milieu du XXième siècle. La méthodologie est souvent la même : des solutions sont saturées en sulfate métallique à chaud, puis lors du refroidissement il y a cristallisation et après stabilisation du système à température constante, les ions métalliques en solution sont dosés. Il semble être usuel de décrire la solubilité des espèces chimiques en pourcentage massique c'est-à-dire en rapport de masse du sulfate métallique dissous par la masse de la solution. Cette unité montre des limites lorsqu'on veut comparer la solubilité de différents sulfates métalliques. Du fait de leur différence de masse, il se produit une pondération par la masse molaire qui creuse ou réduit les différences de solubilité. Pour contrebalancer cet effet il est plus adapté de comparer des quantités de matière en moles. Nous allons donc utiliser la molalité qui correspond à la quantité de matière en mole en fonction de la masse de solution en kilogramme (mol.kg^{-1}). Cette unité présente l'avantage de pouvoir comparer les teneurs en solutés de masse molaire différentes dans des solutions saturées.

Précipitation des sulfates de fer(II)

La cristallisation de la mélanterite, de la rozenite et de la szomolnokite a été étudiée à des températures allant de 0 à 100°C avec des quantités d'acide sulfurique variables (Figure 8) (Bullough et al., 1952). Ces auteurs rapportent que mesurer la solubilité des sulfates métalliques nécessite du

temps pour que les solutions soient à l'équilibre (Bullough *et al.*, 1952). Ils précisent en effet qu'entre deux et quinze jours sont généralement nécessaires pour que la quantité d'ions fer(II) en solution se stabilise.

.

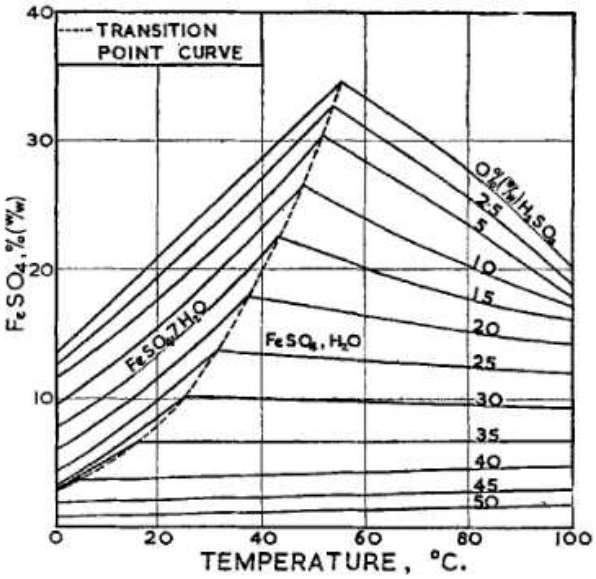


Figure 8 : Effets de l'acide sulfurique sur la courbe de solubilité du sulfate de fer(II) exprimé en pourcentage massique de $FeSO_4$ en fonction de la température (Bullough et al., 1952).

La précipitation de la mélanterite ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) est possible dans une gamme de température allant de 0 à 55°C. Au-delà, c'est la szomolnokite ($FeSO_4 \cdot 1H_2O$) qui précipite principalement. D'autres auteurs tendent à montrer qu'il existe une zone aux alentours de 55-60°C pour laquelle c'est le domaine de précipitation de la rozenite ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$). Par exemple Fraenckel, fixe cette courbe de solubilité aux alentours de 56,4°C (Fraenckel, 1907). Plus tard, Kobe et Fredrickson précisent que la rozenite se forme par précipitation dans la gamme de température [51,7-66,1]°C (Kobe et Fredrickson, 1956). Cette courbe de précipitation de la rozenite semble être présente, mais n'est pas à ce jour déterminée avec une grande précision. De ce fait, cette dernière n'est généralement pas représentée si bien que la courbe de précipitation des sulfates de fer suggère que la mélanterite précipite en deçà de 55°C et la szomolnokite au-delà de cette température.

Précipitation des sulfates de cuivre

Pour le sulfate de cuivre, un travail a été mené par Miles et Menzies (Miles et Menzies, 1937) pour déterminer la frontière de solubilité du sulfate de cuivre entre 0 et 100°C (Figure 9).

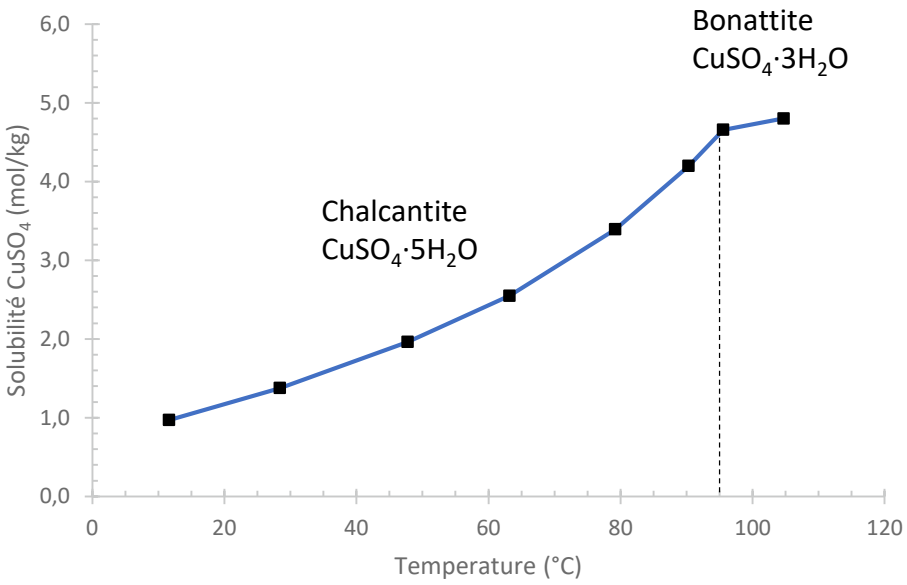


Figure 9 : Courbe de solubilité du sulfate de cuivre, avec la solubilité de $CuSO_4$ exprimée en molalité, retracée pour plus de lisibilité avec les données de Miles et Menzies (Miles et Menzies, 1937). Les domaines de précipitation des phases sont délimités par les barres verticales en pointillé.

Beaucoup d'autres travaux de moindre ampleur ont été réalisés sur des plages de température plus restreintes comme en témoigne la synthèse faite par Höffler et Steiger qui ont relevé pas moins de 28 références (Höffler et Steiger, 2018). Beaucoup de ces travaux sont anciens, avec des publications qui s'étendent de 1843 jusqu'en 1937 et sont aujourd'hui peu accessibles, ou peu précises. Dans les travaux les plus fiables et les plus récents on peut citer celui de Juan *et al.* (Juan *et al.*, 1999) qui se concentre sur les effets de l'acide sulfurique et sur la solubilité des sulfates de cuivre pour neuf températures différentes allant de 15 à 100°C. Il y a trois fois moins de points de mesures que leurs prédécesseurs (Miles et Menzies, 1937), mais ils permettent de confirmer la justesse de la courbe de solubilité de la chalcantite. Ainsi, la chalcantite est la phase minérale qui précipite principalement de 0 à 95°C. Au-delà c'est la bonattite qui précipite.

Précipitation des sulfates de zinc

De manière générale, la précipitation des sulfates de zinc a été moins étudiée que celle des sulfates de fer et de cuivre. L'équipe de Höffler (Höffler *et al.* 2018) a rassemblé les données expérimentales de la bibliographie, et cite treize articles seulement mentionnant des mesures de solubilité de ce sel métallique. Grâce à ces treize études, les auteurs sont en mesure de retracer la courbe de solubilité du sulfate de zinc dans une gamme de température allant de 0 à 100°C. Les données expérimentales utilisées par les auteurs sont synthétisées en Figure 10.

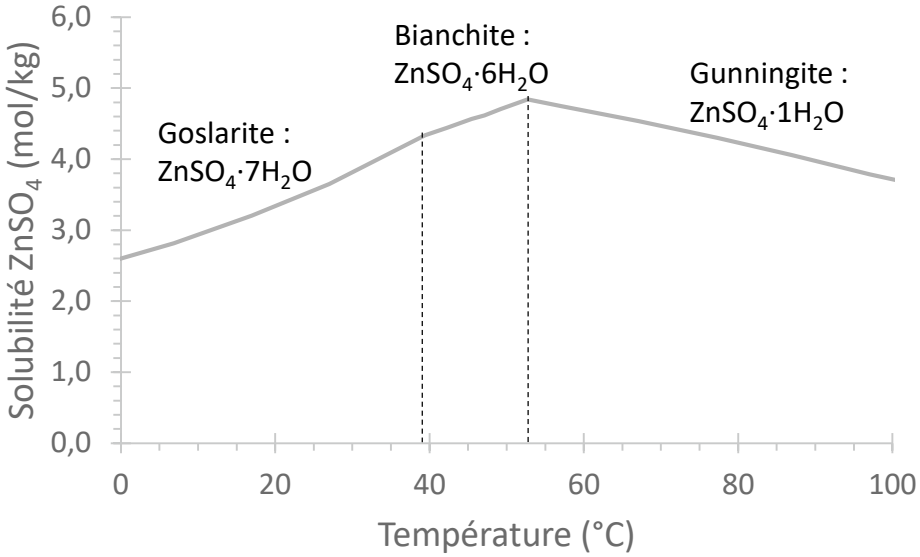


Figure 10 : Courbe de solubilité du sulfate de zinc, exprimée en molalité, retracée pour plus de lisibilité avec les données de (Höffler et al., 2018). Les domaines de précipitation des phases sont délimités par les barres verticales en pointillé.

Il apparaît Figure 10 que la goslarite ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) précipite entre 0 et 39°C, puis la bianchite ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$) entre 40 et 53 °C et enfin la gunningite ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) précipite au-delà de cette dernière température.

II.3.b – Précipitation de solutions solides de sulfates métalliques hydratés

Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressés à la précipitation des sulfates métalliques purs, par exemple, la mélanterite $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Seulement, nous avons vu précédemment que les sulfates issus de la mine peuvent incorporer des proportions variables d'ions exogènes.

Sulfate de fer et cuivre : la substitution du fer par le cuivre dans la mélanterite à l'échelle atomique

Il n'y a que deux positions différentes occupées par le fer dans la structure de la maille de mélanterite : aux sommets du parallélépipède (M1) et au centre (M2) des faces de ce dernier. Ainsi, il suffit de connaître la position de deux atomes afin de reconstruire la maille élémentaire du sulfate de fer hepta-hydraté par jeu de symétries. L'incorporation du cuivre dans la structure de la mélanterite a été étudiée par Peterson (Peterson, 2003). Ils ont montré qu'elle se fait par substitution du fer en position M2 (Figure 11). Les sites M1 et M2 étant en nombre égal, on en déduit que le cuivre ne devrait pas pouvoir se substituer à plus de la moitié des atomes de fer.

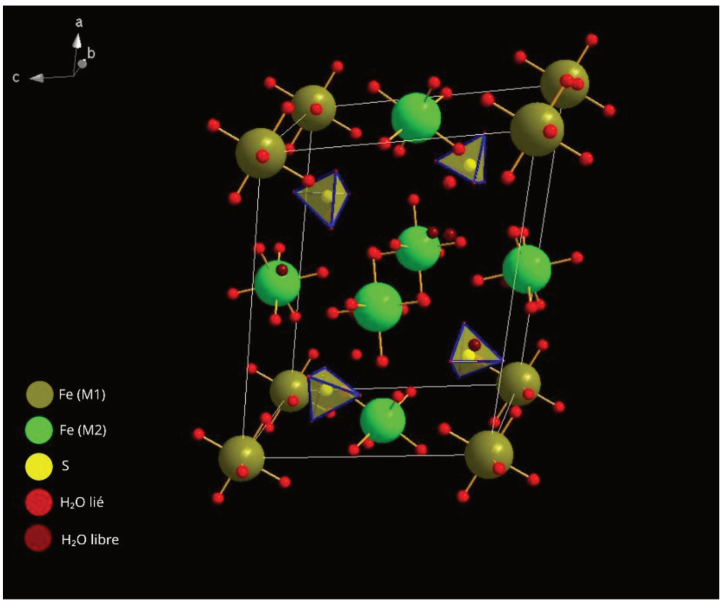


Figure 11 : Maille cristalline de la mélanterite qui illustre la position des sites M1 et M2 du fer (ref : PDF Card -04-010-6631).

Cette étude montre qu'il y a une limite à la substitution du fer par le cuivre et que des mélanterites existent avec une formule brute $(Fe_xCu_{1-x})SO_4{\cdot}7H_2O$ (0,5<x<1). En revanche, l'incorporation de fer dans la structure chalcantite n'a pas fait l'objet d'études approfondies, seulement cinq spécimens issus des environnements miniers sont recensés dans la littérature par Jambor et al. (Jambor et al., 2000).

Sulfates de fer et zinc

Les solutions solides de sulfates de fer et zinc ont été étudiées dans les années 1970, certains résultats sont disponibles dans l'article de Jamieson (Jamieson et al., 1999). Une synthèse de ces travaux (Figure 12) présente la gamme des solutions solides synthétisables pour les mélanges fer et zinc (Jambor *et al.*, 2000), c'est-à-dire la solubilité des ions zinc et fer respectivement dans les solutions solides de sulfates de fer hepta-hydraté et sulfate de zinc hepta-hydraté.

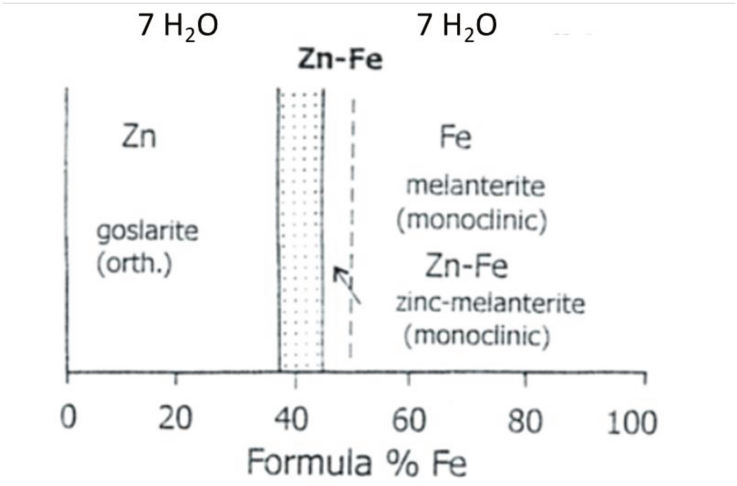


Figure 12 : Compositions élémentaires possibles (en pourcentage molaire) des sulfates mixtes de fer et de zinc de formule $(Fe_xZn_y)SO_4{\cdot}7H_2O$ avec x+y=1 (Jambor et al., 2000).

Lorsqu'il s'agit de sulfates métalliques ne faisant plus intervenir qu'un seul métal, mais deux, il est plus prudent de parler de structure type mélanterite ou structure type goslarite. Dans le cas présenté ci-

dessus (Figure 12), la mélanterite incorpore du zinc dans sa structure, alors sa formule chimique devient $(Fe_xZn_y)_{x+y}SO_4 \cdot 7H_2O$, avec (x+y=1), ce qui ne peut être *stricto sensu* appelé mélanterite. Nous préférerons appeler cela des sulfates de fer et zinc avec une structure type mélanterite. La représentation graphique de la Figure 12 permet d'appréhender la gamme de sulfates qui peuvent être synthétisés, mais ne permet pas de relier la composition élémentaire des saumures avec la nature et la composition des sels précipités.

Certains auteurs utilisent une représentation en diagramme ternaire $ZnSO_4$-$FeSO_4$-H_2O qui permet d'afficher plus d'information sur la cristallisation des sulfates métalliques (Balarew and Karaivanova, 1975). Afin de comparer les résultats entre les phases liquides et solides, l'unité utilisée est la fraction massique de sulfate métallique. Cette unité est particulièrement adaptée, car on peut retrouver la courbe de solubilité (à gauche sur le diagramme de la Figure 13), et la composition élémentaire des cristaux associés en proportion massique. On peut tracer une figure similaire à celle de la Figure 12 grâce à ce diagramme ternaire. Or, en convertissant les pourcentages massiques et pourcentages molaires, il s'avère que la zone pour laquelle il n'existe pas de solution solide (entre 10 et 28% de fer) ne coïncide avec celle qui est mentionnée Figure 12 . Ces contradictions entre les différentes études montrent que le comportement des solutions solides de sulfates métalliques ne fait pas consensus, tout du moins pour le système $FeSO_4$-$ZnSO_4$.

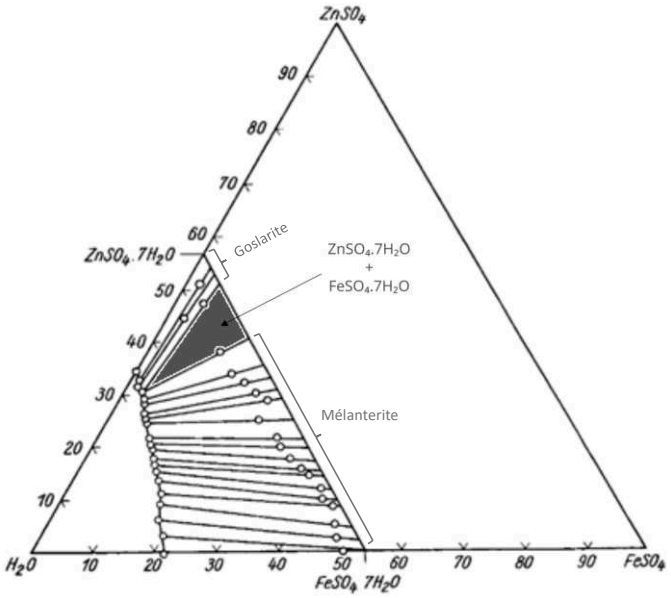


Figure 13 : Diagramme ternaire $ZnSO_4$-$FeSO_4$-H_2O avec les axes en %massique de $MeSO_4$ (Balarew et Karaivanova, 1975). La frontière à gauche du diagramme et la courbe de solubilité des mélanges de sulfate de fer et zinc et les points à droite correspondent à la composition élémentaire mesurée par les auteurs.

De plus, contrairement à la substitution du fer par le cuivre, la mélanterite peut remplacer plus de la moitié de ses ions fer par des ions zinc. Cela signifie que la substitution des atomes de fer ne se cantonne pas uniquement à ceux de la position M2 dans la maille de mélanterite. Ainsi, lorsque le minéral possède plus de zinc que de fer dans sa structure cette phase minérale est la zinc-mélanterite. La goslarite, quant à elle peut incorporer du fer dans sa structure dans des proportions bien moins élevées que ce que la mélanterite peut incorporer comme zinc.

Pour le cas d'un mélange de trois sulfates métalliques, nous n'avons pas recensé d'études qui se soient intéressées à la composition de la mélanterite qui incorpore à la fois du zinc et du cuivre. Les analyses

de sulfates issus des mines permettent tout de même de dessiner les limites de solubilité de ces ions dans la mélanterite comme en témoignent les Figure 4 et Figure 5.

II.3.c – Le développement des modélisations numériques thermodynamiques

L'émergence de méthodes de modélisation numériques basées sur les lois de thermodynamique offre de nouveaux outils pour tracer les courbes de solubilité des espèces chimiques. La méthode de Pitzer développée à la fin du XXième siècle peut être utilisée pour harmoniser et ajuster de manière optimisée l'ensemble des données expérimentales disponibles sur des solutions salines. La thèse de Baptiste Bouillot publiée par l'école des Mines Saint-Etienne (Bouillot, 2022) permet de comprendre le détail des équations d'état de la matière et des différents modèles thermodynamiques, dont le modèle de Pitzer. Ce dernier s'appuie sur l'équation d'état du viriel de l'enthalpie libre d'excès. Cette équation prend en considération toutes les interactions physico-chimiques entre espèces qui nécessitent un ajustement des paramètres du modèle afin que les données calculées correspondent aux données expérimentales. Elle optimise donc des constantes qui caractérisent les interactions entre plusieurs espèces, qu'ils s'agissent de cations, d'anions ou de molécules neutres. La complexité de cette méthode tient au fait qu'elle tente de modéliser toutes les interactions pour toutes les espèces chimiques en présence, ce qui nécessite une grande puissance de calcul et des données expérimentales solides. Sa complexité rend aussi cette méthode très robuste et souvent privilégiée pour la modélisation thermodynamique de systèmes chimiques bien connus.

Le modèle de Pitzer a été utilisé avec succès pour modéliser le comportement des sulfates de cuivre (Höffler et Steiger, 2018) et des sulfates de zinc (Höffler et al, 2018) en solution et en milieu aéré. La disponibilité d'une grande quantité de données expérimentales a permis de déterminer assez finement les paramètres empiriques de ce modèle pour aboutir à des simulations représentatives des données expérimentales (Figures 14 et 15).

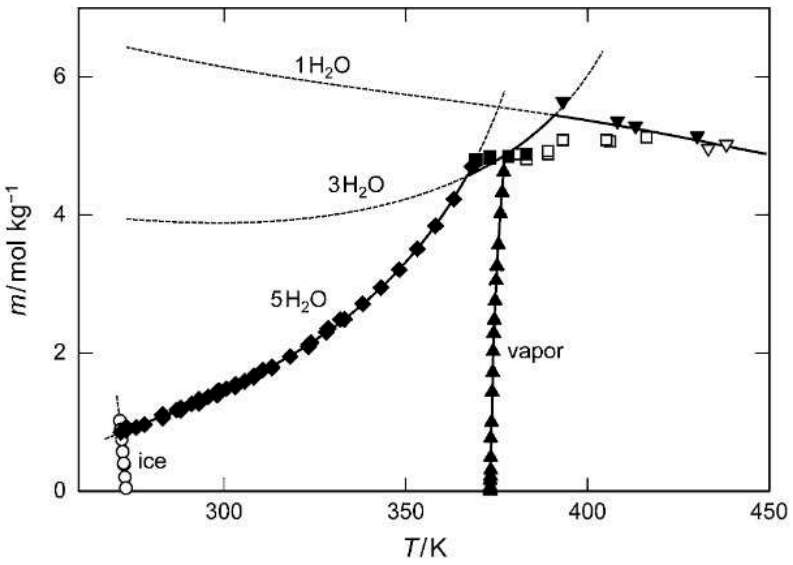


Figure 14 : Le modèle de Pitzer appliqué au sulfate de cuivre, d'après (Höffler et Steiger, 2018). Courbes de solubilité, exprimée en molalité (trait plein) avec les frontières métastables des sulfates de cuivre à différents taux d'hydratation (trait pointillé). nH_2O correspond de manière générale à la phase $CuSO_4 \cdot nH_2O$

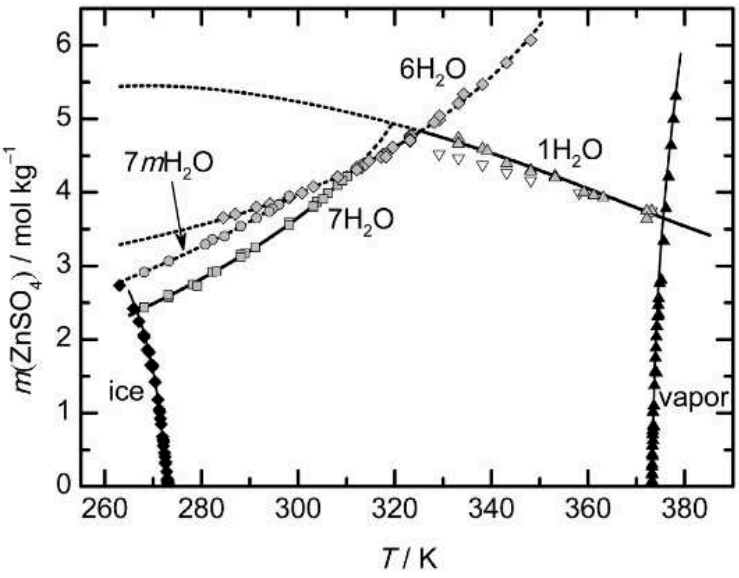


Figure 15 : Le modèle de Pitzer appliqué au sulfate de zinc, d'après (Höffler et al., 2018). (a) : courbes de solubilité, exprimée en molalité (trait plein) avec les frontières métastables des sulfates de zinc à différents taux d'hydratation (trait pointillé). nH_2O correspond de manière générale à la phase $CuSO_4 \cdot nH_2O$

La précipitation des sulfates de fer a également été modélisée par le modèle de Pitzer (Kobylin et al., 2011) (Figure 16). La possibilité d'un domaine de précipitation de la rozenite n'est toutefois pas évoquée dans ces travaux, faute de données expérimentales suffisantes. De plus, l'étude s'est limitée au milieu aqueux (précipitation des sulfates de fer) et n'a pas abordé la thermodynamique de la déshydratation et de l'hydratation de ces sulfates en milieu aéré.

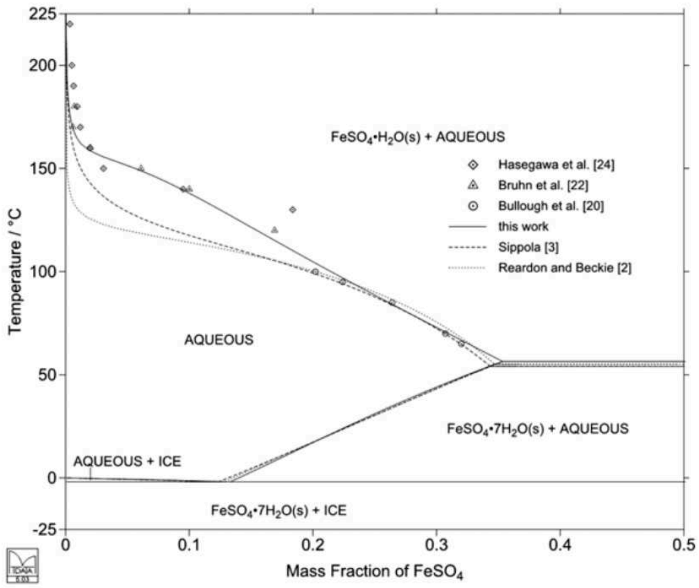


Figure 16 : Courbe de solubilité des sulfates de fer déterminée à l'aide du modèle de Pitzer dont les coefficients ont été affinés à partir de mesures expérimentales issues de la littérature (Kobylin et al., 2011).

Les différentes courbes de solubilité tracées par le modèle de Pitzer sont récapitulées dans la Figure 17. Il apparaît que le sulfate de zinc est bien plus soluble que les sulfates de fer et cuivre (environ 2,5 fois plus à température ambiante). Ces derniers ont des solubilités sensiblement identiques avoisinant les 1,4 $mol.kg^{-1}$ à température ambiante.

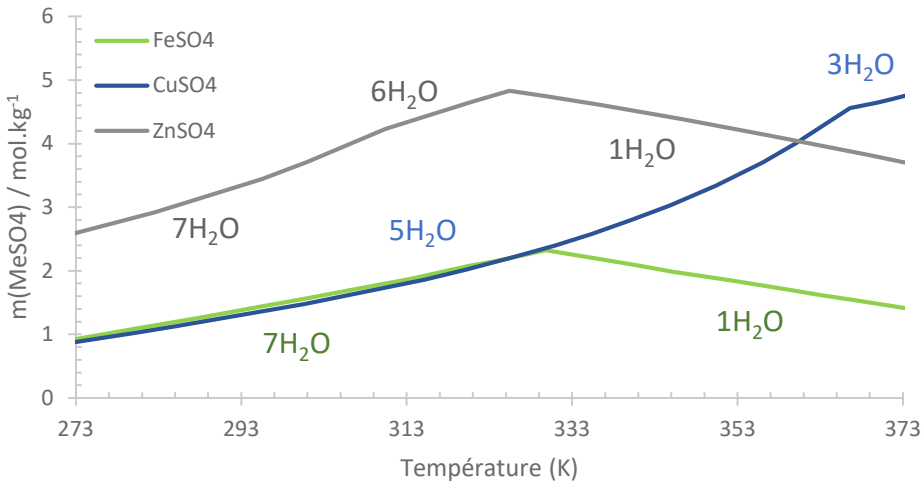


Figure 17 : Courbes de solubilité exprimée en molalité pour les sulfates de fer (vert), de cuivre (bleu) et de zinc (gris) issues de l'étude bibliographique en fonction de la température exprimée en kelvin avec le taux d'hydratation des sulfates qui précipitent.

Pour la suite de ce manuscrit, nous allons suivre un code couleur pour la faciliter de lecture des graphiques, les courbes de couleur verte font référence au sulfate de fer, le bleu pour le sulfate de cuivre et le gris pour le sulfate de zinc. Ces couleurs correspondent plus ou moins à l'aspect visuel des minéraux hydratés purs à savoir respectivement mélanterite, chalcantite et goslarite.

II.4 – La stabilité des phases minérales

Les sels métalliques de sulfates sont stables dans certaines conditions atmosphériques qui leur sont spécifiques. Autrement dit, ils conservent la même quantité de molécules d'eau dans leur structure. En dehors de ces domaines précis, nous observons des phénomènes de déshydratation / hydratation.

La stabilité des sulfates de fer, cuivre et zinc a fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux (Bonnell et Burridge, 1935; Parkinson et Day, 1981; Wagman et al., 1989). Parmi ces travaux, ceux réalisés par Chou et Seal sont à la fois les plus récents et les plus complets (Chou et Seal, 2005). Pour étudier la stabilité des phases, ces auteurs ont imposé l'humidité relative d'une enceinte à l'aide de solutions salines saturées. La température est contrôlée grâce à un bain-marie. Après de longs temps de stabilisation des systèmes fermés pouvant dépasser 24h (Chou *et al.*, 2002), les phases formées sont analysées par DRX et méthodes optiques.

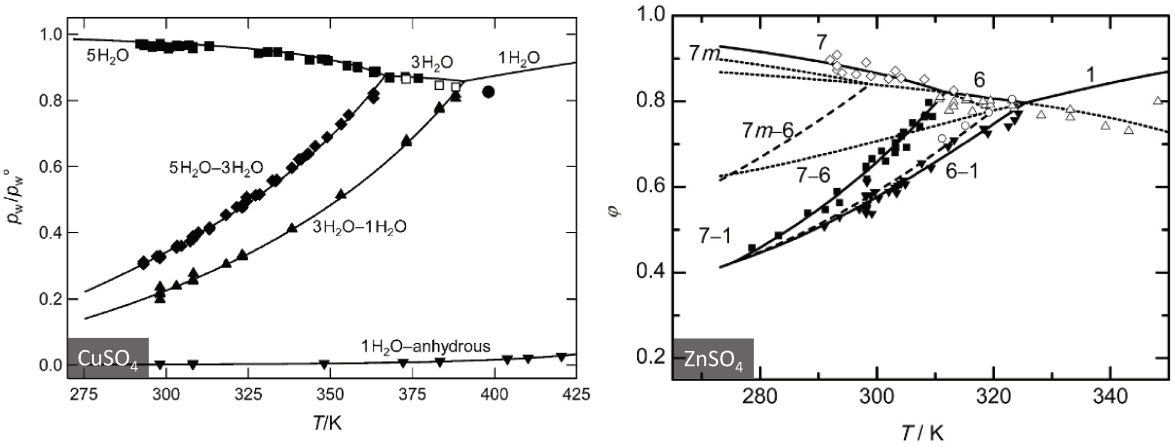


Figure 18 : Courbes de stabilité des sulfates de cuivre et de zinc hydratés en fonction de la température et de l'humidité relative. Les frontières de domaines de stabilité sont représentées par des traits pleins avec l'indication 7-6 ou $5H_2O$-$3H_2O$ par exemple pour signaler les taux d'hydratation des sulfates de part et d'autre de la frontière. Les traits pointillés correspondent aux frontières de stabilité métastables entre deux domaines d'hydratation.

Dans le cas des sulfates de cuivre et de zinc, les différentes mesures ont été considérées pour établir des diagrammes d'équilibre par le modèle de Pitzer (Höffler et al., 2018; Höffler et Steiger, 2018) (Figure 18). Dans le cas des sulfates de fer en revanche, une telle démarche n'a pas été entreprise, si bien qu'il est préférable de se référer aux mesures réalisées par Chou et Seal (Chou et Seal, 2005).

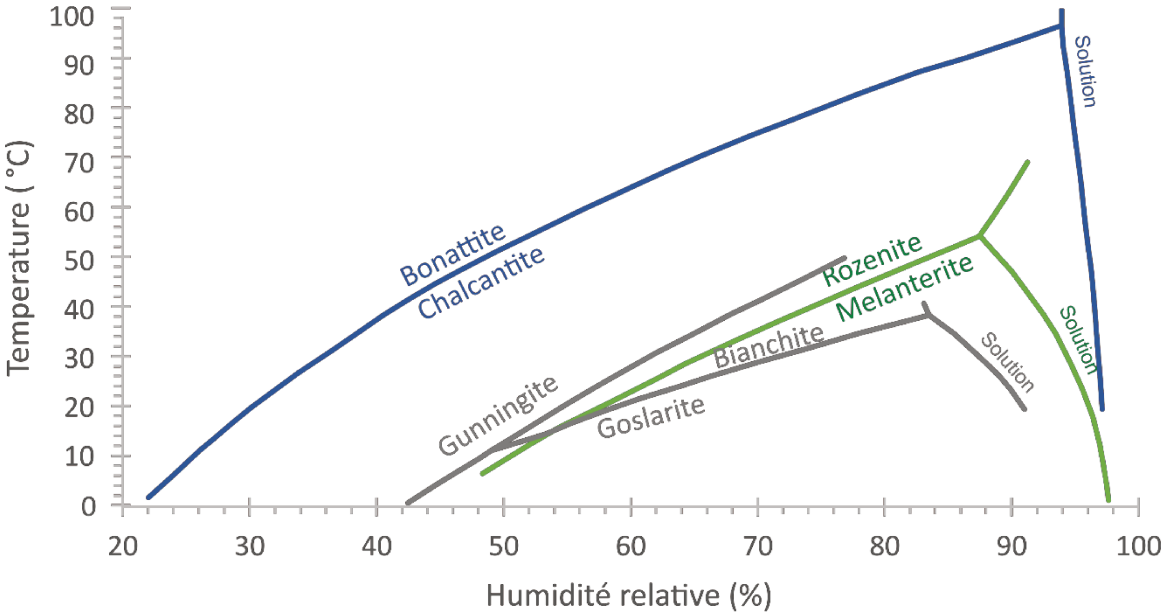


Figure 19 : Domaines de stabilité des phases minérales de sulfates métalliques en fonction de la température et de l'humidité relative, retracées à partir des travaux de (Chou et Seal 2005). Le taux d'hydratation des phases est mentionné entre parenthèses après le nom du minéral.

Lorsque l'on superpose l'ensemble de ces mesures sur une même figure (Figure 19), il apparaît que les domaines de stabilité de la mélanterite et de la goslarite sont assez similaires, et beaucoup plus réduits que celui de la chalcantite. Ainsi, mélanterite et goslarite sont susceptibles de se déshydrater dans des conditions atmosphériques usuelles en France métropolitaine ou dans un lieu de stockage muséal (typiquement à 20°C et 50% d'humidité relative). La chalcantite en revanche est beaucoup plus stable en conditions ambiantes. Par exemple, à 20°C, il faudrait descendre en dessous de 25% d'humidité relative pour qu'elle se déshydrate.

Peu de travaux se sont intéressés à la stabilité des solutions solides de sulfates métalliques incorporant des ions exogènes dans la maille. À notre connaissance, seuls Peterson et Grant ont réalisé un travail exploratoire à ce sujet (Peterson et Grant, 2005). Ils ont montré que la mélanterite ne se déshydrate pas de la même façon selon qu'elle est pure en fer ou incorpore du cuivre dans sa structure. Une mélanterite pure en fer se déshydrate en rozenite, autrement dit le minéral libère trois molécules d'eau, et passe de la forme hepta-hydratée à la forme tétra-hydratée (Figure 19). En revanche, lorsqu'elle contient une part significative de cuivre, sa déshydratation conduit à la formation de la sidérotile ($FeSO_4 \cdot 5H_2O$), une phase peu courante, qui ne semble pas exister lorsque la structure accueille seulement du fer.

À retenir….

- Les sulfates métalliques primo-formés à température ambiante dans une solution saturée correspondent à des structures cristallographiques de type mélanterite, chalcantite et goslarite.
- Ces structures forment aisément des solutions solides. Mélanterite, chalcantite, et goslarite sont susceptibles d'incorporer dans leur réseau des métaux autres que fer, cuivre et zinc respectivement.
- Ces structures sont susceptibles de se déshydrater en conditions ambiantes. Cela vaut tout particulièrement pour la mélanterite et la goslarite, et, dans une moindre mesure, pour la chalcantite, car son domaine de stabilité est plus large.
- L'évolution, avec la température, de la solubilité de la mélanterite (pure en fer), de la chalcantite (pure en cuivre) et de la goslarite (pure en zinc) a été mesurée et calculée par le modèle de Pitzer.
- Les diagrammes d'équilibre des phases mélanterite, chalcantite, et goslarite ont été mesurés et calculés par le modèle de Pitzer.
- Dans le milieu naturel, la météorisation induit une évolution des phases primo formées vers de nouvelles phases incorporant parfois des ions exogènes (aluminium, potassium, etc.) et où le fer peut être oxydé.

III – Quelques sources historiques

Les parties I et II ont montré que le terme ancien de *vitriol* pouvait correspondre à une certaine variété de phases minéralogiques, plus ou moins hydratées et incorporant des métaux divers. Cela vaut tout particulièrement lorsque le produit est prélevé dans les mines. Lorsqu'il est manufacturé, l'éventail des phases possibles est probablement plus restreint.

De fait, les recueils techniques qui décrivent les *vitriols* d'une manière qui se veut objective semblent être inexistants pour la période médiévale. Nous disposons en revanche d'une littérature antique avec les écrits de Pline l'Ancien (*Naturalis Historia*, I^{ier}s.) ou de Dioscoride (*De materia medica,* I^{ier}s.*)* et de deux traités majeurs du XVIième s. rédigés par Agricola (*De Re Metallica*, 1556) et Biringuccio (*De La Pirotechnia*, 1540), qui permettent, par extrapolation, d'imaginer quelles techniques ont pu être employées au Moyen Âge.

Dans ce qui suit, nous nous sommes appuyés sur les versions françaises de deux de ces ouvrages qui encadrent l'époque médiévale. Pour le *Naturalis* nous avons étudié le livre 34 (Pline l'Ancien et Le Bonniec (trad), 1983) et le livre 35 (Pline l'Ancien et Croisille (trad), 1997).Pour le *De Re Metallica* nous nous sommes appuyé sur le livre 12 (Agricola et France-Lanord(Trad), 1992).

III.1 – Naturalis Historia de Pline l'Ancien

On trouve, dans le *Naturalis Historia*, deux chapitres dans lesquels on peut reconnaître des sels de sulfates métalliques. Le premier (Livre 35, chapitre 52) englobe sous le terme générique d'*Alumen*, la description de sulfates de natures diverses, probablement cueillis en périphérie des mines, et dont certains pourraient être assimilés à des sulfates métalliques. Le second (livre 34, chapitre 12) aborde spécifiquement la fabrication de sulfates métalliques, que Pline présente sous le terme générique d'*Atramentum sutorium* (le terme *vitriol* n'était pas encore employé). Pour faciliter la lecture des commentaires de ces textes, nous avons jugé utile de rapporter leur traduction en caractères italiques et d'en numéroter les lignes.

III.1.a – Alumen (Livre 35, chapitre 52) :

Il est particulièrement difficile d'identifier de manière précise les phases minéralogiques auxquelles fait référence Pline l'Ancien dans ses descriptions des sels d'*Alumen*. Cela ne tient pas tant à un défaut d'écriture qu'à la richesse minéralogique de la famille des sels de sulfates. Ces sels, dans leur grande majorité, sont solubles à l'eau et ont un goût acerbe. Ils sont souvent qualifiés d'astringents. Beaucoup ont des apparences similaires, mais correspondent à des compositions et à des structures minéralogiques bien différentes.

L'emploi de l'alun n'est pas de moindre importance ni tellement différent : on entend par là un sel exsudé par la terre. Il y en a aussi plusieurs espèces. À Chypre on trouve une espèce blanche et une plutôt noire ; si la différence de coloris est faible, celle qui concerne l'utilisation est grande, car l'espèce blanche et liquide est d'usage très courant pour teindre la laine en couleur claire, tandis que la noire sert à la teindre en couleurs sombres ou obscures. La dernière espèce sert également pour purifier l'or. Tous les aluns sont composés d'eau et de limon : c'est une exsudation naturelle du sol. Elle se concentre en hiver et sa cristallisation s'achève au soleil d'été. La partie déposée la première est la plus blanche. On trouve l'alun en Espagne, Égypte, Arménie, Macédoine, dans le Pont, en Afrique, dans les îles de Sardaigne, Mélos, Lipari, Strongyle. Le plus apprécié est celui d'Égypte, puis vient celui de Mélos, ce dernier possédant également deux espèces, l'une liquide, l'autre solide. Un bon alun liquide doit être limpide et laiteux, ne doit pas irriter quand on le frotte entre les doigts et doit posséder un léger reflet couleur de feu. On l'appelle « phorimon » (abondant). On détecte son éventuelle falsification à l'aide de jus de grenade en effet, s'il est pur, le mélange … [la traduction française ne termine pas la phrase

alors que la traduction anglaise de John Bostock en anglais dit *: « it will turn black on combining with the juice »* (Pliny the Elder and John Bostock (Trad), 1983)] *; l'autre alun est de nature pâle et granuleuse et peut être teinté avec de la noix de galle : voilà pourquoi on l'appelle « paraphoron » (falsifié).*

Pline différencie deux types d'*alumen* dans ce passage avec une formulation ambiguë qui laisse entendre que les deux types de sels sont, l'un de couleur noire, l'autre de couleur blanche, tout en spécifiant que la différence de couleur est faible, ce qui est, pour le moins, surprenant. En fait, il faut comprendre que c'est l'utilisation de ces sels qui permet de les distinguer : le sel « blanc », décrit comme liquide (ce qui suggère qu'il serait plus ou moins déliquescent), serait utilisé pour teindre les laines de couleurs claires. Le sel « noir », en revanche, permettrait d'obtenir des couleurs sombres.

Le premier type d'*alumen* ainsi décrit pourrait correspondre à des mélanges de sulfates d'éléments légers : ils ont généralement une couleur blanche ou sont transparents et certains peuvent être déliquescents à des humidités relatives relativement basses. C'est le cas, en particulier, de la matteuccite, qui en conditions ambiantes, donnera aisément lieu à une saumure (cf Tableau 3). En tout état de cause, il est fort probable que ces *alumen* liquides correspondent à des mélanges de différentes espèces, susceptibles, selon les conditions ambiantes, de cristalliser ou, au contraire, de déliquescer. Compte tenu de la proximité avec la mer de certains sites de production, comme ceux de Chypre ou de Milos, on ne peut exclure la présence de chlore qui pourrait aussi avoir un impact significatif sur ces phénomènes de déliquescence, les sels de chlore étant généralement beaucoup plus hygroscopiques encore que les sels de sulfates.

Tableau 3 : Quelques exemples de sels de sulfates déliquescents, avec mention de l'humidité relative au-delà de laquelle les sels déliquescent (Jambor et al., 2000).

Nom	***Formule***	***Humidité relative***	***Température***
Matteuccite	$NaHSO_4 \cdot H_2O$	52%	20°C
Coquimbite	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	73%	20°C
Hanksite	$KNa_{22}(SO_4)_9(CO_3)_2Cl$	75%	20°C
Mascagnite	$(NH_4)_2SO_4$	81%	20°C
Mercallite	$KHSO_4$	86%	20°C
Alunogen	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$	88%	20°C
Goslarite	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	89%	25°C
Epsomite	$MgSO4 \cdot 7H_2O$	91%	20°C
Mirabilite	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	93%	20°C
Mélanterite	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	95%	20°C
Boussingaultite	$(NH_4)_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	96%	25°C
Chalcantite	$CuSO_4 \cdot 7H_2O$	97%	25°C
Langbeinite	$K_2Mg_2(SO_4)_3$	Non précisé	
Ferrinatrite	$Na_3Fe(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	Non précisé	

Le second type d'*alumen*, présenté comme solide, pourrait, quant à lui, incorporer des éléments plus lourds, qui déliquescent plus difficilement. Les sulfates métalliques, dont les humidités de déliquescence sont plus élevées, et qui sont donc généralement solides à température ambiante sont plausibles. Pline semble ici distinguer différents types de sulfates solides selon leur texture : le premier correspond à une sorte de pommade qui chauffe entre les doigts alors que le second, dénommé *Paraphoron*, aurait un toucher rugueux et également la capacité à noircir au contact de la noix de galle. Cette dernière propriété montre, sans ambiguïté, des produits contenant des proportions variables de fer, et fait donc référence à des sulfates de couleur blanche ou claire, contenant un certain

pourcentage de fer. On pense alors naturellement à la rozenite ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$), de couleur blanche (Figure 20a), qui est la forme déshydratée de la mélanterite la plus stable en condition ambiante et qui se présente généralement sous forme de poudre. Ici encore, il reste difficile d'associer de manière certaine les termes utilisés par Pline à des phases minéralogiques précises : une goslarite ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), une bianchite ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$) ou une epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) contenant un faible pourcentage de fer pourraient également correspondre…

L'alun liquide a des propriétés astringentes et corrosives. Mêlé à du miel, il sert à soigner les ulcérations de la bouche, les papules et les prurits. Dans ce dernier cas, le traitement se fait dans un bain contenant deux parties de miel pour une d'alun. Il dissipe la mauvaise odeur des aisselles et de la transpiration. On le prend en pilules contre les affections de la rate et l'hématurie. Si on y mêle du nitre et de la nigelle, c'est aussi un remède contre la gale.

Une espèce d'alun solide est appelée « schiston » par les Grecs : il se divise en sorte de filaments blanchâtres, d'où le nom de « trichitis » que certains ont préféré lui donner. Il provient du minerai qui fournit aussi le cuivre – et que nous appelons « chalcitis » - c'est une sorte d'exsudation de ce minerai coagulée en écume. Cette espèce d'alun est moins siccative et moins apte à arrêter les humeurs corporelles nuisibles ; il est d'une grande utilité pour les douleurs d'oreilles en instillation ou en pommade, ainsi que pour les ulcères de la bouche et les maux de dents, même si on le garde dans la bouche avec la salive. Il entre aussi utilement dans la composition des médicaments destinés aux yeux ainsi qu'aux parties génitales des deux sexes. On le fait chauffer dans des creusets jusqu'à ce qu'il perde sa nature liquide.

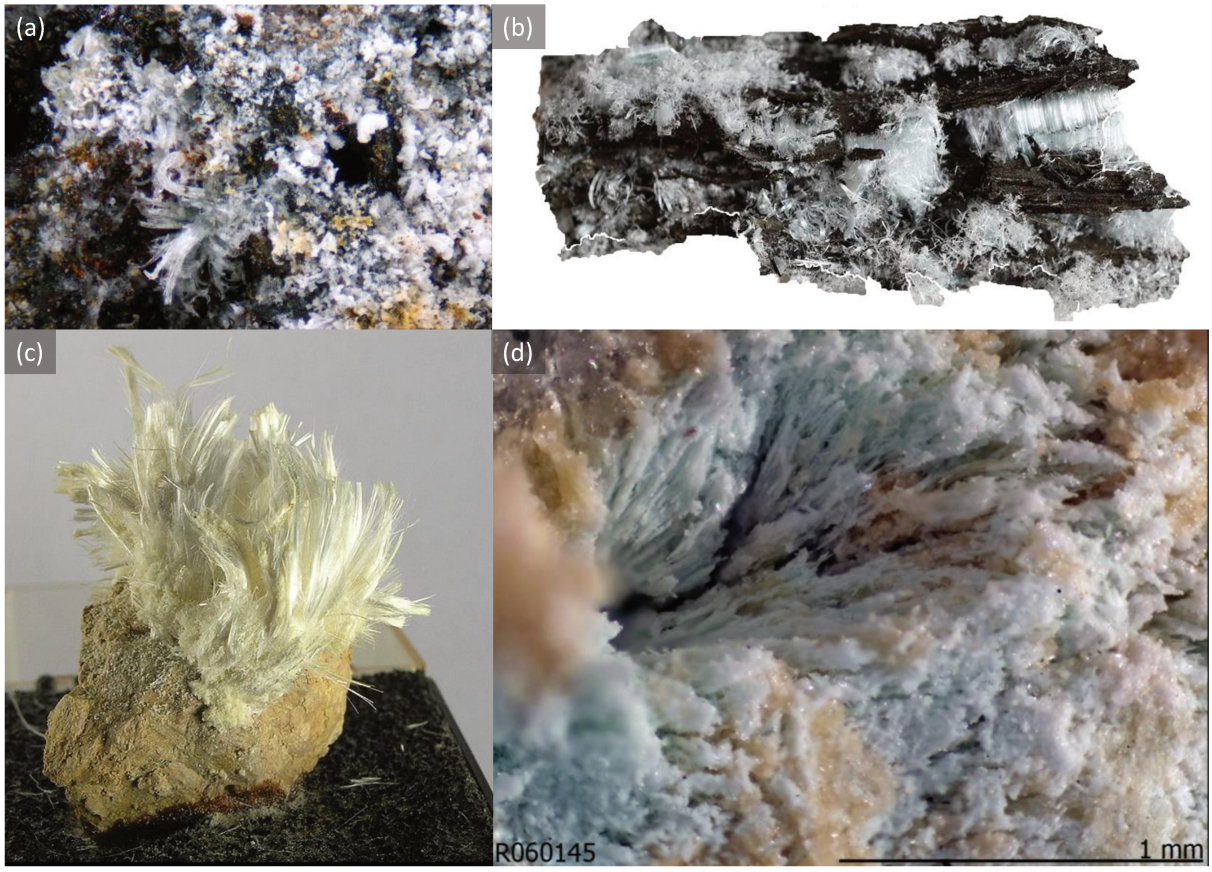


Figure 20 : Image de rozenite $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ (a) d'halotrichite $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ (c) et de randsomite $CuFe_2(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$ (d) provenant de la base de données de minéralogie Mindat. La photo du spécimen (b) correspond à de la mélanterite $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ qui pousse en filament sur un bois lignitisé contenant de la pyrite provenant de la publication de Odin et al. (Odin et al., 2020).

Pline l'Ancien décrit dans ce paragraphe un autre minéral, le *schiston*, qui forme des filaments appelés *trichitis*. Cela n'est pas sans rappeler l'aspect visuel, mais aussi la racine étymologique de la halotrichite, un sulfate de fer et d'aluminium de formule chimique $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ (Figure 20c). Cette association ne peut être exclusive : dans des milieux naturels, la mélanterite est susceptible de croître en fins filaments qui, du fait de leur finesse, apparaissent blancs et sont assez similaires visuellement de la halotrichite (Figure 20b). Il en va de même de la chalcantite. D'autres minéraux, plus rares, présentent également cette structure fibreuse, comme la randsomite ($CuFe_2(SO_4)_4 \cdot 6H_2O$) (Figure 20d). Il est donc assez difficile d'associer une seule et unique espèce à cette dénomination qui décrit des minéraux filamenteux.

Il y a une autre espèce d'alun moins active, que l'on appelle « strongyle ». Celui-ci comprend aussi deux variétés : l'une a l'aspect d'un champignon et se dissout facilement dans tout liquide ; on n'en fait aucun cas ; la variété poreuse est meilleure : elle est percée de trous, semblables à ceux d'une éponge, et se présente en blocs arrondis ; elle se rapproche de l'alun blanc, est assez grasse, sans graviers, friable, et ne permet pas de teindre en couleurs sombres. On chauffe cet alun tout seul sur des braises bien propres jusqu'à ce qu'il se réduise en cendres. La meilleure de toutes les espèces est celle que l'on appelle « melinum », du nom de l'île où on le trouve, comme nous l'avons dit. Aucune ne possède à un plus haut degré des propriétés astringentes, noircissantes et durcissantes ; aucune n'est plus compacte.

Ce dernier paragraphe faisant mention de deux sortes de *strongyle* s'avère particulièrement hermétique. L'opération de calcination en particulier reste incomprise. Dans la suite de son texte, Pline loue les qualités des aluns provenant de l'île de Mélos, puis décrit les utilisations médicinales qui étaient faites des différents *aluns*, la plupart en relation avec leurs propriétés astringentes.

Cet examen du texte de Pline relatif aux *alumen* illustre la richesse minéralogique de la famille des sulfates et la manière dont elle était appréhendée à l'époque antique, où les produits se distinguaient principalement par leur couleur, leur aspect, leur odeur et leur goût. Il n'y a aucun doute sur le fait que des sulfates de fer aient pu être présents dans cette catégorie de produits. Il reste spéculatif de savoir exactement lesquels. Il est également fort probable que ces produits aient intégré parfois aussi des sulfates de cuivre ou de zinc. En dépit de toutes ces incertitudes, il semble raisonnable de considérer que ces produits ont surtout intégré des sulfates d'éléments légers (aluminium, sodium, potassium …), certains d'entre eux étant déliquescents en conditions ambiantes. Le fait que Pline ne parle à aucun moment de leur fabrication laisse entendre que ces produits seraient plutôt collectés dans et autour des sites miniers, ce qui étoffe encore l'hypothèse qu'ils correspondent, pour la plupart, à des mélanges de différentes phases.

III.1.b – Atramentum sutorium (livre 34, Chapitre 12)

Ce chapitre est une référence essentielle pour la fabrication des sulfates métalliques dans la période antique. À cette époque, le terme *vitriol* n'existait pas, et la dénomination usuelle correspondait à *atramentum sutorium*, un terme qui a largement perduré au Moyen Âge sous une formule plus simple d'*atramentum*, souvent confondue avec les termes utilisés en vieux français pour désigner les encres métallo-galliques (*atrament, ater*, etc.) (Zerdoun Bat-Yehouda, 1983). La dénomination *atramentum sutorium*, généralement traduite par « noir de cordonnier », reste particulièrement ambiguë, car elle semble dire que le produit est noir alors qu'en fait, il sert à produire du noir…

Le noir de cordonnier, lui aussi, a reçu des Grecs un nom qui marque sa parenté avec le cuivre ; en effet, ils l'appellent « chalcanthon » (fleur de cuivre). Il n'y a pas de corps dont la nature soit aussi singulière. On le tire, en Espagne, de puits ou d'étangs dont l'eau en contient en dissolution. On fait réduire cette eau, mélangée à une quantité égale d'eau douce, puis on la verse dans des bassins de bois. À des poutres fixées au-dessus de ces bassins sont suspendues des cordes lestées par des pierres ; le

limon s'y attache sous la forme d'une espèce de grappe aux grains d'aspect vitreux. On le recueille et on le fait sécher trente jours. Il est bleu, d'un éclat tout à fait remarquable, et on dirait du verre ; en le délayant, on en fait le noir à teindre les cuirs.

Le fait que ce chapitre soit incorporé dans le livre qui traite du cuivre ainsi que la référence au terme grec *Chalcanthon,* dont s'inspire le nom actuel de la chalcantite (sulfate de cuivre heptahydraté), ont conduit à de nombreuses confusions sur ce que pouvait être l'*atramentum sutorium* (Zerdoun Bat-Yehouda, 1983). Un consensus est établi pour considérer aujourd'hui qu'*atramentum sutorium* fait référence à des sulfates métalliques contenant une certaine proportion de fer. Il est en revanche bien difficile de savoir s'il s'agit d'une mélanterite, d'une chalcantite enrichie en fer, voire encore d'une goslarite enrichie en fer.

Ces produits peuvent être préparés à partir d'eaux de résurgence, chargées en métaux et en sulfates, que l'on chauffe de manière à en réduire le volume, et concentrer les solutions. On tirait parti du fait que la solubilité des différents sulfates métalliques augmente avec la température. Une solution suffisamment enrichie pouvait ainsi, après refroidissement, devenir sursaturée et donc conduire à la précipitation de cristaux le long des cordes qui offraient des sites d'accroche. Pline décrit ces cristaux comme « bleus », ce qui, *a priori*, suggère qu'il fait référence à la chalcantite, et dans une moindre mesure, à la mélanterite (un vert turquoise peut parfois être perçu comme un bleu). La goslarite, qui est blanche, ne correspond pas à cette description. Cela est probablement dû à la très grande prédominance des gisements cuprifères du bassin méditerranéen (Chypre, Milos, etc.).

On le recueille de plusieurs autres manières : dans un terrain qui en renferme, on creuse des fosses sur les parois desquelles suintent des gouttes que le froid de l'hiver congèle. On appelle ce noir de cordonnier « stalagmias » et il n'y en a pas de plus pur. Quand il est d'un violet tirant sur le blanc, on l'appelle « lonchoton ». On le recueille aussi dans le creux des rochers où l'eau de pluie amène le limon, qui se congèle. On le recueille encore par le procédé des salines, en faisant évaporé au soleil le plus ardent l'eau douce qu'on a amenée <pour le dissoudre>. De là vient la double distinction que certains établissent entre le noir de cordonnier fossile et l'artificiel ; ce dernier st plus pâle et il est inférieur en qualité aussi bien qu'en couleur.



Figure 21 : Image de coquimbite $Fe_2^{3+}(SO_4)_3{\cdot}H_2O$, sulfate de fer pouvant être de couleur violette issue de la base de données minéralogiques mindat.

Cette seconde partie décrit une autre méthode de production de l'*atramentum sutorium* qui consiste à provoquer des concrétions minérales à partir d'eaux de ruissellement qui suintent de parois humides. Lorsque Pline parle de « gouttes que le froid de l'hiver congèle », il ne fait pas tant référence à une congélation au sens moderne du terme qu'au fait que le produit de solubilité des sulfates décroît avec la température. Plus il fait froid et plus la précipitation sera favorisée. Ces concrétions ont probablement l'apparence de celles qui sont actuellement observées dans les galeries des mines de

l'Iron Mountain aux États-Unis (Figure 2). Leur aspect de « stalagmites » permet de mieux comprendre l'appellation de *stalagmia* qui leur est donné. Pline les mentionne comme des produits particulièrement purs, probablement du fait qu'ils sont relativement riches en fer.

Si l'on se réfère à la traduction, certaines de ces concrétions, appelées *lochoton* auraient un aspect violet tirant sur le blanc. Une telle description laisse perplexe, car, à notre connaissance, le seul sulfate métallique qui ait une teinte violette est la coquimbite, un sulfate de fer(III) de formule chimique $Fe_2^{3+}(SO_4)_3 \cdot H_2O$ (Figure 21). Le faible taux d'hydratation de ce sulfate suggère qu'il s'agit d'une phase d'altération formée en un milieu aéré, et non par précipitation. Du reste, les concrétions de sulfates que l'on rencontre dans les mines n'ont pas particulièrement d'aspect violet pâle. La mention d'une couleur tirant sur le blanc pourrait suggérer un sulfate de zinc. Doit-on imaginer que ce sulfate pourrait incorporer des impuretés lui donnant une teinte violacée? Le doute est permis.

Une dernière manière de préparer ces sulfates métalliques consiste à créer des fosses où les eaux de pluie se chargent en sels, puis à laisser évaporer ces eaux sous l'action du soleil, à la manière des marais salants. Pline semble qualifier les produits ainsi obtenus d'artificiels. Ils auraient, selon lui, une couleur plus pâle, et seraient de moins bonne qualité. La couleur plus pâle de ces produits peut s'entendre, car, si l'évaporation est complète, il y a fort à parier que des phases déshydratées blanches de sulfates métalliques, telles que la rozenite, seront présentes. L'interprétation de ce que Pline entend par « qualité » est en revanche plus délicate. Si l'on se réfère à l'appellation principale des produits (*atramentum sutorium*), on peut imaginer que leur principale qualité soit de teinter le cuir de noir. Cela revient à associer cette qualité aux teneurs en fer. Une telle interprétation a du sens, car des eaux qu'on laisse évaporer à la manière des marais salants peuvent se charger d'autres métaux que ceux qui sont libérés par l'altération des sulfures : on peut imaginer des teneurs significatives en aluminium, en potassium et en calcium si le terrain comporte des argiles. Dès lors, des sulfates d'éléments légers, translucides ou blancs, seraient susceptibles de précipiter conjointement aux sulfates métalliques, avec pour résultat une proportion moindre en fer.

La suite de la description des sels d'*atramentum sutorium* relève principalement de leurs usages en pharmacopée et sort donc du cadre de notre étude.

III.2 – De Re Metallica de Georgius Agricola

Le *De Re Metallica* est un document technique publié en 1556 et rédigé par Georgius Agricola (1494-1555), de son vrai nom George Bauer. C'est un médecin de formation originaire de Saxe, une région minière de l'actuelle Allemagne, qui s'est attaché à étudier les minéraux. Il est souvent considéré comme le père de la minéralogie. L'ouvrage du *De Re Metallica* est un traité qui décrit l'état de l'art dans le domaine des mines et de la métallurgie de son époque.

III.2.a – La synthèse de vitriol

La synthèse des *vitriols* est décrite dans le livre 12 du *De Re Metallica*. Nous avons utilisé la traduction française d'Albert France-Lanord de 1992 publiée aux éditions Klopp. La section qui traite des sulfates métalliques s'étend des pages 459 à 468. Elle est beaucoup plus détaillée que le récit de Pline. Par moment il sera fait appel au traité *De la pirotechnia* de Biringuccio pour éclaircir certains aspects. Nous utilisons aussi pour certains passages la traduction anglaise des époux Hoover (Agricola et Hoover & Hoover (Trad), 1950) qui permet une vérification de la traduction française. Dans la partie qui va suivre, le texte écrit en italique avec les lignes numérotées est la copie de la traduction de France-Lanord (Agricola et France-Lanord(Trad), 1992), suivie de l'analyse de texte au regard de la chimie moderne. L'analyse sera découpée en fonction des différentes méthodes de synthèses exposées par Agricola, des plus simples techniquement aux plus avancées.

Agricola décrit les procédés de synthèse des *vitriols* après ceux des *aluns.* À son époque, la distinction entre *aluns* et *vitriols* était bien établie et on peut raisonnablement penser qu'il y avait peu de confusion entre ces deux familles de minéraux que l'on savait relativement bien séparer lorsque les matériaux ou les solutions utilisés pour les fabriquer contenaient des éléments légers en sus du fer, du cuivre ou du zinc.

Les procédés à base d'eaux naturellement chargées en sulfates métallique

On peut faire le vitriol de quatre manières différentes : deux à partir d'eau contenant du vitriol, une à partir d'une solution de minerai de vitriol : mélanterite, misy (sucs vitrioliques) et chalcitis (pierre d'airain), et une autre à partir de terres ou de pierres mélangées à du vitriol. L'eau contenant du vitriol est recueillie dans des bassins et, si elle ne peut y être dérivée, elle est puisée et apportée par des ouvriers, dans des seaux, puis versée dans des bassins découverts, creusés sur une certaine profondeur, si cela se passe dans une région chaude et pendant l'été. Ou bien, l'eau est puisée par des machines, et versée dans des canaux, par lesquels elle coule dans les bassins où elle se solidifie grâce à la chaleur du soleil. Dans les régions froides et en hiver, les eaux vitrioleuses sont bouillies, avec une partie égale d'eau douce, dans les chaudières rectangulaires, en plomb, puis refroidies, en les versant dans des cuves ou des bassins, que Pline appelait des « viviers en bois » ; dans ceux-ci, on fixe en haut un quadrillage de traverses, qui doit rester immobile, et d'où pendent des cordes tendues par des pierres qui leur sont accrochées en bas ; et à celles-ci les solutions épaissies adhèrent, en congelant sous forme de grappes, de cubes et grains de vitriol translucides.

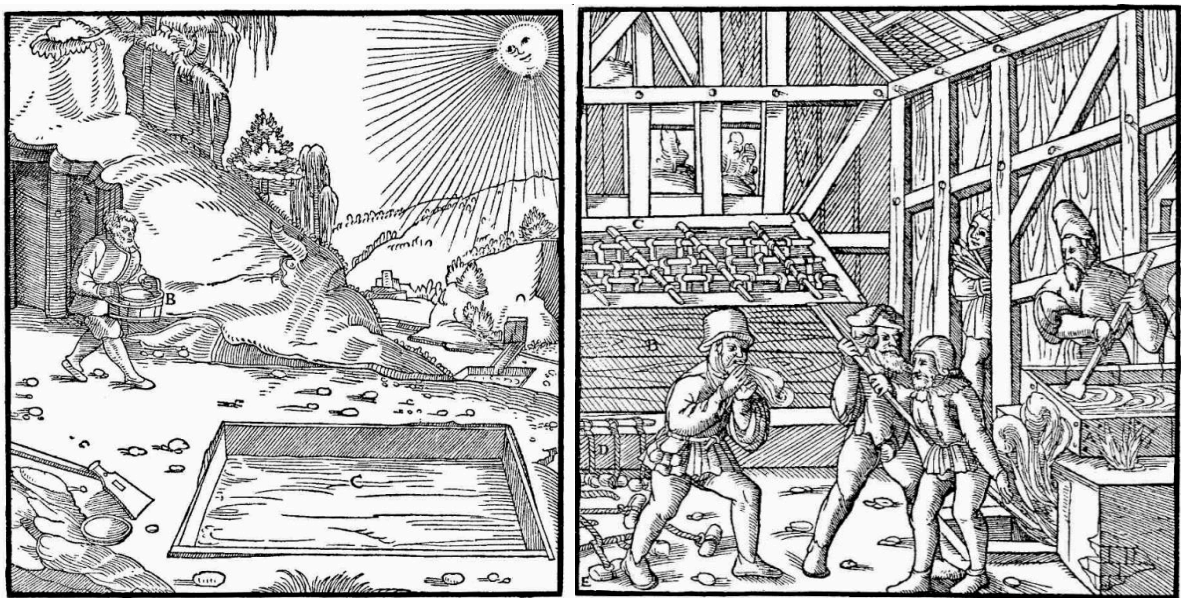


Figure 22 : Gravure issue du De Re Metallica illustrant la méthode de fabrication des sulfates à partir des eaux de résurgence des mines laissée évaporées au soleil à la manière des marais salant (à gauche) ou évaporé à l'aide du feu (à droite).

Agricola décrit des lignes 3 à 13 deux méthodes de fabrication des *vitriols* à partir de saumures naturellement chargées en sulfates métalliques. Cette section permet d'appréhender le procédé général de synthèse des *vitriols* qui d'une méthode à une autre reste sensiblement le même. La première méthode se base sur le principe de marais salant : l'action du soleil va évaporer l'eau ce qui mène à la concentration des saumures puis la formation de cristaux de sels métalliques dans les bassins (Figure 22, gauche). Le second procédé, réservé aux climats plus froids où le soleil est moins abondant, utilise ces mêmes solutions qui sont chauffées dans des « chaudières » en plomb. Une première illustration de ces « chaudières » est visible sur la partie droite de l'une des gravures liées au texte (Figure 22, droite). Une autre illustration, plus détaillée, se trouve au début du livre 12 où Agricola décrit les manières d'extraire le sel de mer (Figure 23). Cette « chaudière » est en fait un contenant rectangulaire fait de feuilles de fer ou de plomb soudées entre-elles par du ciment. Elle mesure huit pieds de long, sept de large et un demi-pied de profondeur, ce qui représente environ 800 L. Elle est soutenue par des crochets métalliques qui la maintiennent au-dessus d'un foyer (un feu de bois) qui va permettre de concentrer, par évaporation, les saumures de sulfates métalliques. Les solutions ainsi concentrées sont par la suite transférées dans des bassins où des cordes lestées par des pierres sont suspendues afin d'initier la cristallisation d'un chapelet de *vitriols*.

Finalement, ces deux méthodes qui décrivent l'utilisation d'eaux chargées, sont assez similaires à ce que décrit Pline l'Ancien dans le livre 34, chapitre 32 à propos de la fabrication de l'*atramentum sutorium*. Cela montre qu'elles sont héritées de l'Antiquité et n'ont pas subi de modifications profondes.

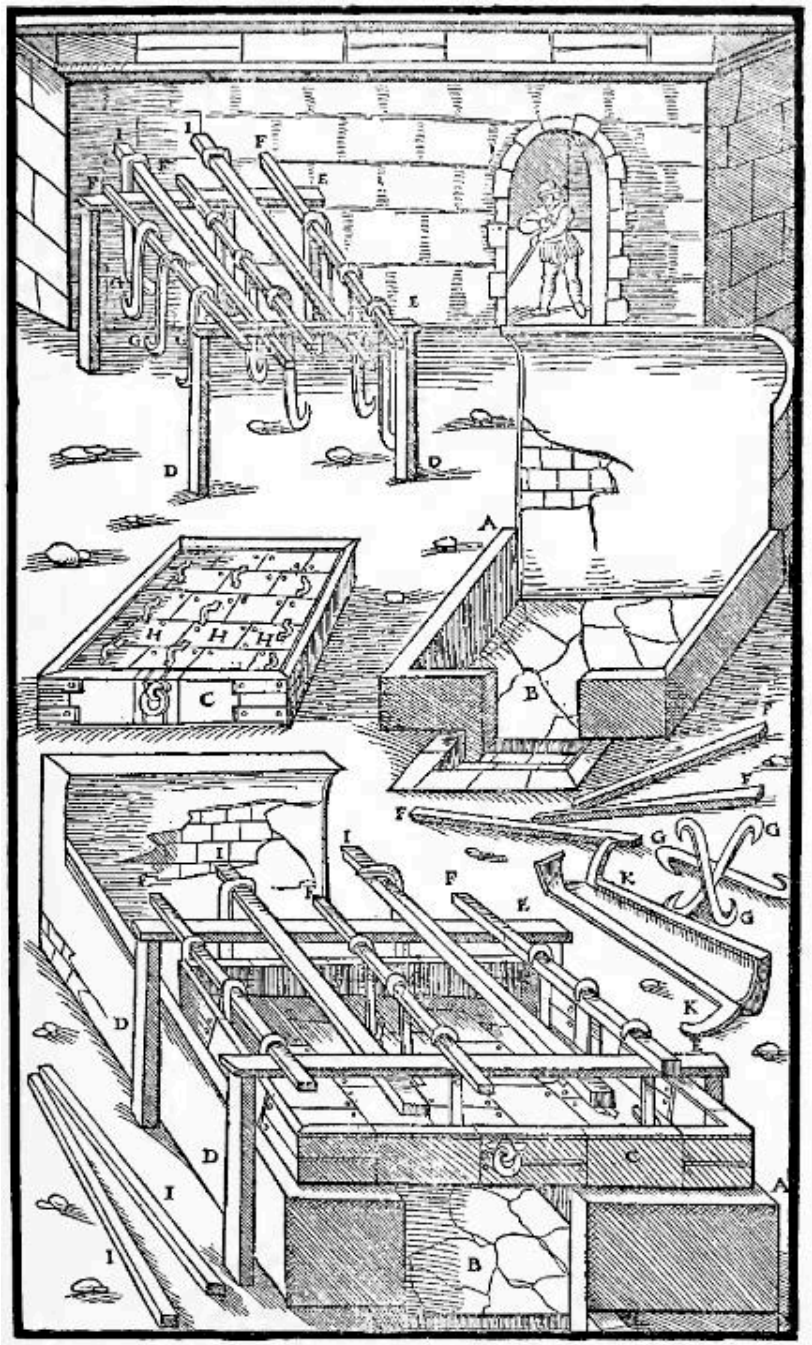


Figure 23 : Gravure issue du De Re Metallica *qui représente le chaudron utilisé dans les procédés permettant de concentrer des saumures afin d'en extraire des sels métalliques.*

Le *vitriol* à partir de sulfures/sulfates métallique

Dans la troisième méthode, on extrait le vitriol de ses minerais. Si les mines fournissent en abondance le mélanterie et le sory, il vaut mieux rejeter le chalcitis et surtout le misy, car ces deux produits rendent le vitriol impur. Une fois que l'on a extrait ces produits, on les jette dans des baquets, et on les dilue avec de l'eau. Ensuite, pour pouvoir récupérer les pyrites qui se sont déposées au fond, et dont on peut souvent tirer du cuivre, on transvase la solution dans d'autres cuveaux, de neuf pieds de large et trois de haut. Les brindilles et les copeaux de bois, qui surnagent, sont retirés avec un balai de branches et ensuite, tout le dépôt se trouve au fond des tonneaux. La solution est versée dans une cuve rectangulaire, en plomb, de huit pieds de longueur et trois de largeur et de profondeur. On la fait chauffer jusqu'à ce qu'elle devienne épaisse et visqueuse ; on la verse alors dans un petit canal, par lequel elle coule dans une autre cuve de plomb, exactement semblable à la précédente. Lorsqu'elle a refroidi, elle passe par douze petits canaux, d'où elle s'écoule dans autant de cuveaux en bois, de quatre pieds et demi de profondeur et trois de largeur. Sur ces récipients, on pose des traverses, distantes l'une de l'autre de quatre ou six doigts et qui sont perforées ; dans ces trous, on fixe des baguettes ou des chevilles de roseau, qui descendent au fond. Le vitriol y adhère et en quelques jours, durcit en cubes, que l'on retire et que l'on met dans une pièce dont le sol, couvert de planches, est en pente pour que le liquide qui s'en égoutte puisse couler dans un récipient placé en dessous. On réchauffe ce liquide avec de la solution, comme celui qui est resté dans les douze récipients et qui n'a pas encore durci, parce qu'il était trop faiblement concentré, et ne s'est donc pas transformé en vitriol.



A—Wooden tub. B—Cross-bars. C—Laths. D—Sloping floor of the chamber. E—Tub placed under it.

Figure 24 : Gravure issue du De Re Metallica illustrant le procédé de fabrication du vitriol à partir de la « terre vitriolique » qui est dissoute dans des bacs, puis évaporée dans des chaudrons, cristallisée dans des tonneaux et enfin le vitriol est égoutté sur une planche inclinée.

Cette troisième méthode diffère des deux précédentes par la nature de la matière première utilisée. Pour la qualifier, Agricola utilise les termes de *melanteria* et *sory*[4], qui peuvent prêter à de nombreuses interprétations, mais dont on peut supposer, a priori, qu'il s'agit de différentes espèces de sulfates métalliques, primo-formés ou non, collectés dans et autour des mines. La seule certitude est que ces sulfates ne forment pas tant de beaux cristaux massifs (auquel cas il n'y aurait pas grand intérêt à les dissoudre si ce n'est pour les purifier, mais cela n'est pas réellement mentionné), que des efflorescences de cristaux de petite taille, probablement collectés avec une partie de la roche ou de la terre qui les supporte.

Agricola conseille explicitement de rejeter le *chalcitis* et le *misy*[5]. Ici encore, il reste bien difficile d'interpréter ces deux termes dont la signification peut être différente en fonction de l'époque et des auteurs. Il est toutefois permis de penser que ces termes font référence à des sulfures métalliques qui pourraient être collectés simultanément aux sulfates, voire encore à des oxydes de fer ou à des sulfates métalliques, tels que la jarosite, qui correspondent aux produits les plus altérés de la météorisation des sulfates et qui sont insolubles dans l'eau.

La première étape consiste à lessiver ces matières premières (*melanteria* et *sory*) de manière à dissoudre les sulfates et à se débarrasser des fractions organiques qui flottent (bois, végétaux) et inorganiques qui se déposent au fond du bac. Parmi celles-ci, les pyrites sont récupérées pour, si possible, en extraire du cuivre. Ce terme « pyrite » doit ici être entendu de manière générique comme sulfure métallique et correspond probablement à des pyrites (FeS_2) contenant des impuretés de cuivre, voire, plus vraisemblablement, à des chalcopyrites ($CuFeS_2$).

Les solutions sont alors transvasées dans des chaudières en plomb identiques à celles des méthodes précédemment décrites. L'évaporation des solutions est conduite jusqu'à ce que la solution « devienne épaisse et visqueuse » (L. 22). Après refroidissement des solutions vient l'étape de cristallisation des *vitriols*. Agricola mentionne ici l'utilisation de roseaux qui sont une variante des cordes pour servir d'accroche aux cristaux. Il décrit également plus en détail le « séchage » des cristaux, une opération qui semble davantage tenir de l'égouttage pour récupérer les solutions qui seront réutilisées dans la première étape du procédé.

Le *vitriol* à partir de sulfures métalliques

Dans la quatrième méthode, le vitriol est extrait de terres ou de pierres qui en contiennent. Le minerai est d'abord transporté et mis en tas, puis exposé pendant cinq ou six mois aux pluies de printemps ou de l'automne, aux chaleurs de l'été, aux frimas[6] *et aux gelées de l'hiver. Il est retourné de temps à autre, avec des pelles de sorte que celui se trouvant au fond revient au-dessus. Il est ainsi ventilé et refroidi ; de cette manière, la terre s'effrite et fermente, la pierre dure devient molle. Ensuite, le minerai est couvert par un toit où transporté sous un abri, où on le laisse six, sept ou huit mois. Après un temps suffisant, on le jette dans un bassin à moitié plein d'eau ; ce réservoir mesure cent pieds de long, vingt-quatre de large, huit de haut ; il est muni d'un trou au fond, par lequel les scories du minerai peuvent être évacuées. À un pied du fond, il y a trois ou quatre trous : lorsqu'ils sont fermés, le réservoir retient les eaux, et lorsqu'ils sont ouverts, la solution peut s'écouler. Le minerai est mélangé à de l'eau, agité avec des perches et laissé dans le réservoir, jusqu'à ce que la terre se dépose au fond et que l'eau ait absorbé les sucs. Les trous sont alors ouverts et la solution, s'écoulant du réservoir, est recueillie dans un bassin placé en dessous. Ce dernier a la même longueur que le premier, mais a douze pieds de*

[4] Termes originaux reportés par Agricola
[5] Termes originaux reportés par Agricola
[6] Brouillard formant des dépôts de givre

largeur et quatre de profondeur, afin qu'il puisse contenir la solution. Si elle ne recèle pas assez de vitriol, on y dilue du nouveau minerai. Mais si elle en contient assez, et n'a cependant pas dissous tout le vitriol d'un minerai riche, il faut à nouveau délayer le minerai avec de l'eau pure. Dès que la solution est limpide, elle est envoyée par de petits canaux, dans des cuves rectangulaires en plomb, et chauffée jusqu'à ce que l'eau évapore. On y jette alors autant de limaille de fer que la nature de la solution l'exige ; on la chauffe à nouveau pour la faire bouillir, jusqu'à ce qu'elle devienne assez épaisse pour se condenser en vitriol, après refroidissement ; ensuite on la verse dans des réservoirs des tonneaux ou dans d'autres récipients, où durcit en deux ou trois jours tout ce qui est apte à durcir. Ce qui n'a pas durci est aussitôt reversé dans une cuve, et recuit, ou mis de côté pour diluer du nouveau minerai, car une solution est bien préférable à de l'eau pure. On détache le vitriol solidifié, puis on le jette à nouveau dans une cuve, pour le liquéfier. Quand il est liquide, on le verse dans des moules, pour en faire des pains. S'il n'épaissit pas assez, après avoir retiré la solution, on le condense et on le liquéfie à nouveau, deux ou trois fois, dans une cuve, puis on le réserve dans des moules. De cette manière on fera des pains purs et d'un bel aspect.

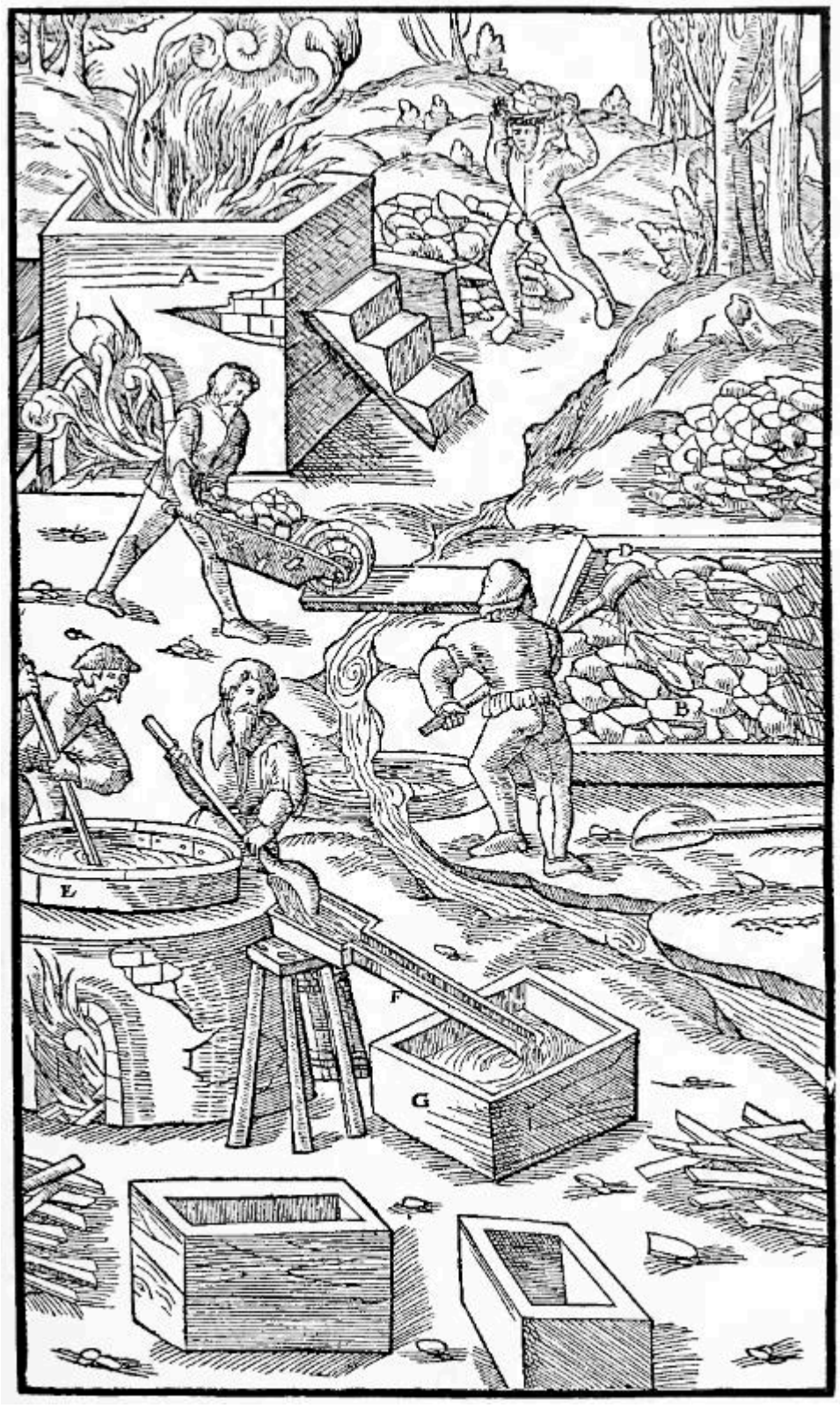


Figure 25 : Gravure issue du De Re Metallica mettant en scène l'effleurissage (à droite de l'image) et le grillage (en haut à gauche de l'image) des sulfures métalliques afin d'en extraire les sulfates.

Cette méthode de fabrication du *vitriol* est plus complexe à appréhender que les précédentes, car elle comporte des étapes supplémentaires de « macération » de la matière première. Ici encore, cette matière première est difficile à appréhender en détail. Elle correspond à des terres ou des pierres qui contiennent du *vitriol* (L. 32). Boisseuil (Boisseuil, 2017) interprète ces matériaux comme étant des

schistes pyriteux ou de la pyrite plus ou moins altérée. Il évoque aussi ce qu'écrit Biringuccio (Biringuccio, 1540) qui décrit un procédé semblable à partir de la « terra bigia » - une terre grise ou du gravier tendre tacheté de jaune ou de vert qui se recueillent dans les vallées, les lieux sauvages à proximité de mines de soufre et de sources d'eaux putrides (Boisseuil, 2017). On peut aussi émettre l'hypothèse que cette terre vitriolique corresponde à des bois fossiles plus ou moins lignitisés, et riches en pyrite framboïdale invisible à l'œil, avec éventuellement aussi des concrétions de pyrite macroscopique. Ces bois peuvent être durs ou tendres jusqu'à s'effriter entre les doigts pour donner l'aspect d'une terre riche en humus. Cette « terre vitriolique », qui est aussi mentionnée dans des écrits plus tardifs, en particulier dans l'encyclopédie de Diderot et d'Alembert, est finalement assez complexe à identifier, mais contient, de toute évidence, des sulfures métalliques plus ou moins oxydés en sulfates.

Compléter et finaliser l'oxydation de ces sulfures devient donc nécessaire pour enrichir le matériel en sulfates. C'est pourquoi on les dispose en tas au gré du climat, une opération que Boisseuil qualifie d'effleurissage (Boisseuil, 2017, p.371). L'action conjointe de l'eau, de l'oxygène, voire encore des micro-organismes (bactérie sulfo-oxydantes) conduit, selon les mécanismes explicités en partie II.1, à l'oxydation des sulfures en sulfates. Ce conditionnement de la matière première permet donc d'enrichir grandement les minerais en sulfates. Ensuite, la synthèse de sulfates se fait de manière similaire au troisième procédé décrit par Agricola.

Ce paragraphe mentionne un détail de fabrication particulièrement intéressant. Les ouvriers ajoutent du fer (L. 49), ce que Boisseuil relève aussi chez Biringuccio (« Lorsque la solution est concentrée, on ajoute des pièces de fer » traduction de Boisseuil (Boisseuil, 2017 ; p369)). L'intérêt de rajouter des pièces de fer dans les solutions de sulfates métalliques, également mentionné dans l'encyclopédie de Diderot et d'Alembert, est clairement d'éliminer le cuivre de la solution. En effet, l'ajout de fer métallique dans des solutions riches en ions cuivreux induit une réaction d'oxydo-réduction qui mène à la dissolution du fer et à la précipitation de cuivre sur le substrat en fer. On enrichit ainsi la solution en fer tout en l'appauvrissant en cuivre. On peut aussi y voir un intérêt de coproduction de cuivre adossée à la production de *vitriol* (ou inversement). La mention « autant que la nature de la solution l'exige » (L. 49) pourrait alors bien signifier alors que l'on faisait cela jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de trace de cuivre déposé.

L'étape finale de synthèse (L. 54 à 58) diffère sensiblement de celle des procédés précédents. Le *vitriol* issu d'une première cristallisation est récupéré puis « liquéfié » à nouveau, dans la traduction anglaise de Hoover (Agricola et Hoover & hoover (Trad), 1950) il est dit que le *vitriol* est prélevé, puis remis dans un chaudron en plomb pour être réchauffé jusqu'à ce qu'il liquéfie (« The solidified vitriol is hewn out, and having once more been thrown into the caldron, is re-heated until it liquefies » p.578). Cette étape de « liquéfaction » du *vitriol* n'a pour seul but que de pouvoir mouler les cristaux selon la forme souhaitée. Peut-être s'agit-il ici de sursaturer fortement la saumure de manière à obtenir une précipitation très rapide qui ne conduira pas nécessairement à de beaux monocristaux, mais prendra la forme du moule pour produire « des pains purs d'un bel aspect » (L. 58). Des expérimentations seraient nécessaires pour mieux comprendre les effets de cette étape sur la qualité des *vitriols* obtenus.

Les pyrites, mêlées de vitriol, qui sont comptées parmi les produits mélangés, sont grillées et diluées dans de l'eau, comme celles qui sont alumineuses, et cette solution est chauffée dans des cuves en plomb, jusqu'à ce qu'elle s'épaississe en vitriol. Les deux, l'alun et le vitriol, sont souvent faits de cette façon et ce n'est pas étonnant, car ces sucs sont apparentés et diffèrent seulement par le fait que le premier est moins terreux que le second. S'il se trouve quelque métal dans ces pyrites, on doit les chauffer aussi,

dans des fourneaux. C'est de la même manière que l'on tire du vitriol et le métal d'autres matériaux qui en sont chargés.

Ce paragraphe fait clairement mention de l'utilisation de sulfures métalliques pour obtenir du vitriol. Le procédé de grillage de ces sulfures (regroupés sous le terme général de pyrite) n'est pas décrit ici, mais l'est dans la section précédente traitant de la manière de produire de l'alun. Il s'agit d'une opération permettant de favoriser l'oxydation des sulfures en sulfates.

Si un gisement abonde en pyrites contenant du vitriol, les mineurs préparent de petits troncs d'arbre, en les ouvrant par le milieu et en les débitant en morceaux qui aient la dimension de la largeur de la tranchée ou de la galerie souterraine, pour les en garnir. Ils les disposent en posant la partie plate au sol, afin qu'ils soient stables, la partie arrondie en l'air ; leurs bases se touchent et les mineurs remplissent, avec des pyrites, les espaces vides que laissent entre elles les parties arrondies du bois ; puis ils recouvrent le tout avec des pyrites broyées, afin que, pour ceux qui sortent et qui entrent, le chemin soit plat et égale. Lorsque les tranchées d'exploitation ou les galeries laissent écouler de l'eau, les pyrites humidifiées produisent d'elles-mêmes du vitriol et des substances qui lui sont apparentées. Lorsque l'eau cesse de goutter, le vitriol sèche et durcit. Il est alors retiré des puits, ou des galeries, en même temps que les pyrites qui n'ont pas encore été dissoutes par l'eau, et les mineurs le jettent dans des baquets, ou des bassins, dissolvent le vitriol en versant de l'eau bouillante dessus et diluent les pyrites. Cette solution verte est transvasée dans d'autres baquets ou bassins, afin qu'elle devienne limpide et pure. Ensuite, on la réunit dans des cuves en plomb jusqu'à ce qu'elle s'évapore. Finalement, on la verse dans des récipients en bois, où elle vient adhérer à des cordes ; des roseaux ou des baguettes, et se solidifie en vitriol vert.

Ce passage décrit une seconde manière de provoquer l'oxydation des pyrites dans la mine. Elle est certes plus lente que la méthode de grillage, mais ne nécessite pas une extraction du minerai brut, car l'oxydation est provoquée in situ en utilisant les eaux de ruissellement. Les pyrites sont déposées sur le sol de la mine dans des gouttières creusées dans des troncs de bois ce qui va entraîner la percolation des eaux de résurgence au travers des minéraux et ainsi provoquer l'oxydation des sulfures en sulfates. Le mélange sulfure/sulfate est alors dissous dans de l'eau bouillante puis traité d'une manière similaire aux méthodes de production précédentes pour en tirer du *vitriol*. On relève dans ce paragraphe la première mention d'un *vitriol* vert, (« green vitriol » aussi relevé dans la traduction anglaise de Hoover) par Agricola. Jusque-là, il évoquait la formation de *vitriol* de manière plus générique sans distinction de formes ou de couleur. On peut alors se demander jusqu'à quel point les ouvriers avaient conscience que tous les *vitriols* produits ne se valaient pas en termes de composition élémentaire.

Finalement, la production de *vitriol* à partir de sulfures métalliques est largement abordée par Agricola, alors qu'elle est entièrement passée sous silence dans le *Naturalis Historia.* Pline aborde les sulfures métalliques dans un chapitre entièrement différent de celui des sulfates sans faire aucun lien avec ceux-ci. Ces deux témoignages suggèrent que la prise de conscience du lien entre sulfures et sulfate se serait opérée entre le premier siècle et le seizième siècle de notre ère, une période qui englobe le Moyen Âge. Des recherches plus poussées seraient nécessaires pour cerner cette période de manière plus précise.

III.2.b – Vitriols et aluns

Agricola décrit les procédés de synthèse des *vitriols* après ceux des *aluns,* ce qui est cohérent avec le fait que la production des *vitriols* est souvent adossée à celle des *aluns.* À son époque, la distinction entre *aluns* et *vitriols* est établie. Certes, le terme *alun* continue de regrouper toute une famille de minéraux, mais on peut raisonnablement penser qu'il y avait peu de confusion entre cette famille et celle des *vitriols*. Des savoir-faire sont établis pour séparer ces deux familles lorsqu'elles sont produites par des matériaux ou les solutions similaires. Dans ce qui suit, nous allons aborder la

description que fait Agricola de ces procédés de séparation. Ils sont détaillés dans la première méthode présentée pour faire des *aluns* à partir d'une matière première qu'il décrit comme une sorte de terre.

Je vais maintenant parler de la façon de faire l'alun, qui n'est pas non plus obtenu par un procédé unique et simple. En effet, on le fabrique à partir d'eau mêlée d'alun, que l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'elle se condense en alun, ou à partir d'une solution d'alun qui est tirée de certaines terres, pierres, pyrites ou d'une autre matière. On extrait d'abord autant de terre que peuvent en transporter trois cents brouettes et on la jette dans deux réservoirs. Ensuite, on y dérive de l'eau, et si du vitriol est mêlé à la terre, il est dilué avec l'urine d'enfant impubère qu'on verse dessus. Les ouvriers doivent remuer plusieurs fois par jour le minerai, avec de longues perches épaisses, pour le mélanger avec l'eau et l'urine. On retire alors la bonde des deux réservoirs, et on recueille la solution dans une auge, creusée dans un ou deux troncs d'arbre. Si un endroit fournit du minerai en abondance, on ne le jette pas tout de suite dans le réservoir, mais on le transporte d'abord sur un espace où on l'entasse. Plus longtemps il est exposé à l'air et à la pluie, meilleur il est. En effet, au bout de quelques mois, il se forme, dans le tas que l'on a fait avec le minerai, des fibres d'un minerai de bien meilleure qualité. On le transporte ensuite dans six réservoirs, ou plus, de neuf pieds de longueur et de largeur et cinq de profondeur. On le dilue aussitôt avec de l'eau que l'on y ajoute, et après que l'eau a absorbé l'alun, on retire les bondes et on recueille la solution, dans un bassin, rond de quarante pieds de diamètre et trois de profondeur. On réunit alors les minerais ensemble dans un autre réservoir, où on envoie à nouveau de l'eau, à laquelle on ajoute de l'urine d'enfant impubère ; puis il faut remuer avec des perches et, après avoir retiré les bondes, recueille la solution dans le même bassin rond. Ce bassin est vidé quelques jours après, et la solution qu'il contenait est versée dans des chaudières rectangulaires en plomb, dans lesquelles on la chauffe, jusqu'à ce que la plus grande partie de l'eau se soit évaporée et que la terre s'en soit séparée. Celle qui se dépose au fond de chaque cuve est grasse et mêlée d'alun et consiste généralement en très petites concrétions, contenant souvent une poussière très blanche et très légère d'amiante ou de gypse : la solution a l'air de contenir de la farine. Il y a des gens qui versent de la solution modérément cuite, dans un baquet, pour la rendre limpide et pure. Ensuite, ils la reversent dans la chaudière et la chauffent, jusqu'à ce qu'elle arrive à ressembler à de la farine. Quelle que soit la manière dont elle a été condensée, elle est transvasée dans un récipient en bois enfoncé dans la terre, pour qu'elle y refroidisse. Lorsqu'elle est froide, elle est versée dans des cuveaux, où sont disposées verticalement et transversalement des baguettes auxquelles elle adhère, et se condense en alun. Il se forme de petits cubes blancs et translucides, que l'on fait sécher en les gardant dans des pièces chauffées.

Ce passage montre bien qu'à l'époque d'Agricola, on a parfaitement conscience des similitudes et des différences qui existent entre les *vitriols* et les *aluns*. Ligne 6, on voit que de l'urine est ajoutée au procédé lorsqu'il y a la présence simultanée d'*aluns* et de *vitriols* dans les solutions. Dans l'urine on trouve principalement de l'urée [$CO(NH_2)_2$], composé chimique qui a la capacité de s'hydrolyser dans l'eau, sous l'action d'acide sulfurique lors de l'ébullition, et libérer des ions NH_4^+. L'idée générale avancée ici est que l'ajout d'ions ammonium modifie le système vers une meilleure séparation entre les sulfates métalliques et les autres. Cela signifierait que l'ajout d'ions ammonium (NH_4^+) à un milieu réactionnel comportant des ions SO_4^{2-}, Al^{3+}, K^+, Mg^+, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} conduirait à isoler plus facilement des produits contenant du fer, du cuivre et/ou du zinc. Bien évidemment le comportement de ce type de solution est assez difficilement prédictible sans expérimentation, car toutes sortes de sels peuvent précipiter. Ceci étant, on peut raisonnablement avancer que les moins solubles, tel le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), précipiteront en premier lieu et composeront la poussière blanche définie par Agricola ligne 22-23. Le terme « abestos » rapporté par la traduction ne correspond certainement pas à l'amiante telle qu'on la définit aujourd'hui, mais plutôt à des cristaux qui précipitent sous forme d'aiguilles fines, ce qui peut être le cas de nombreux sulfates. Pour avancer un scénario plausible, il faudrait imaginer quels sulfates peu solubles seraient susceptibles de précipiter en premier lieu. Peut-

on imaginer la précipitation d'ammoniojarosite, réputée peu soluble à l'eau ? la formation de sels de Mohr ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) ? il est bien difficile de répondre à ces questions sans expérimentation et sans avoir une idée de la composition de cette « terre » utilisée pour fabriquer les aluns.

Par la suite, Agricola semble dire que les saumures ainsi obtenues sont mises à refroidir puis condensées dans des baquets comme décrits pour la production de *vitriol*. Mise à part l'ajout d'urine, il n'évoque pas d'étape particulière de séparation des *vitriols* et des *aluns*. Doit-on en déduire que les deux espèces vont précipiter conjointement et qu'elles seront séparées manuellement d'après leurs couleurs ? Dans ce cas, pourquoi ne mentionnerait-il que la formation de cubes blancs ? la question reste ouverte

Si un minerai d'alun contient du vitriol, on le dilue avec de l'eau, sans ajouter d'urine ; mais il est nécessaire de le verser dans une solution limpide et pure lorsqu'on le chauffe. En effet cela sépare le vitriol de l'alun : le dernier se dépose au fond de la cuve et le premier surnage. Il faut les verser séparément dans des récipients plus petits, et de là dans des tonneaux pour les condenser. Mais s'ils ne se séparent pas pendant la cuisson de la solution, on la verse de petits récipients dans des plus grands qu'on ferme et dans lesquelles le vitriol se coagule, en se séparant de l'alun. Les deux matières sont détachées et on peut vendre l'une et l'autre après les avoir fait sécher dans des étuves. Ce qui n'a pas durci dans les récipients et les baquets est remis dans une chaudière et réchauffé. La terre qui s'est déposée au fond de chaque cuve, est remise dans le réservoir avec du minerai neuf et diluée à nouveau avec de l'eau et de l'urine. La terre qui subsiste dans les réservoirs, après que la solution s'en est écoulée, est enlevée pour être mise en tas, où elle devient de plus en plus alumineuse et s'enrichit d'alun, tout comme la terre, dont on tire le salpêtre, devient aussi plus riche de son suc. C'est pour cette raison qu'on peut la reprendre à nouveau et la mettre dans des réservoirs, pour la diluer dans de l'eau.

Force est de constater que la description des procédés de séparation des *vitriols* et *aluns* reste assez floue : dans la partie précédente, ligne 17, Agricola mentionne l'ajout d'urine, alors qu'il recommande explicitement le contraire ligne 31. Ces lignes 31 à 43 qui font suite aux lignes 1 à 30 semblent considérer une matière première différente, à savoir un « minerai d'alun ». Ce « minerai » se différentie de la « pierre » mentionnée ligne 4, qui correspond vraisemblablement à de l'alunite et dont le traitement est abordé dans les paragraphes suivants du texte original. La nature de ce « minerai d'alun » reste un mystère, mais semble au cours de son traitement, conduire au dépôt, au fond des réservoirs, d'une « terre » (ligne 38) qui sera traitée à nouveau avec de l'urine comme la « terre » mentionnée ligne 4.
Le traitement de ce « minerai d'alun » ne requiert pas d'urine pour une séparation des produits. Deux cas de figure semblent apparaître (L. 32-33) : lorsque les pollutions de *vitriols* sont faibles, elles formeraient de petits cristaux qui surnagent alors que les *aluns*, plus massifs, précipiteraient au fond des cuves ce qui aurait pour effet de séparer les produits facilement. En revanche, lorsque les pollutions de *vitriols* sont plus importantes on pourrait procéder à une co-précipitation des *aluns* et des *vitriols,* suivie d'un tri manuel en fonction de la couleur des cristaux obtenus. Enfin, il est fait mention de terre qui subsiste dans les réservoirs et qui s'enrichirait progressivement en *aluns* qui pourrait être ainsi réutilisée.

La suite de la section sur l'alun traite de la manière de fabriquer ce dernier à partir d'alunite. Aucune référence aux *vitriols* ne figure dans cette partie qui ne sera donc pas abordée ici. Enfin, Agricola clôt le chapitre sur les aluns en mentionnant brièvement le fait que des aluns peuvent aussi être synthétisés à partir de pyrites (comprendre des sulfures incorporant différents métaux) qui sont grillées, puis exposées plusieurs mois à l'air de manière à provoquer l'oxydation d'une partie des sulfures et obtenir une matière plus molle. Cette matière sera traitée en bain de manière analogue à précédemment pour

provoquer la précipitation d'alun. Les restes de pyrites non oxydés seront alors séchés puis utilisés pour en extraire l'or, l'argent ou le cuivre.

Les descriptifs d'Agricola montrent que les méthodes de production du *vitriol* au XVIième s. sont assez diverses. Certaines sont très similaires aux descriptions faites par Pline, ce qui montre que des savoir-faire ont perduré depuis l'antiquité. D'autres, au contraire, sont bien différentes : Pline n'établit pas de connexion entre les *aluns* (alumen), les *vitriols* (*atramentum sutorium*) et les sulfures métalliques qu'il traite dans des chapitres différents. En revanche Agricola aborde ces différents composés simultanément et montre une vraie conscience des relations qui existent entre ces trois familles de produits. De manière générale, les étapes communes de fabrication des *vitriols* correspondent à la dissolution des sulfates, la concentration des saumures par évaporation et enfin la cristallisation des sels métalliques. Ces principales différences portent sur les matières premières utilisées : si Pline mentionne exclusivement des eaux de résurgence, il en va différemment d'Agricola qui mentionne clairement des matières premières telles que la « terre vitriolique » ou les pyrites plus ou moins altérées. Ces matières premières, riches en sulfures, sont traitées de manière à les oxyder et les enrichir en sulfates, une opération qui correspond à une météorisation (ou effleurissage). Agricola mentionne aussi deux approches permettant de purifier les produits synthétisés : en premier lieu l'usage de limaille de fer qui a pour but d'extraire les ions cuivre des solutions par réaction d'oxydo-réduction. En second lieu l'usage d'urine (susceptible d'apporter des ions ammonium) pour une meilleure séparation entre les *vitriols* et les *aluns* lorsque les matières premières portent les deux produits.

À retenir…

- L'alumen que Pline l'Ancien décrit semble correspondre à un large faisceau de sulfates d'éléments légers (K, Al, Na …) dont on les distinguait par leur couleur et leur aspect.
- Le *vitriol* est appelé par Pline l'Ancien *atramentum sutorium.* L'auteur décrit les méthodes de productions ainsi que l'aspect visuel de ces minéraux qui suggèrent qu'il s'agisse de sulfates riches en fer avec des proportions variables d'éléments métalliques.
- Plus tard, Agricola produit une description détaillée des procédés de fabrication du *vitriol* dans le De Re Metallica (1556). La méthode de production reste sensiblement la même d'une matière première à une autre.
- Le *vitriol* est dissous dans l'eau naturellement ou artificiellement. Les solutions sont mises à évaporer jusqu'à sur saturation. Les saumures sont ensuite transférées dans des bacs où le *vitriol* précipite autour de substrats comme des cordes ou des tiges.
- Il semblerait que le *vitriol* soit un coproduit associé à la fabrication d'alun. Les ouvriers possèdent des méthodes pour séparer ces deux éléments.

Positionnement de la recherche entreprise

Il apparaît que le *vitriol* était fabriqué à partir d'une grande variété de matières premières, que ce soit des sulfates plus ou moins hydratés extraits directement de la mine ou de pyrites qui étaient transformées artificiellement pour en extraire le *vitriol.* L'identification de ces minerais n'est pas une tâche aisée, mais quoi qu'il en soit il semblerait que de manière invariante les ouvriers cherchaient à obtenir des solutions riches en sulfates métalliques. C'est pourquoi nous avons plutôt orienté notre réflexion vers les produits que l'on pouvait extraire de solutions chargées en sulfates métalliques plutôt que la composition des solutions qui pouvaient être obtenues à partir de minerais bruts. L'analyse des encres des manuscrits suggère que le *vitriol* utilisé à l'époque était riche en sulfates de fer, de cuivre et de zinc, c'est pourquoi nous avons centré notre réflexion autour de ces trois éléments. La finalité de notre recherche est de caractériser les phénomènes de précipitation du *vitriol* à partir de

saumures qui contiennent ces trois sels métalliques. Il nous a semblé judicieux de commencer par l'étude des systèmes ternaires $FeSO_4$-$CuSO_4$-H_2O et $FeSO_4$-$ZnSO_4$-H_2O desquels nous avons extrait du *vitriol* composé de deux éléments métalliques. Ce projet de thèse se concentre sur la caractérisation des *vitriols* composés de deux métaux où nous aborderons des questions relatives à la quantification élémentaire non destructive par imageur spectroscopique de fluorescence X. Il nous a semblé judicieux de valoriser ces données expérimentales pour développer et affiner le modèle thermodynamique prédictif Chess appliqué au cas des solutions de sulfates métalliques. Enfin, après ces considérations autour de la formation du *vitriol*, nous avons abordé la question de leur dégradation dans des conditions muséales notamment à travers l'exemple des spécimens de la galerie de minéralogie du muséum.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Dans le chapitre précédent, nous avons retracé les méthodes de fabrication du *vitriol* décrites par Agricola et Pline l'ancien. Les ouvriers utilisaient des eaux chargées en sulfates métalliques qu'ils faisaient évaporer jusqu'à obtenir des saumures sursaturées. À l'issue de cette étape d'évaporation, les solutions étaient transférées dans des récipients plus petits pour laisser croître les cristaux de *vitriol* autour de cordes, tiges ou roseaux. Nous avons voulu nous inspirer de ces pratiques pour synthétiser du *vitriol* à partir d'eaux artificiellement chargées en sulfates de fer/cuivre/zinc afin de répondre à notre problématique quant à l'incorporation de différents éléments métalliques dans le solide après recristallisation des sulfates. Dans ce chapitre nous allons décrire les méthodes que nous avons appliquées, d'une part selon un mode artisanal sur la plateforme d'archéologie expérimentale de Melle (Deux-Sèvres, France), d'autre part selon un mode davantage paramétré en laboratoire.

Quelle que soit la nature des matières premières utilisées, les procédés décrits par Agricola et Pline l'ancien visent à fabriquer une solution enrichie en ions sulfates et ions métalliques et à concentrer cette solution par évaporation de l'eau de manière à dépasser la saturation et provoquer la précipitation des minéraux. Ce sont ces dernières étapes que nous avons cherché à reproduire expérimentalement. Nous avons fait le choix d'utiliser des solutions de sulfates métalliques fabriquées avec des réactifs de laboratoire, à savoir le sulfate de fer(II) heptahydraté ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Sigma-Aldrich, ≥99%), le sulfate de cuivre(II) pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Sigma-Aldrich, ≥98%) et le sulfate de zinc(II) heptahydraté ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, Sigma-Aldrich, ≥99%). Pour éviter toute ambiguïté dans les terminologies, nous avons choisi, dans ce qui suit, d'appeler les sels métalliques utilisés pour faire les synthèses par leur nom scientifique (sulfate de fer heptahydraté par exemple), alors que les produits de synthèse seront nommés *vitriols*. Lorsqu'ils sont fabriqués en contexte d'archéologie expérimentale, les produits obtenus porteront la référence « Melle » dans leur appellation, ce qui permettra de les distinguer de ceux obtenus en contexte de laboratoire.

Nous décrirons ensuite les outils analytiques que nous avons utilisés pour étudier les produits des synthèses. Les méthodes d'analyse structurale comme la micro-spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X ont été privilégiées pour identifier les phases cristallines. Les méthodes d'analyse élémentaire ont été largement employées pour déterminer la composition élémentaire des minéraux, mais surtout pour pouvoir quantifier les éléments métalliques incorporés dans les *vitriols*. Le principal enjeu était de pouvoir déterminer des teneurs élémentaires fiables par l'analyse directe des cristaux solides réalisée par un imageur M6 JetStream (Bruker) dont la fonction première n'est pas l'analyse quantitative. Il s'agissait donc de valider cette méthode alternative en s'appuyant sur une méthode définie comme méthode de référence utilisant un spectromètre Epsilon 3 (Malvern-Panalytical), dédié, lui, au dosage élémentaire de routine. Enfin, nous avons cherché à compléter ce travail expérimental en explorant des outils de modélisation géochimique pour pouvoir prédire de manière numérique la formation des *vitriols*. Pour cela, nous avons choisi le logiciel Chess dont le fonctionnement basé sur la thermodynamique chimique ainsi que les équations utilisées pour modéliser les processus géochimiques seront décrits. Ces outils numériques permettraient d'étudier la formation des *vitriols* en balayant une large gamme de concentrations et de n'avoir recours qu'à un nombre limité de synthèses destinées à vérifier la pertinence des calculs.

I – Procédés mis en œuvre pour la synthèse de vitriols, $MeSO_4 \cdot nH_2O$ (Me=Fe, Cu et/ou Zn)

I.1 – Protocole de synthèse des *vitriols* en contexte d'archéologie expérimentale

La synthèse des *vitriols* a été réalisée sur la plateforme d'archéologie expérimentale de Melle (79) où nous avons pu nous rapprocher davantage des conditions de terrain. Agricola décrit l'utilisation de cuves, rectangulaires tapissées de plomb, d'un volume avoisinant les 800 litres afin de concentrer les saumures de sulfates métalliques. Bien évidemment, la reproduction d'un tel volume était inenvisageable. Nous nous sommes concentrés sur un récipient de 4 à 5 litres, capable de contenir, sans risque de débordement, un volume de 1 litre de solution (Figure 26). Il nous a semblé intéressant que ce récipient soit fait de plomb, de manière à se rapprocher de la description d'Agricola, et à évaluer si ce dernier pouvait se retrouver dans les produits obtenus. Un chaudron « maison » a donc été fabriqué à partir de tôles de zinguerie soudées à l'étain. Il est composé d'un socle carré sur lequel est soudée à l'étain une tôle rectangulaire de manière à ce que le chaudron forme un cylindre. Il y a donc des soudures à la base du chaudron ainsi que sur toute la hauteur du cylindre qui referme ce dernier.



Figure 26 : Photographies du chaudron en plomb sur sa plaque réfractaire (en haut à gauche), du four avec feu déporté (image de droite) et du chaudron chauffé dans le four pour mener à l'évaporation des solutions (en bas à gauche)

L'utilisation de plomb n'est pas sans soulever quelques contraintes, car ce dernier fond aux alentours de 325°C et forme avec l'étain un alliage qui possède un point eutectique qui abaisse la température de fusion aux alentours de 185°C (Karakaya and Thompson, 1988). Il était donc nécessaire de ne pas chauffer trop fort le chaudron, pour rester en dessous de cette température, tout en visant d'imposer une température d'environ 80°C à la solution. Un four à bois avec feu déporté a donc été utilisé. Le chaudron a été déposé sur une plaque réfractaire que l'on pouvait saisir pour le retirer du four, cette

précaution permettant de s'affranchir d'éventuelles déformations du plomb qui pouvait avoir tendance à devenir plus ductile avec la température.

Des mélanges de sulfates de fer heptahydraté avec, d'une part du sulfate de cuivre pentahydraté, et, d'autre part, du sulfate de zinc heptahydraté, ont été réalisés. Les échantillons sont référencés par leur lieu de production, suivi des ions métalliques en présence dans la solution et du rapport molaire des sulfates. Par exemple, l'échantillon Melle_Fe:Cu_3:1 correspond à l'échantillon synthétisé à Melle à partir d'une solution de sulfate de fer heptahydraté et de sulfate de cuivre pentahydraté contenant trois fois plus de moles de fer que de cuivre. Les échantillons dont la référence est suivie de l'annotation « A » ont été de plus acidifiés avec de l'acide sulfurique.

Cette acidification a du sens si l'on se réfère aux pratiques anciennes, car selon le témoignage d'Agricola, les ouvriers réutilisaient les eaux résiduelles chargées de sels métalliques à l'issue de la cristallisation des sulfates. Cela a très probablement eu pour conséquence d'acidifier le milieu réactionnel duquel étaient tirés les cristaux de *vitriol*.

Tableau 4 : Composition élémentaire des solutions de sulfates métalliques préparées dans 1 L d'eau sur la plateforme expérimentale de Melle (79) à partir desquels les vitriols ont été extraits.

Nom de la synthèse	Masse de réactifs (g)			Molalité initiale (mol.kg^{-1})				Proportion molaire en métaux (%)		
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Fe	Cu	Zn	Total	Fe	Cu	Zn
Melle_Fe:Cu_3:1	192	56	-	0,46	0,15	-	0,60	75	25	-
Melle_Fe:Cu_1:1	133	120	-	0,32	0,32	-	0,64	50	50	-
Melle_Fe:Cu_1:1_A	133	120	-	0,32	0,32	-	0,64	50	50	-
Melle_Fe:Cu_1:3	67	184	-	0,16	0,49	-	0,65	25	75	-
Melle_Fe:Zn_3:1	252	-	84	0,56	-	0,18	0,74	75	-	25
Melle_Fe:Zn_1:1	252	-	256	0,56	-	0,55	1,11	50	-	50
Melle_Fe:Zn_1:1_A	252	-	256	0,56	-	0,55	1,11	50	-	50
Melle_Fe:Zn_1:3	122	-	373	0,27	-	0,80	1,07	25	-	75
Melle_Fe:Cu:Zn_1:1:1	189	157	196	0,42	0,42	0,42	1,26	33	33	33

Un total de huit *vitriols* a été synthétisé (Tableau 4) à partir de solutions dont la composition varie d'une majorité d'ions fer(II) (Melle_Fe:Cu_3:1 et Melle_Fe:Zn_3:1) à une majorité d'ions cuivre(II) ou zinc(II) (Melle_Fe:Cu_1:3 et Melle_Fe:Zn_1:3). Un échantillon supplémentaire est produit à partir de solutions de sulfates de fer, cuivre et zinc dans des proportions iso molaires.

Le sulfate de fer heptahydraté et le sulfate de cuivre pentahydraté ont une solubilité similaire, avoisinant 1,4 mol.kg^{-1} à 25°C. Nous avons réalisé des solutions diluées de sulfates métalliques avec des concentrations avoisinant 0,6 mol.kg^{-1}. Lors de l'évaporation des solutions, le volume des saumures est au moins divisé par deux. Ainsi, ces dernières ont des concentrations en sulfates de fer et cuivre qui doublent et avoisinent le seuil de saturation de ces espèces chimiques, ce qui, compte tenu des effets d'ions communs (SO_4^{2-}), suffit à provoquer une précipitation significative.

En revanche, les sulfates de fer et de zinc heptahydratés ont une solubilité bien différente, à 25°C, de 1,4 mol.kg^{-1} et 3,4 mol.kg^{-1} respectivement. La quantité de matière à dissoudre dans 1 L d'eau est calculée à partir de la solubilité de la mélanterite pour les solutions avec une majorité d'ions ferreux et vice versa (à partir de la solubilité de la goslarite pour les solutions avec une majorité d'ions zinc). Par exemple, les solutions Melle_Fe:Zn_3:1 et Melle_Fe:Zn_1:1 ont une concentration en sulfate de fer avoisinant 0,6 mol.kg^{-1}. De ce fait, compte tenu des effets d'ions communs, lors de l'évaporation de la moitié du volume de la solution, les saumures atteignent le seuil de saturation de la mélanterite.

Pour des solutions qui contiennent trois fois plus de sulfate de zinc que de fer, la quantité totale de sulfates est proche de 1,05 mol.kg^{-1}. Après évaporation de la solution, la concentration en sulfates métalliques double, mais n'atteint pas la concentration de saturation de la goslarite. En revanche, elle dépasse largement la concentration de saturation de la mélanterite.

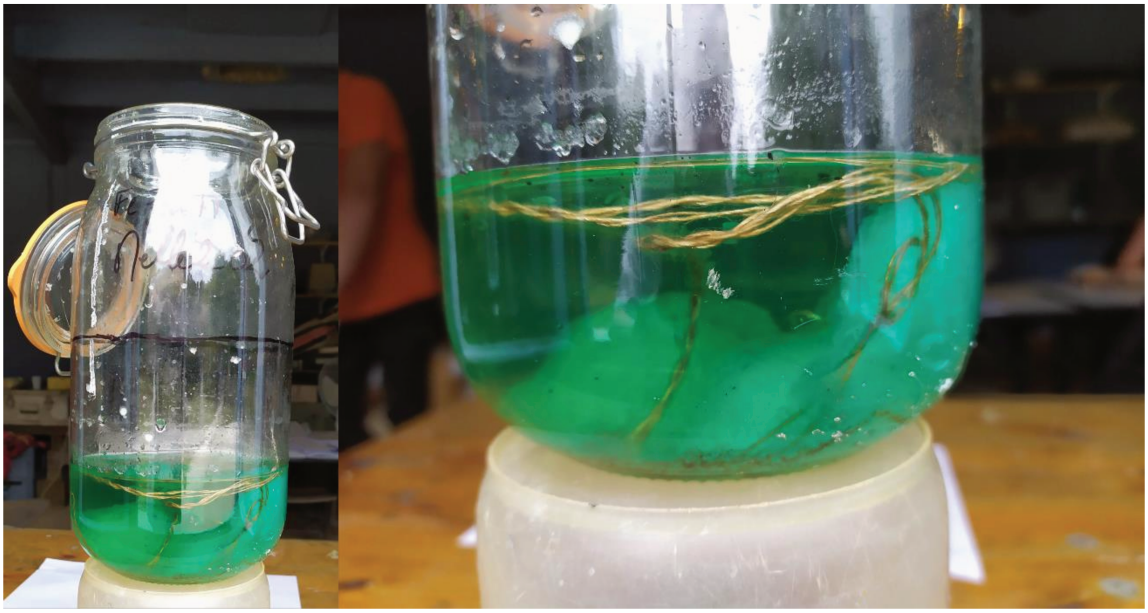


Figure 27 : Vitriol cristallisé autour de sa cordelette de chanvre à partir de la solution Melle_Fe:Zn_1:1.

Les solutions précédemment décrites sont mises à évaporer en utilisant le montage expérimental illustré en Figure 26 jusqu'à ce que leur volume soit divisé par deux ce qui prend généralement entre 2 et 5 heures. Dès lors, les solutions sont transférées dans des bocaux en verre (Le Parfait) d'un volume de 2 L. Des cordelettes faites de fil de chanvre y sont plongées pour initier la croissance des *vitriols* autour de ces dernières (Figure 27). Le pH est mesuré avant et après cristallisation des minéraux à l'aide de papier pH, cela nous permet d'obtenir un ordre de grandeur de l'acidité des solutions saturées de sulfates.

I.2 – Protocoles de synthèse des *vitriols* de laboratoire

Les synthèses sont ici réalisées dans un environnement plus contrôlé que sur la plateforme expérimentale de Melle et les réactifs sont dissous dans un volume plus faible de 200 mL systématiquement acidifié avec de l'acide sulfurique.

I.2.a – Préparation des solutions concentrées en sulfates métalliques ferreux

Les saumures sont préparées par dissolution, dans 200 mL d'une solution d'acide sulfurique à 2,5 %, de sulfate de fer(II) heptahydraté, de sulfate de cuivre(II) pentahydraté et de sulfate de zinc(II) heptahydraté. L'acidification des solutions permet de limiter l'oxydation du fer(II) en fer(III). Cette précaution permet en premier lieu de s'affranchir des phénomènes de précipitation de phases de sulfates mixtes fer(II) – fer(III), de sulfate ferrique ou même d'oxy(hydroxy)des de fer.

Nous avons réalisé des solutions suivant la même logique que les échantillons réalisés sur la plateforme expérimentale de Melle et en l'adaptant à des volumes d'eau de 200 mL. Les solutions sont préparées selon des rapports molaires Fe :Cu allant de 3 :1 à 1 :9 (Tableau 5). Par souci de reproductibilité, trois synthèses ont été réalisées pour les rapports 3 :1, 1 :1 et 1 :3. La même démarche est entreprise pour les mélanges de sulfates de fer et de zinc. Les solutions sont préparées selon des rapports molaires Fe :Zn allant de 3 :1 à 1 :19.

Tableau 5 : Composition élémentaire des solutions de sels métalliques préparées dans 200 mL d'acide sulfurique à 2,5% au laboratoire à partir desquels les sulfates métalliques ont été extraits.

Référence solution	Masse de réactif (g)			Molalité initiale (mol.kg^{-1})				Proportion molaire en métaux (%)		
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Fe	Cu	Zn	total	Fe	Cu	Zn
Fe:Cu_3:1	38,5	11,5		0,554	0,185	-	0,738	75	25	-
Fe:Cu_1:1	26,4	23,7		0,379	0,379	-	0,758	50	50	-
Fe:Cu_1:3	13,5	36,5		0,195	0,584	-	0,779	25	75	-
Fe:Cu_1:4	8,71	31,3		0,131	0,522	-	0,653	20	80	-
Fe:Cu_1:9	4,40	35,6		0,066	0,594	-	0,660	10	90	-
Fe:Zn_3:1	40,0		13,8	0,567	-	0,189	0,756	75	-	25
Fe:Zn_1:1	35,0		36,2	0,464	-	0,464	0,928	50	-	50
Fe:Zn_1:3	21,0		65,0	0,264	-	0,790	1,054	25	-	75
Fe:Zn_1:4	19,3		80,0	0,232	-	0,929	1,162	20	-	80
Fe:Zn_1:9	9,67		90,0	0,116	-	1,044	1,160	10	-	90
Fe:Zn_1:19	4,83		95,0	0,058	-	1,102	1,160	5	-	95

Pour la suite, les sulfates métalliques synthétisés seront référencés avec la nomenclature Fe:M_x:y_n que ce soit pour les mélanges fer/cuivre (M=Cu) ou fer/zinc (M=Zn). Dans cette notation, x (respectivement y) représente la part molaire du fer (respectivement du métal M) initialement introduite dans la solution et n le numéro de la synthèse dans la série préparée. Par exemple, Fe:Cu_1:3_01 correspond à la première synthèse réalisée en dissolvant du sulfate de fer heptahydraté et du sulfate de cuivre pentahydraté avec un rapport molaire de 1 cation de fer(II) pour 3 cations de cuivre(II).

I.2.b – Évaporation des solutions de sulfates métalliques et cristallisation

Les premières synthèses de sulfates métalliques ont été réalisées en utilisant un bain de sable pour évaporer les solutions et les concentrer. Les minéraux synthétisés par ce procédé se sont avérés parfaitement exploitables et ont donc été gardés pour l'étude. Toutefois, du fait de l'inertie thermique du bain de sable, et de son contrôle approximatif qui nécessitait une attention de tous les instants sans garantie absolue de reproductibilité, il nous a semblé plus judicieux d'opter par la suite pour un thermocryostat permettant un paramétrage séquentiel plus précis et plus reproductible des conditions de chauffage. Le Tableau 6 précise les *vitriols* obtenus par évaporation au bain de sable et ceux obtenus par évaporation au thermocryostat, ces deux dispositifs étant décrits dans les parties qui suivent.

Tableau 6 : Tableau résumé des synthèses effectuées avec la méthode expérimentale utilisée correspondante

Mélanges de sulfates de Fe et Cu			**Mélanges de sulfates de Fe et Zn**		
Ref synthèse	**Proportion de $FeSO_4$**	**Mode de synthèse**	**Ref synthèse**	**Proportion de $FeSO_4$**	**Mode de synthèse**
Fe:Cu_3:1_1 à 3	75%	Bain de sable	*Fe:Zn_3:1_1 à 3*	75%	Thermocryostat
Fe:Cu_1:1_1 à 3	50%	Bain de sable	*Fe:Zn_1:1_1 à 3*	50%	Thermocryostat
Fe:Cu_1:3_1 à 3	25%	Bain de sable	*Fe:Zn_1:3_1 à 3*	25%	Thermocryostat
Fe:Cu_1:4	20%	Thermocryostat	*Fe:Zn_1:4*	20%	Thermocryostat
Fe:Cu_1:9	10%	Thermocryostat	*Fe:Zn_1:9*	10%	Thermocryostat
			Fe:Zn_1:19	5%	Thermocryostat

Méthode de synthèse utilisant le bain de sable

Les solutions de sulfates métalliques sont mises à chauffer dans un réacteur de 500 mL sous agitation magnétique (Figure 28) à 80°C. Le réacteur est disposé dans du sable afin de profiter de

l'inertie thermique de celui-ci et éviter les élévations brutales de la température du milieu réactionnel dues à la plaque chauffante.

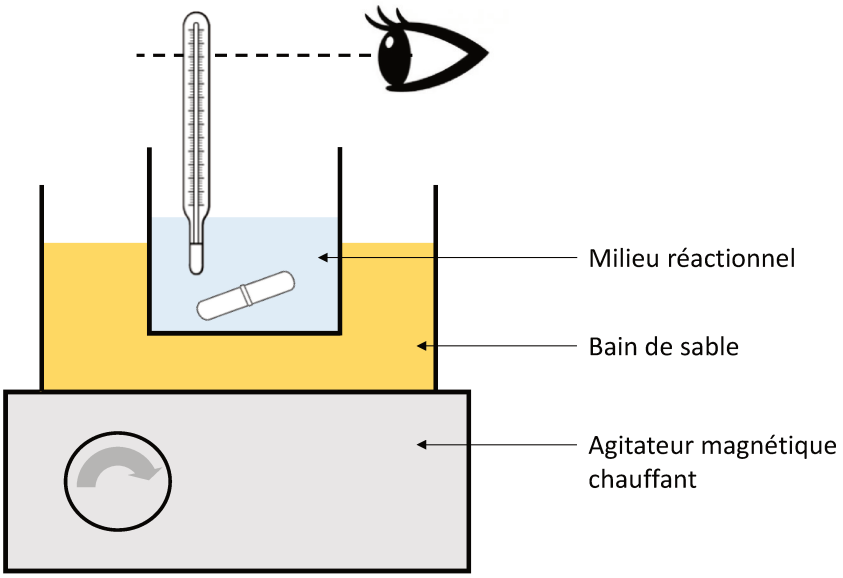


Figure 28 : Schéma du montage expérimental utilisé pour évaporer partiellement les solutions de sulfates métalliques en utilisant un réacteur plongé dans un bain de sable pour un meilleur contrôle des variations de température grâce à l'inertie thermique du sable.

La température de la solution est maintenue jusqu'à ce que le volume soit divisé par deux sous l'effet de l'évaporation. Le contrôle du volume restant est effectué visuellement à l'aide d'un repère dessiné au feutre sur le réacteur en verre. La durée d'évaporation est assez variable, et peut prendre entre 2 et 5 heures. Lorsque la solution a perdu la moitié de son volume, la plaque chauffante est éteinte et le système est laissé en l'état. Le sable et la solution refroidissent progressivement jusqu'à température ambiante. Il faut entre 6 et 20 heures pour que les premiers cristaux se forment. Nous avons laissé les cristaux de sulfates métalliques croître entre 24 et 48 heures. Ces derniers sont ensuite séparés des solutions résiduelles, rincés dans l'éthanol et essuyés sur papier absorbant, puis conditionnés dans des piluliers hermétiques avec bouchons en téflon. Une petite quantité de solution saturée est ajoutée dans le conditionnement afin de maintenir une atmosphère suffisamment humide pour éviter la déshydratation des sulfates métalliques.

Méthode de synthèse utilisant le thermocryostat

Le thermocryostat est un bain thermostaté avec circulation d'un fluide caloporteur. Le modèle utilisé est le modèle Dyneo DD-200F fabriqué par Julabo, dont le fluide caloporteur est une huile siliconée (env. 3,5L). Il a une plage de fonctionnement entre -20°C et 180°C (Thermal H10, Julabo, Ref : 8940115). L'appareil offre la possibilité d'une régulation thermique du milieu réactionnel grâce à une sonde de température externe et la circulation du fluide caloporteur au travers d'un réacteur double paroi (Figure 29).

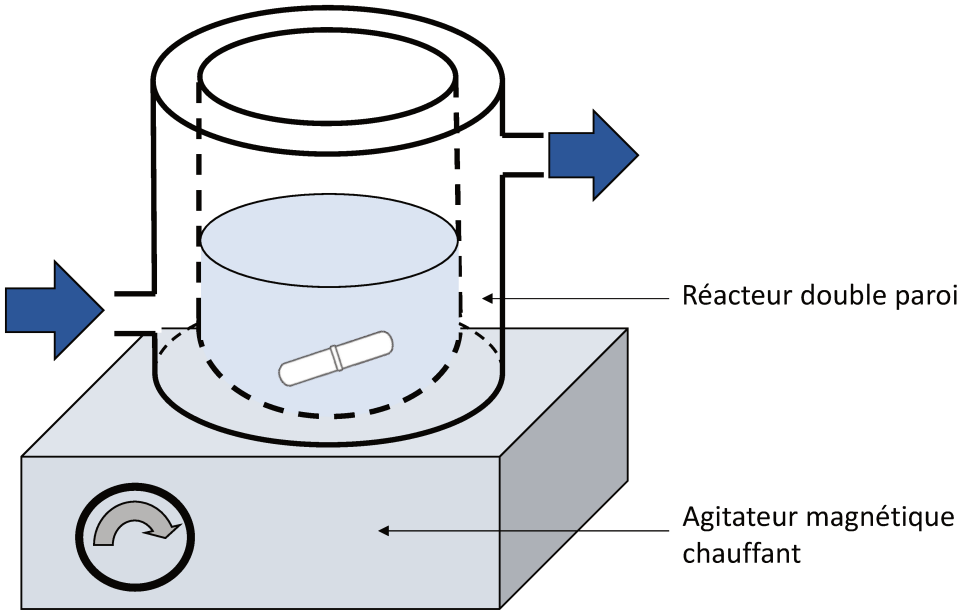


Figure 29 : Schéma du montage expérimental qui permet la synthèse de sulfates métalliques à l'aide du thermocryostat. Un fluide caloporteur (flèches bleues) circule dans la double paroi du réacteur permettant de chauffer le milieu réactionnel jusqu'à une température consigne mesurée directement dans le milieu réactionnel.

Le réacteur double paroi utilisé est fabriqué sur mesure par la verrerie Cloups avec une entrée et une sortie GL14. Le diamètre interne du milieu réactionnel est de 94 mm pour une hauteur interne de 90 mm, et l'enveloppe externe est à fond plat, alors que l'enveloppe interne est à fond rond. La verrerie est reliée au thermocryostat par deux tuyaux en élastomère Viton d'un diamètre de 8 x 12 mm (*interne* x *externe*) pour une longueur de 2 m 60 cm chacun. Enfin, l'écoulement du liquide caloporteur est induit par la pompe centrifuge réglée sur une vitesse d'environ 2 225 U/min (tour par minute).

L'appareil est régulé à l'aide de capteurs PID (Proportionnel, Intégral, Dérivé). Les paramètres de régulation programmés sont précisés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres d'entrée des modes de régulation du thermocryostat.

	Régulation interne	Régulation externe
Plage proportionnelle Xp	5,5 K	7 K
Régulateur interne Tn	20 s	20 s
Régulateur différentiel Tv	5 s	0 s
Facteur CoSpeed	-	4,5
Plage proportionnelle Xpu	-	3,6 K

Les synthèses se déroulent en deux parties, la première, le chauffage et donc l'évaporation de l'eau, la seconde, le refroidissement de celle-ci jusqu'à la température ambiante. Le thermocryostat suit la programmation précisée dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Description du programme qui pilote le thermocryostat

Consigne initiale à 80°C	Consigne (°C)	Rampe (K/min)	Durée
Etape 1	60	2	10 min
Etape 2	80	-	15 min
Etape 3	80	-	80 min
Etape 4	40	2	20 min
Etape 5	30	1	10 min
Total			**2 h 15 min**

Les solutions sont chauffées pendant une durée totale de 25 minutes de la température ambiante jusqu'à 80°C, puis la température est stabilisée pour une durée de 1 h 20 min pendant laquelle il y a évaporation de la solution. Enfin, les solutions sont refroidies pendant 30 min pour atteindre la température de 30°C. Le milieu réactionnel est ensuite transféré dans un bécher de 250 mL avec un diamètre interne de 70 mm, qui est déposé dans une pièce climatisée à 25°C pour induire la précipitation des minéraux.

Le thermocryostat présente l'avantage d'offrir une rampe de chauffage et refroidissement strictement identique d'une synthèse à l'autre. En dépit de cette reproductibilité, nous avons constaté que le volume de solution évaporée n'est pas identique d'une synthèse à l'autre, et en particulier d'un réplica à l'autre. Ceci nous semble attribuable à deux points : d'une part, la viscosité des solutions n'est pas la même d'un mélange à l'autre, et, d'autre part, les conditions d'humidité de l'air ne sont pas maîtrisées sous la sorbonne sous laquelle, pour des raisons de sécurité, le dispositif doit être installé.

À retenir …

- La synthèse de *vitriol* a été menée en contexte d'archéologie expérimentale avec un chaudron en plomb chauffé sur feu de bois à partir de solutions de sulfates préparés à l'aide de réactifs de laboratoire dans 1 L d'eau.
- Les mêmes synthèses ont été dupliquées et complétées avec un volume plus restreint de 200 mL au laboratoire.
- On distinguera les synthèses par leur lieu de fabrication selon la terminologie *vitriol* de Melle et *vitriol* de laboratoire.
- Au laboratoire nous avons utilisé deux montages expérimentaux pour la synthèse des *vitriols*. Le premier utilise un réacteur en verre dans un bain de sable chauffé sur plaque chauffante. Le deuxième utilise un thermocryostat qui permet un meilleur contrôle des temps de synthèses.

II – Méthodes d'analyse structurale

Nous avions initialement imaginé procéder à une caractérisation systématique des phases minérales par diffraction des rayons X (DRX) sur un appareil de paillasse permettant l'analyse de poudres. Très vite, nous avons pris conscience que ces analyses étaient compromises par l'instabilité des phases qui se déshydrataient à l'intérieur des chambres d'analyse. Finalement, la DRX ne s'est avérée fiable qu'en utilisant un capillaire dans lequel les cristaux se trouvaient en équilibre avec la solution saturée. Ce mode d'analyse ne permettant pas l'examen d'un grand nombre d'échantillons, nous n'avons finalement utilisé la DRX que sur un nombre restreint d'échantillons de référence et avons privilégié la micro spectrométrie Raman pour l'identification des phases minérales formées.

II.1 – Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est la méthode de choix pour caractériser la structure cristallographique d'une phase minérale. Un résumé explicatif de la méthode se trouve en annexe 1. Cet outil demande une certaine préparation des échantillons, qui sont le plus souvent réduits en poudre. La DRX apporte des informations sur la structure à la surface et au cœur de la matière et permet d'identifier des mélanges de phases cristallines avec certitude. En revanche, elle ne permet pas d'analyser la partie amorphe d'un échantillon semi-cristallin.

II.1.a – Contraintes analytiques liées aux sulfates de fer

L'analyse DRX sur poudre des sulfates de fer a nécessité un affinement et une mise au point de la méthode analytique. Initialement, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil de paillasse (D2 Phaser, Bruker) disponible au laboratoire de l'IMPMC (muséum national d'histoire naturelle). Cet appareil utilise une géométrie Bragg-Brentano de diffraction par réflexion. Il est équipé d'un goniomètre θ-2θ et d'une anode en cuivre (Kα : λ = 1,5418740 Å). Le détecteur est un SDD (Silicon drift detector) avec 160 canaux et l'appareil est équipé d'une lame de plomb, afin de limiter la réflexion du faisceau incident aux bas angles, ainsi que de fentes qui permettent de nettoyer le signal diffracté et d'affiner les pics de diffraction du spectre. Le pc de pilotage est serti à l'appareil. Les résultats sont traités sur place à l'aide du logiciel DIFFRAC.EVA (Bruker) et au CRC à l'aide du logiciel Match! (Crystal Impact).

Cet appareil a été dans un premier temps utilisé pour faire des analyses sur poudres de sulfates métalliques broyés, en utilisant les paramètres suivants : l'analyse est effectuée sur une plage angulaire allant de 10 à 45° avec un pas de 0,02° pour une durée totale d'acquisition de 794 secondes soit 13 minutes et 12 secondes. Malheureusement, la chambre analytique de cet appareil à tendance à chauffer à cause de l'électronique présente. Cela provoque la déshydratation, pendant l'analyse, des sulfates métalliques, et induit l'apparition de nouveaux pics de diffraction liés aux phases minérales déshydratées. Ainsi, il devient impossible de déterminer avec certitude la nature de la ou des phases présentes initialement dans l'échantillon.

Ces phénomènes de déshydratation ont une cinétique élevée, la Figure 30 montre des diffractogrammes réalisés successivement sur un seul et même échantillon de mélanterite broyé. La plage angulaire est réduite entre 19 et 25° ce qui nous permet d'obtenir des diffractogrammes en seulement 4 min 24 s d'analyse. On y voit que l'intensité des raies de la mélanterite s'atténue progressivement pour laisser place aux raies caractéristiques de la rozenite ce qui met en évidence la déshydratation progressive de la mélanterite en rozenite en seulement 4 minutes d'analyse. On observe les mêmes phénomènes de déshydratation des phases lorsqu'on analyse de la goslarite ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), issue des produits commerciaux, qui se déshydrate en bianchite ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$) (Figure 31).

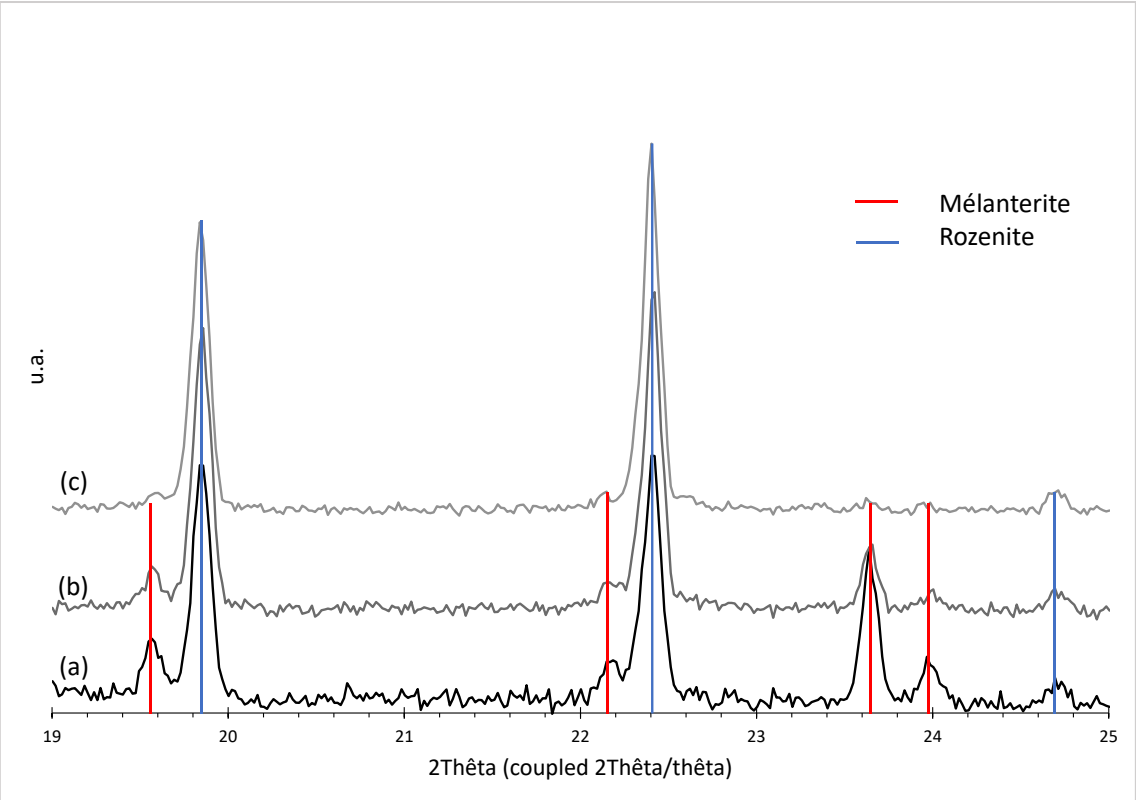


Figure 30 : Succession de diffractogrammes avec une source au cuivre (λ=1,541874 Å) sur un seul échantillon sur poudre de mélanterite broyée effectués sur la plage angulaire 19-25° (a) le premier diffractogramme de la série (b) le quatrième et (c) le septième diffractogramme. Chaque diffractogramme a une durée d'acquisition de 4 min 24 s.

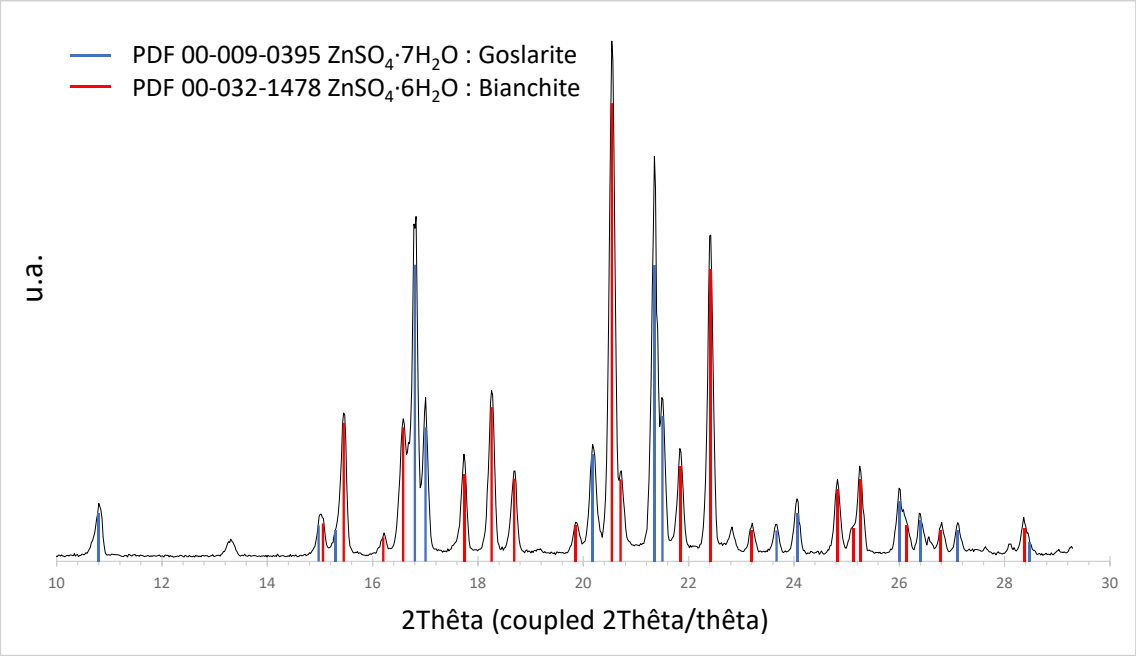


Figure 31 : Diffractogramme avec une source au cuivre (λ=1,541874 Å) du produit commercial de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ effectué avec l'appareil D2 phaser. En rouge : les pics de diffraction de la bianchite et en bleu : les pics de diffraction de la goslarite.

Un second phénomène, qui pose quelques problèmes mineurs pour de l'identification simple, mais qui a son importance pour la résolution de structure, correspond à l'orientation préférentielle des cristallites. Ce phénomène intervient lorsque les cristaux ont une géométrie oblongue, ce qui provoque inévitablement l'alignement des cristallites suivant une direction. Ce phénomène a pour conséquence

de masquer certaines orientations et ainsi minimiser voire occulter l'intensité de certains pics de diffraction. Ce phénomène, bien connu pour les matériaux argileux, semble aussi avoir lieu pour la mélanterite. Il ne nous a pas particulièrement pénalisé, car nous nous sommes limités à identifier la nature cristalline des *vitriols* produits.

II.1.b – le diffractomètre retenu

Plusieurs moyens ont été déployés pour tenter de contrer ces effets sans succès. Une solution a finalement été retenue pour s'affranchir des phénomènes de déshydratation et d'orientation préférentielle des cristallites. Elle correspond à l'analyse, avec une géométrie Debye-Scherrer (diffraction en transmission), d'un capillaire contenant de la poudre de sulfates métalliques avec sa solution saturée associée (Figure 32).

L'équipement utilisé est un appareil monté de toutes pièces sur la plateforme analytique de IMPMC, hébergée sur le campus Pierre et Marie Curie de Sorbonne Université. L'appareil comprend un générateur Rigaku MM007HF, une anode tournante utilisant la raie Kα du Molybdène (λ= 0,709319 Å), et un détecteur à plaques image RAXIS4++. Il est équipé d'une optique focalisante Varimax. Ce sont des miroirs multicouches (pas de monochromateur graphite). Le goniomètre est un assemblage de platines motorisées Newport et le pilotage est un programme « maison ». La mesure se fait en transmission et l'intégration azimutale des données 2D est faite avec le programme Fi2D (Hammersley, ESRF).

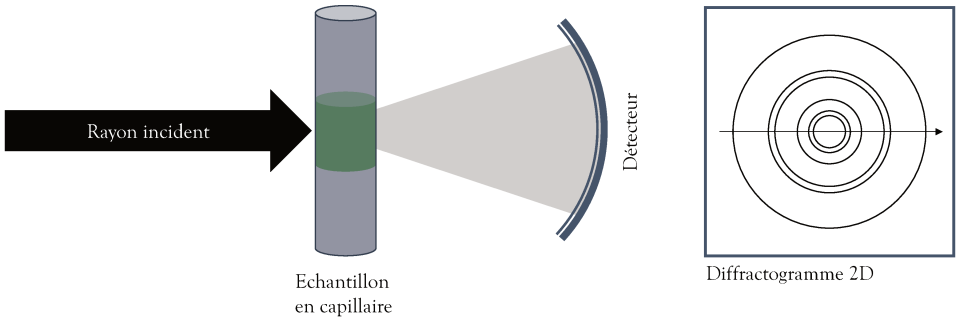


Figure 32 : Schéma de l'analyse d'un échantillon en capillaire par un diffractomètre avec une géométrie Debye-Scherrer équipé d'un détecteur à plaques. Le diffractogramme type acquis par ce genre de détecteur est représenté à droite de l'image.

Les échantillons sont broyés dans leur solution saturée puis insérés à l'aide d'une seringue dans un capillaire de 0,8 mm de diamètre. Les paramètres d'acquisition utilisés sont les suivants : l'analyse est effectuée sur une plage angulaire allant de 0 à 45° avec un pas de 0,01° pour une durée totale d'acquisition de 21 minutes et 6 secondes soit un temps d'analyse de 0,28 seconde par angle. Ainsi, en dépit d'une préparation plus longue que celle d'une DRX sur poudre, cette approche permet d'obtenir des diffractogrammes bien meilleurs, car aucun phénomène de déshydratation n'a lieu pendant la mesure.

Les diffractogrammes de référence, calés sur la raie Kα du cuivre (λ=1,541874 Å) et issus de la base de données COD-inorganique pour la plupart sont représentés Figure 33. Seule la goslarite est issue de la base de données AMCSD. Ils montrent que les phases se distinguent très facilement entre elles par la position des premiers pics de diffraction pour des angles inférieurs à 30°. Certains pics sont propres aux minéraux ce qui permet de les distinguer même en présence de mélanges de phases. Ces pics sont signalés par une étoile sur les diffractogrammes de la Figure 33.

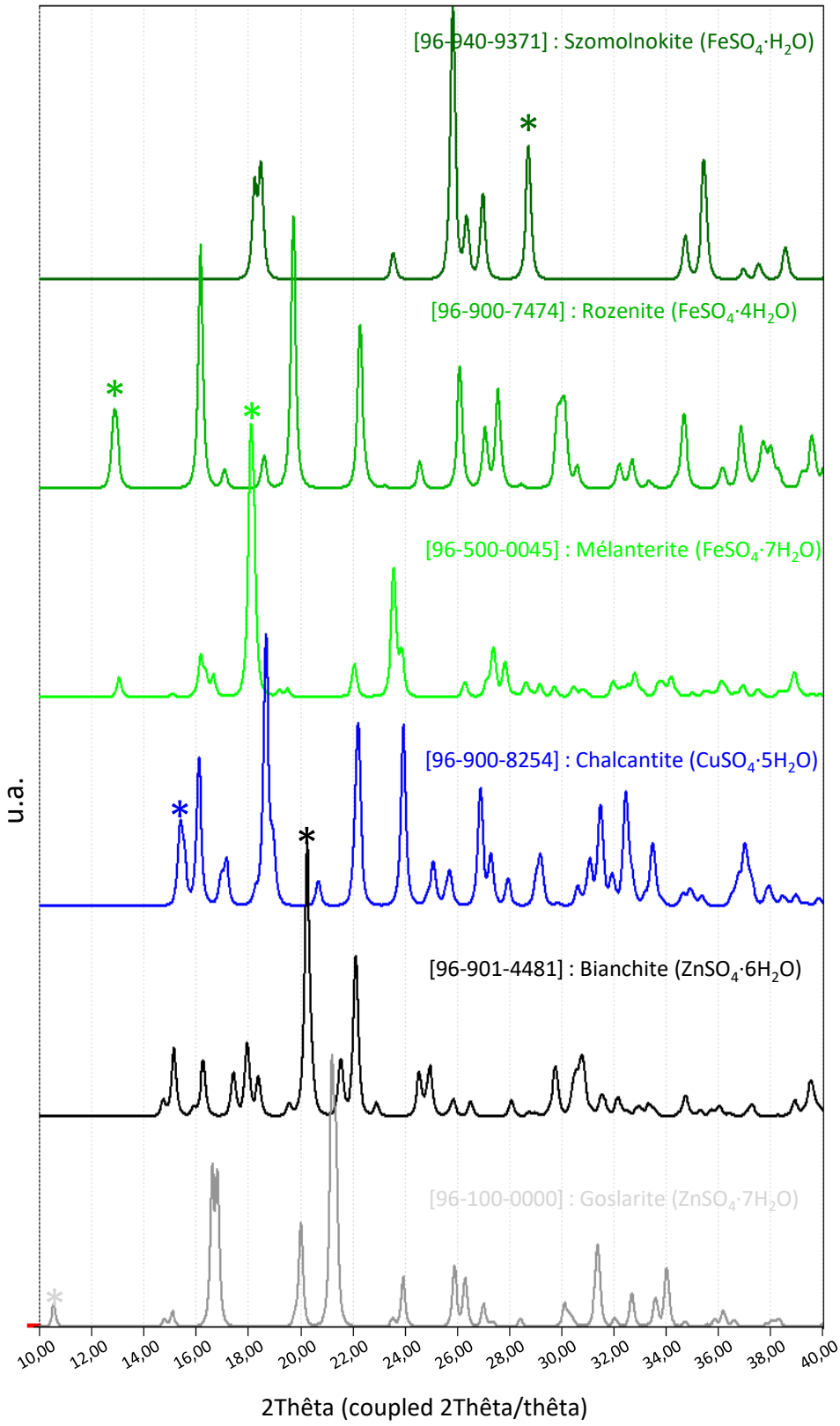


Figure 33 : Diffractogrammes de référence avec une source au cuivre (λ=1,541874 Å) issus de la base de données COD-Inorganique des sulfates de fer - Mélanterite [ref : 96-500-0045] Rozenite *[ref : 96-900-7474] Szomolnokite [ref : 96-900-8254] - de la Chalcantite [ref : 96-900-8254] et de la Bianchite [ref : 96-901-4481]. La Goslarite [ref : 96-100-0000] provient de la base de données AMCSD. Sont indiqués par des étoiles certains pics caractéristiques des phases minérales permettant de les identifier sans ambiguïté.*

II.2 – Micro-spectroscopie Raman

Cette méthode d'analyse repose sur l'effet Raman, sommairement décrit en annexe 1. Elle est relativement simple à mettre en œuvre, car elle ne nécessite pas de préparation particulière des échantillons et peut être réalisée à travers certains verres. Dans ce travail, la spectrométrie Raman a offert une alternative efficace à la diffraction des rayons X, car elle permet une bonne spéciation des différents sulfates métalliques.

II.2.a – Les mesures par micro-spectroscopie Raman

L'appareil à disposition au CRC est le spectromètre inVia Raman Microscope (Renishaw) piloté par le logiciel Wire™, qui permet de faire de la micro-spectroscopie Raman. Cinq objectifs de grossissement x5, x10, x20, x50 courte focale et x50 longue focale sont mises à disposition pour le bloc de microscopie. La plupart du temps, la lentille avec un grossissement x50 courte focale est privilégiée. Les échantillons sont déposés sur une platine mobile (MS 20 encoded stage, Renishaw) pouvant être déplacée par une commande externe. Pour analyser les sulfates métalliques, le laser vert (532 nm) fourni par Renishaw sous la référence RL532C50 est utilisé. C'est un laser Nd:YAG doublé (grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme) de classe 3b qui délivre un rayonnement continu (cw : continuous wave) avec une puissance affichée de 500 mW. Le rayonnement laser traverse un extenseur de faisceau (beam expender) pour continuer sa trajectoire jusqu'à la partie optique de l'appareil. La détection du signal Raman se fait par une caméra CCD (Charged Coupled Device ou en français, dispositif couplé chargé), après passage à travers un réseau de 1800 ligne/mm afin de diffracter le spectre d'émission des échantillons. Avant chaque utilisation, l'appareil est calibré et la position des raies d'émission est étalonnée avec celle du silicium qui est émise à 520,5 cm^{-1}.

La stabilité des sulfates de fer et de zinc, qui ont tendance à se déshydrater si les conditions ambiantes sont trop sèches, peut également poser souci pendant les mesures Raman. Nous avons cependant constaté que lorsque la lame de verre qui supporte les échantillons est posée sur une éponge humide, l'atmosphère locale était suffisamment humide pour éviter les phénomènes de déshydratation le temps nécessaire à l'analyse. Cette mesure a donc été systématiquement prise.

Par ailleurs, le faisceau laser peut provoquer une déshydratation au point d'impact de l'échantillon, voire encore des phénomènes d'oxydation. Ces phénomènes dépendent de la puissance de ce dernier qui peut être modulée. Des mesures de l'énergie reçue par un échantillon en fonction de l'objectif utilisé et de la puissance du laser ont été réalisées en interne au laboratoire (Tableau 9). De manière générale, plus la puissance du laser est élevée, plus intense sera le signal. En revanche une trop forte intensité peut entraîner la dégradation de l'échantillon.

Tableau 9 : Puissance du faisceau laser mesurée au point d'impact en fonction de l'objectif utilisé ainsi que de la puissance de laser initialement paramétrée.

532 nm	**Objectif**				
Puissance %	X5	X10	X20	X50	X50 LD
0,1 %	25,8 µW	26,0 µW	26,4 µW	22,2 µW	19,0 µW
0,5 %	205 µW	212 µW	202 µW	171 µW	148 µW
1 %	375 µW	393 µW	375 µW	317 µW	282 µW
5 %	2,0 mW	3,0 mW	2,1 mW	2,1 mW	1,1 mW
10 %	4,1 mW	4,1 mW	4,1 mW	3,0 mW	3,1 mW
50 %	20,1 mW	10,5 mW	10,1 mW	10,8 mW	10,5 mW
100 %	40,2 mW	40,6 mW	40,7 mW	30,3 mW	20,8 mW

Il est donc nécessaire, lors de l'analyse Raman, d'optimiser le rapport signal sur bruit tout en limitant l'altération de l'échantillon sous le faisceau. En sus de la puissance du laser, on peut jouer sur différents paramètres. Le premier est le temps d'acquisition, plus le temps d'acquisition est long et plus la quantité de signal mesurée est grande, en revanche cela expose l'échantillon à un risque plus fort de modifications. Utiliser une faible durée d'acquisition tout en augmentant le nombre de spectres accumulés peut aussi limiter l'altération de l'échantillon sous le faisceau laser. En effet, le temps de repos entre deux acquisitions permet la dissipation de l'énergie accumulée dans l'échantillon.

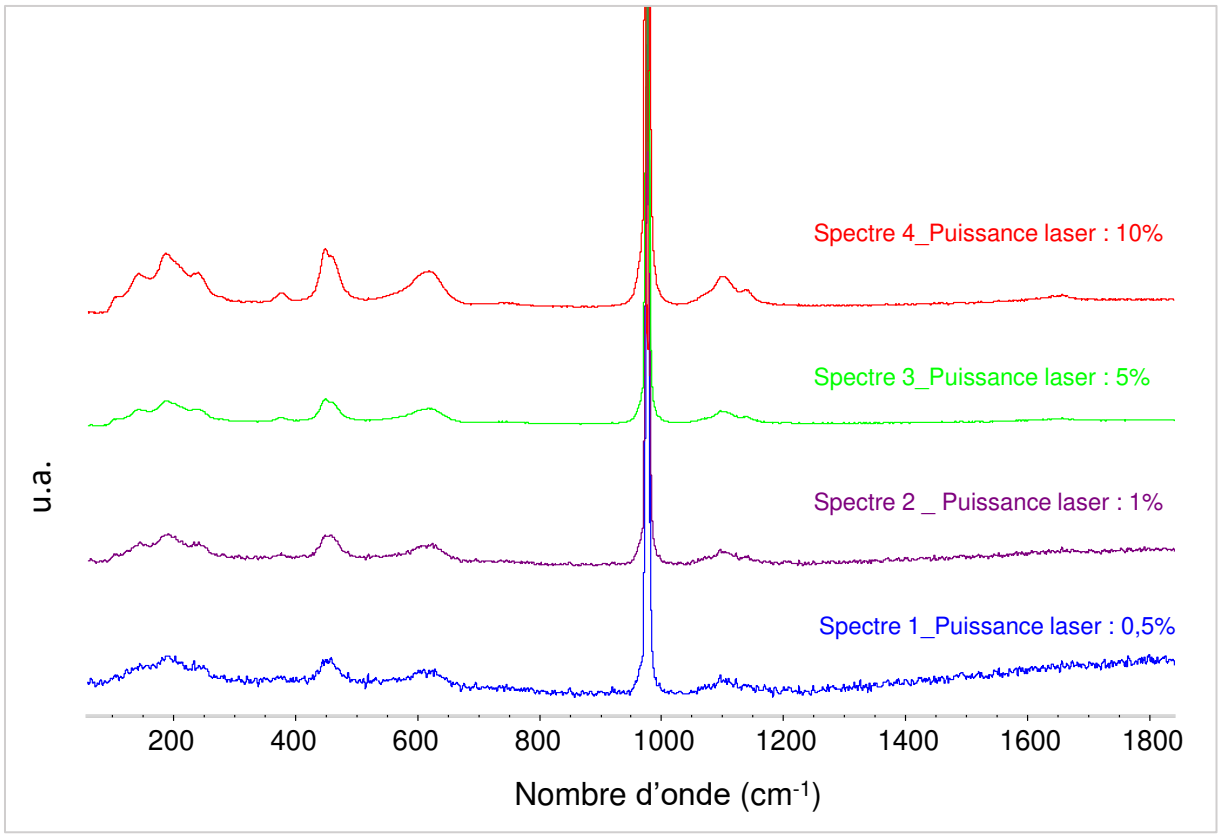


Figure 34 : Acquisitions successives de 4 spectres Raman sur le même point d'un échantillon de mélanterite, avec des puissances de laser allant de 0,5% à 10 % de la puissance maximale. Chaque spectre est réalisé avec un objectif x50 et correspond à 50 accumulations de 3 secondes, soit un total de 150 secondes.

La stabilité de la mélanterite sous le faisceau a été évaluée par la mesure successive de quatre spectres Raman avec des intensités de faisceau allant du moins énergétique au plus énergétique sur un seul et même point d'impact. Chaque spectre correspond à 50 accumulations de 3 s, ce qui représente un temps d'acquisition total de 150 s. Aucune modification substantielle n'a été relevée entre les 4 spectres, mis à part le fait que la rapport signal sur bruit est bien meilleure lorsque le laser est plus puissant (Figure 34). Ainsi la mélanterite est stable sous le faisceau jusqu'à des puissances de laser atteignant 10 % de sa puissance maximale (Tableau 9 ; 3,0 mW). À cette énergie le spectre de mélanterite possède le meilleur rapport signal sur bruit, il distingue aisément les raies secondaires du spectre. Il n'est pas nécessaire d'atteindre de tels niveaux d'énergie pour obtenir un spectre Raman de la mélanterite exploitable. Nous avons donc préféré abaisser la puissance du laser à 5 % de sa puissance maximale (2,1 mW). De plus, il apparaît qu'au-delà de dix spectres accumulés, soit un temps d'analyse de trente secondes, le gain de rapport signal/bruit devient négligeable. Ainsi, les spectres Raman présentés dans le manuscrit ont été acquis avec 10 accumulations de 3 secondes et en utilisant un faisceau à 5 % de son intensité maximale (2,1 mW).

II.2.b – Spectres de référence des sulfates métalliques

La plupart des sulfates se distinguent plutôt bien entre eux à partir de la raie d'élongation des liaisons S-O [$\nu_1(SO_4)$], très intense et étroite, située aux alentours de 1000 cm^{-1} (Figure 35). Pour les différents sulfates de fer, à savoir, la mélanterite, la rozenite, et la szomolnokite, cette raie se situe à 977 cm^{-1}, 990 cm^{-1} et 1010 cm^{-1} respectivement. Ces positions se distinguent bien de celles des raies d'élongation S-O des sulfates de cuivre et de zinc qui sortent respectivement à 984 cm^{-1} et 985 cm^{-1} (Figure 35 et Tableau 10).

Tableau 10 : Raies d'émission caractéristiques des SO_4 des sulfates métalliques hydratés mesurées expérimentalement et comparées aux données de la bibliographie. Les sulfates de fer sont comparés avec les travaux de (Chio et al., 2007), la goslarite avec les travaux de (Falgayrac et al., 2014) et la chalcantite avec les travaux de (Bouchard et Smith, 2003).

Mélanterite		Chalcantite		Goslarite		Rozenite		Szomolnokite		Attribution
Réf. interne	Chio et al, 2007	Réf. interne	Bouchard et Smith, 2003	Réf. interne	Falgayrac et al, 2014	Réf. interne	Chio et al, 2007	Réf. interne	Chio et al, 2007	
-	-	424	426	-	-	-	-	424	423	ν_2 (SO_4)
448	446	459	465	445	445	458	456	-	-	
461	465	469		471	472	481	480	495	493	
-	565	-	-	-	-	585	602	-	-	ν_4 (SO_4)
619	619	612	612	608	610	605		617	615	
-	-	-	-	-	-	624	622	625	623	
-	-	-	-	-	-	657	659	664	661	
977	976	984	986	985	985	990	990	1019	1018	ν_1 (SO_4)
-	1075	1057	-	-	-	1074	1071	1073	1073	ν_3 (SO_4)
1102	1102	1096	1096	1083	-		1096	1091	1092	
1138	1138	1144	1143	1148	-	1146	1146	1196	1194	

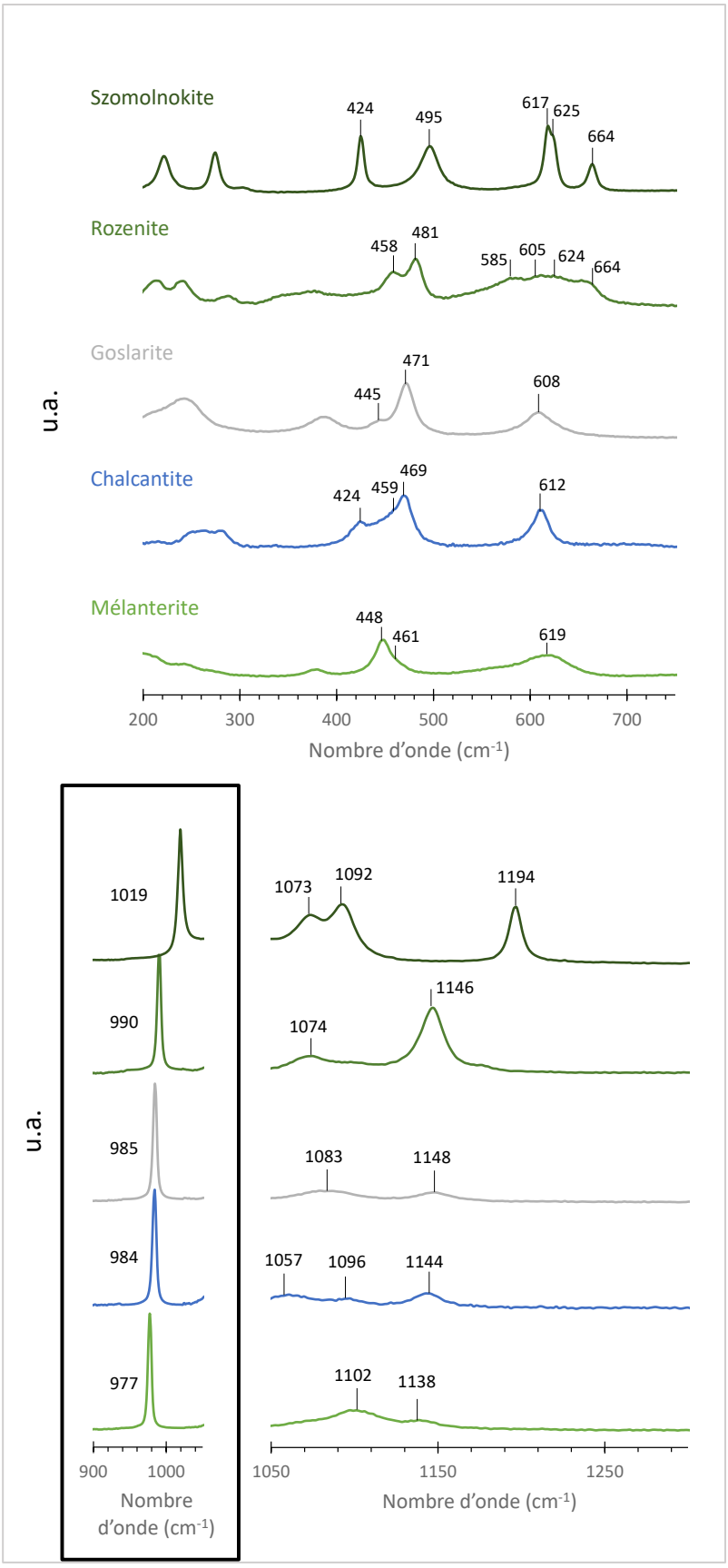
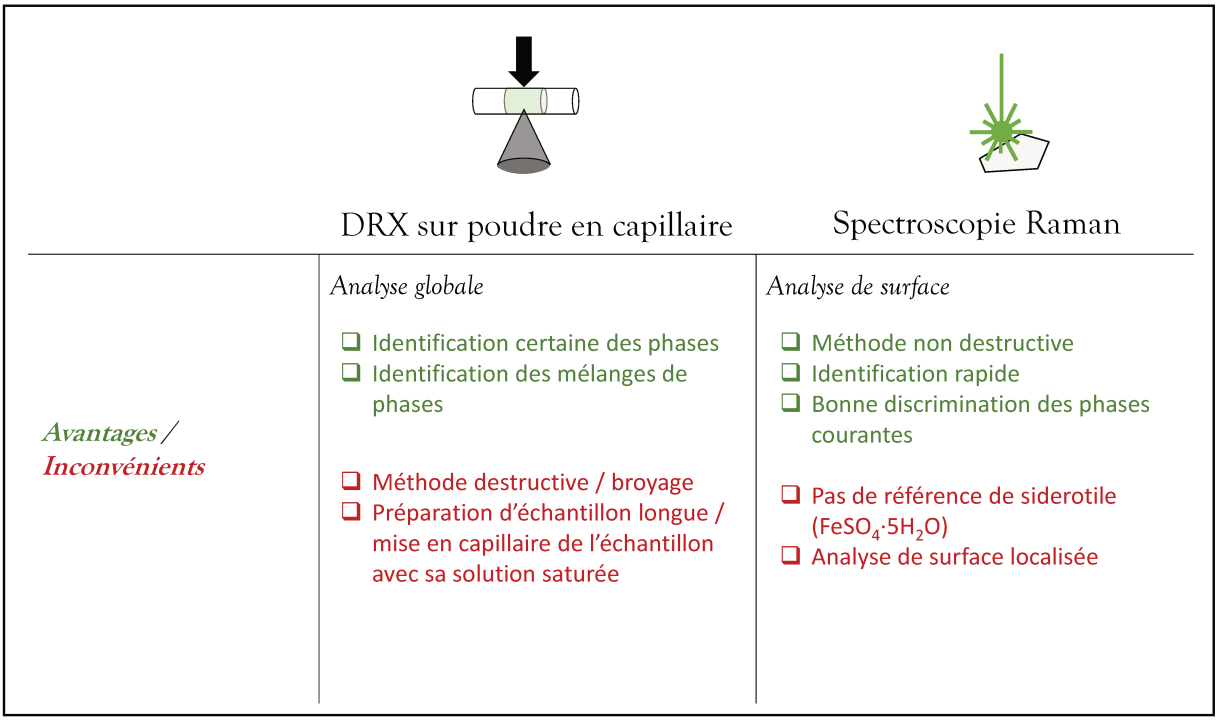


Figure 35 : Signatures Raman des sulfates de fer, cuivre et zinc usuels déterminés expérimentalement et confirmés par comparaison avec des signatures issues de la bibliographie ou par DRX.

En revanche, chalcantite et goslarite sont plus difficiles à distinguer par leur pic d'émission ν_1 (SO_4), car ils sont séparés de 1 cm^{-1} seulement. Il faut, pour les identifier tenir compte des raies d'émission ν_3 (SO_4) qui présentent trois pics pour la chalcantite et seulement deux pour la goslarite. Ces pics n'étant pas toujours bien résolus, la distinction de ces deux phases n'est pas assurée. Cet aspect ne nous a pas posé difficulté, car nous n'avons pas mélangé les sulfates de zinc et de cuivre lors des synthèses de sels métalliques.

À retenir …



III – Méthodes d'analyse élémentaire

La quantification des métaux présents dans les différents *vitriols* synthétisés a été menée par spectroscopie de fluorescence X (FRX), moyennant un travail de calibration, exposé en chapitre 3, qui a également tiré parti de mesures de spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

III.1 – Spectroscopie de Fluorescence des rayons X (FRX)

La spectroscopie de fluorescence X est une méthode analytique qui permet d'identifier la composition élémentaire d'échantillons de natures variées (organique, inorganique, solide, liquide, poudre, etc.) son principe de fonctionnement est sommairement résumé en annexe 1. Deux spectromètres de fluorescence X sont utilisés : l'imageur M6 JetStream (Bruker) hébergé au CRC et l'analyseur Epsilon 3 (Malvern Panalytical) hébergé au LaSIE. Le premier appareil a été développé par Bruker pour réaliser des analyses qualitatives. Il offre la possibilité de réaliser des cartographies grâce à sa tête de mesure mobile. Le second appareil, quant à lui, est spécifiquement développé pour mener des analyses quantitatives de routine. Ces deux outils d'analyse ont été conjointement employés pour rendre quantitatives les analyses de l'imageur M6 JetStream, l'analyseur Epsilon 3 étant utilisé comme outil de référence.

III.1.a – L'imageur JetStream : imagerie et analyses ponctuelles

L'imageur M6 JetStream est un appareil largement utilisé pour analyser les œuvres d'art, car il permet d'obtenir des cartographies élémentaires de surfaces petites à moyennes. Sa tête de mesure est montée sur un banc qui peut se déplacer suivant les axes longitudinal, transversal et vertical (Figure 36). Les rayons X sont émis par une anode en rhodium alimentée à 50 kV et 200 µA (pour l'analyse point par point) ou 600 µA (pour les cartographies). Le faisceau est focalisé à l'aide d'un système optique de poly capillaires placé sous vide dans une cellule en béryllium.

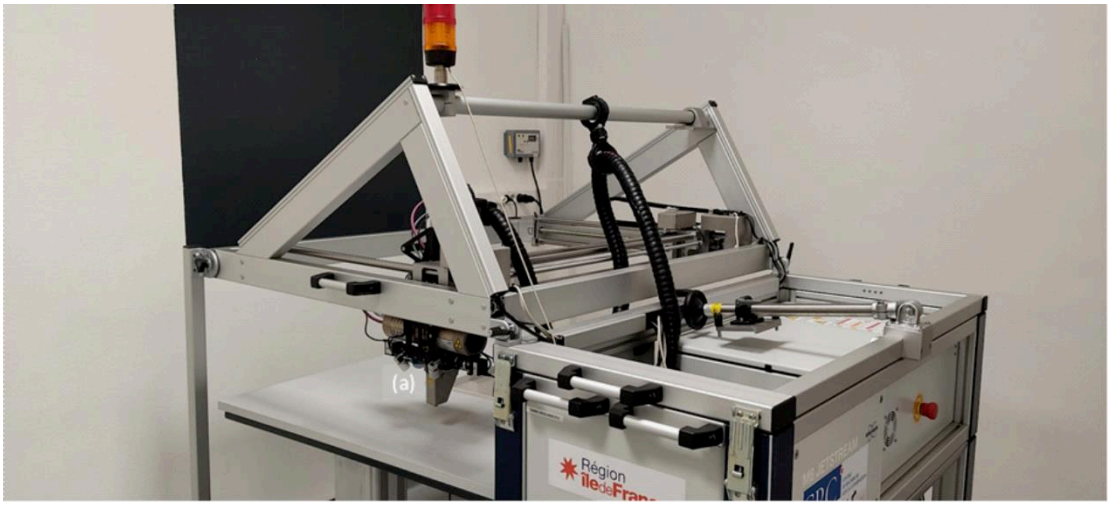


Figure 36 : Photographie de l'imageur FRX qui consiste en un spectromètre FRX dont la tête de mesure (a) est montée sur un banc qui se déplace selon les trois axes.

Le diamètre du faisceau incident est dépendant de la distance entre la tête de mesure et la surface de l'échantillon. Toutes les analyses sont menées avec un faisceau incident de 100 µm et un temps d'exposition fixé à 500 ms. Les photons X émis par l'échantillon sont collectés par un détecteur SDD (Si-Drift Detector) d'une surface de 60 mm² refroidi par effet Pelletier. Ce dernier forme un angle de 45° avec l'axe d'émission des rayons X.

L'imageur M6 JetStream permet de cartographier de manière non destructive des surfaces de tailles variables. Il peut aussi être utilisé pour des analyses ponctuelles. L'option « cartographie » nous a semblé intéressante pour évaluer l'homogénéité, en composition élémentaire, des *vitriols* synthétisés. L'option « analyse ponctuelle » a, quant à elle, été utilisée sur des solutions concentrées dans une optique de calibration, pour rendre les mesures de cartographie quantitatives.

Les analyses de surface : cartographie FRX

Le mode cartographie a été utilisé pour analyser des échantillons solides. La tête de mesure balaye la surface de l'échantillon avec un pas fixé à 100 µm. Le point d'impact du faisceau à la surface de l'échantillon a été fixé à 100 µm. Le diamètre de ce point d'impact peut légèrement varier sur la surface lorsqu'elle n'est pas parfaitement plane. Chaque analyse donne lieu à un cube de données, appelé voxel, et composé des coordonnées en X et Y ainsi que d'un spectre de fluorescence.

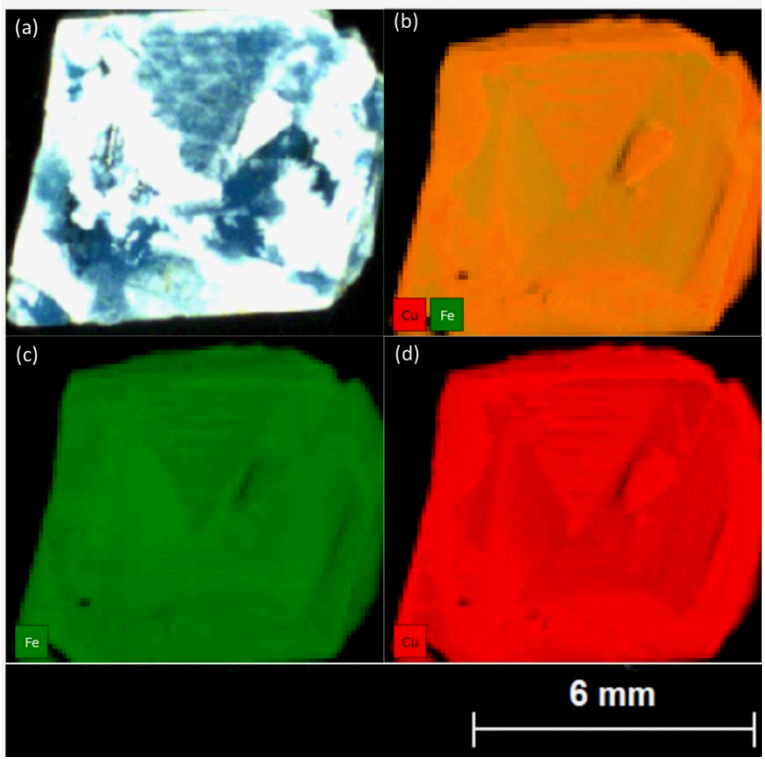


Figure 37 : Cartographies d'un prélèvement de vitriol (a) la photographie de l'échantillon (b) la somme cartographies (c) et (d) qui sont la répartition du fer et du cuivre respectivement représentées par des couleurs artificielles. Les couleurs sont recréées artificiellement sur l'image située en haut à droite par le logiciel et montrent une certaine homogénéité dans la répartition des éléments au sein de l'échantillon.

Les images présentées en Figure 37 sont des cartographies FRX d'un échantillon de *vitriol* synthétisé à base de sulfate de fer et sulfate de cuivre (Fe:Cu_11, Tableau 5). Le rouge (respectivement le vert) représente la répartition du signal cuivre (respectivement du fer) à la surface de l'échantillon. L'image combinée du signal du cuivre et du fer (Figure 37 (b)) suggère une bonne homogénéité de l'échantillon, car les petites variations qui apparaissent semblent plutôt dues à des défauts de planéité.

Les cartographies de la plupart des *vitriols* synthétisés nous ont semblé relativement homogènes. Pour évaluer l'homogénéité des échantillons en conservant un bon rapport signal/bruit, nous avons sélectionné, sur chaque cartographie, plusieurs zones d'intérêt de 10 x 10 pixels chacune (représentant une surface de 1 mm^2) et les spectres associés moyennés ont été considérés.

Les analyses ponctuelles

Le mode d'analyse ponctuelle a été utilisé pour caractériser des solutions de références et établir des courbes de calibrations qui seront décrites en détail dans le chapitre 3 (Figure 38). La focalisation du faisceau, de 100 µm de diamètre, se fait environ 2 mm sous la surface du liquide. La mesure est réitérée 20 fois et le spectre considéré correspond au spectre moyen de ces 20 mesures, soit un temps d'acquisition total de 10 secondes.

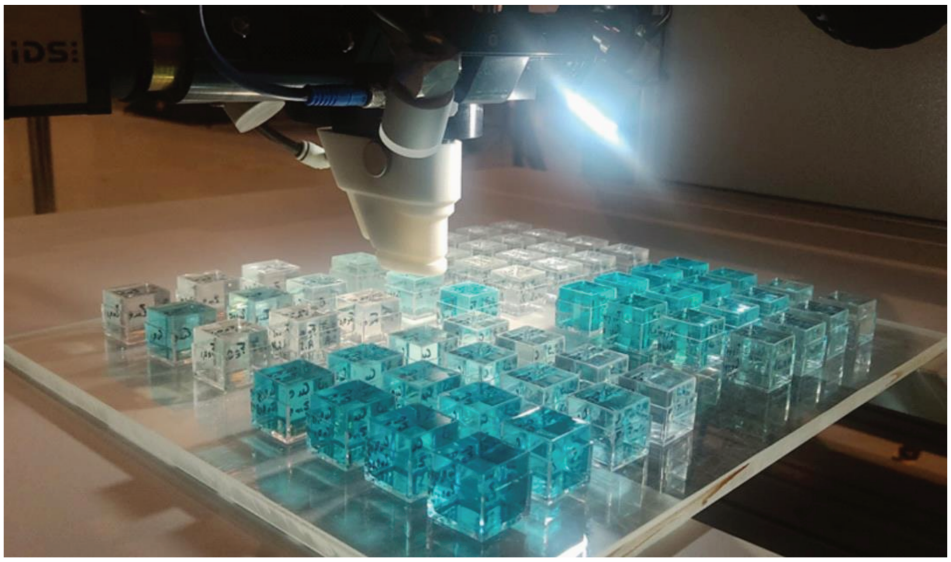


Figure 38 : Photographie des échantillons aqueux dans leur cuve d'une dimension de 2x2x2 cm sous la tête de mesure et la cellule en béryllium de l'imageur FRX.

Le traitement des spectres

La visualisation et l'extraction des données brutes mesurées par l'instrument se fait via le logiciel Esprit fourni par le constructeur. Le spectre est décomposé en deux éléments par le logiciel : la ligne de base et les pics d'émission des atomes. Ces derniers sont modélisés automatiquement à l'aide de fonctions gaussiennes qui s'ajustent au mieux avec la position des points expérimentaux (Figure 39).

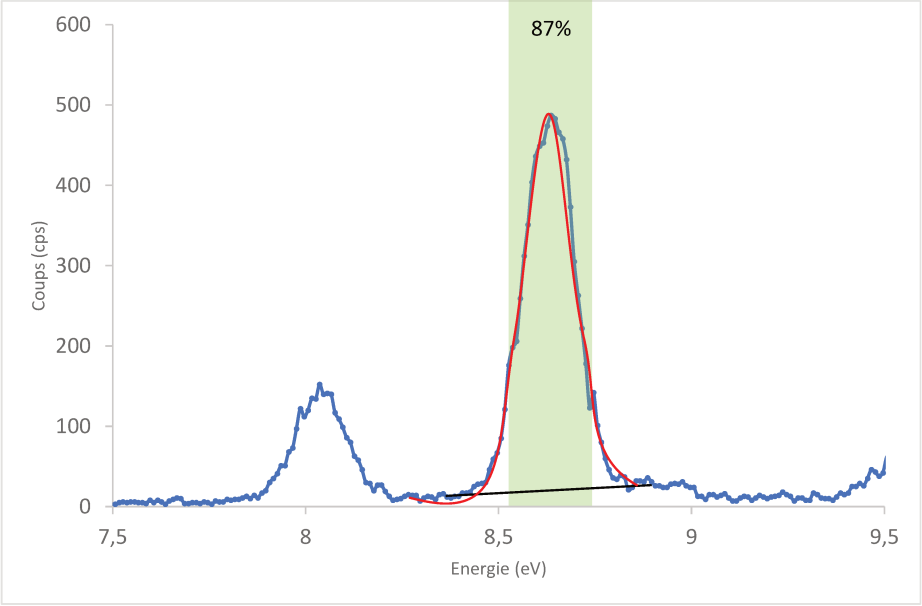


Figure 39 : Schéma de la zone intégrée (zone verte) par le logiciel, entre la ligne de base (courbe noire) et la fonction gaussienne ajustée aux données (courbe rouge)

L'extraction de données à partir d'un spectre se fait par intégration de l'aire sous la raie Kα de l'élément considéré. Le logiciel calcule par défaut l'aire dans un intervalle correspondant à 87% de la largeur de pic afin de limiter la pollution des signaux par des phénomènes de superposition de pics proches. L'aire sous la ligne de base est ensuite soustraite au résultat précédent, ce qui permet

d'obtenir la ROI net (Region Of Interest net ou région nette d'intérêt en français) exprimée en cps (count per pixel per second ou coups par point et par seconde en français).

III.1.b – Le spectromètre Epsilon 3 : dosage et analyse spectrale (Omnian)

L'analyseur proposé par Malvern Panalytical, et piloté par l'application Epsilon 3 software, est spécifiquement dimensionné pour réaliser des dosages élémentaires sur des échantillons solides broyés en poudre ou sur des liquides. C'est avant tout une méthode d'analyse quantitative. Les rayons X sont générés par une anode en argent avec une puissance maximale de 9 kW (Voltage max 50 kV, tension max 1mA). La puissance délivrée dépend des éléments analysés. En effet, l'appareil utilise des filtres permettant d'atténuer les photons émis par certains atomes et ainsi avoir une meilleure réponse des atomes recherchés. Pour l'analyse du fer, par exemple, un filtre en aluminium de 200 µm d'épaisseur est utilisé et la puissance de travail est de 20 kV pour 15 µA. En revanche, l'analyse du cuivre et du zinc se fait avec un filtre d'argent de 100 µm d'épaisseur sous une tension de 50 kV pour 83 µA. Les analyses sont réalisées sous un flux d'hélium pour les éléments légers et sous air pour les éléments plus lourds (en l'occurrence le fer, le cuivre et le zinc). La source et le détecteur sont positionnés sous l'échantillon et l'analyse s'effectue à travers une feuille en matière transparente aux rayons X, ici du polypropylène de 3,5 µm d'épaisseur (Figure 40). Lors de son utilisation pour les échantillons liquides, un volume de 10 mL est versé dans une capsule en plastique (type P1) et est analysé 10 fois pour une durée d'exposition variant d'un élément à l'autre entre 15 et 30 secondes.

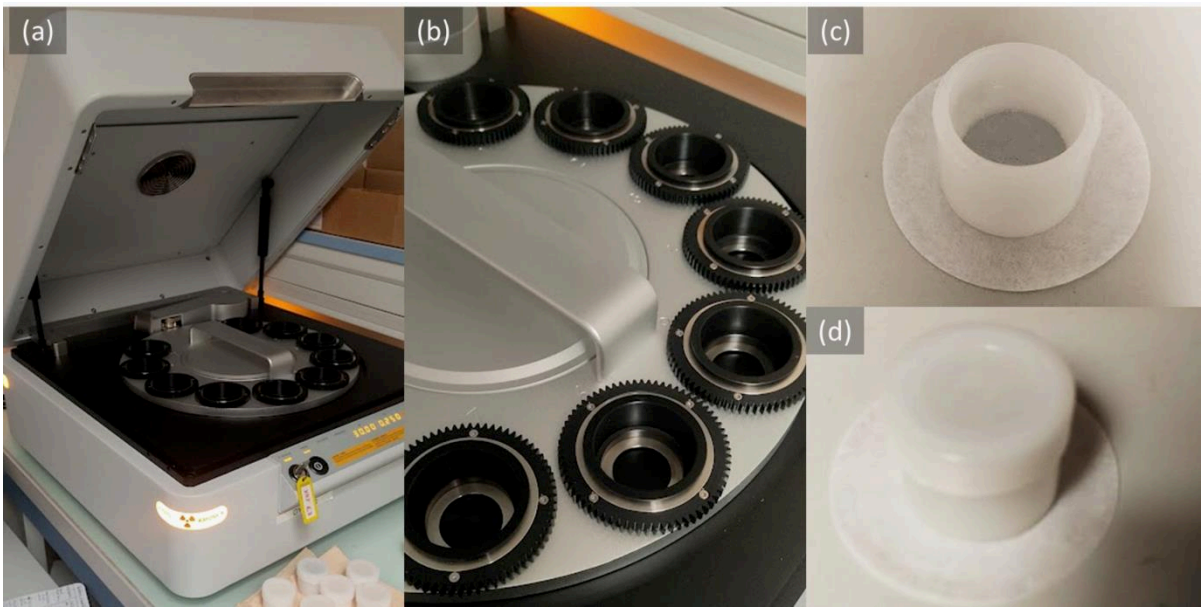


Figure 40 : Photographies de l'analyseur FRX Epsilon 3 (a) avec un gros plan sur le passeur d'échantillons (b) et un porte-échantillon ouvert où l'on aperçoit le film de polypropylène (c) et une fois fermé (d).

La quantité de photons émis par l'échantillon est mesurée par un capteur SDD puis convertie et traitée par l'interface utilisateur fournie par le constructeur de l'appareil.

Le dosage d'éléments connus

Le dosage élémentaire s'effectue en déterminant une droite d'étalonnage et nécessite donc une gamme étalon. En d'autres termes, la mesure est calibrée avec des échantillons de référence contenant l'élément étudié dans des concentrations variables et connues dans une matrice donnée. La droite d'étalonnage issue de la calibration de la méthode exprime l'intensité de la mesure en coups par seconde qui doit être proportionnelle à la quantité de l'élément. L'extraction de la mesure brute se fait automatiquement par le logiciel en intégrant l'aire sous la raie d'émission Kα de l'élément dosé.

En revanche chaque analyse permet de quantifier un unique élément, cela signifie qu'il faut répéter la mesure autant de fois qu'il y a d'éléments chimiques dans l'échantillon. Cette méthode d'analyse est très pratique pour les analyses de routine de matériaux dont la composition élémentaire est connue.

L'analyse Omnian de spectres d'échantillons inconnus

Pour des échantillons de composition inconnue, et dont la détermination de la composition élémentaire est nécessaire, on a recours à l'extension Omnian de l'application. Elle permet de déterminer la composition élémentaire d'un échantillon ainsi qu'une évaluation quantitative relative, avec proposition d'éléments identifiés dans un premier temps par l'application. Le spectre est ensuite interprété et validé par l'opérateur puis un algorithme calcule les teneurs relatives. L'appareil étant équipé de cinq filtres (argent 100 µm, cuivre 500 µm, aluminium 200 µm, aluminium 50 µm, titane 7 µm), le calcul se fait à partir de cinq mesures réalisées chacune avec un filtre différent et d'une sixième sans filtre.

III.2 – Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

La spectroscopie d'absorption atomique est une technique d'analyse de référence pour l'analyse élémentaire. Pour notre étude elle a été utilisée ponctuellement afin de vérifier les résultats d'analyse élémentaire obtenus par FRX avec le spectromètre Epsilon 3. Ceci fait, l'analyse par FRX avec le spectromètre Epsilon 3 devient alors notre méthode de référence pour valider la démarche expérimentale de développement de méthode quantitative de l'imageur FRX JetStream. En effet, l'Epsilon 3 et le JetStream sont adaptés pour travailler dans une même gamme de concentration, de l'ordre de celle des solutions utilisées et sans dilution de l'une à l'autre.

La spectroscopie d'absorption atomique, repose sur la loi de Beer Lambert qui permet de calculer l'absorbance A d'une solution en fonction de la quantité d'analyte :

$$A = \varepsilon l c$$

Avec : **ε** une constante appelée absorptivité molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), **l** la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré (en cm) et **c** la concentration de l'entité chimique considérée (en $mol.L^{-1}$) Cette loi possède un domaine de linéarité qui est exploité grâce à la calibration de l'appareil avec des échantillons étalons.

De manière plus technique, le fonctionnement de la SAA repose sur l'absorption par des atomes libres à l'état fondamental d'une radiation dont la longueur d'onde correspond à la transition entre deux niveaux d'énergie des couches électroniques. Le dispositif est conçu pour qu'à partir d'un échantillon liquide et d'analytes ioniques, la radiation traverse un nuage d'atomes neutres ; cela se produit dans une flamme (Figure 41). La source lumineuse est une lampe à cathode creuse qui émet les raies du spectre de l'atome analysé. Un monochromateur situé avant ou après la flamme permet de sélectionner la longueur d'onde de travail. Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement transmis à travers la flamme et atténué de la part absorbée par les atomes.

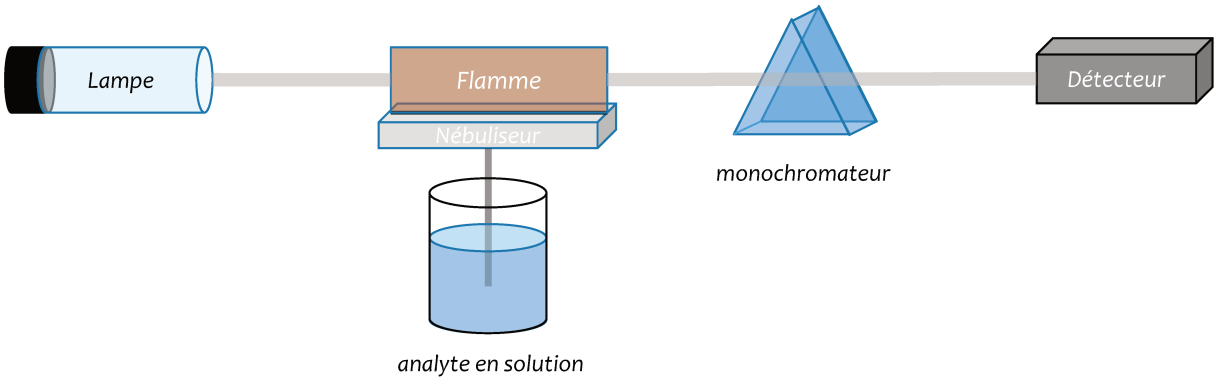


Figure 41 : Schéma de fonctionnement de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

L'appareil est hébergé au LaSIE à l'Université de La Rochelle, c'est un PinAAcle 900T (Perkin Elmer). Un mélange air/acétylène pour alimenter la flamme a été utilisé pour l'analyse du fer, du cuivre et du plomb. La lumière incidente est émise par des lampes à cathodes creuses (multiéléments Cu-Fe-Ni et monoélément Pb, Lumina™, Perkin Elmer) et les droites d'étalonnage ont été réalisées à l'aide de solutions étalons, Perkin Elmer Pure, ISO 9001 certifiées. Les solutions (étalons et échantillons) ont été acidifiées à l'acide nitrique à 1%.

Cet outil analytique permet des mesures très précises des quantités d'analytes en solution ce qui en fait un outil de choix pour beaucoup d'applications, notamment de contrôle de qualité de l'eau. En revanche, pour des solutions très concentrées, comme les solutions saturées de sulfates métalliques (≈ 55 $g.kg^{-1}$), il est nécessaire de diluer environ 15 000 fois les solutions. Ces opérations de dilution ajoutent des erreurs significatives de manipulation aux résultats quantitatifs fournis par la SAA, ce qui rend cette méthode analytique moins intéressante dans notre cas.

À retenir…

- L'analyse élémentaire non destructive des *vitriols* solides se fait par spectroscopie de fluorescence X avec l'imageur JetStream qui permet de cartographier la surface des cristaux avec un faisceau de 100 µm et des pas de 100 µm.
- Le signal considéré correspond à l'intégration de l'aire sous le pic de la raie Kα de l'élément analysé.
- Pour rendre ces analyses quantitatives, un travail de calibration est envisagé en tirant parti de la solubilité des cristaux, qui, après dissolution, sont également analysés.
- L'analyse des solutions est réalisée sur le spectromètre de fluorescence X Epsilon 3 et sur le spectromètre Jetstream en mode d'analyse ponctuelle. Ces deux approches analytiques seront considérées comme des méthodes de référence.
- La spectroscopie d'absorption atomique vient en support comme méthode analytique élémentaire de référence.

IV – Modélisations des précipitations avec le logiciel Chess

Nous avons entrepris d'évaluer si une approche numérique permettait de modéliser nos résultats expérimentaux. L'intérêt d'une telle démarche est de pouvoir, à terme, prédire la composition de systèmes où sont combinés fer, cuivre et zinc. Connaître, par le calcul, la composition élémentaire et la structure minérale des phases précipitées permettrait de s'affranchir de synthèses expérimentales de *vitriols*, coûteuses en temps, et d'explorer de manière plus large la gamme des

produits possibles lorsque les proportions et les concentrations en métaux changent. Ces connaissances donneraient un éclairage plus complet des produits qui pouvaient être obtenus par les pratiques anciennes. Un travail exploratoire a donc été mené dans ce sens à l'aide du logiciel Chess, développé par le Centre de Géosciences de Fontainebleau des MINES ParisTech, PSL Université. L'accès à ce dernier fait suite à une formation par les équipes qui travaillent au développement de cet outil numérique en avril 2022.

Cette partie présente le logiciel et s'appuie sur la documentation technique de J. van der Lee du Centre de Géoscience de l'Ecole des Mines de Paris fournie lors de la formation. Y sont décrits les modèles mathématiques qui sont utilisés par le logiciel pour calculer les équilibres thermodynamiques.

IV.1 – Choisir entre Chess et PHREEQC

PHREEQC est un autre logiciel de modélisation thermodynamique qui possède une version accessible gratuitement en open source. Ce logiciel permet également de calculer les compositions, à l'équilibre thermodynamique, de solutions complexes, mais s'avère inadapté pour tracer des diagrammes d'équilibre (avec la version gratuite), c'est-à-dire pour faire varier des paramètres comme la température ou la pression atmosphérique et ajuster simultanément la composition du système. Cette option est en revanche possible avec Chess.

PHREEQC est un logiciel de modélisation thermodynamique qui se veut le plus universel possible. Sa conception est faite en sorte que l'utilisateur peut choisir et modifier la plupart des équations utilisées pour calculer les équilibres thermodynamiques. Cet avantage peut tourner au désavantage à certains moments, car le logiciel prend des libertés sur certaines hypothèses pour faciliter le calcul qui mènent parfois à des résultats qui semblent cohérents, mais qui ne peuvent être correctement interprétés. Chess quant à lui n'offre pas la même agilité, mais il assure une cohérence dans sa manière de calculer les équilibres thermodynamiques. Ainsi, le logiciel est moins malléable, mais les résultats obtenus par ce dernier sont plus robustes et cohérents.

Enfin, en dehors des considérations techniques il nous était plus simple de rentrer dans le domaine des logiciels de modélisation à travers Chess du fait de l'opportunité de formation à l'utilisation de ce logiciel organisé par l'Ecole des Mines ParisTech, PSL Université de Fontainebleau.

IV.2 – Les modèles numériques

Le logiciel Chess a été développé spécifiquement pour les problématiques géochimiques. C'est pourquoi nous avons pensé l'utiliser pour prédire la nature des sulfates métalliques qui vont précipiter lorsque les solutions les contenants atteignent leur seuil de solubilité. Ces phénomènes sont modélisés par la constante de produit de solubilité K_s, calculée à partir de la réaction de dissolution d'une espèce dans un solvant donné. Ainsi, pour la dissolution d'une espèce chimique de formule $X_nY_{m(s)}$:

$$X_nY_{m(s)} = n.X_{(aq)}^{m+} + m.Y_{(aq)}^{n-}$$

Avec : X^{m+} les ions chargés positivement et Y^{n-} les ions chargés négativement.

Lorsque le système atteint son état d'équilibre, alors la constante de produit de solubilité K_s associée est la suivante :

$$K_s = \frac{a(X^{m+})^n.a(Y^{n-})^m}{a(X_nY_m)} \qquad \textbf{(1)}$$

Avec : $a(X^{m+})$ l'activité du cation en solution, $a(Y^{n-})$ l'activité de l'anion en solution et $a(X_nY_m)$ l'activité du minéral sous forme solide, généralement prise égale à 1.

Pour des concentrations inférieures à 10^{-3} mol.L^{-1}, l'activité d'un soluté correspond à sa concentration exprimée en mol.L^{-1}. Pour des concentrations supérieures, l'activité se calcule comme suit:

$$a(X^{m+}) = \gamma_{X^{m+}}.[X^{m+}] \qquad \textbf{(2)}$$

Avec $\gamma_{X^{m+}}$ le coefficient d'activité de l'espèce chimique X^{m+} considérée. L'expression de ce coefficient a été développée par la théorie de Debye-Huckel qui est basée sur le potentiel d'interaction électrostatique entre deux ions chargés. La démonstration mathématique ne sera pas refaite ici, mais la formule permettant de calculer $\gamma_{X^{m+}}$ à 25°C est la suivante :

$$\gamma_{X^{m+}} = \frac{-Am^2.\sqrt{I}}{1+Bd.\sqrt{I}} \qquad \textbf{(3)}$$

Où I correspond à la force ionique (en mol.L^{-1}), et *d* à la distance minimale d'approche de deux ions X^{m+} (en nm). A et B sont des constantes dépendantes de la température exprimées respectivement en mol$^{-1/2}$.L$^{1/2}$ et en mol$^{-1/2}$.L$^{1/2}$.nm^{-1}. Des tables de valeurs empiriques de A et B sont utilisées. Ce modèle retranscrit plutôt correctement le comportement de la solubilité des espèces jusqu'à des concentrations atteignant 0,1 mol.L^{-1}.

Lorsque les solutions commencent à être chargées en soluté (0,1 mol.L^{-1} et plus) il est préférable d'utiliser la notion de molalité (en mol.kg^{-1}). La molarité (en mol.L^{-1}) fait l'hypothèse que la densité de la solution est égale à celle du solvant, en l'occurrence 1 pour l'eau. De ce fait, parler de volume ou de masse de la solution ne change rien aux raisonnements. Les concentrations sont généralement exprimées en mol.L^{-1} . En revanche lorsque les solutions sont chargées en solutés, considérer la densité comme une valeur indépendante de la concentration est une erreur. C'est pourquoi la notion de molalité est préférée à la molarité. Cette fois, la quantité de soluté n'est plus considérée en fonction du volume, mais en fonction de la masse de solution, qui prend donc en compte la masse de soluté et de solvant. Les concentrations sont alors exprimées en mol.kg^{-1}.

Les solutions saturées utilisées dans notre étude atteignent facilement 1 mol.kg^{-1} et peuvent même atteindre aux alentours de 3 mol.kg^{-1} pour le sulfate de zinc. Avec de telles concentrations d'espèces chargées, l'équation **(3)** n'est plus adaptée. Le modèle qui se prête mieux pour la modélisation de ces systèmes est l'approximation B-dot. Cette approche étend la théorie de Debye-Huckel en y ajoutant un terme correctif, issu des approximations de Davis.

$$\gamma_{X^{m+}} = \frac{-Am^2.\sqrt{I}}{1+Bd.\sqrt{I}} + bI \qquad \textbf{(4)}$$

Où b est un paramètre dépendant uniquement de la température (en kg.mol^{-1}) et **I** la force ionique exprimée en mol.kg^{-1} dans cette approximation.

A et B sont donc ici exprimés en mol$^{-1/2}$.kg$^{1/2}$ et en mol$^{-1/2}$.kg$^{1/2}$.nm^{-1}.

Cette extension du domaine de validité du modèle de Debye-Huckel permet de calculer la valeur du coefficient d'activité de solutés avec des concentrations avoisinant 1 mol.kg^{-1}, et dans certains cas comme le sel NaCl, jusqu'à 3 mol.kg^{-1}.

Un second aspect dans les équations de calcul des constantes de précipitation est l'activité de l'eau. Etant donné que l'eau est le solvant, son activité est considérée égale à 1, car elle est en quantité largement supérieure aux solutés. Or, dans le cas de saumures très concentrées, l'activité de l'eau ne peut plus être prise égale à 1 comme le montrent certains auteurs avec le cas des sulfates métalliques (Kobylin et al., 2011; Zhang et al., 2017). Pour rendre compte de ces écarts à l'idéalité, deux modèles sont implémentés dans le logiciel Chess. Il s'agit du modèle de Raoult et du modèle de Helgeson, le second souvent considéré comme étant le plus fiable. Lorsque ces méthodes ne suffisent pas à rendre

compte du comportement du système géochimique considéré, il est possible d'opter pour des modèles un peu plus complexes, tels que la méthode SIT inspirée de Pitzer.

La méthode SIT (Specific Ion interaction Theory) aussi appelée modèle Brønsted-Gugenheim-Scatchard est une approximation Pitzer du premier ordre. Autrement dit, elle correspond à une approche simplifiée du modèle Pitzer. La méthode s'appuie sur les formules de Debye-Hückel, avec l'ajout d'un paramètre correctif d'interaction entre espèces chargées de signe opposé. Ainsi, la formule permettant de calculer le coefficient d'activité γ_j d'une espèce ionique j, de charge z_j, en fonction des autres espèces ioniques k de charge opposée s'écrit **(5)**:

$$\gamma_j = \frac{-Az_j^2.\sqrt{I}}{1+1{,}5\sqrt{I}} + \sum_{(j,k)} \varepsilon(j,k).C_k \qquad \textbf{(5)}$$

Où $\varepsilon(j,k)$ sont les paramètres d'interaction (en kg.mol^{-1}) entre deux composés j et k de signe opposés et C_k la concentration en mol.kg^{-1} du contre ion k. La principale difficulté avec cette approche est de déterminer la valeur de ces paramètres d'interaction.

La méthode Pitzer est encore plus complète, car elle prend en compte les interactions entre toutes les espèces chimiques, chargées ou non, ainsi que les triples interactions. Elle a été largement utilisée dans la littérature pour modéliser les comportements de système relativement simples, tels que des sulfates métalliques purs (sans ions exogènes). Cette méthode nécessite de disposer d'un jeu important de mesures et est très efficace pour prédire les comportements thermodynamiques lorsque l'on connaît précisément les phases qui précipitent. Ce n'est malheureusement pas notre cas. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser un modèle reposant sur l'approximation B-dot des équations de Debye Hückel, plutôt que celle du modèle de SIT inspiré de Pitzer.

IV.3 – Les bases de données

Afin de pouvoir prédire la précipitation des espèces chimiques, le logiciel Chess a besoin de bases de données des constantes thermodynamiques liées aux réactions de précipitation. Il existe différentes bases de données accessibles en open source. Nous pouvons citer la base étendue du Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Thermochimie ou encore Thermoddem. Nous avons privilégié l'utilisation de Thermoddem 2017, une base de données éditée par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) et LLNL, car les données thermodynamiques associées aux sulfates métalliques y sont plus complètes et les sources bibliographiques sont citées.

Cette base de données est divisée en six parties :

La première partie donne les paramètres A et B de l'équation de Debye-Huckel (cf : Equation (3)) dépendants de la température. On y trouve aussi les constantes paramétriques du modèle B-dot (cf : Equation (4)) ainsi que les constantes thermodynamiques de la demi-équation RedOx de l'eau en fonction de la température.

La deuxième partie définit les grandeurs telles que la masse molaire, le rayon atomique et le nom des espèces chimiques simples telles que H_2O, Al^{3+}, Fe^{2+}, SO_4^{2-}. Ce sont toutes les données qui permettent au logiciel d'effectuer les calculs de conversion.

La troisième partie s'intéresse aux constantes thermodynamiques de différents couples RedOx. Y sont mentionnés les log(K) à différentes températures. Ces valeurs représentent les constantes d'équilibre des couples RedOx considérés dans l'eau.

Les quatrième, cinquième et sixième parties regroupent les données thermodynamiques, log(K), des espèces gazeuses, des minéraux et des espèces en solution respectivement.

Ainsi, les parties qui nous intéressent le plus sont les parties cinq et six de la base de données. Les constantes de solubilité des minéraux inventoriées dans Thermoddem v1.10 (13 mars 2017) que nous avons utilisées sont rassemblées dans le Tableau 11 :

Tableau 11 : Données thermodynamiques des log(K_s) éditées par le BRGM (base de données Thermoddem v1.10 (13 mars 2017) pour les sulfates métalliques.

T° (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
Mélanterite ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	2,480	2,321	2,008	1,543	0,893	0,264	-0,237	-0,433
Rozenite ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$)	1,468	1,701	1,962	2,160	2,330	2,501	2,780	3,347
Szomolnokite ($FeSO_4 \cdot 1H_2O$)	1,046	1,658	2,476	3,323	4,296	5,254	6,303	7,621
Chalcantite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)	2,789	2,688	2,546	2,356	2,120	1,948	1,929	2,229

On s'aperçoit dans le Tableau 11 que les données fournies par le BRGM sont incomplètes pour la famille des sulfates métalliques, il manque le sulfate de zinc, qui quant à lui, est fourni par la base de données LLNL (Tableau 12). On remarque qu'il manque également, dans l'une et l'autre base de données, les constantes de solubilité relatives à la bonattite ($CuSO_4 \cdot 3H_2O$). Cette dernière est le produit de précipitation des solutions saturées de sulfates de cuivre à des températures supérieures à 95 °C. On peut préjuger que son absence ne sera pas dommageable à notre modélisation. En définitive, nous avons l'ensemble des données thermodynamiques pour modéliser les comportements des sulfates métalliques en milieu aqueux grâce aux deux bases de données.

Tableau 12 : Données thermodynamiques des log(K_s) éditées dans la base de données LLNL

T° (°C)	0	25	60	100	150	200
Goslarite ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	2,0515	1,8683	1,5324	1,0351	0,3442	-0,313
Bianchite ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$)	1,6523	1,6846	1,6373	1,451	1,1215	0,7985
Gunningite ($ZnSO_4 \cdot 1H_2O$)	-0,1162	0,5383	1,4116	2,3029	3,3108	4,2882

Nous avons aussi besoin des constantes de dissociation (K_d) des complexes MSO_4 pour modéliser au mieux le comportement des solutions de sulfates métalliques. Cette dernière permet de rendre compte de la répartition des ions sous forme libre ou complexée dans le milieu aqueux d'après la réaction de dissociation suivante :

$$MSO_{4\,(aq)} = M^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

Les log(K_d) issues des bases de données Thermoddem v1.10 (13 mars 2017) - pour les sulfates de fer et de cuivre - et LLNL – pour le sulfate de zinc - sont rappelées Tableau 13.

Tableau 13 : Données thermodynamiques des log(K_d) éditées dans les bases de données Thermoddem v1.10 (2017) et LLNL.

T° (°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
$FeSO_{4\,(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	2,358	2,440	2,649	2,939	3,366	3,899	4,613	5,671
$CuSO_{4\,(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	2,277	2,350	2,525	2,757	3,095	3,532	4,146	5,104
$ZnSO_{4\,(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	2,108	2,306	2,654	3,660	4,395	-	-	-

Ainsi, les deux bases de données Thermoddem v1.10 (13 mars 2017) et LLNL se complètent. Nous avons donc regroupé les données thermodynamiques de ces deux bases dans une nouvelle base de données, que nous appellerons « thermoddem_implémenté ».

À retenir…

- Nous préférerons le logiciel Chess au logiciel PHREEQC, car nous avons eu la possibilité d'être formés sur le premier logiciel. De plus, Chess permet de tracer les courbes de solubilité en fonction de la température contrairement à PHREEQC dans sa version open source.
- Le logiciel Chess se base sur les équations de Debye-Hückel.
- Pour les saumures de sulfates métalliques avec des concentrations atteignant 1 à 3 $mol.kg^{-1}$ nous avons utilisé le modèle B-dot.
- Les données manquantes de la base de données Thermdoddem v1.10 (13 mars 2017) ont été complétées par celles de la base de données LLNL que l'on appellera « thermoddem_implémenté ».

Chapitre 3 : Mise en place d'un protocole de quantification élémentaire par fluorescence des rayons X

Ce chapitre présente l'ensemble des opérations destinées à rendre quantitative l'analyse élémentaire par fluorescence X effectuée avec l'imageur JetStream sur les *vitriols* synthétisés. De manière générale, développer une méthode quantitative, notamment pour des méthodes spectroscopiques, nécessite l'établissement d'une droite d'étalonnage à partir d'échantillons étalons. Ces échantillons ont la particularité d'avoir une composition connue en l'analyte considéré : (i) soit parce qu'ils sont livrés avec un certificat de conformité qui atteste de la fiabilité de leur composition,(ii) soit parce qu'ils ont été vérifiés à l'aide d'une méthode analytique de référence.

Dans le cas des *vitriols*, l'option (i) était inenvisageable, si bien que nous nous sommes orientés vers l'option (ii), avec une démarche **décrite en section I de ce chapitre**. Deux méthodes analytiques de référence ont été choisies, à savoir l'absorption atomique et la spectroscopie de fluorescence X en solution. Cette dernière méthode a été mise en œuvre sur deux appareillages différents, décrits chapitre 2, section III, à savoir, le Jetstream (Bruker) en mode analyse ponctuelle, et l'Epsilon 3 (Malvern Panalytical). Il s'agissait en particulier de tirer parti du fait que les *vitriols* sont des composés solubles. Mesurer, par spectrométrie d'absorption atomique ou par spectrométrie de fluorescence X, la composition de solutions préparées à partir de *vitriols* permet de remonter à celle des *vitriols* initialement solubilisés. On peut ainsi établir, sur un certain nombre d'échantillons sacrifiés, une calibration des mesures réalisées sur les *vitriols* solides.

Nous avons rapidement pris conscience du fait que les deux méthodes de référence choisies ont chacune des inconvénients et des avantages différents : la spectrométrie d'absorption atomique nécessite d'avoir recours à des dilutions très importantes (facteur de dilution de l'ordre de 15000), qui peuvent être source d'erreurs expérimentales significatives. La spectrométrie de fluorescence X sur solution, quant à elle, permet d'analyser des solutions beaucoup plus concentrées, mais nous avons constaté lors de nos premiers essais qu'elle était largement tributaire d'effets de matrice.

Nous avons donc entrepris de mesurer, **section II de ce chapitre,** ces effets de matrice pour les corriger et rendre ainsi quantitatives les mesures de fluorescence X sur les solutions de *vitriols*. Ces mesures ont été vérifiées par spectrométrie d'absorption atomique sur quelques échantillons choisis. Une fois ce travail fait, il nous a été possible, **section III de ce chapitre**, de corréler les mesures réalisées sur les *vitriols* solides avec l'imageur Jetstream avec les mesures de fluorescence X réalisées sur les solutions. Cette calibration sera retenue pour toutes les mesures quantitatives présentées dans le chapitre 4.

Vers la fin de ce travail de thèse, les responsables de l'appareillage Jetstream nous ont orientés vers une autre approche de calibration reposant sur le modèle de Sherman. Nous n'avons pas cherché à retraiter l'ensemble de nos mesures avec cette approche, mais il nous a semblé intéressant de mener un travail prospectif, présenté en **section IV de ce chapitre**, pour évaluer si ce modèle de Sherman pouvait être adapté à l'analyse des *vitriols.*

I – Démarche générale du processus de quantification

Quantifier la composition élémentaire de *vitriols* par spectroscopie de fluorescence X nécessite de disposer d'échantillons étalons avec des compositions élémentaires bien déterminées, une condition *a priori* difficile à remplir. En revanche, les sulfates métalliques peuvent se dissoudre dans l'eau et des solutions aqueuses étalons peuvent être obtenues plus simplement. Le passage par l'état liquide offre

alors une alternative intéressante. Nous avons donc dans un premier temps vérifié la méthode de dosage élémentaire en milieu aqueux par le spectromètre de fluorescence X Epsilon 3 (Malvern Panalytical), un appareil conçu pour le dosage élémentaire de routine. Les gammes de concentrations dans lesquelles pouvaient s'inscrire nos échantillons étaient en parfaite adéquation avec les performances optimales de la machine. Mais il est très vite apparu que la présence simultanée de fer et de cuivre (et de zinc) en solution engendrait des effets de matrice dont l'impact sur les résultats de mesures était significatif, nuisant à la justesse des résultats.

Ces effets regroupent l'ensemble des phénomènes physiques d'interaction rayonnement matière qui influent sur le signal émis par l'analyte. La présence d'ions métalliques différents de ce dernier aura un impact sur le signal qu'il émet. Le phénomène de fluorescence X est l'émission d'un rayonnement énergétique lié à l'excitation des éléments par un rayonnement primaire. Les photons émis par l'atome excités traversent une épaisseur de matrice pour atteindre le détecteur, mais lorsqu'il y a d'autres éléments dans le milieu ces derniers peuvent interagir avec la matière à leur tour. Ces interactions sont nombreuses, et résultent de collisions élastiques ou inélastiques qui modifient la quantité de rayonnement perçue par le détecteur. On peut distinguer deux types d'interactions entre le rayonnement secondaire et la matière : les interactions qui exacerbent le signal et celles qui l'affaiblissent (Figure 42). Pour les interactions du premier type, c'est le rayonnement émis par les éléments de la matrice qui excite à leur tour l'analyte, ce qui ajoute une quantité de photons au signal perçu. Pour les interactions du second type, c'est le rayonnement de l'analyte qui est absorbé par les éléments de la matrice, cela soustrait donc une partie du signal émis lors de la mesure.

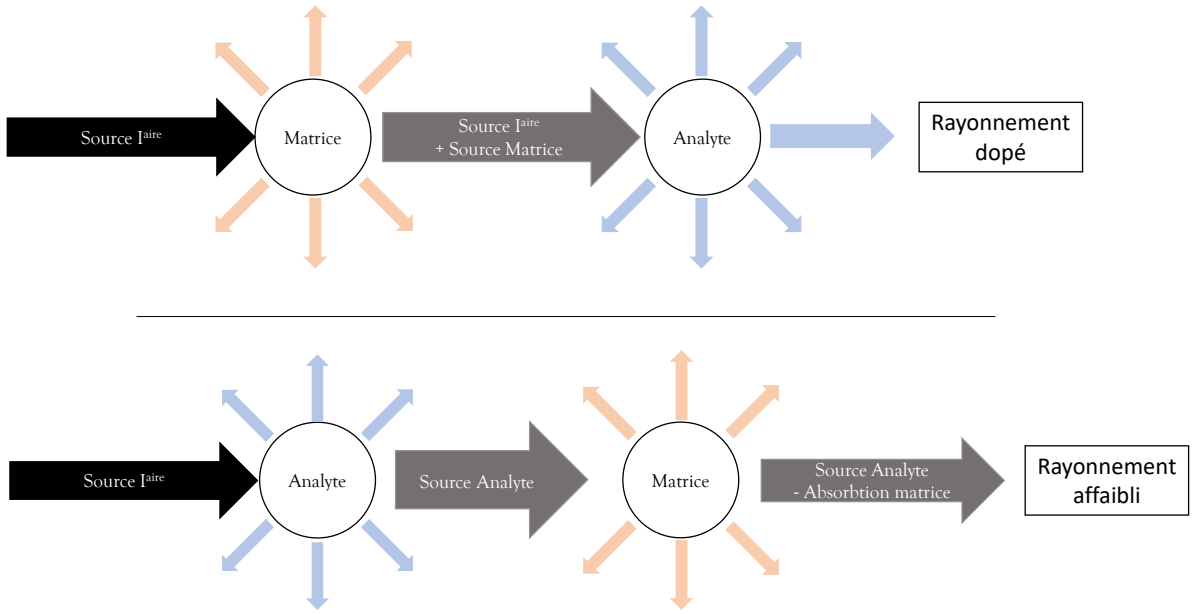


Figure 42 : Représentation schématique des effets de matrice lors de l'analyse par spectroscopie de fluorescence X.

L'enjeu majeur a alors été de mesurer ces effets pour, *in fine*, les compenser et obtenir des résultats à la fois justes et précis. Cette démarche garantit la fiabilité de la méthode de fluorescence X appliquée aux solutions concentrées de *vitriols*, ce qui en fait une méthode de référence. Un travail similaire a été mené avec l'imageur Jetstream utilisé en mode ponctuel. Quelques dosages de solutions inconnues, réalisés de cette manière, ont été rapprochés de mesures de spectrométrie d'absorption atomique en vue de vérifier leur validité.

Le dosage des échantillons solides a suivi un processus, résumé Figure 43, dans lequel ont été sélectionnés des échantillons avec les cartographies élémentaires les plus homogènes possibles. Ces échantillons ont été dissous pour quantifier les éléments qui les composent. Cette étape, destructrice pour les échantillons, est nécessaire afin de tracer les courbes d'étalonnage et établir les corrélations entre mesures réalisées sur les *vitriols* solides et les *vitriols* mis en solution.

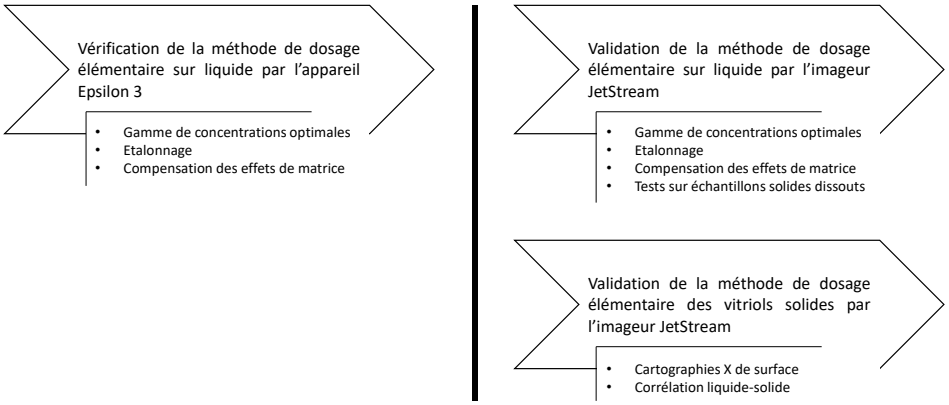


Figure 43 : Processus de validation de la méthode de dosage élémentaire des vitriols solides par l'imageur JetStream .

II – Analyse FRX des solutions aqueuses de sulfates métalliques.

L'analyse quantitative de solutions nécessite d'établir une courbe d'étalonnage déterminée à partir d'un analyte (métal M_1) pur en solution aqueuse, de concentration connue avec une configuration géométrique de l'appareil fixe. Cette courbe d'étalonnage est ensuite comparée à des mesures réalisées avec des matrices de nature différente, dans notre cas, des solutions contenant un autre ion métallique M_2 à différentes concentrations. Les décalages observés sont quantifiés en fonction de la concentration en ions M_2, ce qui permet, sur des échantillons de composition inconnue, de procéder, de manière itérative à la correction des mesures réalisées sur M_1 et M_2.

II.1 – L'étalonnage de solutions contenant un seul type de sulfate métallique

Les produits utilisés correspondent aux sulfates métalliques commerciaux décrits dans le chapitre 2. Ces derniers ont été conditionnés pendant une semaine dans un environnement humide - 80 % d'humidité relative – afin de s'assurer de leur taux d'hydratation et ainsi limiter les erreurs de pesée. Pour chaque métal M, nous avons réalisé une solution mère de sulfate métallique pur à 400 mmol.L^{-1}. Les concentrations des solutions étalons ont été confirmées à l'aide de la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). Ces solutions ont été utilisées pour établir des gammes étalon par dilution, avec des concentrations variant de 20 à 150 mmol.L^{1}.

Les courbes d'étalonnage des différentes solutions de sulfates métalliques ont été mesurées sur les deux appareillages de fluorescence X (Jetstream en mode ponctuel et Epsilon 3). Elles sont représentées Figure 44 pour les mesures réalisées sur l'Epsilon 3. Elles présentent une légère inflexion aux concentrations élevées. Ce phénomène est la manifestation expérimentale des effets d'auto absorption qui ont lieu lorsque la solution est particulièrement concentrée. Dans ce qui suit, nous avons fait le choix de d'interpoler les mesures d'étalonnage par une fonction quadratique, qui modélise plus fidèlement l'évolution du signal en fonction de la densité d'analyte :

$$[M]=a.\mathcal{A}_M^2 + b.\mathcal{A}_M \qquad \textbf{(1)}$$

Avec : $\mathcal{A}_M$ l'aire sous la raie K_α de l'élément métallique en solution, **[M]** la concentration de l'élément métallique, **a** et **b** les constantes associées à la fonction de modélisation polynomiale du second degré.

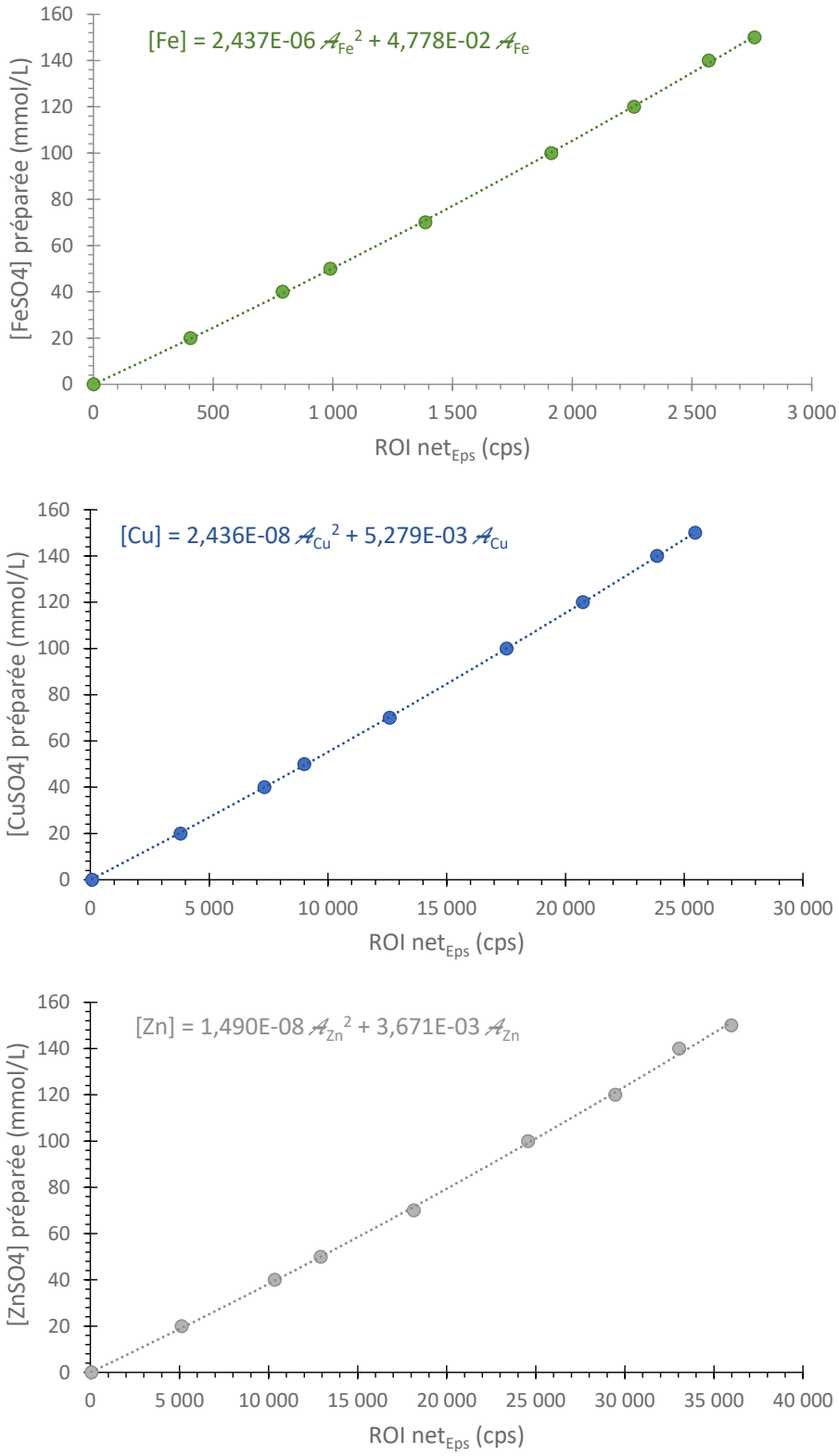


Figure 44 : Courbes d'étalonnage des solutions de sulfates métalliques analysées par spectroscopie de fluorescence X (Epsilon 3). L'axe des ordonnées représente la concentration de sulfate métallique mis en solution ; l'axe des abscisses représente l'aire sous la raie Kα de l'élément métallique. La concentration en sulfates métalliques est extrapolée à l'aide d'un polynôme du second degré.

II.2 – Les effets de matrice sur le signal mesuré en solution

II.2.a – L'acide sulfurique : pas d'effet sensible sur le signal des métaux

De l'acide sulfurique est ajouté dans la solution mère pour éviter l'oxydation du fer(II) en fer(III), or les facteurs de dilution des différents étalons de sulfates métalliques sont différents. Nous avons donc vérifié si des ions sulfates en grande quantité pouvaient avoir un impact sur le signal mesuré par l'imageur JetStream. Pour ce faire, deux solutions étalons de concentration identique en sulfate de fer (100 mmol.L^{-1}) mais avec des concentrations en acide sulfurique différentes sont analysées. La valeur mesurée est la résultante de la moyenne de 20 acquisitions par échantillon.

Tableau 14 : Aires de la raie Ka du fer mesurée sur deux solutions de même concentration en fer (100 mmol.L^{-1}), mais avec des teneurs différentes en soufre. Les deux solutions sont préparées à partir d'une même solution mère. La solution 1 est dilué avec de l'eau distillée. La solution 2 dilué avec une solution d'acide sulfurique qui multiplie par 2,5 la quantité d'acide par rapport à l'échantillon 1.

	Solution 1	**Solution 2 (acidifié)**
Aire moyenne (cps)	3269	3323
Ecart-type	77	63

Les mesures, présentées Tableau 14, montrent que l'acide sulfurique n'a pas une contribution significative sur le signal. En effet, la mesure brute moyenne, obtenue en coups par seconde pour l'échantillon 2 acidifié reste dans l'écart-type de la mesure de l'échantillon 1. Les gammes étalons peuvent donc être analysées sans tenir compte d'un éventuel effet de matrice lié à l'acide sulfurique.

II.2.b – Les mélanges binaires d'ions métalliques M_1-M_2

L'influence d'un ion métallique M_2 présent en solution sur le signal mesuré pour M_1 est évaluée à l'aide de solutions mélangeant les deux sulfates métalliques. Nous avons mesuré les interactions entre chaque paire d'ions, Fe-Cu, Fe-Zn et Cu-Zn en solution avec les deux spectromètres FRX, l'Epsilon3 et l'imageur JetStream en mode ponctuel. La figure 4 illustre les effets d'un mélange binaire observés avec le spectromètre Epsilon3. Nous avons privilégié la représentation en utilisant la concentration mesurée en ordonnée et la concentration préparée en abscisse. Cela permet de vérifier la linéarité de la corrélation entre concentration mesurée *vs* préparée et donc la possibilité de rectifier nos mesures.

La Figure 45 montre que la présence d'ions métalliques différents de l'analyte dans la matrice influe sur le signal de l'analyte. Cette variation est dépendante de la concentration en ions métalliques dans la matrice. De manière générale, plus la concentration en ions dans la matrice est élevée et plus le signal de l'analyte est atténué.

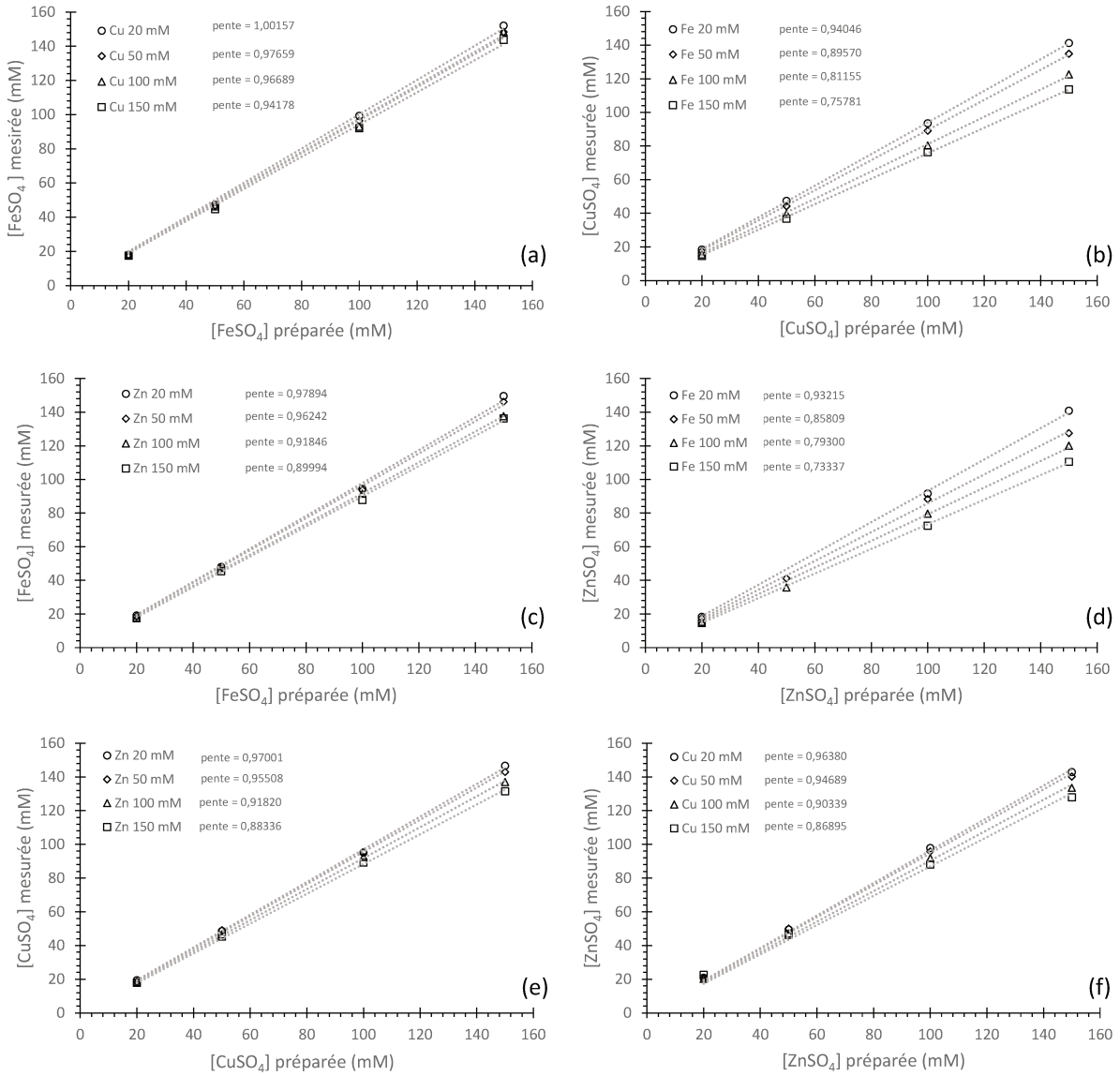


Figure 45 : Mesures réalisées avec l'appareillage Epsilon 3 des effets de matrice associés aux combinaisons de couple fer-cuivre (a et b), fer-zinc (c et d) et cuivre-zinc (e et f). La concentration en analyte est représentée par les axes des graphiques alors que les différentes compositions de matrices sont décrites en légende. Les pentes sont mesurées pour chaque analyte M_1 lorsque la matrice contient une concentration identique en M_2. Ces pentes ont tendance à décroitre lorsque les concentrations en M2 augmentent. Cet effet est plus ou moins sensible selon la nature des métaux concernés. (a) M_1=Fe et M_2=Cu ; (b) M_1=Cu et M_2=Fe ; (c) M_1=Fe et M_2=Zn ; (d) M_1=Zn et M_2=Fe ; (e) M_1=Cu et M_2=Zn ; (f) M_1=Zn et M_2=Cu.

La Figure 45 montre que l'impact des différents ions métalliques n'est pas identique. Cela vient du fait que les effets de matrices correspondent à la superposition de deux phénomènes qui opèrent en sens inverse : la présence du métal M_2 fait que le signal émis par M_1 sera davantage absorbé, ce qui concoure systématiquement à une pente plus faible qu'en l'absence de M_2. En revanche, lorsque M_2 est plus lourd que M_1 (ce qui est le cas du zinc par rapport au fer par exemple), les rayons X émis par la fluorescence de M_2 ont une énergie suffisante pour exciter M_1, ce qui provoque une surévaluation du signal de M_1, et vient contrebalancer la perte de signal due à l'absorption de la matrice. Pour ces raisons, si M_2 est plus lourd que M_1, l'effet d'une matrice riche en M_2 sera moins sensible sur le signal de M_1 que l'effet d'une matrice riche en M_1 sur le signal de M_2.

II.3 – Facteurs de correction $F_{M_1M_2}$

Les pentes mesurées Figure 4 intègrent les effets de matrice qui sont dépendants de la concentration en ions métalliques. Plus elles s'éloignent de 1 et plus les effets de matrice sont importants. Afin de compenser ces effets liés à la nature intrinsèque et spécifique de nos systèmes, nous avons introduit un facteur de correction $F_{M_1M_2} = {}^{1}/_{pente}$ qui correspond aux effets de l'ion perturbateur M_2 sur la concentration calculée de l'ion étudié M_1. Ce facteur de correction a été déterminé pour chaque droite de corrélation et est représenté en fonction de la concentration préparée de l'ion perturbateur M_2 (Figure 46). Les points se répartissent sur une droite passant par 1 à l'origine (lorsque la concentration en M_2 est nulle, il n'y a pas d'effet de matrice). Une fonction d'extrapolation du facteur de correction linéaire a donc été appliquée :

$$F_{M_1M_2} = S_{M_1M_2}.[M_2] + 1 \qquad \textbf{(2)}$$

Avec : $\boldsymbol{S_{M_1M_2}}$: La pente de la fonction linéaire, $[M_2]$ la concentration en ion métallique perturbateur dans la matrice.

La répétabilité de cette approche a été évaluée grâce à la multiplication des mesures réalisées sur le spectromètre Epsilon3 et sur l'imageur JetStream en mode ponctuel. Ces mesures ont été, pour la plupart, tripliquées. Grâce à ce travail nous avons pu affiner les fonctions modélisant les facteurs de correction associés aux paires d'ions métalliques en solution aqueuse et extraire les coefficients $S_{M_1M_2}$ récapitulés Tableau 15.

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des coefficients $S_{M_1M_2}$ associés aux facteurs de correction $F_{M_1M_2}$ pour l'ensemble des couples de sulfates métalliques évaluées pour le JetStream et pour l'Epsilon3.

M_1	M_2	Notation	*Epsilon 3*	*Jetstream*
Fe	Cu	S_{FeCu}	$4.897\ 10^{-4}$	$9.668\ 10^{-4}$
Cu	Fe	S_{CuFe}	$2.081\ 10^{-3}$	$2.345\ 10^{-3}$
Fe	Zn	S_{FeZn}	$7.937\ 10^{-4}$	$1.101\ 10^{-3}$
Zn	Fe	S_{ZnFe}	$1.781\ 10^{-3}$	$2.892\ 10^{-3}$
Cu	Zn	S_{CuZn}	$9.392\ 10^{-4}$	$1.393\ 10^{-3}$
Zn	Cu	S_{ZnCu}	$1.023\ 10^{-3}$	$1.240\ 10^{-3}$

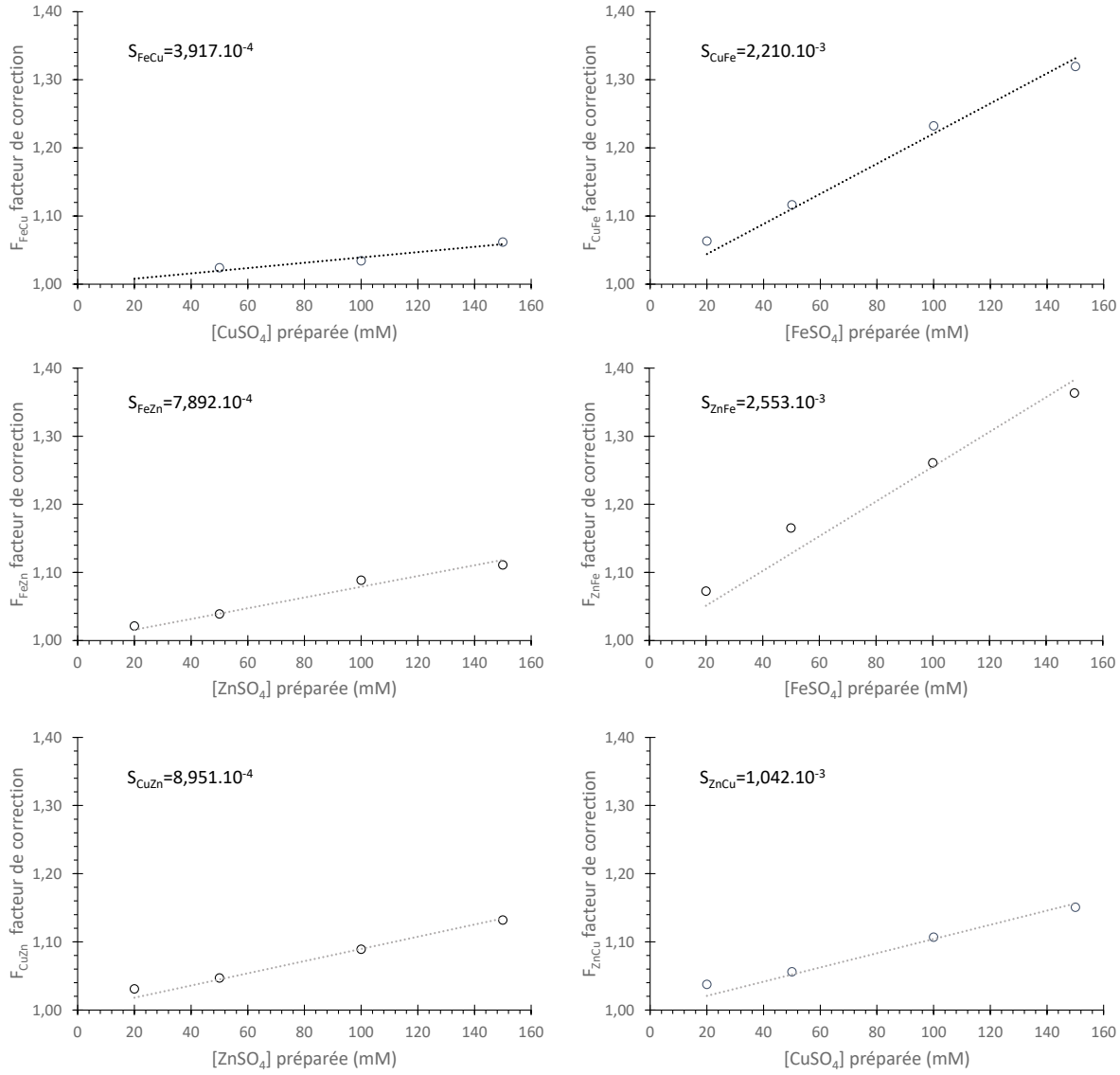


Figure 46 : Mesures, sur le spectromètre Epsilon3, des facteurs de correction F_{M1M2} à appliquer sur les concentrations en analyte M_1 en fonction de la concentration de la matrice en ions M_2 . F_{M1M2} varie en fonction de la concentration $[M_2]$ selon une droite de pente S_{M1M2}

II.4 – Application du facteur de correction $F_{M_1M_2}$ pour la quantification élémentaire des solutions aqueuses.

La correction des concentrations calculées à partir de la fonction d'étalonnage des solutions aqueuses se fait de manière itérative. En effet, les métaux M_1 et M_2 ont un impact mutuel sur leurs concentrations mesurées. Chacun se comporte à la fois comme un analyte, dont on doit corriger la concentration et comme un élément de la matrice qui permet de corriger la concentration de l'autre métal.

Prenons l'exemple d'une solution de sulfate de fer et de cuivre. Une première estimation des concentrations en fer et cuivre, notées respectivement $[Fe]_0$ et $[Cu]_0$ peut être calculée à partir des fonctions d'étalonnage des analytes purs (ce sont les équations de type (1)). Cette première estimation

permet de calculer les facteurs correctifs $F_{Fe_0Cu_0}$ et $F_{Cu_0Fe_0}$ avec des équations analogues à l'équation (2) citée plus haut, à savoir.

$$(F_{FeCu})_0 = S_{FeCu} \,.\, [Cu]_0 + 1 \qquad \textbf{(3)}$$

$$(F_{CuFe})_0 = S_{CuFe} \,.\, [Fe]_0 + 1 \qquad \textbf{(4)}$$

Où S_{FeCu} et S_{CuFe}sont les coefficients reportés Tableau 15.

Ces facteurs $F_{Fe_0Cu_0}$et $F_{Cu_0Fe_0}$ sont utilisés pour une première étape de correction :

$$[Fe]_1 = (F_{FeCu})_0 \,.\, [Fe]_0 \qquad \textbf{(5)}$$

$$[Cu]_1 = (F_{CuFe})_0 \,.\, [Cu]_0 \qquad \textbf{(6)}$$

Les équations (3) à (6) peuvent ensuite être reprises de manière itérative, ce qui donne, pour n ≥ 1:

$$(F_{FeCu})_n = S_{FeCu} \,.\, [Cu]_n + 1 \qquad \textbf{(7)}$$

$$(F_{CuFe})_n = S_{CuFe} \,.\, [Fe]_n + 1 \qquad \textbf{(8)}$$

$$[Fe]_{n+1} = (F_{FeCu})_n \,.\, [Fe]_n \qquad \textbf{(9)}$$

$$[Cu]_{n+1} = (F_{CuFe})_n \,.\, [Cu]_n \qquad \textbf{(10)}$$

De manière générale, nous avons constaté que les concentrations métalliques convergent après un nombre limité d'itérations, généralement de l'ordre de trois.

II.5 – Validation de la méthode : croisement avec des mesures SAA

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une méthode analytique robuste et éprouvée pour l'analyse des métaux en solution. Il nous a semblé intéressant de vérifier que, sur des échantillons inconnus, la quantification FRX décrite dans le paragraphe précédent donnait des résultats similaires à ceux obtenus par cette méthode de référence.

Des échantillons de *vitriols* solides, contenant fer et cuivre dans des proportions inconnues sont dissouts et analysés successivement par FRX (Epsilon 3) et SAA, ce qui a permis de comparer les concentrations en métaux des solutions obtenues par ces deux méthodes. Nous les notons respectivement $[M]_{FRX}$ et $[M]_{SAA}$ (M=Fe ou Cu). Ces mesures ont permis de calculer un pourcentage molaire de cuivre présent, noté respectivement pour chaque type de mesure :

$$\mathcal{M}(Cu)_{FX} = 100.\frac{[Cu]_{FX}}{([Cu]_{FX} + [Fe]_{FX})}$$

Et **(11)**

$$\mathcal{M}(Cu)_{SAA} = 100.\frac{[Cu]_{SAA}}{([Cu]_{SAA} + [Fe]_{SAA})}$$

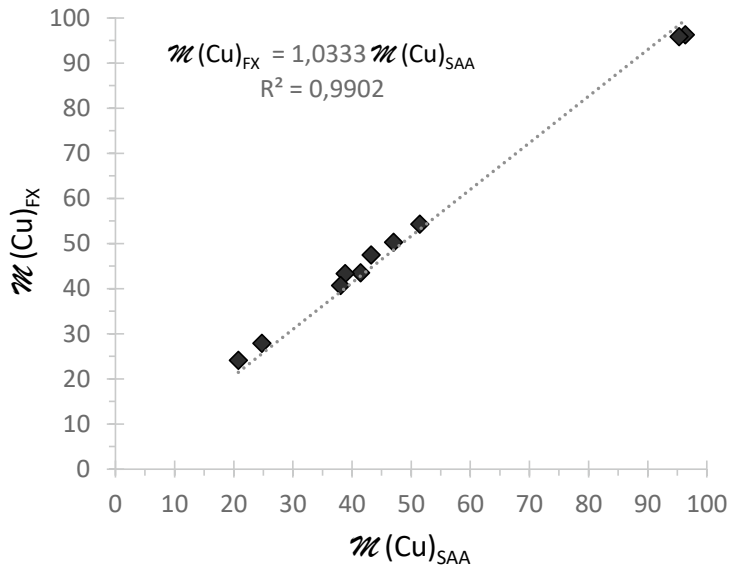


Figure 47 : Validation du dosage de solutions par fluorescence X. On observe une bonne corrélation entre les proportions de métaux déterminées par FRX (Epsilon 3) et par SAA.

La Figure 47, qui trace $\mathcal{M}(Cu)_{FRX}$ en fonction de $\mathcal{M}(Cu)_{SAA}$, montrent que les proportions de cuivre déterminées par les deux méthodes sont en bonne adéquation. L'interpolation linéaire des données donne une pente proche de 1 avec un écart relatif d'environ 3%. Ainsi, la méthode développée sur l'appareil hébergé au LaSIE peut être considérée, avec une bonne précision, comme une méthode de référence pour le dosage de solutions de sulfates métalliques contenant deux métaux différents.

II.6 – Dosage de solutions contenant simultanément fer, cuivre et zinc.

La méthode analytique précédente a été développée pour doser des solutions contenant deux métaux. Nous avons essayé de l'étendre à des mélanges contenant simultanément les trois métaux fer, zinc et cuivre, en considérant que les effets de matrices sont cumulatifs, ce qui revient, en première approximation, à multiplier les facteurs de corrections. La démarche itérative développée dans les équations (7) à (10) devient alors :

$$[Fe]_{n+1} = (F_{FeCu})_n \,.\, (F_{FeZn})_n . [Fe]_n \qquad \textbf{(12)}$$

$$[Cu]_{n+1} = (F_{CuFe})_n \,.\, (F_{CuZn})_n [Cu]_n \qquad \textbf{(13)}$$

$$[Zn]_{n+1} = (F_{ZnFe})_n \,.\, (F_{ZnCu})_n [Zn]_n \qquad \textbf{(14)}$$

Où les 6 facteurs correctifs $(F_{M_1M_2})_n$ se calculent de manière analogue aux équations (7) et (8) en considérant les coefficients $S_{M_1M_2}$ répertoriés dans le Tableau 15 :

$$(F_{M_1M_2})_n = S_{M_1M_2} \,.\, [M_1]_n + 1 \qquad \textbf{(15)}$$

Neuf solutions qui mélangent, en différentes proportions et concentrations, des sulfates de fer, de cuivre et de zinc ont donc été réalisées et analysées à l'aide des deux spectromètres de fluorescence X. Les concentrations métalliques calculées avant et après correction des données pour les deux spectromètres sont rassemblées dans le Tableau 16 et la Figure 48.

Ces mesures montrent que les valeurs $[Fe]_0$, $[Cu]_0$ et $[Zn]_0$ peuvent être assez éloignées des valeurs préparées, avec des écarts relatifs pouvant atteindre 24%, ce qui atteste de l'impact significatif de la matrice. En revanche, après correction, les valeurs corrigées $[Fe]_n$, $[Cu]_n$ et $[Zn]_n$ sont très proches des

concentrations préparées. L'écart relatif moyen observé entre les concentrations corrigées et les concentrations préparées est de 2%, ce qui atteste de la validité de la démarche.

Tableau 16 : Récapitulatif des solutions étalons mixtes de sulfates de fer cuivre et zinc préparées pour étendre la méthode de dosage FRX.

					Epsilon 3						JetStream					
	Concentration préparée				**[M] avant correction**			**[M] après correction**			**[M] avant correction**			**[M] après correction**		
Ref	Fe mM	Cu mM	Zn mM	Total mM	Fe_0 mM	Cu_0 mM	Zn_0 mM	Fe_n mM	Cu_n mM	Zn_n mM	Fe_0 mM	Cu_0 mM	Zn_0 mM	Fe_n mM	Cu_n mM	Zn_n mM
Fe:Cu:Zn_1:1:1_25	25	25	25	**75**	24	24	24	24	25	25	23	23	23	25	26	26
Fe:Cu:Zn_1:1:1_50	50	50	50	**150**	47	45	45	51	52	51	45	41	42	49	49	51
Fe:Cu:Zn_1:1:1_100	100	100	100	**300**	90	78	77	102	103	101	86	72	72	105	102	105
Fe:Cu:Zn_1:1:3_30	30	30	90	**150**	28	28	82	31	32	90	26	25	79	30	31	89
Fe:Cu:Zn_1:3:1_30	30	90	30	**150**	28	82	27	30	89	32	27	81	26	31	90	31
Fe:Cu:Zn_3:1:1_30	90	30	30	**150**	87	25	25	90	31	30	84	25	24	90	31	32
Fe:Cu:Zn_1:3:3_20	20	60	60	**140**	18	56	56	20	62	61	18	52	53	20	59	60
Fe:Cu:Zn_3:1:3_20	60	20	60	**140**	57	18	53	60	21	59	54	17	51	59	21	61
Fe:Cu:Zn_3:3:1_20	60	60	20	**140**	58	53	18	60	61	21	54	50	17	58	59	21

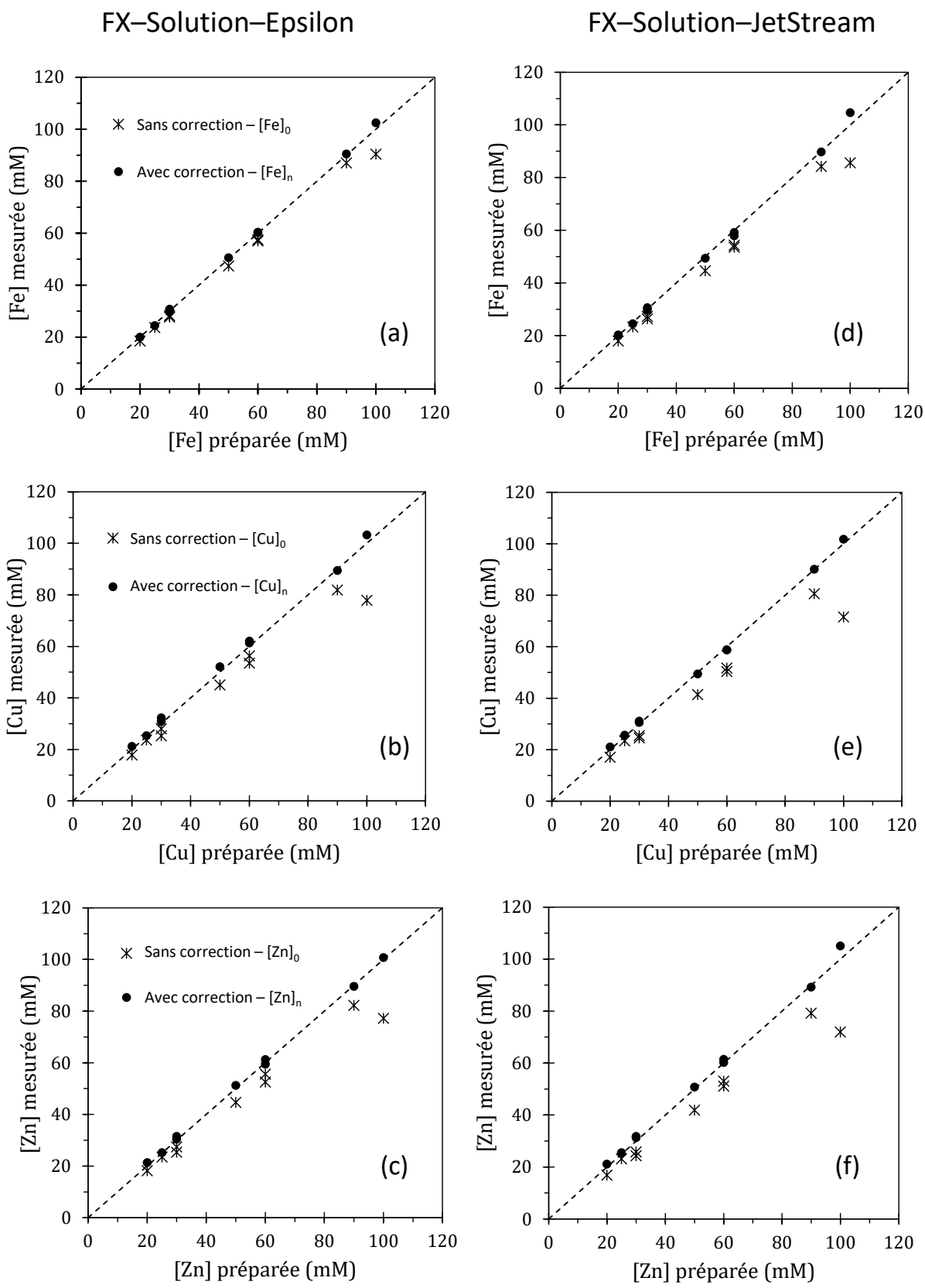


Figure 48 : Mélanges des sulfates de fer, cuivre et zinc : concentrations élémentaires mesurées en fonction des concentrations élémentaires préparées. Les mesures sont affichées avec et sans avoir été corrigées des effets de matrice. Les analyses ont été effectuées sur les mêmes échantillons à l'aide de l'epsilon 3 (a, b, c) et de l'imageur JetStream (d, e, f).

A retenir

- Cette partie vise à rendre quantitatives les mesures élémentaires réalisées sur les solutions. Des gammes de solutions étalon de sulfates métalliques purs sont fabriquées pour tracer les premières courbes d'étalonnage. La teneur des solutions est validée par SAA.
- Quand les solutions combinent plusieurs types de sulfates, les effets de matrice ont un impact sur les mesures, et conduisent à sous-estimer la teneur en métaux dissouts. L'acide sulfurique ne concoure pas à ce phénomène alors que les autres ions métalliques en présence y contribuent fortement.
- Ce phénomène est proportionnel à la quantité d'ion métallique perturbateur, nous pouvons donc corriger cette perturbation à l'aide d'un facteur correctif propre au couple d'ions métalliques considérés.
- Cette correction de la mesure quantitative à partir de la courbe d'étalonnage se fait de manière itérative. Trois itérations sont suffisantes pour que le système converge.
- Ce travail est réalisé sur des solutions à deux éléments métalliques, il est directement applicable aux systèmes aqueux à trois éléments.
- Cette méthodologie nous permet d'analyser, avec le spectromètre Epsilon 3 ou l'imageur JetStream en mode ponctuel, des solutions concentrées en sulfates métalliques.

III – La quantification élémentaire des *vitriols* solides

L'objectif de ce travail était de rendre quantitatives les mesures élémentaires réalisées avec l'imageur JetStream sur les *vitriols* synthétisés. La principale problématique qui se posait initialement était d'obtenir des étalons de composition connue. La solution a été d'utiliser des échantillons de *vitriols* homogènes que nous avons caractérisés, près dissolution, par fluorescence des rayons X en suivant l'approche décrite en section II.4 de ce chapitre.

III.1 – Le cas des *vitriols* comprenant deux métaux M_1 et M_2 (fer-cuivre ou fer-zinc)

Ainsi, nous avons sélectionné dix échantillons de sulfates de fer et de cuivre et six prélèvements de sulfates de fer et de zinc pour constituer nos gammes étalons. Ces échantillons ont été choisis car, de tous les échantillons analysés, ce sont ceux qui présentent les cartographies FRX les plus homogènes avec des proportions de signaux de fer, de cuivre et de zinc assez variables pour couvrir le spectre des compositions élémentaires possibles. Les signatures Raman de ces échantillons correspondent toutes à celle de la mélanterite ($FeSO_4$ $7H_2O$). Ces échantillons ont été dissouts et ont été dosés par fluorescence des rayons X.

Pour calibrer les mesures élémentaires réalisées sur les *vitriols* solides, nous avions initialement imaginé considérer le signal brut, à savoir l'aire $\mathcal{A}_M$ de la raie K_α du métal M analysé. Dès les premiers tests nous avons constaté que cette aire était dépendante de l'orientation des cristaux, que nous ne maitrisions pas, ainsi que de la planéité de la surface analysée, qui n'était pas parfaite. Cette difficulté a été contournée en considérant, non pas les aires $\mathcal{A}_M$ elles-mêmes, mais leurs proportions $\mathcal{P}_M$, définies par l'équation (16), et qui sont indépendantes de l'orientation du cristal et des défauts de planéité.

$$\mathcal{P}_{M_1} = 100.\frac{\mathcal{A}_{M_1}}{\mathcal{A}_{M_1}+\mathcal{A}_{M_2}} \qquad \textbf{(16)}$$

$$\mathcal{P}_{M_2} = 100.\frac{\mathcal{A}_{M_2}}{\mathcal{A}_{M_1}+\mathcal{A}_{M_2}} = 100 - \mathcal{P}_{M_1}$$

Ces proportions ont été rapprochées des pourcentages molaires $\mathcal{M}_M$ mesurés par fluorescence X sur les solutions après dissolution des *vitriols*.

$$\mathcal{M}_{M_1} = 100.\frac{[M_1]}{[M_1]+[M_2]} \qquad \textbf{(17)}$$

$$\mathcal{M}_{M_2} = 100.\frac{[M_2]}{[M_1]+[M_2]} = 100 - \mathcal{M}_{M_1}$$

Sur les *vitriols* contenant exclusivement du fer et du cuivre (respectivement du fer et du zinc), les valeurs de $\mathcal{M}_M$ ont été mesurées avec l'appareillage Epsilon 3 (respectivement, l'appareillage Jetstream). Dans les deux cas, on observe une bonne corrélation entre $\mathcal{P}_M$ et $\mathcal{M}_M$, ce qui permet de calibrer les mesures réalisées sur les *vitriols* solides par l'imageur Jetstream (Figure 49). Pour les *vitriols* contenant fer et cuivre, l'interpolation des données est une droite coupant l'origine et dont la pente est très proche de 1, ce qui signifie que $\mathcal{P}_M$ peut être considéré comme une mesure de $\mathcal{M}_M$. Pour les *vitriols* contenant fer et zinc, l'interpolation s'éloigne de cette droite et requiert un polynôme de degré 2.

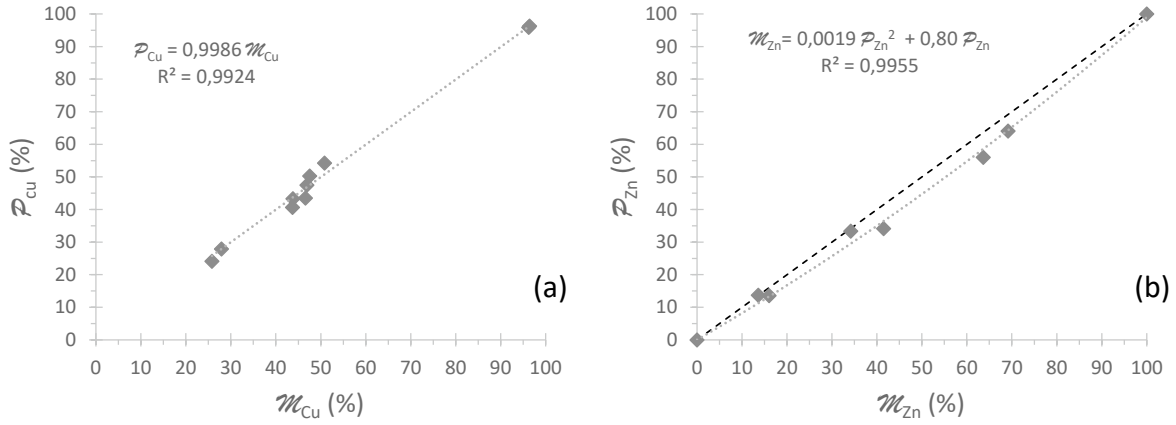


Figure 49 : Calibration des mesures réalisées par cartographies FRX avec l'imageur JetStream sur des vitriols solides comprenant fer et cuivre (a) et fer et zinc (b). $\mathcal{M}_M$ représente le pourcentage molaire du métal M mesuré en solution à l'aide de l'appareillage Epsilon 3 (a) ou JetStream en mode ponctuel (b)

Ainsi, lorsque les *vitriols* comprennent un seul métal en sus du fer, il devient possible de relier les mesures brutes issues des cartographies aux proportions de métal exogène, ce qui fait de la cartographie FRX une méthode analytique quantitative pour la caractérisation non destructive de *vitriols* comprenant deux métaux.

III.2 – Le cas de *vitriols* comprenant simultanément fer, cuivre et zinc

Nous avons synthétisé sur la plateforme expérimentale de Melle du *vitriol* à partir d'une solution de sulfate de fer, de cuivre et de zinc préparée dans des proportions iso-molaires (Chapitre 2, Tableau 3, Melle_Fe:Cu:Zn_1:1:1). Trois échantillons, A, B, et C, issus de cette synthèse ont été analysés par l'imageur JetStream. Dans un premier temps, nous avons déterminé, à l'aide de la méthode précédemment décrite pour les *vitriols,* les rapports molaires d'éléments Fe/Cu et Fe/Zn (Tableau 17, colonnes bleue et grise). Ces données nous ont ensuite permis de calculer les proportions d'éléments des minéraux (Tableau 17, colonnes blanches) :

$$\mathcal{M}_{Fe} = 100.\frac{[Fe]}{[Fe]+[Cu]+[Zn]}$$

$$\mathcal{M}_{Cu} = 100.\frac{[Cu]}{[Fe]+[Cu]+[Zn]} \qquad \textbf{(18)}$$

$$\mathcal{M}_{Zn} = 100.\frac{[Zn]}{[Fe]+[Cu]+[Zn]} = 100 - \mathcal{M}_{Fe} - \mathcal{M}_{Cu}$$

Ensuite, les trois échantillons de *vitriol* ont été dissouts et quantifiés avec la méthode de dosage en solution aqueuse décrite section II.6 (Tableau 17, colonnes vertes).

Tableau 17 : Echantillons de mélanterite qui incorporent du fer, du cuivre et du zinc et dont la composition a été déterminée par quantification FRX avant (colonnes blanches) et après dissolution (colonnes vertes). Les données calculées dans les colonnes bleues correspondent aux rapports molaires entre fer et cuivre estimé en supposant que le vitriol ne contient pas de zinc. La colonne grise correspond aux rapports molaires entre fer et zinc estimés en supposant que le vitriol ne contient pas de cuivre. Enfin la somme des proportions de métaux ($\mathcal{M}_M$) vaut 1. Par résolution du système à trois équations et trois inconnues les quantités d'éléments sont calculées à partir de ces rapports (colonnes blanches). Elles sont rapprochées des mesures réalisées après dissolution des échantillons (colonnes vertes)

	Mesures brutes			*Mélange Fe-Cu*	*Mélange Fe-Zn*	*Extension quantification*			*Composition échantillons*		
Reference cristal	$\mathcal{A}_{Fe}$ (cps)	$\mathcal{A}_{Cu}$ (cps)	$\mathcal{A}_{Zn}$ (cps)	Rapport $\mathcal{M}_{Fe}/\mathcal{M}_{Cu}$	Rapport $\mathcal{M}_{Fe}/\mathcal{M}_{Zn}$	$\mathcal{M}_{Fe}$	$\mathcal{M}_{Cu}$	$\mathcal{M}_{Zn}$	$\mathcal{M}_{Fe}$	$\mathcal{M}_{Cu}$	$\mathcal{M}_{Zn}$
Melle_Fe:Cu:Zn_1:1:1_A	*33 906*	*24 443*	*15 853*	1,39	2,92	49	35	17	50	29	21
Melle_Fe:Cu:Zn_1:1:1_B	*32 610*	*24 484*	*14 995*	1,33	2,97	48	36	16	49	27	24
Melle_Fe:Cu:Zn_1:1:1_C	*32 607*	*25 370*	*20 138*	1,29	2,27	45	35	20	50	28	22

Le Tableau 17 illustre les limites de notre approche. Les résultats extrapolés avec les calibrations définies pour des *vitriols* incorporant deux métaux (Tableau 17, colonnes blanches), diffèrent sensiblement de la composition réelle des *vitriols* mesurée après dissolution (Tableau 17, colonnes vertes). Ainsi, les courbes de calibration représentées Figure 49 sont inopérantes pour caractériser avec précision des *vitriols* incorporant simultanément les trois éléments fer, cuivre et zinc. Ceci est probablement dû au fait que les impacts du cuivre sur le signal du zinc et du zinc sur le signal du cuivre ne sont pas pris en compte dans cette approche.

A retenir

- Les échantillons de *vitriol* qui présentent les cartographies FRX les plus homogènes ont été dissouts et dosés selon la méthode décrite dans la section précédente.
- Ces dosages ont été croisés avec les pourcentages des aires des raies Kα des différents métaux pour obtenir des courbes de calibration pour les *vitriols* de fer et de cuivre, et pour les *vitriols* de fer et de zinc.
- Le travail effectué pour les *vitriols* composés de deux éléments métalliques n'est pas directement transposable aux *vitriols* à trois éléments métalliques. Il manque les phénomènes d'interaction entre le cuivre et le zinc.

IV – Evaluation d'une autre approche pour corriger les effets de matrice

D'autres méthodes de calibration des techniques d'analyse par spectroscopie de fluorescence X existent, telles que la méthode de Shermann de correction des effets inter-éléments. Nous avons eu connaissance de cette méthode vers la fin de ce travail de thèse et il nous a semblé intéressant de la mettre en œuvre sur quelques échantillons de *vitriols* pour explorer son potentiel.

IV.1 – L'équation de Shermann

La calibration dite « de Shermann » repose sur le fait que le signal mesuré pour un élément chimique dépend de la concentration de ce dernier et de celle des autres éléments présents dans l'échantillon. Les effets inter-éléments regroupent les effets d'absorption de matrice et l'effet de promotion de l'intensité. Ce dernier apparaît lorsque les éléments analysés sont distants de plus deux

numéros atomiques (par exemple le fer et le zinc). Ces différents effets induisent une dérive de la linéarité lorsque l'élément est inclus dans une matrice contenant d'autres éléments.

L'équation de Shermann utilise un facteur $\mathcal{R}$ correspondant au signal $\mathcal{S}_{M_i}$ de l'élément M_i dans sa matrice (ce signal peut être une aire, une intensité de pic, un pourcentage, etc.) qui est rapporté au signal $\mathcal{S}^0_{M_i}$ de cet élément lorsqu'il est considéré comme seul, sans élément susceptible d'interférer.

$$\mathcal{R}_{M_i} = \frac{\mathcal{S}_{M_i}}{\mathcal{S}^0_{M_i}} \qquad \textbf{(19)}$$

L'équation de Shermann considère que le pourcentage molaire $\mathcal{M}_{M_i}$ (Equation 18) est lié à $\mathcal{R}_{M_i}$ de la manière suivante :

$$\mathcal{M}_{M_i\,Shermann} = \mathcal{R}_{M_i} \frac{1+\sum_j \alpha_{M_iM_j}.\mathcal{R}_{M_j}}{1+\sum_j \varepsilon_{M_iM_j}.\mathcal{R}_{M_j}} \qquad \textbf{(20)}$$

Où $\varepsilon_{M_iM_j}$ est un coefficient positif qui quantifie le fait que la présence de l'élément M_j exacerbe le signal associé à M_i

$\alpha_{M_iM_j}$ est un coefficient positif qui quantifie le fait que la présence de l'élément M_j diminue le signal associé à M_i.

A l'aide des coefficients d'interaction $\varepsilon_{M_iM_j}$et $\alpha_{M_iM_j}$ entre deux éléments, l'équation de Shermann distingue les interactions qui ont un effet dopant (promotion d'intensité) des effets destructifs (effets d'absorption de matrice) sur le rayonnement émis par l'analyte et permet ainsi de relier l'intensité relative du signal avec la concentration en élément dans l'échantillon.

Une autre approche, lorsque les effets de matrice ne sont pas trop importants, ce qui est notre cas, consiste à réaliser un développement limité au premier ordre sur l'équation (20). Cela revient à définir des coefficients globaux $b_{M_iM_j}$ caractérisant l'action globale du métal M_j sur le signal de M_i :

$$b_{M_iM_j} = \alpha_{M_iM_j} - \varepsilon_{M_iM_j}$$

L'équation de Shermann devient alors :

$$\mathcal{M}_{M_i\,Shermann} = \mathcal{R}_{M_i}(1 + \sum_j b_{M_iM_j}.\mathcal{R}_{M_j}) \qquad \textbf{(21)}$$

Dans ce qui suit, le signal $\mathcal{S}_{M_i}$ considéré sera la proportion $\mathcal{P}_{M_i}$ de l'aire de la raie K_α de l'élément M_i définie de manière analogue à l'équation (16) :

$$\mathcal{S}_{M_i} = \mathcal{P}_{M_i} = \frac{\mathcal{A}_{M_i}}{\sum_j \mathcal{A}_{M_j}} \qquad \textbf{(22)}$$

Où $\mathcal{A}_{M_i}$ est l'aire de la raies K_α du métal M_i et où l'indice j couvre l'ensemble des métaux présents.

Lorsque le métal M_i est considéré seul dans sa matrice (absence des métaux M_j avec $j \neq i$), le rapport des aires $\mathcal{P}^0_{M_i}$ vaut 1, si bien que le facteur de Shermann $\mathcal{R}_{M_i}$ correspond *in fine* à $\mathcal{P}_{M_i}$.et l'équation (21) devient :

$$\mathcal{M}_{M_i\,Shermann} = \mathcal{P}_{M_i}(1 + \sum_j b_{M_iM_j}.\mathcal{P}_{M_j}) \qquad \textbf{(23)}$$

Le professeur François Goutenoire et son équipe de l'institut des molécules et matériaux du Mans (IMMM – UMR CNRS 6283) ont développé une application permettant de déterminer les coefficients $b_{M_iM_j}$ de l'équation **(23)** à partir des valeurs $\mathcal{P}_{M_i}$ mesurées sur l'ensemble des métaux présents dans quelques étalons analysés.

Ces coefficients $b_{M_iM_j}$ sont déterminés de manière itérative à l'aide d'une fonction solveur disponible sous excel. L'objectif étant de minimiser l'écart cumulé entre les compositions recalculées et la composition des étalons. A l'issu de cette calibration, nous sommes en mesure de déterminer la composition élémentaire de n'importe quel échantillon à l'aide des aires des raies Kα de tous les métaux présents.

IV.2 – Le modèle de Shermann appliqué aux solutions de sulfates métalliques

Nous avons établi une gamme de solutions étalons de sulfates de fer, de cuivre et de zinc dans des proportions variées que nous avons présentée dans la section III.1 de ce chapitre. Nous avons réutilisé ces mesures afin de déterminer les constantes d'interaction $b_{M_iM_j}$ à partir de l'aire des raies Kα mesurées par l'imageur JetStream.

Le Tableau 18 présente les constantes correctives des effets de l'élément M_j sur l'analyte M_i ($b_{M_iM_j}$).

Tableau 18 : Constantes correctives $b_{M_iM_j}$déterminées de manière itérative à partir de solutions aqueuses de sulfates de fer, de cuivre et de zinc de référence pour corriger les effets de matrice pour l'imageur JetStream.

M_j \ M_i	Fe	Cu	Zn
Fe		-0,0082	-0,0092
Cu	0,0087		-0,0022
Zn	0,0113	0,0009	

On remarque que les effets du zinc sur le signal de fer sont plus importants que les effets du cuivre sur le signal du fer. Cela est dû à la différence de numéro atomique plus élevée entre le fer et le zinc qu'entre le fer et le cuivre (les effets de matrices sont largement dépendants de la différence de numéro inter atomique entre les éléments en présence). On remarque également que les effets inter éléments du cuivre et du zinc sont assez faibles du fait de leur faible différence de numéro atomique.

On remarque également que les constantes correctives entre deux éléments sont de signe opposé. Par exemple, la correction de l'effet du cuivre (ou du zinc) sur le signal du fer est négative alors que la correction de l'effet du fer sur le signal du cuivre (ou du zinc) est positive. Cela se traduit sur la Figure 50 par un coefficient de Shermann associé au cuivre et au zinc supérieur à la composition en cuivre des étalons et un coefficient de Shermann associé au fer inférieur à la composition en fer des étalons.

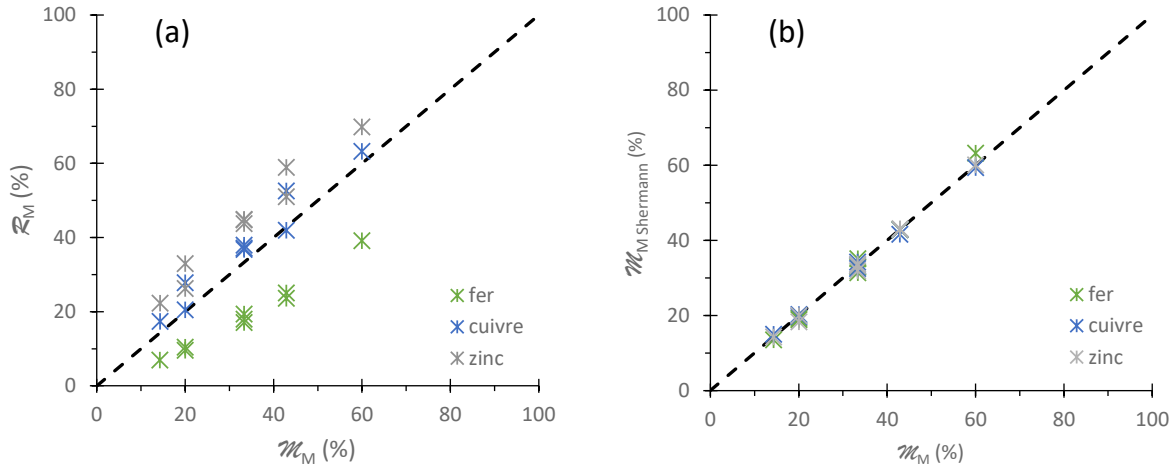


Figure 50 :Traitement des mesures FRX JetStream acquises sur un jeu de neuf solutions étalons de sulfates métalliques. Les abscisses correspondent aux pourcentages molaires connus des solutions. Les ordonnées correspondent (a) aux facteurs de Shermann $\mathcal{R}_{M_i}$ (qui correspond aussi à $\mathcal{P}_{M_i}$) et (b) aux pourcentages molaires de fer, de cuivre et de zinc déduits par l'équation de Shermann .

La Figure 50 et le Tableau 19 montrent que les effets inter éléments qui induisent des erreurs de quantification sont correctement pris en compte par la méthode de Shermann, qui s'avère donc être une démarche adaptée au dosage de solutions de sulfates métalliques à deux éléments.

Tableau 19 : Tableau de données expérimentales JetStream utilisées pour calibrer la méthode de correction des effets de matrice en fluorescence X appliquée aux solutions aqueuses. Les colonnes bleues correspondent à la proportion de métaux de l'échantillon de référence. Les colonnes blanches suivantes le rapport de signal brut considéré comme une quantification brute. Les colonnes jaune claires correspondent aux proportions de métaux en solution corrigées par la méthode de Shermann.

Standard ref	Σ[Me] mM	$\mathcal{M}_{Fe}$	$\mathcal{M}_{Cu}$	$\mathcal{M}_{Zn}$	$\mathcal{R}_{Fe}$	$\mathcal{R}_{Cu}$	$\mathcal{R}_{Zn}$	$\mathcal{M}_{Fe}$ Shermann	$\mathcal{M}_{Cu}$ Shermann	$\mathcal{M}_{Zn}$ Shermann	$\Sigma\mathcal{M}_M$
Fe_100	150	100,0	0,0	0,0	100	0	0	100	0	0	**100**
Cu_100	150	0,0	100,0	0,0	0	100	0	0	100	0	**100**
Zn_100	150	0,0	0,0	100,0	0	0	100	0	0	100	**100**
Fe:Cu:Zn_1:1:1_25	75	33,3	33,3	33,3	17	38	45	31	34	34	**99**
Fe:Cu:Zn_1:1:1_50	150	33,3	33,3	33,3	18	37	45	33	33	33	**100**
Fe:Cu:Zn_1:1::1_100	300	33,3	33,3	33,3	19	37	44	35	33	32	**100**
Fe:Cu:Zn_1:1:3_30	150	20,0	20,0	60,0	10	20	70	19	20	60	**99**
Fe:Cu:Zn_1:3:1_30	150	20,0	60,0	20,0	11	63	26	19	59	20	**99**
Fe:Cu:Zn_3:1:1_30	150	60,0	20,0	20,0	39	28	33	63	20	18	**101**
Fe:Cu:Zn_1:3:3_20	140	14,3	42,9	42,9	7	42	51	14	42	43	**98**
Fe:Cu:Zn_3:1:3_20	140	42,9	14,3	42,9	24	17	59	43	15	43	**101**
Fe:Cu:Zn_3:3:1_20	140	42,9	42,9	14,3	25	53	22	43	43	14	**100**

IV.3 – Le modèle de Shermann appliqué aux *vitriols* solides

Nous avons établi une gamme de *vitriols* étalons de sulfates de fer, de cuivre et de fer, de zinc dans des proportions variées que nous avons présenté dans la section III.1 de ce chapitre. Nous avons réutilisé ces mesures afin de déterminer les constantes d'interaction $\alpha_{M_iM_j}$ à partir de l'aire des raies K_α mesurées par l'imageur JetStream.

Le Tableau 20 présente les constantes correctives $b_{M_iM_j}$.des effets des éléments M_j sur les analytes M_i.

Tableau 20 : Constantes correctives $\beta_{M_i M_j}$ déterminées de manière itérative à partir d'échantillons de vitriols de fer et de cuivre et de vitriols de fer et de zinc pour corriger les effets de matrice pour l'imageur JetStream.

M_j \ M_i	Fe	Cu	Zn
Fe		-0,0003	-0,0024
Cu	0,0003		
Zn	0,0024		

On note sur le Tableau 20 que les facteurs de correction de la méthode de Shermann appliquée aux *vitriols* de fer et de cuivre (et aux vitriols de fer et de zinc) sont plus faibles que ceux calculés sur les solutions aqueuses de sulfates métalliques (Tableau 18). Ici aussi, les valeurs les plus élevées sont obtenues entre le fer et le zinc. Enfin, comme le calcul a été mené sans données associant cuivre et zinc, les coefficients d'interaction associant cuivre et zinc n'ont pu être déterminés.

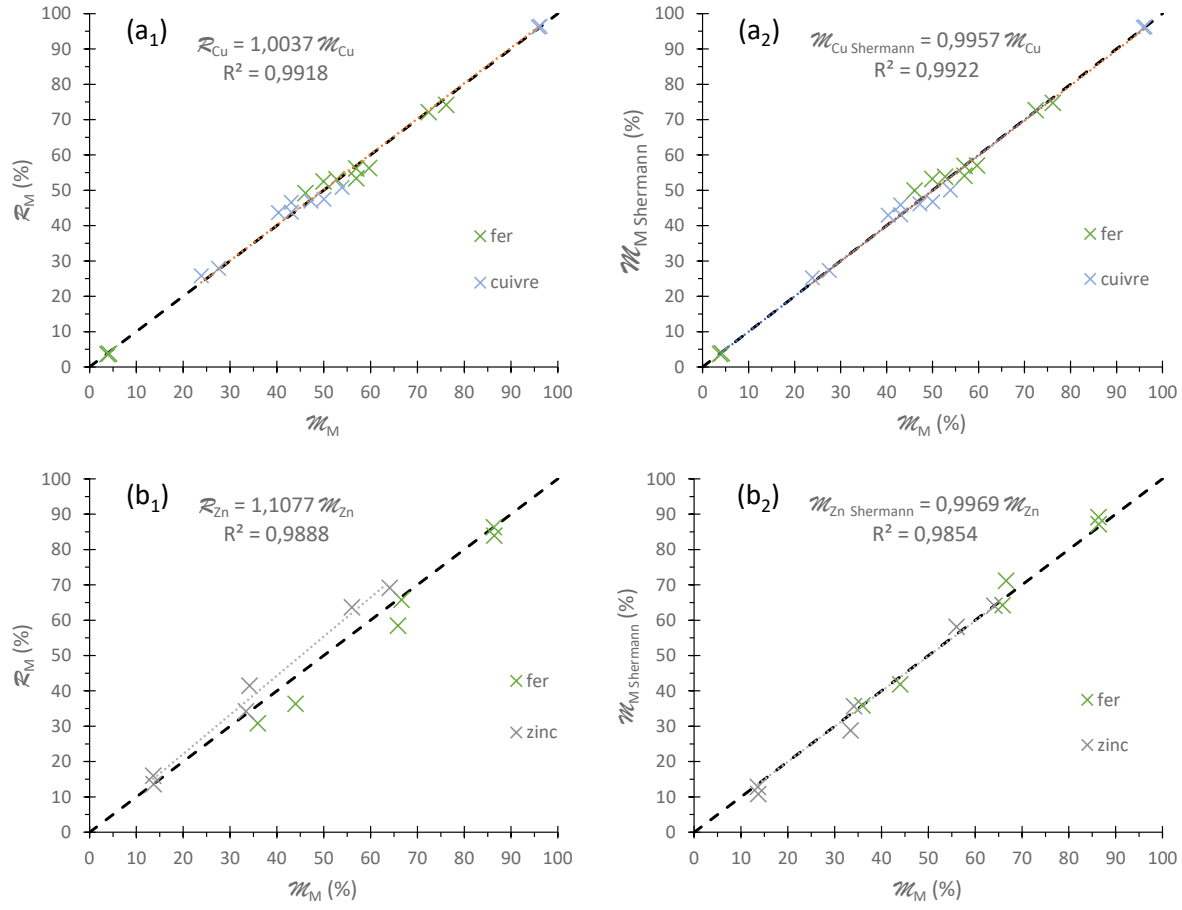


Figure 51 : Traitement des mesures FRX JetStream acquises sur les cristaux de vitriols précédemment utilisés pour les calibrations (partie III.1).(a_1 et a_2) vitriols de fer et de cuivre, (b_1 et b_2) vitriols de fer et de zinc. Les abscisses correspondent aux pourcentages molaires connus. Les ordonnées correspondent (a_1 et b_1) aux facteurs de Shermann $\mathcal{R}_{M_i}$ (qui correspond aussi à $\mathcal{P}_{M_i}$) et (a_2 et b_2) aux pourcentages molaires de fer, de cuivre et de zinc déduits par l'équation de Shermann.

On n'observe que peu de changements à l'issue de la correction des effets de matrices associés aux sulfates de fer et de cuivre (Figure 51, a_1 et a_2), ce qui est cohérent avec la bonne corrélation entre les pourcentages des aires et les pourcentages molaires observées déjà Figure 49. En revanche, il y a des effets de matrice un peu plus marqués pour les sulfates de fer et zinc (Figure 10, b_1), qui sont bien corrigés par la méthode de Shermann (Figure 10, b_2).

La méthode de Shermann constitue donc une alternative particulièrement intéressante à la méthode de quantification des *vitriols* binaires que nous avons présentée section III.1 de ce chapitre. Elle offre également des perspectives intéressantes pour doser des vitriols comportant simultanément fer, cuivre et zinc, ce que nous ne pouvions pas faire réellement jusqu'à présent.

La méthode de Shermann n'a pu être appliquée à des minéraux composés de fer, de cuivre et de zinc simultanément dû à un nombre trop limité d'échantillons. Nous avons tout de même tenté d'appliquer les coefficients d'interaction déterminés Tableau 21 sur trois échantillons de *vitriol* de fer, de cuivre et de zinc synthétisés à Melle.

Tableau 21 : Composition élémentaire de sulfates de fer, de cuivre et de zinc d'un échantillon de vitriol. En bleu la composition des échantillons et en jaune clair les mesures JetStream corrigées par la méthode de Shermann utilisant les coefficients déterminés pour les vitriols binaires.

Reference carto	$\mathcal{M}_{Fe}$ (%)	$\mathcal{M}_{Cu}$ (%)	$\mathcal{M}_{Zn}$ (%)	$\mathcal{R}_{Fe}$ (%)	$\mathcal{R}_{Cu}$ (%)	$\mathcal{R}_{Zn}$ (%)	$\mathcal{M}_{Fe}$ Shermann (%)	$\mathcal{M}_{Cu}$ Shermann (%)	$\mathcal{M}_{Zn}$ Shermann (%)	$\sum \mathcal{M}_i$ Shermann (%)
Fe:Cu:Zn_1:1:1_Melle2_A	50	29	21	46	33	21	48	32	19	**99**
Fe:Cu:Zn_1:1:1_Melle2_B	49	27	24	45	34	21	47	33	18	**98**
Fe:Cu:Zn_1:1:1_Melle2_C	50	29	22	42	32	26	47	34	24	**105**

On note, Tableau 21, que la méthode de Shermann appliquée avec les coefficients d'interaction déterminés à partir des *vitriols* binaires permet d'améliorer les résultats de quantification du fer par rapport à l'approximation utilisant le signal normalisé $\mathcal{R}_{Fe}$. En revanche il n'y a pas d'amélioration notable de la quantification du cuivre et du zinc. Cela est dû au fait que nous n'avons pas déterminé de terme correctif des effets inter éléments entre le cuivre et le zinc. Quoi qu'il en soit, la méthode de Shermann devrait fonctionner et nous permettre d'évaluer correctement les taux de métaux de vitriols composés de fer, de cuivre et de zinc après un étalonnage approprié.

Ainsi, la méthode de Shermann nous semble bien adaptée au dosage des vitriols combinant plusieurs métaux. Cette méthode ne requiert pas un nombre élevé d'échantillons pour évaluer les effets de matrice, ce qui est particulièrement intéressant dès lors que l'on s'intéresse à des *vitriols* comportant trois éléments métalliques, voire plus.

A retenir

- Nous avons pris connaissance de la méthode de Shermann à la fin de ce travail de thèse et avons exploré ses possibilités.
- Les fractions $\mathcal{P}_M$ des aires des raies K_α donnent une première estimation des pourcentages molaires en métaux.
- L'équation de Shermann permet d'affiner cette estimation en quantifiant les effets inter-éléments qui induisent une sur ou sous-évaluation des quantités de métaux.
- Cette démarche est efficace doser des solutions aqueuses et des cristaux de *vitriols*.
- Comme elle nécessite moins d'échantillons étalons que la démarche présentée section III, elle constitue une alternative intéressante pour doser des *vitriols* contenant 3 métaux et plus.

Chapitre 4 : Résultats

I – Caractérisation des *vitriols* synthétisés

Les *vitriols* synthétisés à partir de solutions associant, d'une part des sulfates de fer et de cuivre et d'autre part des sulfates de fer et de zinc, ont des aspects visuels variés qui seront détaillés ici. Ils correspondent à différentes structures minéralogiques, identifiées par spectroscopie Raman et DRX. Leurs compositions élémentaires, mesurées à différentes échelles grâce aux cartographies de fluorescence des rayons X, sont présentées et discutées dans cette partie avec une attention particulière portée aux éventuelles hétérogénéités de composition, que ce soit au sein d'une même synthèse, ou d'un même échantillon. Le cas d'éventuelles contaminations en métaux lourds liées à l'emploi, pendant les synthèses, de chaudrons tapissés de plomb sera également abordé, ainsi que la possibilité de réduire les contaminations en cuivre par l'emploi d'objets en fer. Ces différentes approches donnent une première illustration des *vitriols* synthétisables selon les techniques décrites par Agricola et Pline l'Ancien. Une partie des résultats d'analyse des échantillons de *vitriols* synthétisés ont fait l'objet d'une publication disponible à la fin des annexes de ce manuscrit.

I.1 – Aspect visuel et structures cristallines des *vitriols* synthétisés

I.1.a – Aspect des vitriols synthétisés sur la plateforme expérimentale de Melle

Le protocole de synthèse des *vitriols* à partir de solutions combinant, en proportions variées, sulfates de fer et de cuivre (respectivement sulfates de fer et de zinc) a été décrit chapitre 2-I. Chaque synthèse a fait l'objet de mesures de pH à l'aide de papier pH, avant et après précipitation (Tableau 22).

Tableau 22 : pH des solutions saturées par évaporation dans une cuve en plomb chauffée par un feu de bois après chauffage et après précipitation des vitriols.

Nom de la synthèse	Proportion molaire en métaux (%)			Volume évaporé au chauffage	Mesures du pH	
	Fe	Cu	Zn		Après chauffage	Après précipitation
Melle_Fe:Cu_3:1	75	25	-	53 %	2,2	2,0
Melle_Fe:Cu_1:1	50	50	-	60 %	2,3	1,6
Melle_Fe:Cu_1:1_A	50	50	-	64 %	1,0	<1,0
Melle_Fe:Cu_1:3	25	75	-	57 %	3,0	2,2
Melle_Fe:Zn_3:1	75	-	25	52 %	2,0	1,8
Melle_Fe:Zn_1:1	50	-	50	50 %	2,0	1,8
Melle_Fe:Zn_1:1_A	50	-	50	59 %	1,0	<1
Melle_Fe:Zn_1:3	25	-	75	57 %	3,5	3,0
Melle_Fe:Cu:Zn_1:1:1	33	33	33	54 %	2,0	1,8

Ces mesures montrent que les solutions s'acidifient systématiquement lors du refroidissement et la cristallisation des *vitriols*. Ce phénomène est très certainement associé à l'oxydation du fer(II) en fer(III) dû au milieu aéré et au fait que les solutions n'ont pas été initialement drastiquement acidifiées.

Le dépôt marron au fond des cuves en plomb

Lorsque les solutions sont transférées dans les bocaux en verre pour être mises à refroidir, elles sont, la plupart du temps, turbides, ce qui suggère la formation d'un précipité en suspension. On observe, après refroidissement une décantation de ces composés qui se déposent au fond du bocal avant même que la cristallisation des *vitriols* soit amorcée. Cette observation vaut pour toutes les synthèses, à l'exception de celles qui sont fabriquées avec des solutions acidifiées (Melle_Fe:Cu_1:1_A et Melle_Fe:Zn_1:1_A).

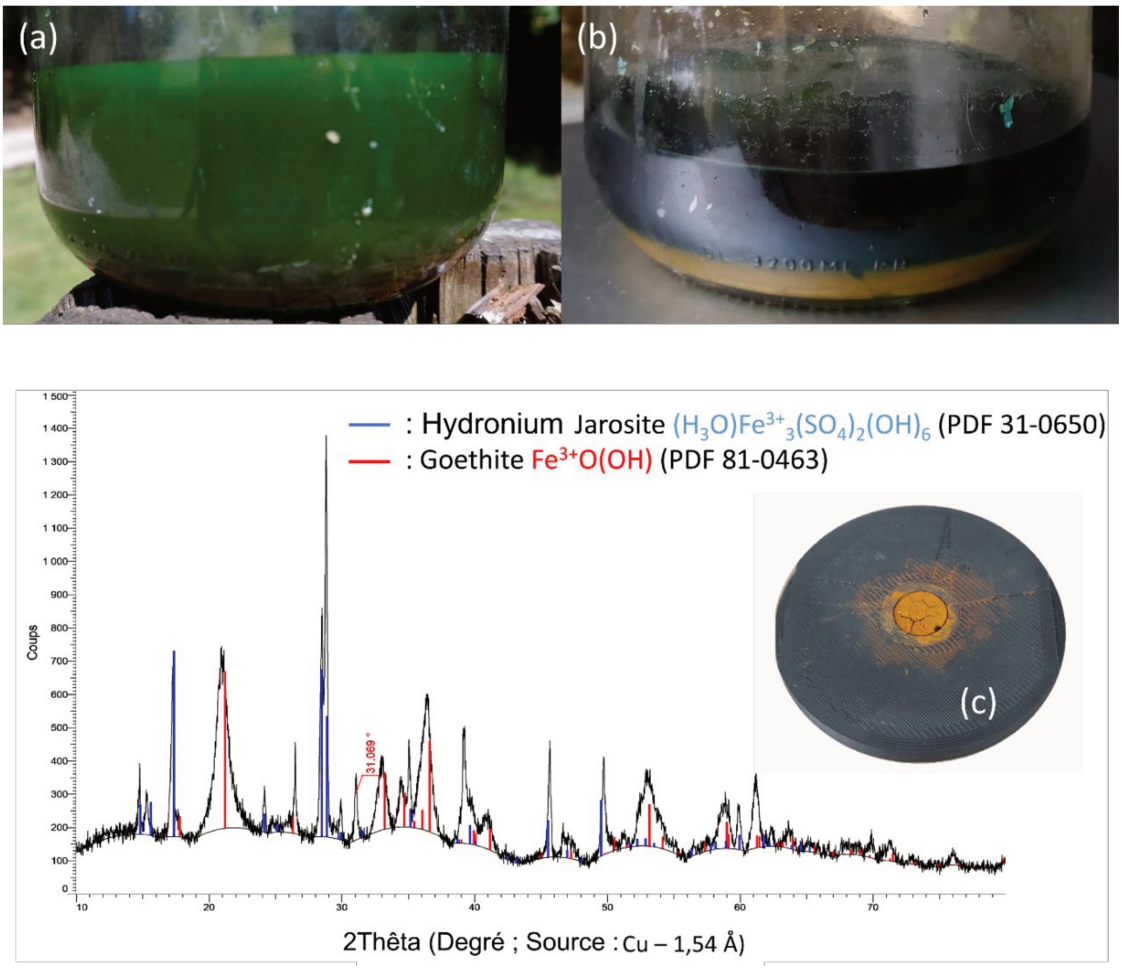


Figure 52 : Photographies et diffractogramme des précipités de fer marron en suspension, après évaporation de la solution Melle_Fe:Cu_1:1 (a), déposés en fond de cuve après cristallisation des vitriols (b), et séchés sur un support d'analyse DRX sur poudre (c).

Nous avons prélevé une suspension concentrée des dépôts marrons en fond de cuve à l'issue de la synthèse du *vitriol* Melle_Fe:Cu_1:1 (Figure 52 b). Nous l'avons ensuite séparée autant que possible de la phase aqueuse par centrifugation. La pâte visqueuse résultante a été étalée sur un support plan de DRX en poudre pour être caractérisée. Le diffractogramme révèle que ce dépôt est principalement composé de goethite ($Fe^{3+}OOH$) et d'hydronium jarosite ($(H_3O)Fe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$) (Figure 52 c). L'apparition de ces deux minéraux est cohérente avec l'acidification des solutions de sulfates de fer.

Les cristaux de vitriol

Nous allons maintenant nous intéresser à la couleur et la forme des cristaux de *vitriols* que nous avons synthétisés sur la plateforme d'archéologie expérimentale de Melle. Compte tenu des

multiples nuances observées, qui parfois dépendent aussi largement de la lumière, il ne nous a pas semblé pertinent d'entreprendre des mesures colorimétriques, d'autant que nous n'avions pas à disposition des cristaux parfaitement calibrés en taille. Nous nous sommes contentés de définir trois teintes de manière un peu schématique : (i) le bleu, qui se déclinera sous deux versions, bleu clair et bleu foncé ; (ii) le turquoise, que certains appelleraient bleu et d'autres vert ; et (iii) le vert pomme, qui est un vert avec des tonalités chaudes.

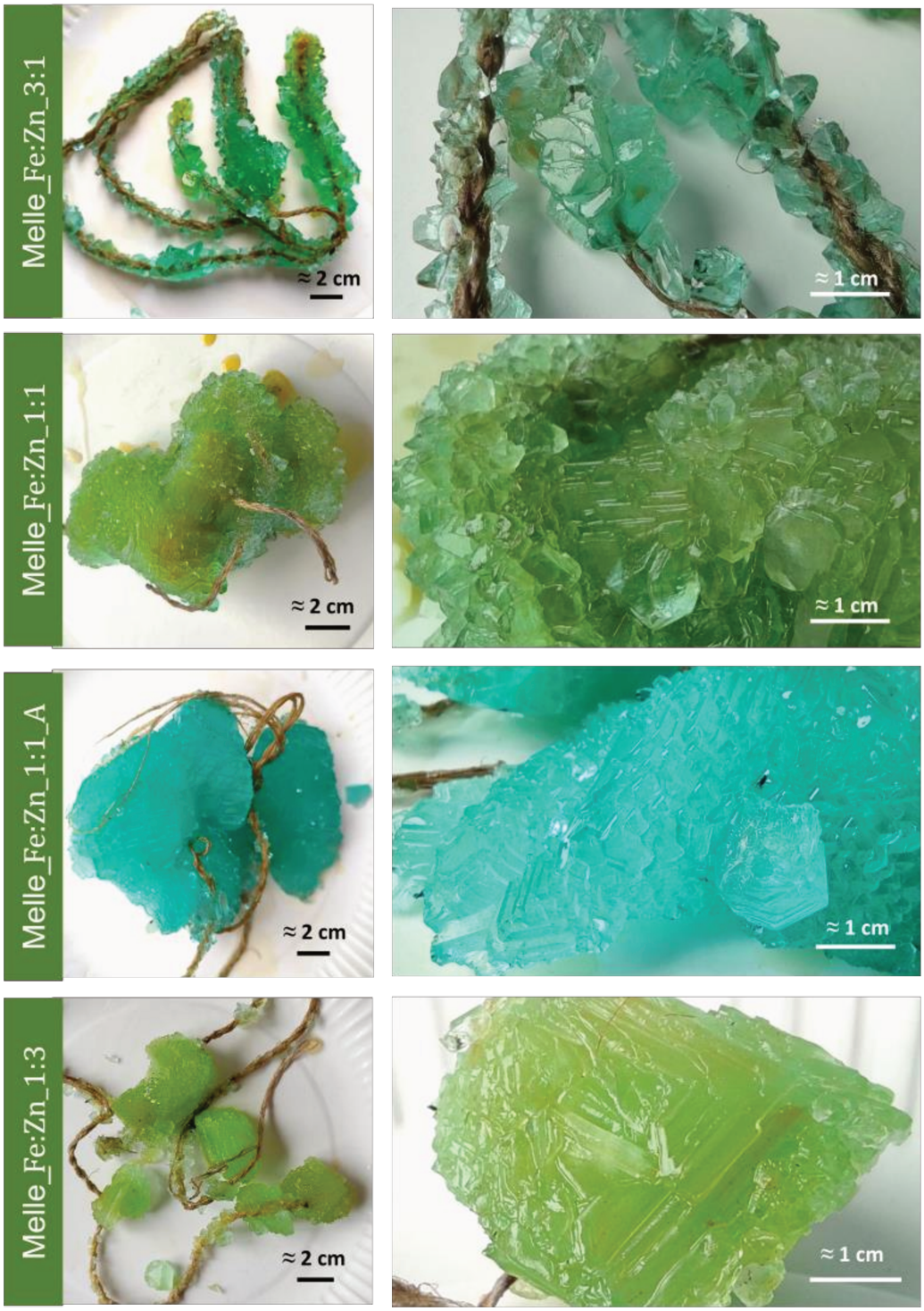


Figure 53 : Sulfates de fer et zinc synthétisés sur la plateforme d'archéologie expérimentale de Melle. La référence Melle_Fe:Zn1 :1_A correspond à une synthèse faite à partir d'une solution de sulfate de fer et de sulfate de zinc acidifiée à

l'acide sulfurique où le fer et le zinc sont en concentration équimolaire. Les autres synthèses sont réalisées à partir de solutions non acidifiées. La couleur de l'échantillon Melle_FeZn_1 :1_A est qualifiée de turquoise. Celle des autres échantillons de vert pomme.

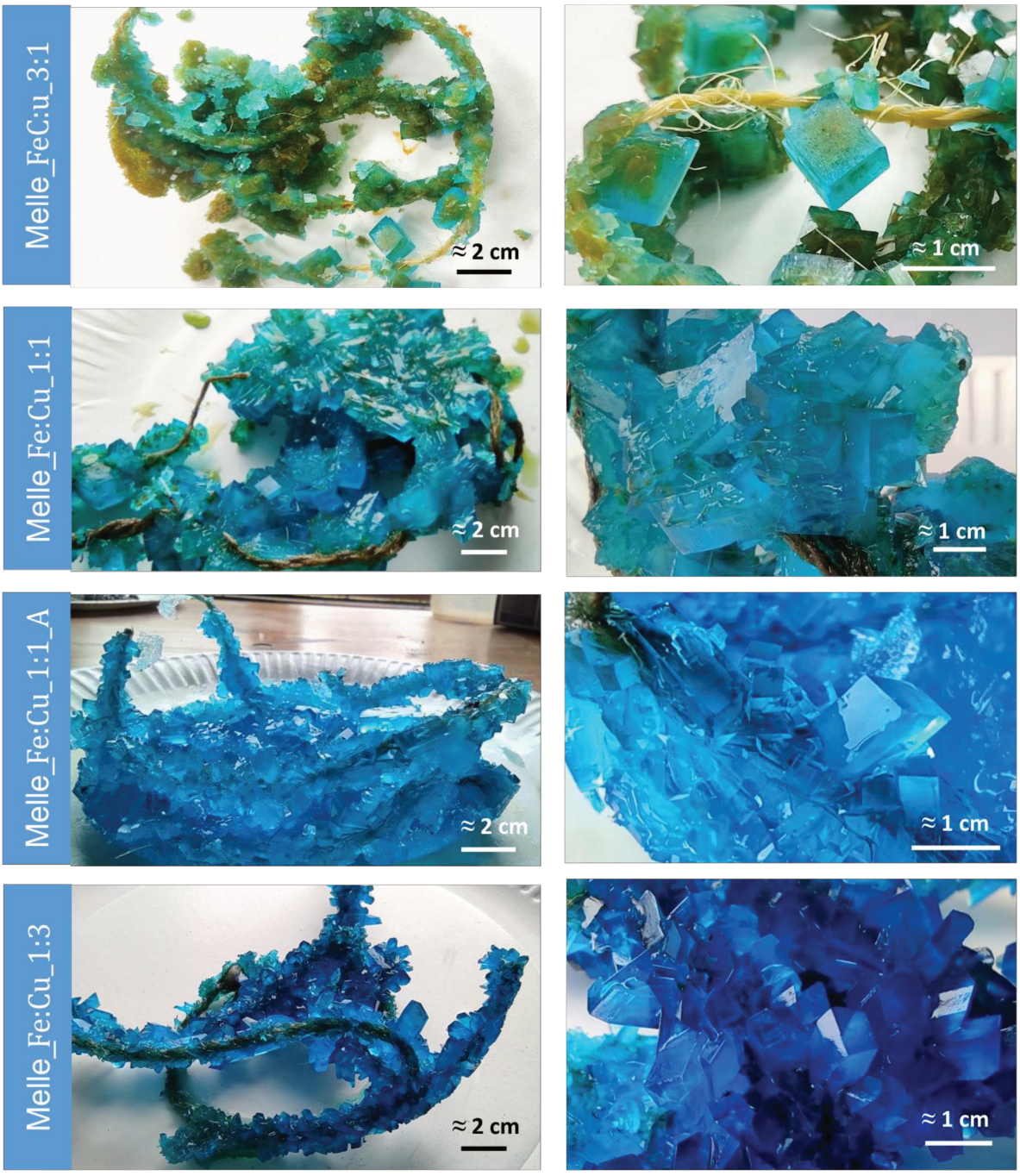


Figure 54 : Sulfates de fer et cuivre synthétisés sur la plateforme d'archéologie expérimentale de Melle. La référence Melle_Fe:Cu_A correspond à une synthèse faite à partir d'une solution de sulfate de fer et de sulfate de cuivre acidifiée à l'acide sulfurique où le fer et le cuivre sont en concentration équimolaire. Les autres synthèses sont réalisées dans des solutions non acidifiées. La couleur de l'échantillon Melle_FeCu_3 :1 est qualifiée de turquoise. Celle des échantillons Melle_FeCu_1 :1 et Melle_FeCu_1:1_A de bleu pâle. Celle de l'échantillon Melle_FeCu_1:3 de bleu foncé.

Les Figure 53 et Figure 54 montrent l'aspect des différents *vitriols* obtenus sur la plateforme expérimentale de Melle. De manière générale, les *vitriols* obtenus avec les mélanges de sulfates de fer et de sulfate de zinc ont une couleur qui oscille entre le turquoise et le vert pomme alors que ceux obtenus avec des mélanges de sulfates de fer et de sulfate de cuivre ont une couleur turquoise à bleue.

Pour les *vitriols* incorporant du cuivre, les teintes des cristaux sont d'autant plus turquoise que les solutions utilisées sont riches en fer (Ex. Melle_Fe:Cu_3:1) et d'autant plus bleues que les solutions sont riches en cuivre (Ex. Melle_Fe:Cu_1:3). Les cristaux de *vitriols* incorporant du zinc sont également d'autant plus turquoise que les solutions utilisées sont riches en fer (Ex. Melle_Fe:Zn_3:1). Ils prennent une teinte vert pomme lorsque la solution s'enrichit en zinc (Ex. Melle_Fe:Zn_1:3).

La taille des cristaux formés est aussi sensiblement différente d'une série à l'autre. Les *vitriols* de fer et de cuivre forment un chapelet de cristaux centimétriques autour des cordelettes de chanvre alors que les *vitriols* de fer et de zinc forment des agglomérats massifs de cristallites. Cela est probablement dû au fait que les solutions de sulfates de fer et de zinc sont plus concentrées que les solutions de sulfates de fer et de cuivre (Chapitre 2, Tableau 3), et donc beaucoup plus largement sursaturées.

Les synthèses Melle_Fe:Cu_1:1_A et Melle_Fe:Zn_1 :1_A, issues de solutions de sulfates métalliques acidifiées, se distinguent tout particulièrement de leurs homologues préparées avec des solutions non acidifiées (Melle_Fe:Cu_1:1 et Melle_Fe:Zn_1 :1). Nous avons mesuré un pH inférieur à 1 pour les solutions acidifiées alors que leurs pendants non acidifiés ont un pH proche de 1,8. Cette différence de conditions expérimentales a deux conséquences : dans les solutions acidifiées, il ne se forme pas de dépôt marron et les cristaux montrent des teintes qui correspondent à du bleu pour le *vitriol* de fer et de cuivre, et à du turquoise pour le *vitriol* de fer et de zinc. Ces teintes pourraient être qualifiées de pures pour un vitriol dont le fer est exclusivement divalent car considérées comme non impactées par la nuance jaune-marron que l'on associe à la présence de fer(III) dans les cristaux. Ceci a très certainement un rôle à jouer dans notre perception de l'échantillons Melle_Fe:Cu_1:1 et Melle_Fe:Zn_1:1.

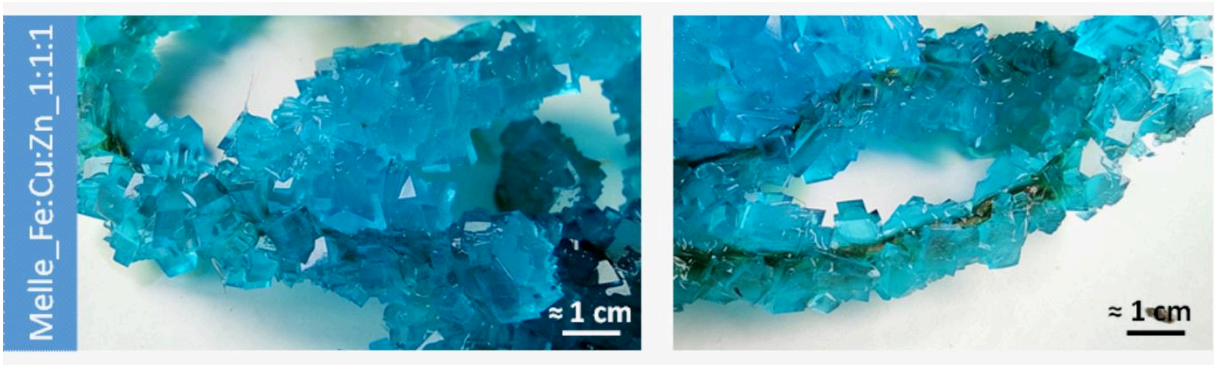


Figure 55 : Sulfate de fer, de cuivre et de zinc synthétisé sur la plateforme d'archéologie expérimentale de Melle réalisée à partir d'une solution de sulfate de fer, sulfate de zinc et sulfate de cuivre non acidifiée.

Enfin, le vitriol synthétisé à partir d'une solution composée de sulfate de fer, sulfate de cuivre et sulfate de zinc a une couleur qui s'approche de celle du vitriol Melle_Fe:Cu_1:1_A. Nous n'observons pas d'inclusion du dépôt marron dans les cristaux en dépit d'un pH mesuré similaire aux autres synthèses effectuées à Melle (Figure 55).

I.1.b – Aspect des vitriols synthétisés au laboratoire

La Figure 56, montre que les *vitriols* synthétisés au laboratoire présentent des tailles de cristallites qui sont assez peu reproductibles au sein d'une même série de synthèses. Pour deux *vitriols* synthétisés à partir de solutions saturées similaires, on peut aussi bien former des cristaux quasi centimétriques que des cristallites millimétriques. Par exemple, la synthèse Fe:Zn_3 :1_II donne lieu à

de petits cristallites millimétriques alors que la synthèse Fe:Zn_3:1_III, réalisée dans des conditions similaires, conduit à la formation de cristaux centimétriques.

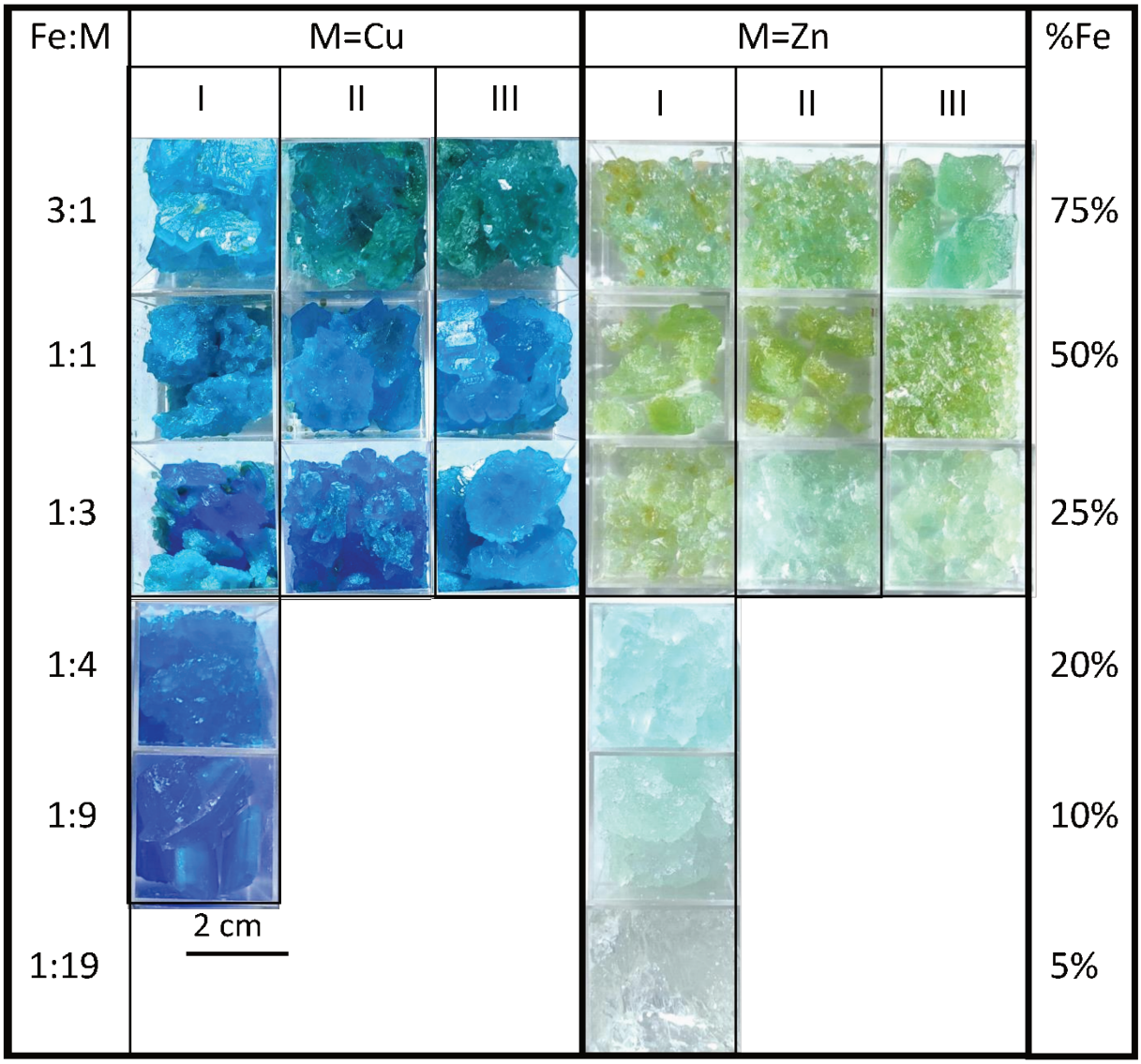


Figure 56 : Photographies des différentes synthèses de sulfates métalliques de laboratoire. Les solutions utilisées pour les synthèses sont décrites chapitre 2, tableau 4. La première colonne désigne la proportion Fe:M des sulfates métalliques présents dans les solutions de synthèse. Les trois premières colonnes correspondent aux images des trois synthèses I, II et III de vitriols de fer et de cuivre. Leur numérotation en chiffre romain est signalée sur la première ligne du tableau. Les trois colonnes suivantes correspondent aux images des synthèses tripliquées de vitriol de fer et de zinc. Par exemple l'image de la première ligne et première colonne correspond au vitriol Fe:Cu_3:1_I. Enfin, la dernière colonne exprime le pourcentage molaire de fer rapporté à tous les métaux présents dans la solution de laquelle le vitriol est tiré.

Du point de vue de la couleur des cristaux, les *vitriols* qui incorporent du cuivre tirent sur le bleu alors que ceux qui incorporent du zinc tirent sur le vert. Tout comme la taille des cristaux, les couleurs des différentes synthèses préparées à partir de solutions similaires ne sont pas toujours équivalentes : ainsi, les cristaux Fe:Zn_1:3_I ont une couleur plutôt vert pomme alors que leurs homologues des synthèses Fe:Zn_1:3_II et Fe:Zn_1:3_III sont turquoise. Cette couleur turquoise est similaire à celle qui est observée sur le *vitriol* Melle_Fe:Zn_1:1_A préparé à partir d'une solution acidifiée. Elle reste perceptible pour les synthèses réalisées avec plus de 90% de zinc en solution (Fe:Zn_1:4_I et Fe:Zn_1:9_I) et finit par disparaitre lorsque les solutions ne contiennent que 5% de fer (Fe:Zn_1:19_I).

Les vitriols incorporant du cuivre sont quant à eux franchement bleus, à l'exception des synthèses Fe:Cu_3:1_II et Fe:Cu_3:1_II qui comportent quelques nuances de vert. Le bleu de ces synthèses est similaire à celui qui est obtenu sur le vitriol Melle_Fe:Cu_1:1_A préparé avec une solution acidifiée. Il est d'autant plus foncé que la teneur en cuivre dans la solution initiale est élevée. Les *vitriols* Fe:Cu_1:3_I et Fe:Cu_1:3_II, fabriqués avec les solutions les plus riches en cuivre (75%) ont, quant à eux, la particularité de présenter deux familles de cristaux, certains bleu clair et d'autres bleu foncé.

I.1.c Identification des phases formées par spectroscopie Raman et diffraction des rayons X

Impact de l'orientation cristalline sur le signal Raman

Nous avons vu dans le chapitre 2.II que la spectroscopie Raman est une méthode analytique qui permet de discriminer les phases de sulfates métalliques hydratées. De plus, les intensités relatives des émissions Raman sont susceptibles de varier en fonction de l'orientation du cristal par rapport au faisceau laser. Nous avons donc, dans un premier temps, exploré l'étendue de ces variations. Nous avons analysé un échantillon de sulfate de fer heptahydraté (mélanterite) obtenu par précipitation d'une solution pure de sulfate de fer. L'analyse Raman, menée sous six plans de clivage différents (Figure 57), montre que l'orientation du cristal a bien un impact sur les intensités relatives des pics d'émission. Selon l'orientation du cristal, certaines fréquences d'émission seront favorisées ce qui conduit à des formes de bandes visuellement différentes sur le spectre. On observe les mêmes phénomènes pour la chalcantite (Figure 58). Ces variations concernent cependant surtout les raies secondaires. Elles ne compromettent pas la discrimination de la mélanterite par rapport à la chalcantite ou à la goslarite, qui repose principalement sur la bande la plus intense liée aux élongations S-O (977 cm^{-1} pour la mélanterite, 984 cm^{-1} pour la chalcantite et 1 022 cm^{-1} pour la goslarite).

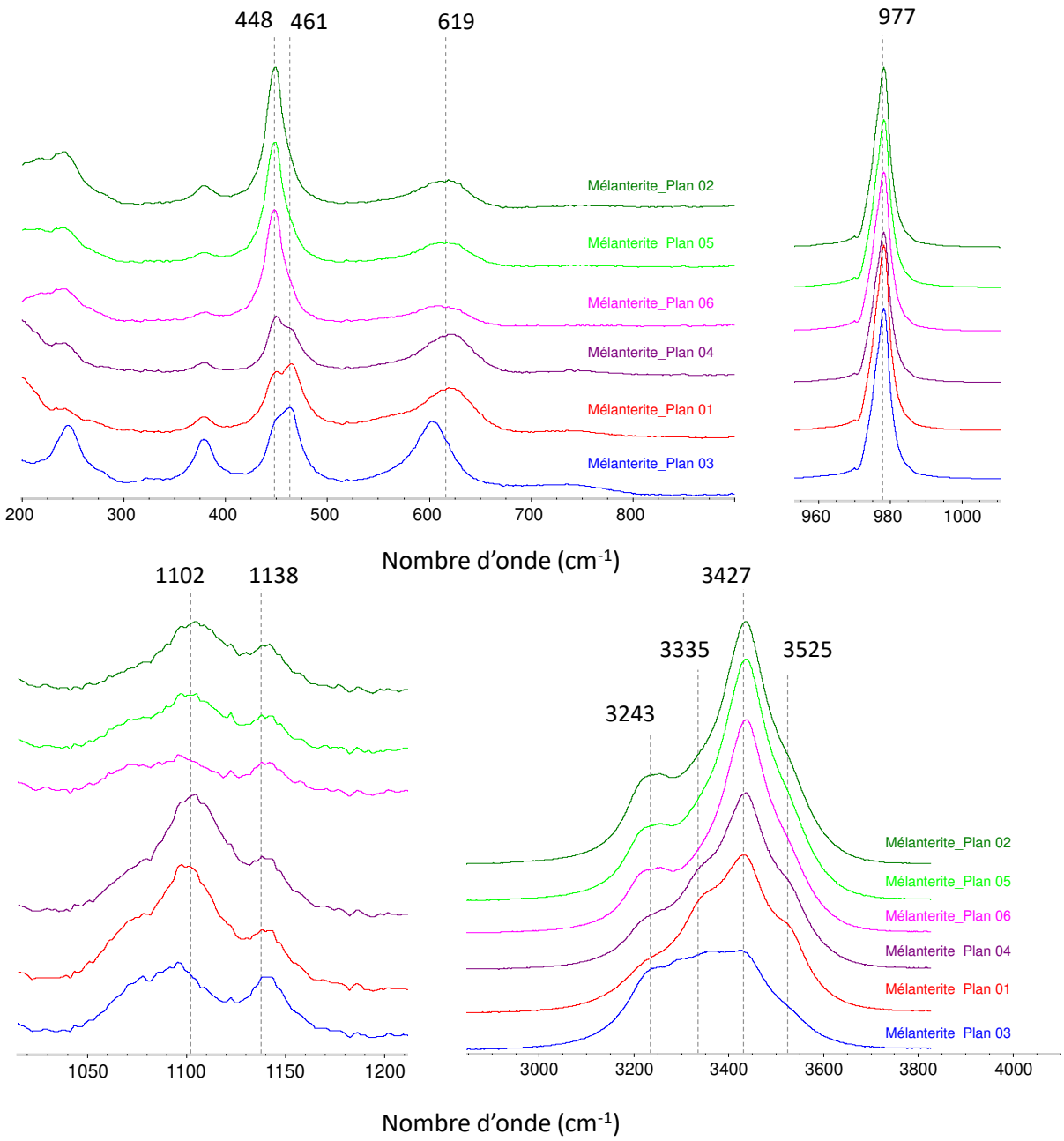


Figure 57 : Spectres Raman de mélanterite acquis sous différents plans de clivage qui illustrent les effets de l'orientation cristalline sur l'intensité des émissions Raman correspondant aux liaisons S-O et O-H. Chaque spectre est une moyenne de 5 acquisitions en des points différents du plan.

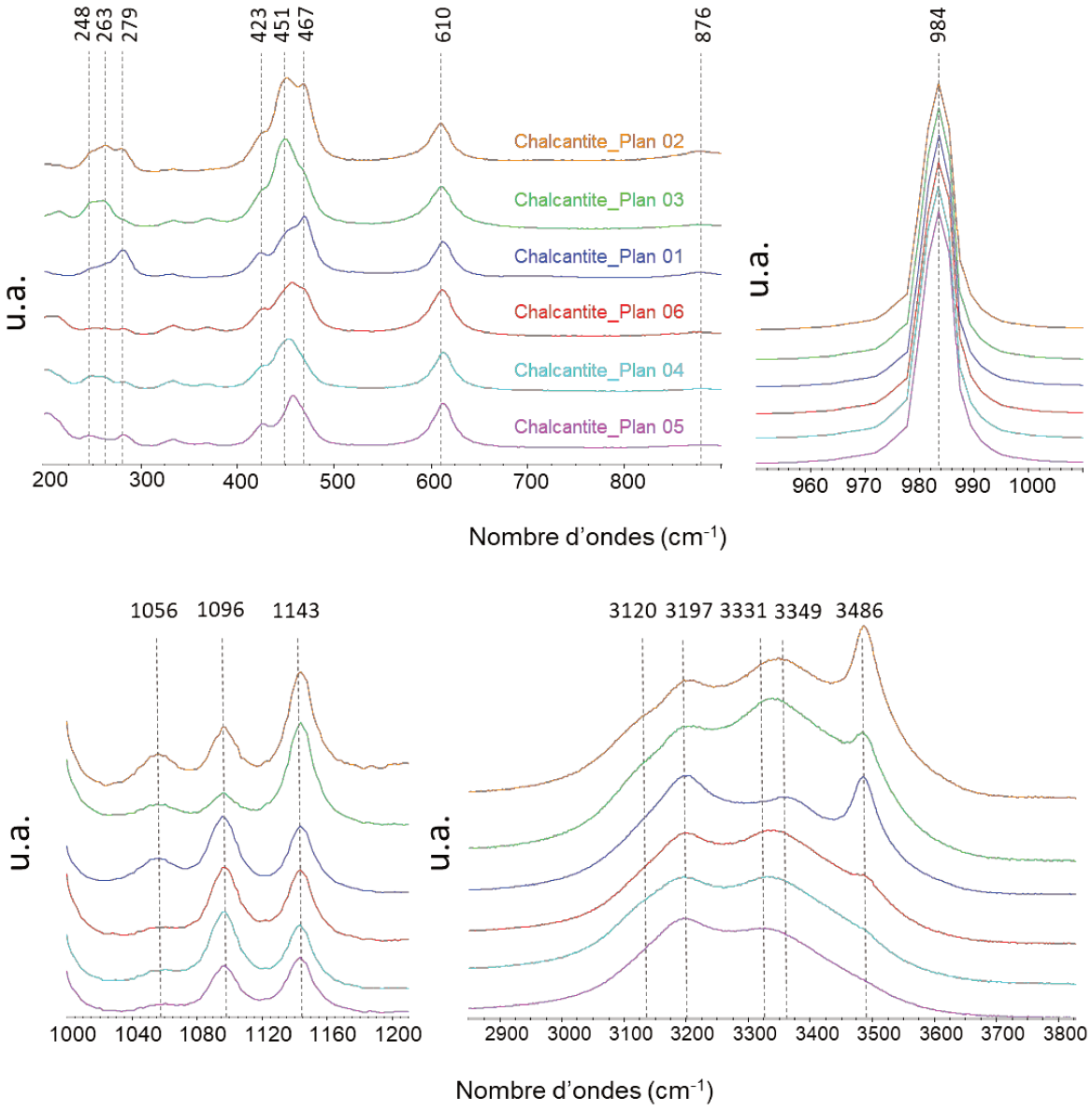


Figure 58 : Spectres Raman de chalcantite acquis sous différents plans de clivage qui illustrent les effets de l'orientation cristalline sur l'intensité des émissions Raman correspondant aux liaisons S-O et O-H. Chaque spectre est une moyenne de 5 acquisitions en des points différents du plan.

L'analyse Raman des échantillons de *vitriols* montre que la grande majorité des cristaux produits correspond au signal de la mélanterite. Seules quelques synthèses conduisent à l'apparition de chalcantite et de goslarite. Cependant, la spectroscopie Raman ne donne accès qu'à la composition de surface des cristaux. Pour être bien certains que ces phases sont bien représentatives du cœur des échantillons, nous avons fait appel à la diffraction des rayons X, sur quelques cristaux sur lesquels le signal de la mélanterite avait été mesuré en spectroscopie Raman (Figure 59).

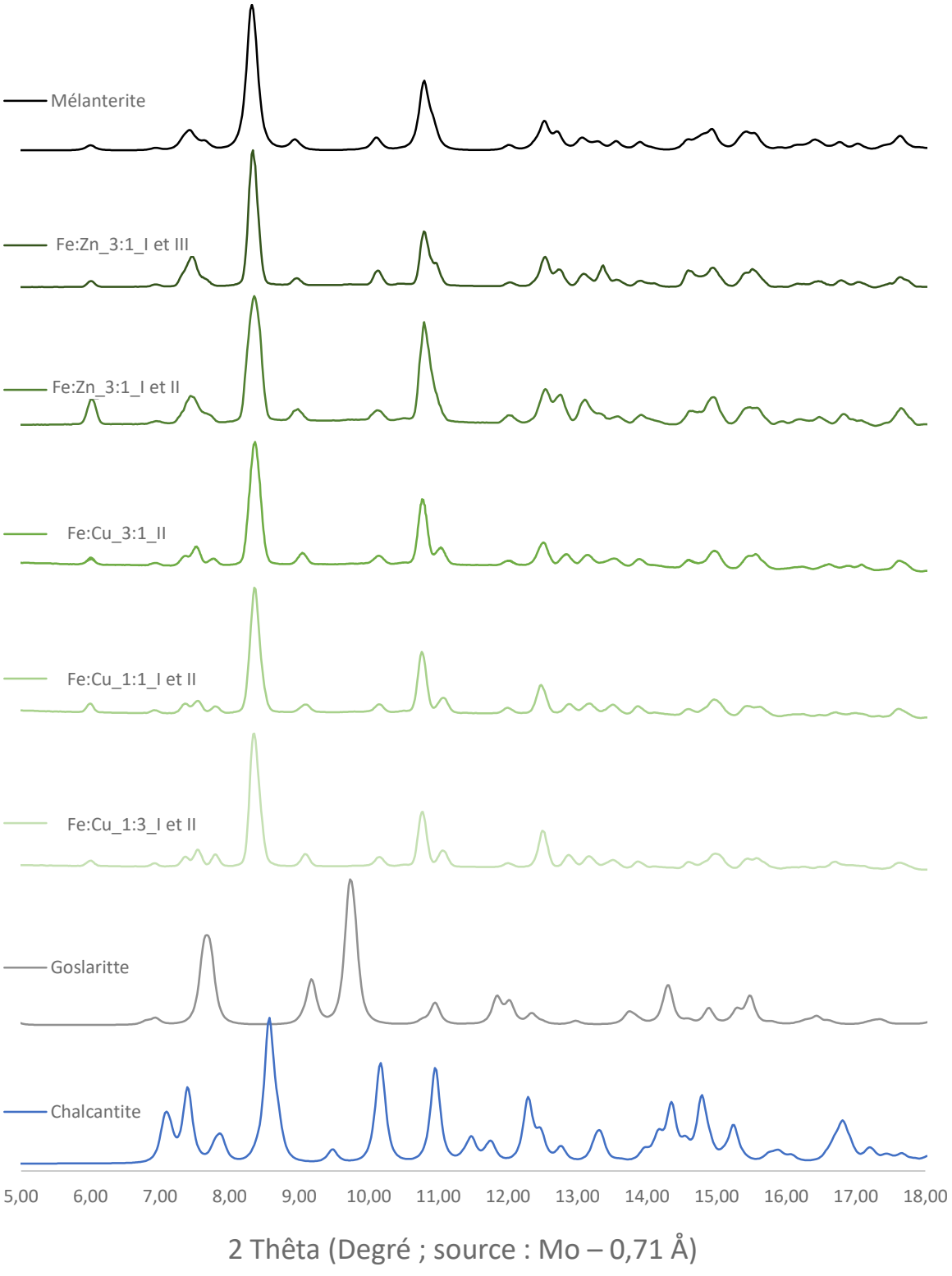


Figure 59 : Mesures de diffraction des rayons X sur des vitriols de laboratoire. Les diffractogrammes sont obtenus par analyse d'échantillons en poudre placés en capillaires dans leur solution saturée. Les libellés des spectres correspondent à ceux des synthèses décrites tableau 4 du chapitre 2. Les diffractogrammes de mélanterite, de chalcantite et de goslarite de référence sont les mêmes que ceux citées en chapitre 2, à savoir respectivement les références [96-900-7483], [96-900-8254] et [99-100-0000].

Ces analyses DRX confirment que la mélanterite est bien la phase minéralogique des échantillons présentant un pic d'émission Raman à 978 cm^{-1}. Elles corroborent sans ambiguïté les analyses Raman. Le rapprochement des mesures DRX avec l'aspect visuel des synthèses (Figure 56) montre que la mélanterite peut présenter une grande palette de couleurs. Cette observation est cohérente avec la variabilité des couleurs observées sur des échantillons de mélanterite prélevés dans les mines (Peterson, 2003) .

Lorsque l'on regarde plus en détail les diffractogrammes, il apparaît de légers décalages ou encore des dissymétries de certains pics par rapport aux diffractogrammes de référence. Ces différences sont attribuables à la substitution du fer par le cuivre ou le zinc, ce qui déforme le réseau cristallin et donc le diffractogramme par rapport à un cristal de mélanterite pur en fer. Ainsi, le doublet de pics de la mélanterite autour de 10,8° s'écarte progressivement au fur et à mesure que l'échantillon s'enrichit en cuivre. Ces modifications légères des diffractogrammes n'empêchent en rien l'identification des phases en présence. Ainsi, les diffractogrammes montrent que les cristaux analysés correspondent à une seule phase minéralogique ce qui confirme que les analyses de surface réalisées par spectroscopie Raman sont aussi représentatives du volume des échantillons de *vitriol*.

Phases cristallines obtenues à partir des mélanges de sulfate de fer et de sulfate de cuivre

Le Tableau 23 regroupe les différentes observations réalisées sur les *vitriols* combinant fer et cuivre ainsi que les phases cristallines détectées. Tous les *vitriols* préparés avec des solutions où le fer est en quantités supérieures ou égales au cuivre (Fe:Cu_3:1 et Fe:Cu_1:1) correspondent exclusivement à la mélanterite. La formation de chalcantite n'est relevée que lorsque les solutions initiales contiennent plus de cuivre que de fer (Fe:Cu_1:3, Fe:Cu_1:4, Fe:Cu_1:9). Pour les synthèses réalisées avec les solutions les plus riches en cuivre (Fe:Cu_1:4, Fe:Cu_1:9), la chalcantite est la seule phase minérale détectée. En revanche, les *vitriols* issus des solutions de type Fe:Cu_1:3 sont susceptibles de correspondre à des mélanges de mélanterite et de chalcantite. C'est le cas, en particulier, des synthèses Fe:Cu_1:3_I et Fe:Cu_1:3_II qui distinguent deux groupes de minéraux avec des aspects bien différents (figure 4). Le premier groupe est bleu clair et correspond à de la mélanterite tandis que le second groupe de minéraux est bleu foncé et correspond à de la chalcantite. Ces synthèses montrent que ces deux phases de sulfates ne se mélangent pas au sein d'un même cristal mais croissent bien de manière séparée. En fait, la composition de la solution Fe:Cu_1:3 est particulière car elle conduit à une précipitation simultanée de mélanterite et de chalcantite. Cette co-précipitation n'a pourtant pas toujours lieu : les échantillons Melle_Fe:Cu_1:3 et Fe:Cu_1:3_III sont homogènes et correspondent respectivement à de la chalcantite et de la mélanterite. Cela suggère que la composition des solutions Fe:Cu_1:3 est proche du point eutonique du système ternaire $FeSO_4$-$CuSO_4$-H_2O.

Tableau 23 : Tableau résumant les phases minérales et l'aspect visuel des différents vitriols obtenus avec des solutions mélangeant sulfates de fer et de cuivre. L'ordre de grandeur de la taille des cristaux est indiqué par les termes « petit » (<0,3 cm), « moyen » (>0,3 cm et <0,6 cm) et « massif » (>0,6 cm). Mel = mélanterite. Chal = chalcantite

Synthèses de laboratoire					Synthèses réalisées à Melle				
Ref	**Couleur**	**Taille cristaux**	**Volume évaporé**	**Phase minérale**	**Ref Melle**	**Couleur**	**Taille cristaux**	**Volume évaporé**	**Phase minérale**
Fe:Cu_3:1_I	Bleu clair	Massif	≈ 60 %	Mel	*Melle_ Fe:Cu_3:1*	Turquoise	Massif	53 %	Mel
Fe:Cu_3:1_II	Turquoise	Petit	≈ 60 %	Mel					
Fe:Cu_3:1_III	Turquoise	Petit	≈ 60 %	Mel					
Fe:Cu_1:1_I	Bleu clair	Petit	≈ 60 %	Mel	*Melle_ Fe:Cu_1:1*	Bleu clair	Massif	60 %	Mel
Fe:Cu_1:1_II	Bleu clair	Moyen	≈ 60 %	Mel					
Fe:Cu_1:1_III	Bleu clair	Moyen	≈ 60 %	Mel	*Melle_ Fe:Cu_1:1_A*	Bleu clair	Massif	64 %	Mel
Fe:Cu_1:3_I	Bleu clair / Bleu foncé	Petit / Moyen	≈ 60 %	Mel/Chal	*Melle_ Fe:Cu_1:3*	Bleu foncé	Massif	57 %	Chal
Fe:Cu_1:3_II	Bleu clair / Bleu foncé	Petit	≈ 60 %	Mel/Chal					
Fe:Cu_1:3_III	Bleu clair	Petit	≈ 60 %	Mel					
Fe:Cu_1:4_I	Bleu foncé	Petit	≈ 60 %	Chal					
Fe:Cu_1:9_I	Bleu foncé	Massif	≈ 60 %	Chal					

Phases cristallines obtenues à partir des mélanges de sulfate de fer et de sulfate de zinc

Le Tableau 24 récapitule les différentes observations réalisées sur les *vitriols* combinant fer et zinc ainsi que les phases cristallines détectées. Comme pour le *vitriol* de fer et de cuivre, il se forme principalement de la mélanterite, et ce, même lorsque les solutions contiennent quatre fois plus de zinc que de fer. La goslarite ne se forme que lorsque le pourcentage de fer est inférieur ou égal à 10%. Aucune de nos synthèses ne donne lieu à une co-précipitation de mélanterite et de goslarite. Ceci étant, le fait de basculer de mélanterite (Fe:Zn_1:4) à goslarite (Fe:Zn_1:9) lorsque le pourcentage molaire de fer passe de 20% à 10% suggère que, comme pour le système $FeSO_4$-$CuSO_4$-H_2O, le système ternaire $FeSO_4$-$ZnSO_4$-H_2O possède un point eutonique pour une composition élémentaire des solutions située entre Fe:Zn_1 :4 et Fe:Zn_1 :9.

Tableau 24 : Tableau d'état des vitriols de zinc synthétisés au laboratoire avec le volume de solution saturée restante après cristallisation des minéraux. L'ordre de grandeur de la taille des cristaux est indiqué par les termes « petit » (<0,3 cm), « moyen » (>0,3 cm et <0,6 cm) et « massif » (>0,6 cm). Mel = mélanterite. Gos = goslarite

Synthèses de laboratoire					Synthèses réalisées à Melle				
Ref	**Couleur**	**Taille cristaux**	**Volume évaporé**	**Phase minérale**	**Ref Melle**	**Couleur**	**Taille cristaux**	**Volume évaporé**	**Phase minérale**
Fe:Zn_3:1_I	Vert Pomme	Petit	68%	Mel	*Melle_ Fe:Zn_3:1*	Vert Pomme	Massif	52%	Mel
Fe:Zn_3:1_II	Vert Pomme	Petit	69%	Mel					
Fe:Zn_3:1_III	Vert Pomme	Massif	78%	Mel					
Fe:Zn_1:1_I	Vert Pomme	Moyen	59%	Mel	*Melle_ Fe:Zn_1:1*	Vert Pomme	Massif	50%	Mel
Fe:Zn_1:1_II	Vert Pomme	Moyen	62%	Mel					
Fe:Zn_1:1_III	Vert Pomme	Petit	66%	Mel	*Melle_ Fe:Zn_1:1_A*	Turquoise	Massif	59%	Mel
Fe:Zn_1:3_I	Vert Pomme	Petit	56%	Mel	*Melle_ Fe:Zn_1:3*	Vert Pomme	Massif	57%	Mel
Fe:Zn_1:3_II	Turquoise	Petit	66%	Mel					
Fe:Zn_1:3_III	Turquoise	Petit	67%	Mel					
Fe:Zn_1:4_I	Turquoise	Petit	≈ 60 %	Mel					
Fe:Zn_1:9_I	Turquoise	Massif	≈ 60 %	Gos					
Fe:Zn_1:19_I	Translucide	Petit	≈ 60 %	Gos					

Finalement, il ressort de l'ensemble des analyses que les cristaux de mélanterite synthétisés à Melle ou en laboratoire à partir des différents mélanges Fe:Cu et Fe:Zn ont des teintes très différentes. En particulier l'acide sulfurique a un impact sur la couleur des *vitriols*, mais pas sur la phase minéralogique qui précipite.

Les cristaux produits à Melle plus massifs que ceux produits en laboratoire

Nous remarquons que les cristallites de *vitriols* synthétisées à Melle sont d'une taille centimétrique comparable d'une synthèse à une autre, et ce peu importe la composition des solutions initiales. En revanche, on observe une croissance cristalline peu répétable pour les *vitriols* synthétisés au laboratoire même pour des synthèses tripliquées à partir de solutions similaires. Ce phénomène peut être partiellement imputable au volume disponible qui, lorsqu'il est plus important (solutions de Melle) permet une meilleure croissance des minéraux.

Un second facteur qui entre en jeu est la présence de sites de nucléation artificiels apportés par la cordelette dans les synthèses de Melle. La croissance cristalline s'initie plus facilement à partir de la surface d'un matériau rugueux tel qu'une corde de chanvre. Cette dernière permet donc la pousse d'un nombre fini de cristallites toujours plus ou moins identiques du fait d'un espace disponible fini à la surface de cette dernière. A l'inverse, les solutions de laboratoire passent par une phase de nucléation dépendante de facteurs externes difficilement contrôlés tels que les défauts de surface du verre, la température, la concentration des saumures, la vitesse de refroidissement… Ces facteurs vont influer sur la quantité et la qualité des sites de nucléation. Ce sont pour ces raisons que la croissance

cristalline à partir des solutions de laboratoire est plus difficilement reproductible que celle issue des solutions de Melle.

I.2 – Analyses élémentaires des *vitriols* synthétisés

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à la quantité d'ions exogènes qui peuvent être accueillis dans les différentes structures cristallines obtenues. Nous avons donc mis en application la méthode de dosage élémentaire quantitative et non destructive par spectrométrie de fluorescence X développée dans le chapitre 3. Dans un premier temps, il a été nécessaire d'évaluer l'homogénéité de la composition en métaux des différents cristaux synthétisés, que ce soit au sein d'un même cristal, entre plusieurs cristaux d'une même synthèse, voire encore entre plusieurs synthèses préparées avec un même type de solution. Cette démarche nous a permis, dans un second temps, de tracer des diagrammes de proportions d'ions exogènes incorporés dans la mélanterite en fonction des proportions en métaux utilisées pour la fabrication des solutions.

I.2.a – Homogénéité/hétérogénéité de la composition élémentaire des vitriols synthétisés

Des échantillons ont été prélevés sur chaque synthèse de vitriol. Ils ont été cartographiés par fluorescence X (JetStream) avec un faisceau de 100 µm et avec des pas de 100 µm. Les spectres ont été sommés sur des carrés de 10x10 pixels en évitant les zones d'ombre lorsque les échantillons n'étaient pas parfaitement plans. En utilisant la calibration définie au chapitre 3, ces sommes ont permis de déterminer les compositions élémentaires en métaux (en pourcentage molaires) présents à la surface des échantillons avec une résolution de 1 mm². En considérant les surfaces du recto, du verso et parfois des côtés, nous avons cartographié, pour chaque prélèvement, des zones de 15 à 30 mm², ce qui nous a permis d'isoler 9 à 27 spectres correspondants chacun à des carrés de 10x10 pixels. Le signal mesuré pour chaque élément par l'appareil étant très intense (> 10 000 cps), les incertitudes liées aux statistiques de comptage sont négligeables au regard des hétérogénéités de composition au sein d'un même cristal ou d'un cristal à l'autre. L'incertitude de mesure du pourcentage élémentaire d'un élément a donc été estimée à partir de l'écart-type des pourcentages élémentaires calculés pour les spectres extraits sur des zones de 10x10 pixels. Ces écarts types rendent compte des hétérogénéités de composition élémentaire au sein d'un même cristal, ou sur un ensemble de plusieurs cristaux.

Les données expérimentales sont toutes regroupées dans les Tableau 25, Tableau 26, Tableau 27 et Tableau 28. Dans ces tableaux, nous avons distingué les cristaux prélevés par l'ajout d'une lettre majuscule après le nom de la synthèse de laquelle ils sont issus. Les proportions moyennes en cuivre et zinc ainsi que les écart-type associés présentés dans les colonnes bleues (respectivement blanches et jaunes) sont obtenus à partir des mesures réalisées sur un même cristal (respectivement sur une même synthèse et sur un même type de synthèse). Les données issues des colonnes bleues de ces tableaux sont également représentées sous forme d'histogramme dans les Figure 60 et Figure 61, avec des barres d'incertitudes qui correspondent à l'écart-type associé à chaque prélèvement.

Nous allons discuter dans les paragraphes qui suivent de l'homogénéité des synthèses, autrement dit la répartition spatiale des éléments dans le vitriol. Nous considérons homogènes des échantillons qui présentent des écarts de composition (écart-type) inférieurs à 5% de métaux.

Tableau 25 : Teneurs en zinc exprimées en pourcentage molaire et mesurées par fluorescence des rayons X (JetStream) sur des cristaux de vitriols de fer et de zinc synthétisés en laboratoire. L'homogénéité des synthèses est évaluée à trois échelles, celle du cristal (colonnes bleues) celle de la synthèse (colonnes blanches) et enfin à l'échelle des séries de synthèses (colonnes jaunes). L'échantillon grisé correspond aux prélèvements associés à une synthèse qui a été obtenue à partir d'une solution plus sursaturée que ses paires menant à la formation de cristaux qui possèdent une teneur en zinc supérieure à ses équivalents répliqués.

		homogénéité cristal			homogénéité pour une même synthèse			homogénéité d'une synthèse à l'autre		
prélèvement	**Phase**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Zn}$**	**Ecart-type**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Zn}$**	**Ecart-type**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Zn}$**	**Ecart-type**
Fe:Zn_3:1_I_A	Mel	18	9,9%	0,6%	33	10,0%	0,5%	74	10,0%	0,6%
Fe:Zn_3:1_I_B	Mel	15	10,0%	0,4%						
Fe:Zn_3:1_II_A	Mel	12	10,0%	0,9%	41	10,0%	0,7%			
Fe:Zn_3:1_II_B	Mel	12	9,9%	0,8%						
Fe:Zn_3:1_II_C	Mel	17	10,1%	0,3%						
Fe:Zn_3:1_III_A	Mel	17	19,7%	2,5%	53	18,1%	4,2%			
Fe:Zn_3:1_III_B	Mel	18	17,1%	4,2%						
Fe:Zn_3:1_III_C	Mel	18	17,6%	5,2%						
Fe:Zn_1:1_I_A	Mel	9	23,6%	0,6%	9	23,6%	0,6%	75	28,1%	4,3%
Fe:Zn_1:1_II_A	Mel	17	30,8%	3,8%	17	30,8%	3,8%			
Fe:Zn_1:1_III_A	Mel	14	25,1%	0,9%	49	25,1%	1,6%			
Fe:Zn_1:1_III_B	Mel	17	25,7%	1,7%						
Fe:Zn_1:1_III_C	Mel	18	25,7%	1,8%						
Fe:Zn_1:3_I_A	Mel	17	47,3%	2,4%	44	47,6%	1,8%	96	58,4%	3,7%
Fe:Zn_1:3_I_B	Mel	18	48,2%	1,2%						
Fe:Zn_1:3_I_C	Mel	9	46,9%	0,8%						
Fe:Zn_1:3_III_A	Mel	17	53,8%	2,5%	52	53,9%	2,1%			
Fe:Zn_1:3_III_B	Mel	17	53,2%	1,9%						
Fe:Zn_1:3_III_C	Mel	18	54,7%	1,5%						
Fe:Zn_1:4_I_A	Mel	19	72,0%	5,0%	57	71,9%	4,5%			
Fe:Zn_1:4_I_B	Mel	18	71,8%	4,1%						
Fe:Zn_1:9_I_A	Gos	18	93,6%	0,1%	56	93,0%	1,3%			
Fe:Zn_1:9_I_B	Gos	18	92,5%	1,8%						
Fe:Zn_1:19_I_A	Gos	9	95,0%	0,1%	9	95,0%	0,1%			

Tableau 26 : Teneurs en cuivre exprimées en pourcentage molaire et mesurées par fluorescence des rayons X (JetStream) sur des cristaux de vitriols de fer et de cuivre synthétisés en laboratoire. L'homogénéité des synthèses est évaluée à trois échelles, celle de la cristallite (colonnes bleues) celle de la synthèse (colonnes blanches) et enfin à l'échelle des séries de synthèses (colonnes jaunes).

		homogénéité cristal			homogénéité pour une même synthèse			homogénéité d'une synthèse à l'autre		
prélèvement	**Phase**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Cu}$**	**Ecart-type**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Cu}$**	**Ecart-type**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Cu}$**	**Ecart-type**
Fe:Cu_3:1_I_A	Mel	18	25,8%	2,5%						
Fe:Cu_3:1_I_B	Mel	18	26,9%	1,8%	54	25,5%	2,5%			
Fe:Cu_3:1_I_C	Mel	18	23,9%	2,2%						
Fe:Cu_3:1_II_A	Mel	16	25,4%	1,6%						
Fe:Cu_3:1_II_B	Mel	18	25,6%	2,8%	52	25,1%	2,6%	164	25,9%	2,8%
Fe:Cu_3:1_II_C	Mel	18	24,4%	3,0%						
Fe:Cu_3:1_III_A	Mel	20	27,9%	3,0%						
Fe:Cu_3:1_III_B	Mel	20	25,8%	1,7%	58	27,1%	2,9%			
Fe:Cu_3:1_III_C	Mel	18	27,5%	3,6%						
Fe:Cu_1:1_I_A	Mel	27	49,0%	0,8%						
Fe:Cu_1:1_I_B	Mel	18	47,3%	0,8%	72	47,8%	1,3%			
Fe:Cu_1:1_I_C	Mel	27	47,0%	1,0%						
Fe:Cu_1:1_II_A	Mel	18	46,6%	1,5%						
Fe:Cu_1:1_II_B	Mel	18	43,7%	2,4%	54	44,9%	2,2%	180	45,9%	2,2%
Fe:Cu_1:1_II_C	Mel	18	44,4%	1,6%						
Fe:Cu_1:1_III_A	Mel	18	45,6%	1,7%						
Fe:Cu_1:1_III_B	Mel	18	46,0%	0,6%	54	45,1%	1,6%			
Fe:Cu_1:1_III_C	Mel	18	43,8%	1,1%						
Fe:Cu_1:3_I_B	Mel	12	50,8%	1,7%						
Fe:Cu_1:3_I_D	Mel	14	59,7%	2,6%	36	52,7%	5,7%			
Fe:Cu_1:3_I_E	Mel	10	47,5%	1,2%						
Fe:Cu_1:3_II_A	Mel	27	42,3%	2,8%				148	47,3%	5,9%
Fe:Cu_1:3_II_B	Mel	27	43,9%	1,3%	92	43,1%	2,3%			
Fe:Cu_1:3_II_C	Mel	18	43,2%	2,1%						
Fe:Cu_1:3_III_A	Mel	20	43,7%	3,4%	20	43,7%	3,4%			
Fe:Cu_1:3_I_A	Chal	17	96,4%	0,6%						
Fe:Cu_1:3_I_C	Chal	16	97,0%	0,3%	51	96,5%	0,5%			
Fe:Cu_1:3_I_E	Chal	18	96,2%	0,3%						
Fe:Cu_1:4_I_A	Chal	20	95,9%	0,8%	38	95,7%	0,6%			
Fe:Cu_1:4_I_B	Chal	18	95,6%	0,2%						
Fe:Cu_1:9_I_A	Chal	19	98,5%	0,3%						

Tableau 27 : Teneurs en zinc exprimées en pourcentage molaire et mesurées par fluorescence des rayons X (JetStream) sur des cristaux de vitriols de fer et de zinc synthétisés à Melle. L'homogénéité des synthèses est évaluée à deux échelles, celle de la cristallite (colonnes bleues) et celle de la synthèse (colonnes blanches).

		homogénéité cristal			homogénéité pour une même synthèse		
prélèvement	**Phase**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Zn}$**	**Ecart-type**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Zn}$**	**Ecart-type**
Melle_Fe:Zn_3:1_A	Mel	20	12,8%	0,8%			
Melle_Fe:Zn_3:1_B	Mel	20	13,3%	1,0%			
Melle_Fe:Zn_3:1_C	Mel	10	13,3%	0,7%			
Melle_Fe:Zn_3:1_D	Mel	20	12,5%	0,7%			
Melle_Fe:Zn_3:1_E	Mel	20	11,2%	0,8%	150	12,8%	0,7%
Melle_Fe:Zn_3:1_F	Mel	10	13,7%	0,3%			
Melle_Fe:Zn_3:1_G	Mel	10	12,1%	0,6%			
Melle_Fe:Zn_3:1_H	Mel	10	13,2%	0,4%			
Melle_Fe:Zn_3:1_I	Mel	10	13,0%	0,3%			
Melle_Fe:Zn_3:1_J	Mel	20	12,5%	0,5%			
Melle_Fe:Zn_1:1_A	Mel	20	33,5%	2,4%			
Melle_Fe:Zn_1:1_B	Mel	18	34,9%	2,4%			
Melle_Fe:Zn_1:1_C	Mel	10	36,5%	1,1%			
Melle_Fe:Zn_1:1_D	Mel	16	32,4%	1,7%			
Melle_Fe:Zn_1:1_E	Mel	18	34,1%	2,1%	131	33,1%	2,0%
Melle_Fe:Zn_1:1_F	Mel	20	32,9%	1,9%			
Melle_Fe:Zn_1:1_G	Mel	10	32,8%	0,7%			
Melle_Fe:Zn_1:1_H	Mel	9	31,6%	3,8%			
Melle_Fe:Zn_1:1_I	Mel	10	29,5%	4,8%			
Melle_Fe:Zn_1:1_A_A	Mel	10	34,9%	2,5%			
Melle_Fe:Zn_1:1_A_B	Mel	10	35,5%	1,5%	30	36,2%	1,7%
Melle_Fe:Zn_1:1_A_C	Mel	10	38,1%	0,7%			
Melle_Fe:Zn_1:3_A	Mel	20	60,4%	2,2%			
Melle_Fe:Zn_1:3_B	Mel	20	59,5%	1,4%			
Melle_Fe:Zn_1:3_C	Mel	20	54,9%	3,1%			
Melle_Fe:Zn_1:3_D	Mel	12	64,5%	2,0%			
Melle_Fe:Zn_1:3_E	Mel	12	65,2%	1,2%			
Melle_Fe:Zn_1:3_F	Mel	18	64,5%	1,6%	184	60,6%	3,2%
Melle_Fe:Zn_1:3_G	Mel	18	58,6%	1,3%			
Melle_Fe:Zn_1:3_H	Mel	12	59,8%	1,6%			
Melle_Fe:Zn_1:3_I	Mel	18	57,4%	1,0%			
Melle_Fe:Zn_1:3_J	Mel	17	60,9%	0,9%			
Melle_Fe:Zn_1:3_K	Mel	17	60,8%	1,9%			

Tableau 28 : Teneurs en cuivre exprimées en pourcentage molaire et mesurées par fluorescence des rayons X JetStream) sur des cristaux de vitriols de fer et de cuivre synthétisés à Melle. L'homogénéité des synthèses est évaluée à deux échelles, celle de la cristallite (colonnes bleues) et celle de la synthèse (colonnes blanches).

		homogénéité cristal			homogénéité pour une même synthèse		
prélèvement	**Phase**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Cu}$**	**Ecart-type**	**nb spectres**	**$\mathcal{M}_{Cu}$**	**Ecart-type**
Melle_Fe:Cu_3:1_A	Mel	20	21,7%	4,1%			
Melle_Fe:Cu_3:1_B	Mel	16	27,8%	1,6%	55	25,3%	4,2%
Melle_Fe:Cu_3:1_C	Mel	19	27,1%	3,1%			
Melle_Fe:Cu_1:1_A	Mel	20	44,4%	1,6%			
Melle_Fe:Cu_1:1_B	Mel	20	44,1%	1,2%	60	44,2%	1,4%
Melle_Fe:Cu_1:1_C	Mel	20	44,0%	1,5%			
Melle_Fe:Cu_1:1_A_A	Mel	20	40,8%	1,8%			
Melle_Fe:Cu_1:1_A_B	Mel	20	43,5%	2,5%	50	41,6%	2,6%
Melle_Fe:Cu_1:1_A_C	Mel	10	39,8%	1,8%			
Melle_Fe:Cu_1:3_A	Chal	19	96,4%	0,5%			
Melle_Fe:Cu_1:3_B	Chal	18	96,8%	0,5%			
Melle_Fe:Cu_1:3_C	Chal	20	96,7%	0,5%			
Melle_Fe:Cu_1:3_D	Chal	9	96,8%	0,3%	102	96,7%	0,6%
Melle_Fe:Cu_1:3_E	Chal	9	96,1%	0,2%			
Melle_Fe:Cu_1:3_F	Chal	9	97,0%	0,4%			
Melle_Fe:Cu_1:3_G	Chal	9	97,4%	0,3%			
Melle_Fe:Cu_1:3_H	Chal	9	96,1%	0,8%			

Homogénéité au sein d'un même cristallite

Lors de la cartographie des prélèvements de vitriol, la plupart des échantillons possèdent un écart-type inférieur à 5%, à l'exception du prélèvement Fe:Zn_3:1_III_C. Ce dernier est issu d'une synthèse pour laquelle une quantité plus élevée de solvant a été évaporée ce qui a pour conséquence l'obtention d'une solution plus largement sursaturée qui semble impacter la teneur en zinc incorporé dans la mélanterite. En effet, nous observons des minéraux qui incorporent aux alentours 18% de zinc là où les autres synthèses Fe:Zn_3:1_I et II, en incorporent 10%. Ces différences de conditions expérimentales induisent également l'apparition d'un gradient de concentration plus fort qui s'illustre par une dispersion des mesures pour l'échantillon Fe:Zn_3:1_III multipliée par 5 à 10 par rapport aux réplicas Fe:Zn_3:1_I et II. Du fait de leur unicité liée aux conditions expérimentales, nous avons écarté cette synthèse dans la suite de la discussion.

Ainsi, en dehors de cette synthèse particulière, nous observons systématiquement des écart-types associés aux prélèvements inférieurs à 5% qui suggèrent que la croissance cristalline des vitriols se fait de manière homogène dans les conditions de manipulation appliquées au laboratoire et sur la plateforme d'archéologie expérimentale.

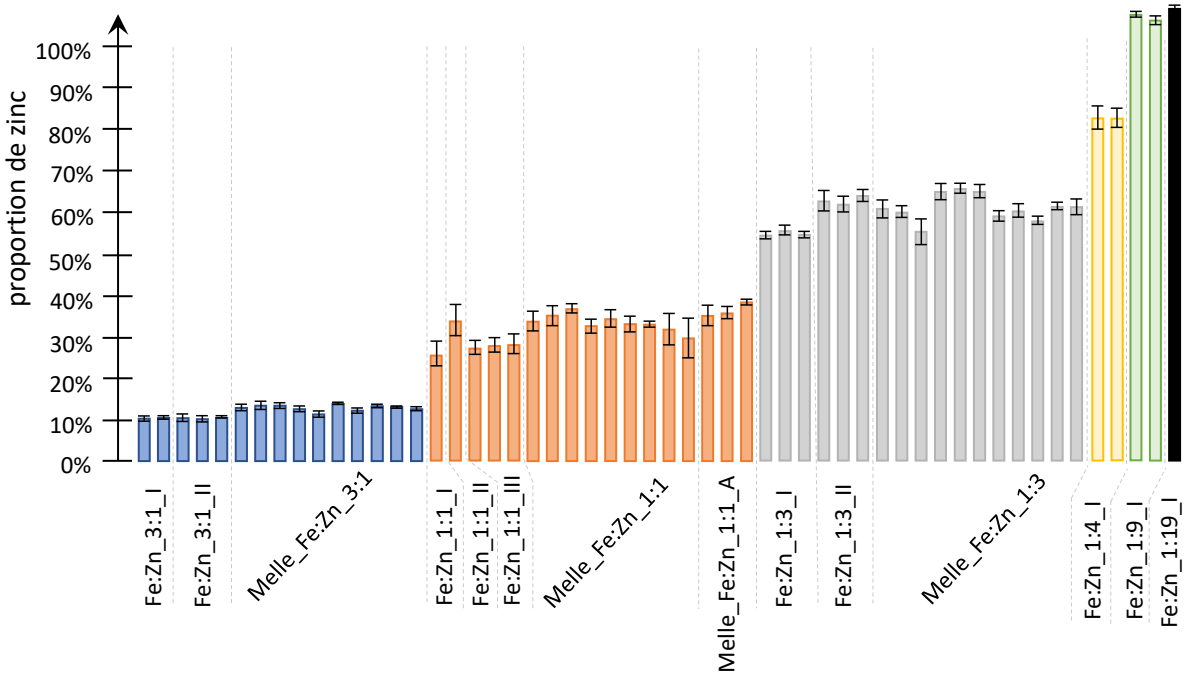


Figure 60 : Proportions de zinc mesurées dans les prélèvements de vitriol à partir des données présentées dans les Tableau 25 et Tableau 27.

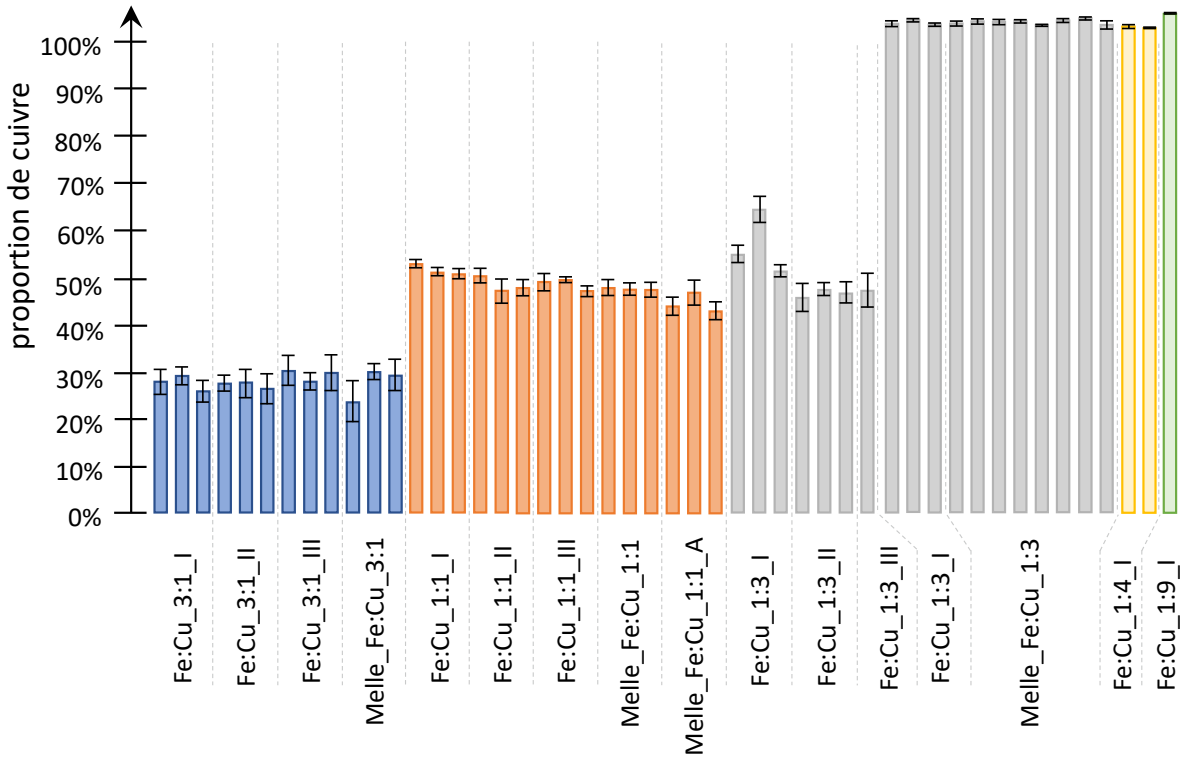


Figure 61 : Proportions de cuivre mesurée dans les prélèvements de vitriols à partir des données présentées dans les Tableau 26 et Tableau 28.

Homogénéité entre les cristallites issues d'une même synthèse

Les écart-types calculés dans les colonnes blanches des tableaux précédents sont, pour la plupart, inférieurs à 5% ce qui nous pousse à considérer les prélèvements issus d'une même synthèse comme étant relativement homogènes. Cela s'illustre aisément à l'aide des Figure 60 et Figure 61, qui montrent que les incertitudes entre prélèvements d'une même synthèse se recouvrent. Les prélèvements issus de la synthèse Fe:Cu_1:3_I qui présentent l'écart-type le plus important (5,7%) constituent des exceptions : chaque cristal a une composition plutôt homogène, mais les compositions varient de manière plus importante d'un cristal à l'autre. Il est possible que cette hétérogénéité soit liée au fait que la composition de la solution initiale est proche du point eutonique du système ternaire Fe-Cu-SO_4. En dépit de ces exceptions, on peut considérer que les variations de composition élémentaire au sein d'une même synthèse restent limitées et inférieures à 5%.

Homogénéité au sein d'une série de synthèses

Les variations élémentaires entre les prélèvements issus de solutions saturées similaires sont inférieures à 5% pour la plupart. Seule les solutions Fe:Cu_1:3 affichent des écarts de composition atteignant 5,9%. Ces écarts sont probablement dus au fait que la composition de la solution saturée est proche du point eutonique. Ainsi, en dehors de ces conditions particulières de précipitation, la synthèse de vitriol est répétable et permet de synthétiser des minéraux de compositions élémentaires similaires.

Comparaison entre les *vitriols* de laboratoire et de Melle

Les Figure 60 et Figure 61 nous montrent que les échantillons prélevés sur les synthèses de Melle ne peuvent se distinguer des échantillons synthétisés au laboratoire. Cela signifie que la composition élémentaire du vitriol est peu sensible au volume de saumure desquelles ils sont issus ainsi qu'aux conditions de synthèse. Pour la suite nous avons donc rassemblé les données associées aux synthèses de laboratoire de celles associées aux synthèses effectuées à Melle.

I.2.b – Composition et structure des vitriols obtenus

La Figure 62 fait le lien entre la composition de la solution initiale en abscisse et la composition des minéraux qui en sont tirés à partir des données présentées dans les tableaux précédents. Les barres d'incertitude affichées correspondent à l'homogénéité entre les réplicas recalculés en incluant les synthèses effectuées à Melle.

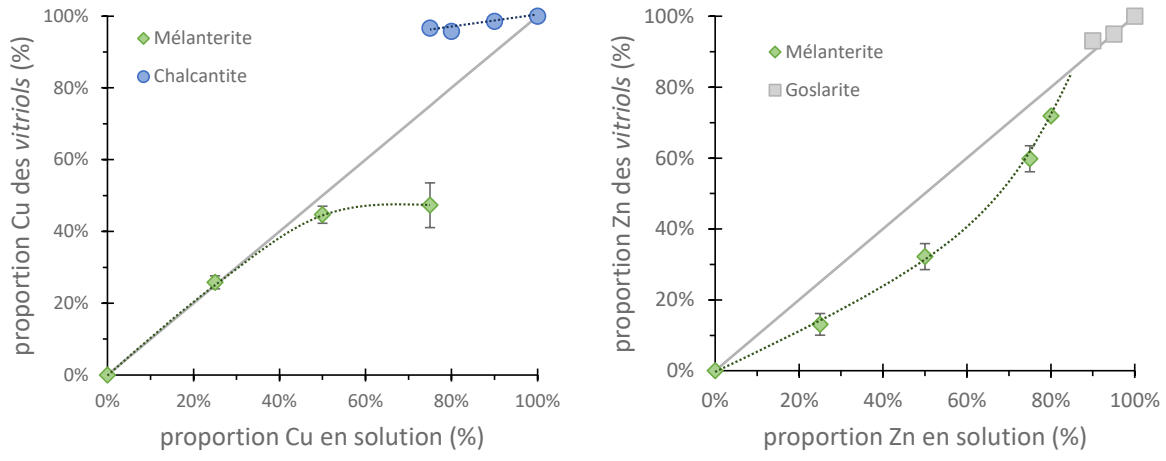


Figure 62 : Proportions molaires d'ions exogènes dans les sulfates synthétisés à partir d'un mélange de sulfates de fer et cuivre (à gauche) et de sulfates de fer et zinc (à droite).

La Figure 62 montre que la mélanterite, qui est la phase qui précipite de manière prédominante, est susceptible d'incorporer des quantités importantes d'ions exogènes dans son réseau. Il semble tout de même que les saumures doivent comporter au moins 25 % de sulfate de fer pour conduire à la formation de mélanterite, en deçà, c'est de la chalcantite qui précipite.

Lorsque les solutions contiennent des teneurs relativement limitées en cuivre (inférieures à 40%), celui-ci est incorporé au réseau cristallin au prorata de sa présence en solution. En revanche, lorsque les solutions sont très riches en cuivre, un maximum de 50% de cuivre est mesuré dans la mélanterite. Il apparait comme la limite de substitution de cette dernière, ce qui est cohérent avec le fait que le cuivre ne peut substituer que les sites M1 de la mélanterite (Chapitre 1 section II.3.b).

Lorsque les solutions contiennent du zinc, celui-ci est incorporé au réseau cristallin dans des proportions qui restent toujours inférieures à celles de la solution. On observe toutefois que la proportion de zinc que l'on retrouve dans le cristal peut être bien supérieures à 50%. Dans ce cas, on parle de zinc-mélanterite. Nos mesures montrent qu'elle peut contenir jusqu'à 80% de zinc, un seuil élevé rarement mesuré sur des échantillons collectés dans les mines (Alpers et al., 2018).

A la différence de la mélanterite, la chalcantite et la goslarite ne peuvent accueillir qu'une proportion limitée d'ions exogènes. Cette proportion de fer incorporée dans ces minéraux est plus ou moins limitée à 7% et reste bien inférieure à celle qui se trouve en solution.

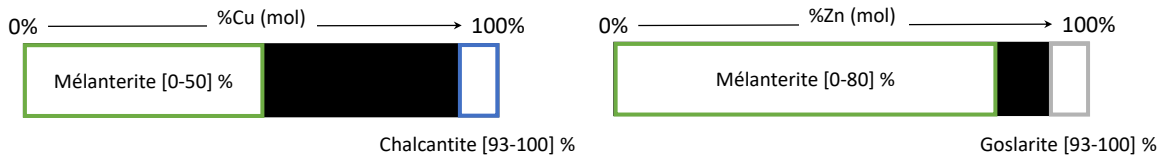


Figure 63 : Spectre de la composition des vitriols de fer et cuivre (à gauche) ainsi que de fer et zinc (à droite). En noir les vitriols d'une composition non obtenue.

Nous avons résumé Figure 63 l'étendue des vitriols synthétisés sur une frise de composition en ions exogènes croissante. Pour le vitriol qui incorpore du zinc nous avons vu de la mélanterite qui incorporait jusqu'à 80% d'ions exogènes. La goslarite synthétisée incorpore quant à elle moins de 7% d'ions fer dans sa structure. Nous n'avons pas synthétisé de *vitriols* fer-zinc à la composition du point eutonique, cela signifie qu'il est possible que la mélanterite puisse incorporer encore plus de zinc, de même pour la goslarite et le fer.

En revanche, nous avons pu synthétiser du vitriol qui incorpore du cuivre à partir d'une solution à la composition du point eutonique. Cela confirme que la mélanterite ne peut incorporer plus de 50% de cuivre et que la chalcantite incorpore moins de 7% de fer dans sa structure.

I.3 – Procédés de fabrication et composition des vitriols : quelques pistes exploratoires

I.3.a – Purification des vitriols

Agricola et Biringuccio mentionnent l'emploi d'éléments métalliques plongés dans les saumures durant le processus de fabrication des vitriols, sans trop s'attarder sur motif de cette pratique (cf : chapitre 1, section III-2). Cette pratique correspond très probablement à une volonté d'éliminer le cuivre pour fabriquer des vitriols les plus purs possibles en fer. En effet, on peut émettre l'hypothèse que sans le savoir, les anciens misaient sur le phénomène d'oxydo-réduction, qui devait se manifester par la précipitation de cuivre sous forme métallique à la surface des objets en fer, permettant ainsi de l'ôter des solutions (réaction 1).

$$Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu \qquad (1)$$

Pour illustrer ce procédé, nous avons mené une synthèse (Fe:Cu_1:1) sur la plateforme d'archéologie expérimentale avec une tige de fer plongée dans le chaudron en plomb lors de l'évaporation des solutions puis lorsque le *vitriol* précipitait. Nous avons ensuite déterminé la teneur en cuivre dans les vitriols formés avec et sans la présence de la tige de fer. L'expérience a été menée de manière empirique avec deux tiges de fer à béton, sans polissage ni traitement de surface particulier, et suffisamment longues pour dépasser du liquide. Une fois la première tige placée et maintenue verticalement par le bord du récipient, la partie immergée représentait une longueur de quelques centimètres. Cette partie a été rapidement couverte d'un dépôt de cuivre parfaitement visible, qui s'est épaissi durant la phase d'évaporation (Figure 64 a). La deuxième tige a été placée une fois la première retirée, pour observer le phénomène pendant le refroidissement. Cette deuxième tige n'a pas montré de dépôt comme la première (Figure 64 b).



Figure 64 : Photographie des tiges de fer qui ont été plongées dans la solution de sulfate de fer et de cuivre Fe:Cu_1:1. La photo (a) correspond à la tige placée dans la solution pendant l'évaporation (b) correspond à la tige utilisée pendant le refroidissement de la solution.

L'analyse du *vitriol* formé avec la présence de la première tige de fer dans la solution a montré une réduction d'environ un tiers de la teneur en cuivre par rapport au vitriol Melle_Fe:Cu_1:1 fabriqué sans la présence de la tige (Tableau 29).

Tableau 29 : Teneurs en cuivre des vitriols Fe:Cu_11 synthétisés à Melle avec et sans tige de fer plongée dans la solution.

Melle_FeCu_11	Proportion de cuivre ($\%_{Cu}$)
Sans tige	41,0%
Avec tige	26,5%

Ce travail exploratoire n'avait pas pour but d'éliminer tout le cuivre de notre solution mais seulement de démontrer que l'emploi d'objets en fer plongés dans les saumures permettait d'avoir des *vitriols* plus purs en fer. Se pose maintenant la question du pourquoi de cette pratique en la rapportant à l'utilisation, par les anciens, du *vitriol* dont la fonction devait alors être probablement optimale sans cuivre.

I.3.b – La question du plomb

Le plomb est un élément parfois identifié lors de l'analyse d'encres médiévales mais les origines de ce plomb nous interrogent et pourraient faire l'objet d'un programme de recherche dédié. L'étude des textes anciens nous a appris que les ouvriers concentraient les solutions riches en sulfates métalliques dans des cuves en plomb. Nous avons donc émis l'hypothèse que ces dernières pouvaient être à l'origine du plomb détecté dans les encres médiévales.

Le plomb peut-il provenir des chaudrons en plomb ? le cas des synthèses de Melle

Tout d'abord nous nous sommes intéressés à la capacité du plomb à se dissoudre dans des solutions acidifiées par l'acide sulfurique. Le diagramme de Pourbaix du plomb dans des solutions d'acide sulfurique (Annexe 2) montre que ce dernier peut y rester solubilisé uniquement dans des conditions très acides (pH = 0), en dehors de ces conditions extrêmes il existe sous forme d'anglesite pour un pH inférieur à 10.

Afin de vérifier que cette dissolution pouvait avoir lieu dans des conditions extrêmement acide, nous avons utilisé une solution très concentrée en acide sulfurique (20% m/m pH =0) dans laquelle des billes de plomb avaient été plongées depuis 2007 dans le cadre d'un autre projet de recherche.

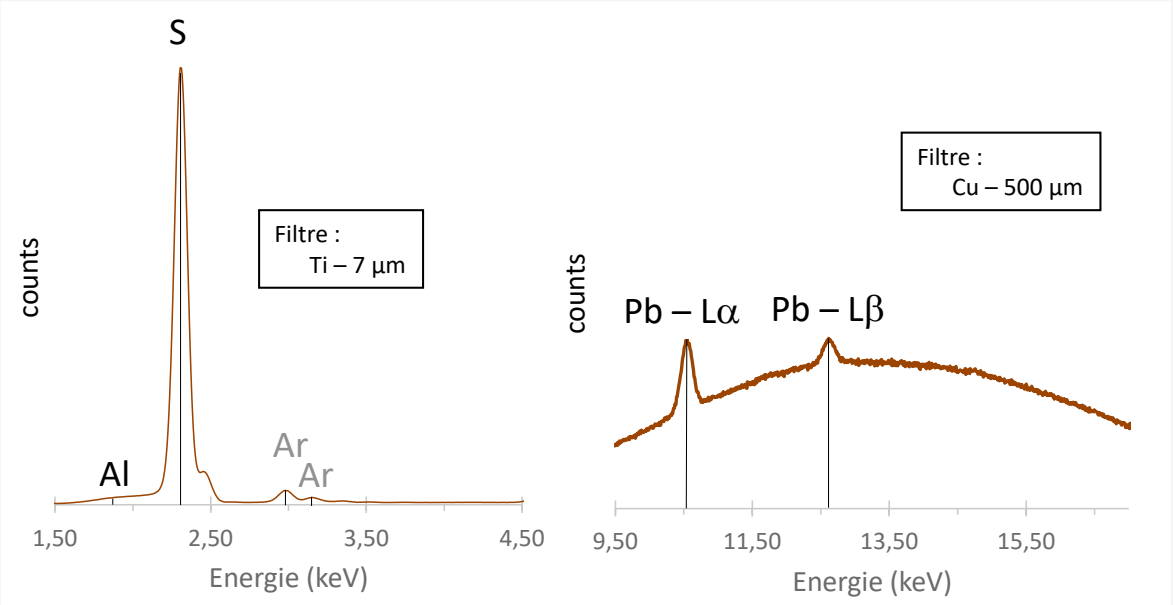


Figure 65 : Spectre de fluorescence X (JetStream) de la solution chargée en acide sulfurique à 20% établie en 2007 pour laquelle des billes de plomb y ont été plongées. Les spectres sont deux acquisitions différentes avec des filtres qui absorbent l'émission de certains éléments, ils permettent d'isoler les signatures d'éléments légers (spectre de gauche) et lourds (spectre de droite).

L'analyse de cette solution par spectroscopie FRX (Figure 65) révèle la présence de plomb et confirme bien que celui-ci peut se dissoudre dans un milieu extrêmement acide (pH = 0).

Les saumures que nous avons utilisées pour la fabrication des *vitriols* ne sont en revanche pas aussi acides. Nous avons donc voulu voir si, dans des conditions de pH moins drastiques, du plomb pouvait être dissous lors de la fabrication des saumures. A l'issu de la cristallisation des *vitriols* effectués à Melle à partir des solutions non acidifiées, un peu de solution de la synthèse Melle_FeCu_11 (pH ≈ 1,8) a été prélevée et analysée par fluorescence X. Les minéraux Melle_FeCu_11 ont également été analysés.

Aucune trace de plomb n'a pu être mise en évidence sur les spectres correspondant aux solutions et aux cristaux. Par acquis de conscience nous avons également recherché la présence de plomb dans ces échantillons avec la spectrométrie d'absorption atomique qui est une technique encore plus sensible que la spectroscopie de fluorescence X. Il s'avère que nous ne sommes pas en mesure de détecter de plomb dans ces derniers avec une limite de détection de 0,1% (mol/mol).

L'absence de plomb dans les vitriols est cohérente avec le critère de rayon ionique de Goldschmidt. En effet, les rayons ioniques du plomb (133 pm) et du fer (≈69 pm) associé à une sphère de coordination

octaédrique diffèrent de plus de 30% ("WebElements Periodic Table » Iron » radii of atoms and ions," n.d.), ce qui les empêchent de pouvoir se substituer l'un a l'autre dans une structure cristallographique.

Les synthèses effectuées à Melle ont également donné lieu à des dépôts marrons qui, en fin de précipitation couvrent le fond des récipients (Cf section I.1.a). Ces dépôts marrons ont été analysés par spectroscopie de fluorescence X à l'aide de l'analyseur Epsilon 3 (Malvern Panalytical) et l'application Omnian (Figure 66). Outre les signatures attendues du fer, du cuivre et du soufre, on relève la présence de faibles quantités de calcium et de potassium probablement issus des cendres du foyer qui voletaient autour du chaudron pendant la chauffe. On note aussi la présence d'étain qui est issu des soudures du chaudron. Enfin on observe une présence significative de plomb, qui atteste de phénomènes de dissolution/précipitation érodant la surface du chaudron.

Conclure sur le fait que les traces de plomb dans les encres pourraient provenir de ces boues signifierait que celles-ci entreraient d'une manière ou d'une autre dans le processus de fabrication des encres. Or nous n'avons trouvé aucune information sur une éventuelle valorisation de ces résidus.

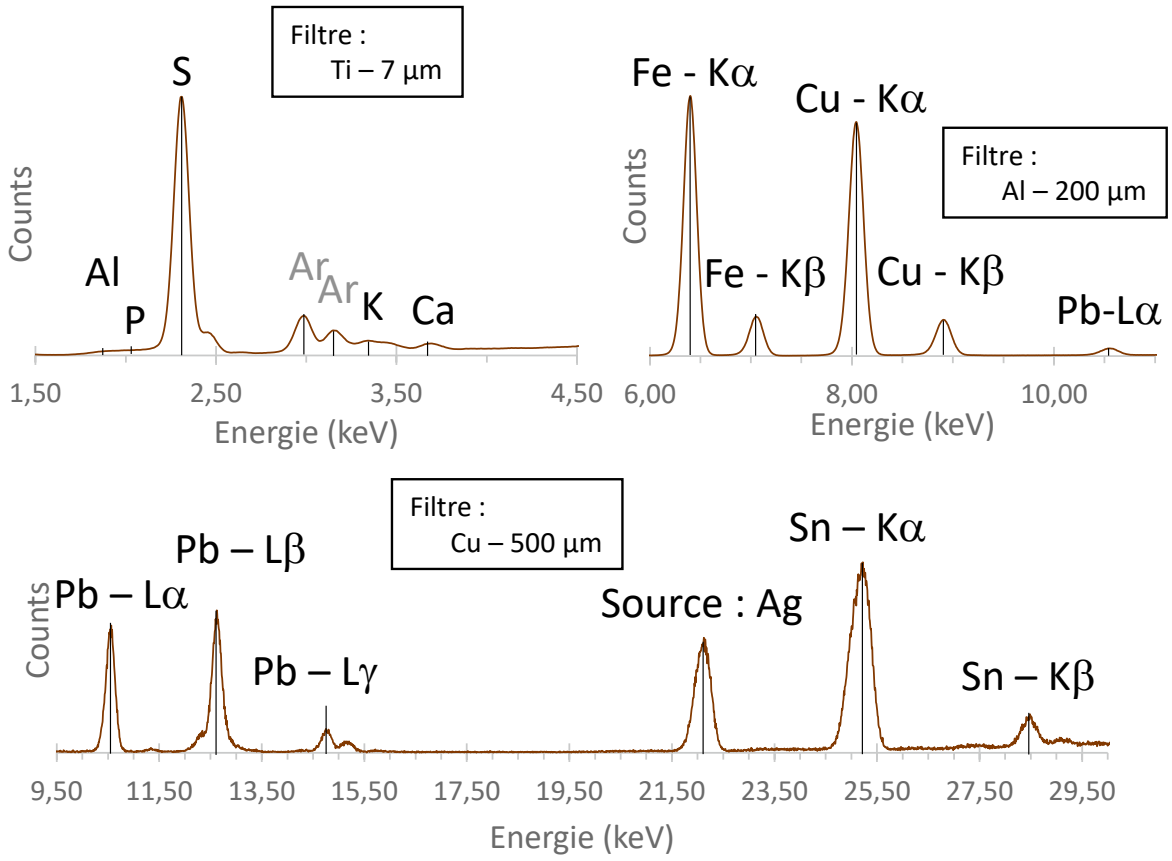


Figure 66 : Spectres de fluorescence X acquis par l'application Omnian de l'Epsilon 3. L'attribution des pics principaux a été réalisée manuellement. Le spectre a été découpé par plage d'énergie car il s'agit d'analyses successives avec des filtres différents qui absorbent l'intensité de certains éléments ce qui limite l'apparition d'harmoniques. C'est pourquoi nous n'avons pas reporté l'échelle, l'intensité des raies n'apporte pas d'information supplémentaire.

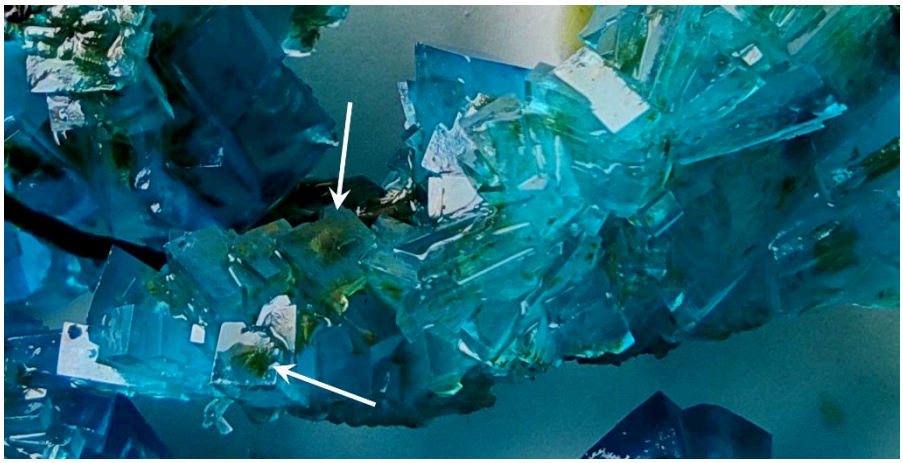


Figure 67 : Inclusions de solution, avec des boues en suspension, dans certains cristaux formés : exemple de la synthèse Melle_Fe :Cu_11 (flèches blanches).

On peut également imaginer que les boues aient été collectées avec les vitriols, soit parce que la cristallisation obtenue n'est pas optimale, soit parce que les cristaux se sont formés en emprisonnant de la solution chargée en boues. La Figure 67 illustre ce phénomène, nous pouvons constater que des poches de couleur marron se sont formées au cœur des cristaux. Il est alors également probable que ces inclusions de suspensions aqueuses renferment également du plomb qui peuvent être une origine possible des pollutions au plomb des encres métallogalliques.

Le plomb peut-il provenir de l'encrier en plomb ? expériences préliminaires

Nous avons émis l'hypothèse que les encriers en plomb pouvaient aussi être une source de pollution au plomb des encres anciennes . Nous avons alors mis en place une démarche expérimentale consistant à immerger des billes de plomb pur dans une encre ferrogallique. Celle-ci avait été confectionnée à l'aide de réactifs de laboratoire et nous avons analysé régulièrement cette encre par spectrométrie de fluorescence X afin de mettre en évidence une éventuelle dissolution du plomb à partir des billes. La quantité de billes de plomb déposée dans les contenants a été choisie de sorte que la surface totale de plomb en contact avec l'encre soit de l'ordre de celle d'un encrier dont la partie interne serait entièrement tapissée de plomb. Pour se faire nous avons considéré qu'un encrier se présente sous forme cylindrique de 4 cm de haut et autant de diamètre.

L'encre a été formulée avec 8,12 g de sulfates de fer hepta hydraté, 6 g de gomme arabique et 1 g d'acide gallique le tout dissout dans 100 mL d'eau le 20/12/2005 par Cédric Burgaud dans le cadre de son travail de thèse (Burgaud, 2007). Nous avons mesuré au papier pH une acidité de 1,3. Cette encre était évidemment initialement exempte de plomb.

Quatre mois après le conditionnement des billes de plomb dans l'encre, nous observons la formation de petits nodules jaunes à la surface des billes (Figure 68).

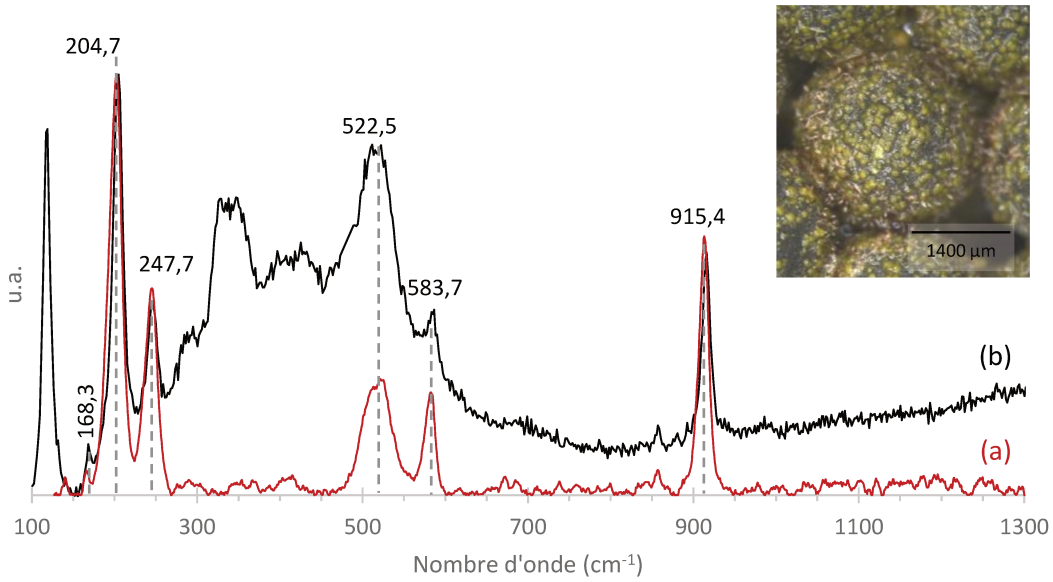


Figure 68 : Spectre Raman des nodules jaunes qui se forment à la surface des billes de plomb plongées dans une encre ferrogallique illustrés par la photographie dans le coin supérieur droit. Le spectre rouge (a) est un spectre de référence de l'oxalate de fer (II) issus de la base de données rruff sous la référence R170002. En noir (b) le spectre de l'échantillon de $Fe(C_2O_4)\cdot 2H_2O$ analysé.

Ces nodules ont été analysés par spectroscopie Raman (Figure 68) et correspondent à de l'oxalate de fer (II) de formule brute $Fe(C_2O_4)\cdot 2H_2O$. Il apparaît donc que les encres ferrogalliques interagissent avec le plomb. Cette interaction s'observe également dans la composition élémentaire de l'encre, on observe l'apparition de la signature du plomb dans les prélèvements du liquide qui sert à écrire 4 mois après le début de l'expérience, comme en témoigne la Figure 69.

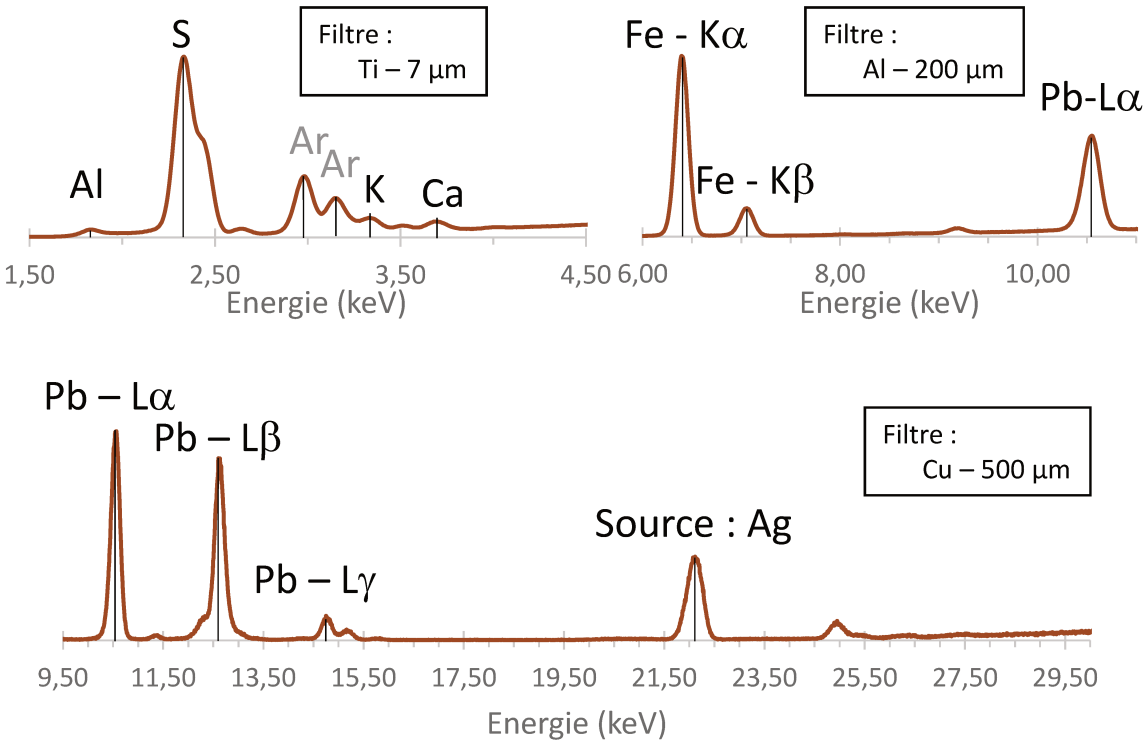


Figure 69 : Spectre de fluorescence X (Epsilon 3)de l'encre ferrogallique après quatre mois de mise en contact avec des billes de plomb.

Ce phénomène de transfert du plomb du contenant vers l'encre peut s'expliquer grâce aux travaux de Manawi et *al*. (Manawi et al., 2018). L'étude porte sur la dépollution des eaux chargées en plomb par complexation de ce dernier avec l'acide glucuronique de la gomme arabique. Une fois capté par l'acide, les solutions sont alors filtrées ce qui permet de récupérer de l'eau nettoyée de la gomme arabique chargée en plomb. L'étude révèle que la dépollution au plomb à l'aide de cette méthode atteint un rendement de 90% après 2h de mise en contact des solutions avec la gomme arabique. Il apparaît également que le pH pour lequel les réactions chimiques sont optimisées se situe entre 4 et 11. A des pH atteignant entre 8 et 10, il se forme en milieu aqueux de l'hydroxyde de plomb peu soluble ($Pb(HO)_2$) qui peut également être retiré à l'aide de cette technique. Cet exemple est plutôt éloigné de nos systèmes mais il est un des rares cas que nous ayons trouvé dans la littérature mettant en contact le plomb avec un constituant d'une encre ferrogallique.

Pour en revenir aux encres ferrogalliques, nous sommes dans des conditions bien différentes des conditions expérimentales des auteurs précédents, en effet les solutions sont acides en dehors de la zone de pH pour laquelle la réaction de complexation est optimale. De plus, la durée de mise en contact du plomb avec la solution s'élève à quatre mois, ce qui est bien plus long que la durée de travail présentée dans l'article. Enfin, nos solutions possèdent des taux assez importants de sulfates qui ont probablement un impact sur les réactions qui se produisent en son sein. Toutefois, même si nos conditions expérimentales sont très différentes de celles appliquées par Manawi et al. (Manawi et al., 2018), nous ne pouvons pas ignorer l'affinité du plomb avec les (macro)molécules organiques, à savoir ici la capacité de complexation du plomb avec la gomme arabique ou ses dérivés. La nature de l'encrier mais aussi celle de l'encre pourrait alors être une explication probable de l'origine du plomb observé dans les encres des manuscrits. Les constituants organiques de l'encre peuvent être sources de ligands pour former des complexes du plomb de grande stabilité et favoriser de fait une dissolution partielle du plomb de l'encrier.

Ce travail exploratoire attire notre attention sur les sources de plomb, parfois détecté dans les encres ferrogalliques. Nous avons montré que ce dernier pouvait être issu des précipités ferriques formés lors de la confection du *vitriol*. Cela pose des questions quant à l'évolution des recettes mais aussi quant à la nature même du *vitriol*. Cela pourrait suggérer que pour l'application des encres les artisans aient eu la volonté de valoriser un déchet issu de la production du *vitriol*. Une seconde hypothèse tout autant probable est l'utilisation d'encriers faits de plomb. La présence de substances organiques dans l'encre peut favoriser la formation de complexes du plomb entrainant alors une dissolution partielle du métal. Nous avons observé également la formation de nodules jaunes d'oxalate de fer à la surface des billes de plomb. Nous ne pouvons pas expliquer pourquoi ce composé précipite préférentiellement à la surface des billes alors que nous n'en avons pas observé au fond du récipient. Nous n'avons pas poussé les investigations plus loin, notre attention étant restée focalisée sur la problématique du plomb.

A retenir …

- La synthèse de vitriols à Melle nous montre une acidification systématique des solutions à l'issue de la cristallisation des sulfates métalliques. Cela est probablement dû à l'oxydation du fer(II) en fer(III).
- On observe dans les produits de synthèse un dépôt marron composé principalement de d'hydronium jarosite et de goethite, respectivement sulfate de fer(III) et oxyde de fer.
- Le second produit de synthèse est les cristaux de vitriols qui possèdent des couleurs d'autant plus vertes qu'ils sont issus de solutions riches en sulfates de fer. Ils sont d'autant plus bleus que leur solution est riche en sulfate de cuivre. Le sulfate de zinc éclaircit la couleur verte des vitriols formés, plus il y en a dans les solutions et plus les cristaux sont vert clair.
- Au laboratoire, les cristaux ont été synthétisés à partir de solutions largement acidifiées, on n'observe pas la formation de dépôt marron.
- La tendance colorimétrique observée sur les minéraux de laboratoire est similaire à celle observée sur les cristaux synthétisés à Melle.
- L'identification des phases minérales a été faite à l'aide de la spectroscopie Raman, confirmé sur quelques échantillons à l'aide de la DRX sur poudre à travers capillaire.
- L'identification des sulfates métalliques (mélanterite, chalcantite et goslarite) se fait par spectroscopie Raman grâce à la position de la raie d'élongation des liaisons S-O fine et intense aux alentours de 1000 cm^{-1}. Les raies secondaires sont largement impactées par l'orientation du minéral sous le faisceau d'excitation.
- On observe principalement la formation de mélanterite à partir de solutions chargées en sulfates de fer et sulfate de cuivre ou sulfate de zinc.
- Pour les solutions qui possèdent trois fois plus de sulfate de cuivre que de fer, on observe la précipitation simultanée de mélanterite et de chalcantite, on appelle cette composition singulière : point eutonique.
- Les solutions qui comportent plus de 75% de sulfate de cuivre mènent à la formation de chalcantite.
- Les solutions qui comportent plus de 80% de sulfate de zinc mènent à la formation de goslarite, en deçà, il se forme de la mélanterite. On suspecte également l'existence d'une composition eutonique mais nous ne l'avons pas observé.
- L'analyse élémentaire a été menée par cartographie en spectroscopie FRX
- Il s'avère que les cristaux sont homogènes. Les prélèvements au sein d'une synthèse le sont également ainsi qu'entre les synthèses effectuées dans des conditions similaires. Il apparaît également que les vitriols de laboratoire ont une composition similaire aux vitriols de Melle.
- La mélanterite ne peut accueillir n'importe quelle proportion d'ions exogènes dans sa structure par substitution. Elle peut incorporer jusqu'à 50% de cuivre et 80% de zinc.
- En revanche, la goslarite et la chalcantite incorporent moins de 7% de fer.
- De manière plus générale, plus il y a de cuivre ou de zinc en solution et plus la mélanterite sera riche en ces derniers.
- La taux de cuivre des vitriols peut être réduit lors de leur synthèse grâce à l'ajout d'une tige de fer en solution menant à la précipitation du cuivre par réaction d'oxydo réduction.
- Enfin, pour les pollutions du vitriols, nous avons identifié deux sources probables de la pollution au plomb régulièrement observée dans l'analyse des encres des manuscrits.
- La première origine du plomb pourrait être les dépôts marrons en fond de cuve qui en contiennent. Les encres auraient été réalisées à l'aide de cette suspension d'oxyde de fer. On observe également des inclusions de cette boue dans les cristaux de vitriols qui pourraient également en être à l'origine.
- La seconde origine du plomb pourrait être issu de l'encrier fait de ce dernier. En effet, nous avons observé l'apparition de plomb dans l'encre lorsqu'elle est mise en contact avec ce dernier.

II – Prédiction de la précipitation des sulfates métalliques : limites et validité de la modélisation thermodynamique

Le logiciel Chess est bien adapté pour modéliser des systèmes hydrogéologiques naturels avec des concentrations modérées. Dans notre cas, les saumures atteignent des concentrations telles que le modèle atteint ses limites de validité. Cette partie présente le travail réalisé à l'aide du logiciel Chess pour simuler la précipitation de sulfates métalliques à partir de solutions très concentrées. Toutefois, faute de compatibilité entre la nature des phases précipitées expérimentalement et celles proposées en première approche par la méthode numérique, un travail de reprise des données thermodynamiques a dû être effectué. Nous allons, dans cette partie, montrer comment certaines limites de la méthode ont pu être contournées et nous présenterons la méthode de calcul que l'on pourrait privilégier. Cette dernière n'a malheureusement pu être démontrée ici car, à l'heure d'écriture du manuscrit, elle n'est pas encore assez mature. Elle apparaît néanmoins prometteuse et fournit une perspective intéressante à ce travail de thèse.

II.1 – Première approche de la prédiction de la précipitation des sulfates métalliques avec le logiciel Chess

Nous avons dans un premier temps tenté de reproduire les conditions de formation du *vitriol* à l'aide de l'outil numérique Chess. Pour ce faire, nous avons paramétré une solution saturée iso molaire de sulfate de fer et de sulfate de cuivre avec des quantités de réactifs analogues à celles qui sont notées pour la solution Fe:Cu_1:1 dans le Chapitre 2 Tableau 5, mais en considérant un volume de 100 mL, et non de 200 mL. Cette réduction de volume est sensée être représentative de la réduction du volume de la solution après chauffage. Le paramétrage paraît simple en apparence; le script utilisé est le suivant (Figure 70) :

```
temperature = 25 C
balance on H[+]
mineral Chalcantite = 23.65 g
mineral Melanterite = 26.35 g
total-concentration SO4[2-] = 0.051 mol
total-concentration H[+] = 0.051 mol
pH = 2, guess
solution-volume = 0.1 L

redox = disabled
solvent-activity-model = none
correction-model = b-dot

output = CHESS.out
report concentrations in molality, molarity, g/L, ppm

exclude surface-site, colloids, organic-matter, sites
include Melanterite, Rozenite, Szomolnokite, Bianchite, Gunningite,
        Goslarite, Chalcantite, Bonnatite
datatbase-repository
        core = …/ThermoddemV1.10_13Mar2017
```

Figure 70 : Script d'entrée du logiciel Chess qui modélise l'état initial de la synthèse de vitriol de laboratoire Fe:Cu_1:1.

Le logiciel calcule ensuite l'état final du système après retour à son état d'équilibre, disponible dans un script au format texte (Figure 71).

```
Final equilibrium of the main solution:
=======================================

pH                      : 0.122899
ionic strength          : 2.74244
temperature             : 25          Celsius
redox potential (Eh)    : 0.36545     volts
electron activity (pe)  : 6.1759
electrical imbalance    : 0           eq/l
carbonate alkalinity    : 0           eq/l
solvent activity        : 1
solvent mass            : 99.7        g
total dissolved solids  : 250.99      g/kg
solution mass           : 124.72      g
solution density        : 1247.2      g/l
solution volume         : 0.1         liter
mineral volume          : 0.0065434   liter
system pressure         : 1           atm

Aqueous species:
----------------   ---molal----  ---mol/l----  ----ppm----   ---g/l----
SO4[2-]            0.8135        0.81106       78148         77.913
H[+]               0.80872       0.8063        815.19        0.81275
FeSO4              0.54361       0.54198       82581         82.333
CuSO4              0.24421       0.24347       38978         38.861
FeHSO4[+]          0.21434       0.2137        32777         32.679
Fe[2+]             0.19447       0.19389       10861         10.828
Cu[2+]             0.10748       0.10716       6829.8        6.8093
Cu[+]              1.4252e-05    1.4209e-05    0.90563       0.00090291
FeSO4[+]           1.3542e-05    1.3502e-05    2.0572        0.0020511
FeHSO4[2+]         6.2272e-07    6.2085e-07    0.095226      9.4941e-05
Fe[3+]             8.9766e-08    8.9497e-08    0.0050132     4.9981e-06
Cu2(OH)[3+]        5.076e-09     5.0608e-09    0.00073145    7.2926e-07
H2SO3              1.7853e-09    1.78e-09      0.00014654    1.461e-07
CuOH[+]            4.6714e-10    4.6574e-10    3.763e-05     3.7517e-08
FeOH[2+]           2.5714e-10    2.5637e-10    1.8734e-05    1.8677e-08
FeOH[+]            2.3822e-11    2.3751e-11    1.7355e-06    1.7303e-09
Cu2(OH)2[2+]       1.6631e-13    1.6581e-13    2.6793e-08    2.6713e-11
FeO[+]             4.848e-14     4.8335e-14    3.4831e-09    3.4727e-12
OH[-]              1.9711e-14    1.9652e-14    3.3523e-10    3.3423e-13
H2(aq)             1.1261e-16    1.1227e-16    2.2697e-13    2.2629e-16
SO3[2-]            3.9187e-17    3.907e-17     3.1375e-12    3.1281e-15
CuOH               2.0139e-17    2.0079e-17    1.6223e-12    1.6174e-15
Fe2(OH)2[4+]       4.1313e-18    4.1189e-18    6.0197e-13    6.0016e-16
CuO                1.3293e-18    1.3253e-18    1.0574e-13    1.0542e-16
Cu(OH)2[-]         1.7701e-21    1.7648e-21    1.7269e-16    1.7218e-19
FeO                9.5755e-23    9.5468e-23    6.8796e-18    6.859e-21
HFeO2              3.7389e-23    3.7277e-23    3.3221e-18    3.3122e-21

Solids:
----------------   ---molal----  ---mol/l----  ----ppm----   ---g/l----
Chalcanthite       0.60036       0.59855       1.499e+05     149.45

Surfaces and volumes:
----------------   ---m2/mol---  ---m2/g----   ---m2/l----   ---liter---
Chalcanthite       1.666         0.006671      0.997         0.006543
```

Figure 71 : Evolution du système aqueux modélisé à l'aide du logiciel Chess en utilisant la base de données ThermoddemV1.10_13mar2017 duquel l'on a fait précipiter le vitriol de laboratoire Fe:Cu_1:1. Nous avons encadré en rouge les phases minérales qui précipitent selon Chess.

Dans le résultat de ce calcul, la balance électrique est bien nulle, ce qui signifie qu'il y a autant de cations que d'anions en solution, et aucune espèce chimique improbable n'apparait en grandes quantités. Le plus gênant est que le logiciel Chess prédit une précipitation de chalcantite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), alors qu'expérimentalement, c'est la mélanterite qui précipite à partir de la solution Fe:Cu_1:1. Ces résultats montrent une incohérence entre la prédiction par modélisation thermodynamique et

l'expérience de terrain, d'autant que cela a été constaté pour de nombreuses solutions Fe:Cu/Zn_x:y. L'emploi tel quel de l'application Chess consistant en une simple injection de données d'entrée ne donne donc pas de résultats validés par nos synthèses expérimentales. Cela démontre que notre système pousse le modèle dans ses limites et qu'un approfondissement des bases de données et des différentes options proposées par le logiciel est nécessaire. Cela nous a conduit à vérifier et corriger la base de données pour que les calculs soient plus représentatifs des résultats expérimentaux. Nous avons également repris et cherché à optimiser la méthode calculatoire pour des systèmes plus simples, non acidifiés, avec un seul sulfate métallique en solution.

II.2 – Cas des solutions comprenant un seul sulfate métallique : calculs basés sur les constantes de solubilité

Dans un premier temps, nous avons étudié les solutions composées d'un seul sulfate métallique en s'appuyant sur les bases de données Thermoddem et LLNL pour des systèmes simples avec une seule espèce chimique en solution aqueuse. Nous avons calculé la molalité du sel en fonction de la température de la solution à l'aide de la méthode B-Dot, puis nous avons comparé les résultats théoriques aux mesures expérimentales issues de la littérature. Pour calculer la molalité des sels métalliques, nous faisons la somme des molalités du complexe $MSO_{4\,(aq)}$ et de l'ion $M^{2+}_{(aq)}$ (Equation 1) :

$$m_{MSO_4} = m_{MSO_{4\,(aq)}} + m_{M^{2+}{}_{(aq)}} \qquad \textbf{(1)}$$

De manière générale, nous notons m_i la molalité de l'espèce i en $mol.kg^{-1}$.

Nous avons intégré les sulfates de zinc issus de la base de données LLNL dans la base de données Thermoddem, que nous avons ensuite utilisée pour modéliser le comportement de solutions saturées de sulfates métalliques. La base de données est présentée dans le chapitre 2 section IV.2 (Tableaux 10, 11 et 12).

Nous avons utilisé cette base de données, que nous avons appelée « Thermoddem _Implémenté», pour calculer l'évolution de la solubilité du sulfate de fer, de cuivre ou de zinc en fonction de la température Figure 73 à l'aide du script d'entrée suivant (Figure 72) :

```
temperature = 0 C
balance on SO4[2-]
total-concentration M[2+] = 10 molal
total-concentration SO4[2-] = 10 molal
pH = 2, guess
solution-volume = 1 L

bring temperature to 100 C
samples = 100
select temperature in K
select minerals in molal
select aqueous{M[2+]} in mol/kg
select activity{M[2+]}
select activity{SO4[2-]}

redox = disabled
solvent-activity-model = none
correction-model = b-dot

output = CHESS.out
report concentrations in molality, molarity, g/L, ppm

exclude surface-site, colloids, organic-matter, sites
include Melanterite, Rozenite, Szomolnokite, Bianchite, Gunningite,
        Goslarite, Chalcantite, Bonnatite
datatbase-repository
        core = .../Thermoddem_XXX
```

Figure 72 : Script d'entrée du logiciel Chess pour tracer les courbes de solubilité des sulfates métalliques. Dans les conditions initiales les solutions sont largement sursaturées (10 mol.kg^{-1}).

Nous avons comparé les résultats obtenus avec les données issues de la bibliographie (Figure 73). Pour le sulfate de fer, la courbe de solubilité de référence est issue de l'article de Kobylin et al. (Kobylin et al., 2011) et nous avons réalisé nous-même la conversion des pourcentages massiques vers la molalité (Figure 73, a_1 et a_2). Les courbes de solubilité de référence des sulfates de cuivre et de zinc sont issues des articles de Höffler et Steiger et Höffler et al. (Höffler et al., 2018; Höffler and Steiger, 2018) respectivement. Sur la Figure 73, les courbes issues de la bibliographie sont systématiquement représentées en rouge foncé et servent de référence vers laquelle les calculs doivent converger. Cette nomenclature sera gardée tout au long de la section II du chapitre 4.

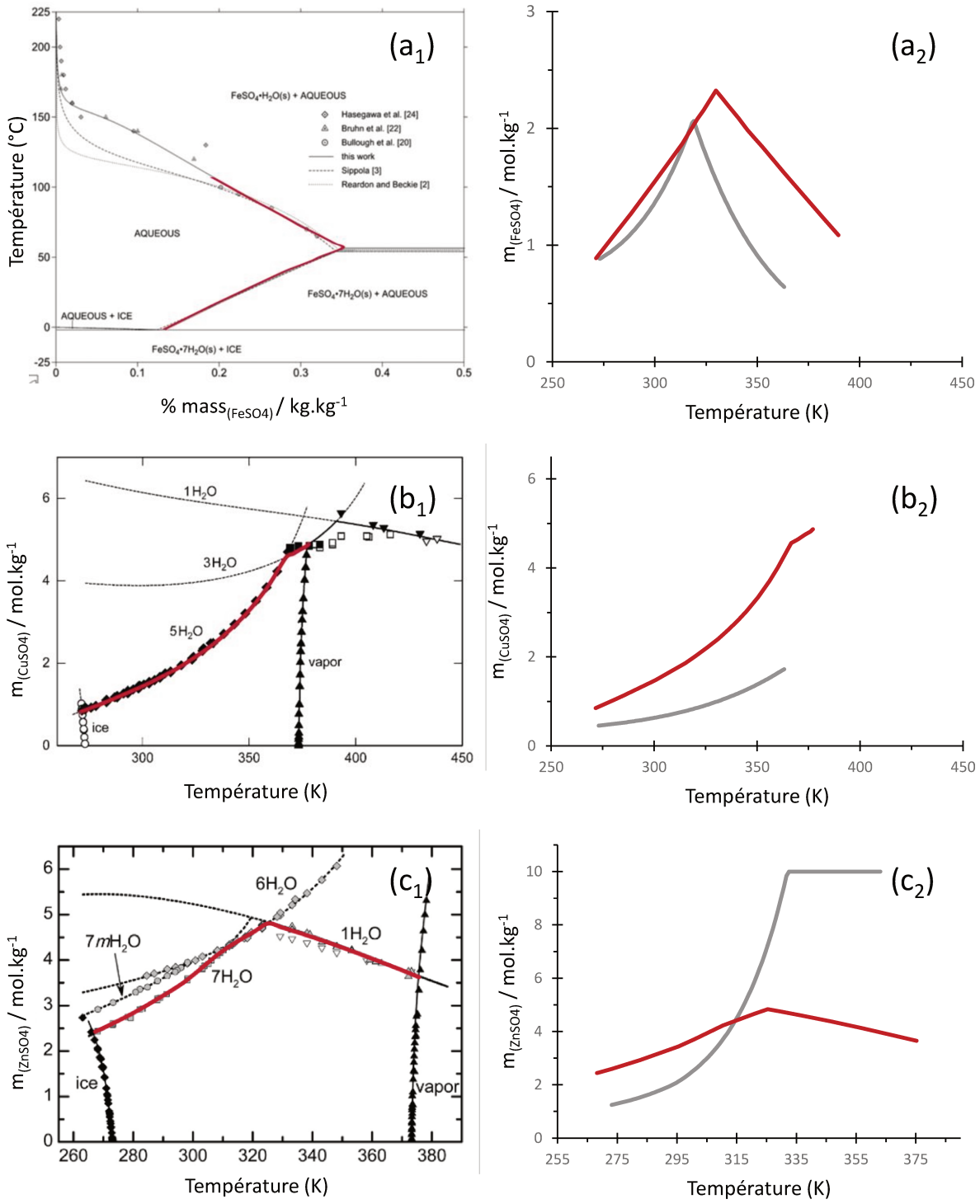


Figure 73 : Modélisation Chess de la solubilité des sulfates de fer, de cuivre et de zinc, respectivement a_2 b_2 et c_2, en utilisant le modèle B-Dot à partir de la base de données Thermoddem_Implementé. Les courbes de solubilité représentées en figures a_1 b_1 et c_1 sont issues des articles de Kobylin et al. (2011), (Höffler and Steiger, 2018) et (Höffler et al., 2018). Les courbes de solubilités calculées sont représentées en gris sur les figures a_2 b_2 et c_2 alors que les courbes de solubilité extraites des articles sont mises en évidence en rouge foncé sur l'ensemble des figures. Pour les données relatives au sulfate de fer, nous avons réalisé la conversion des pourcentages massiques vers la molalité pour le sulfate de fer afin de pouvoir comparer les données entre elles.

En observant les Figure 73 a_2, b_2 et c_2, on constate que les calculs reposant sur les données issues des bases de données Thermoddem et LLNL et combinées dans la base de données Thermoddem_Implémenté ne concordent pas avec les résultats expérimentaux. Les courbes calculées

de solubilité des sulfates métalliques (grises) ne se superposent pas avec les courbes expérimentales (rouges).

Lorsqu'on étudie plus en détail les valeurs des pKs, on observe des écarts entre les données enregistrées dans la base de données Thermoddem_Implémenté et les valeurs issues de la bibliographie, ce qui peut expliquer les difficultés à modéliser nos solutions saturées en sulfates métalliques (Figures 5, 6 et 7).

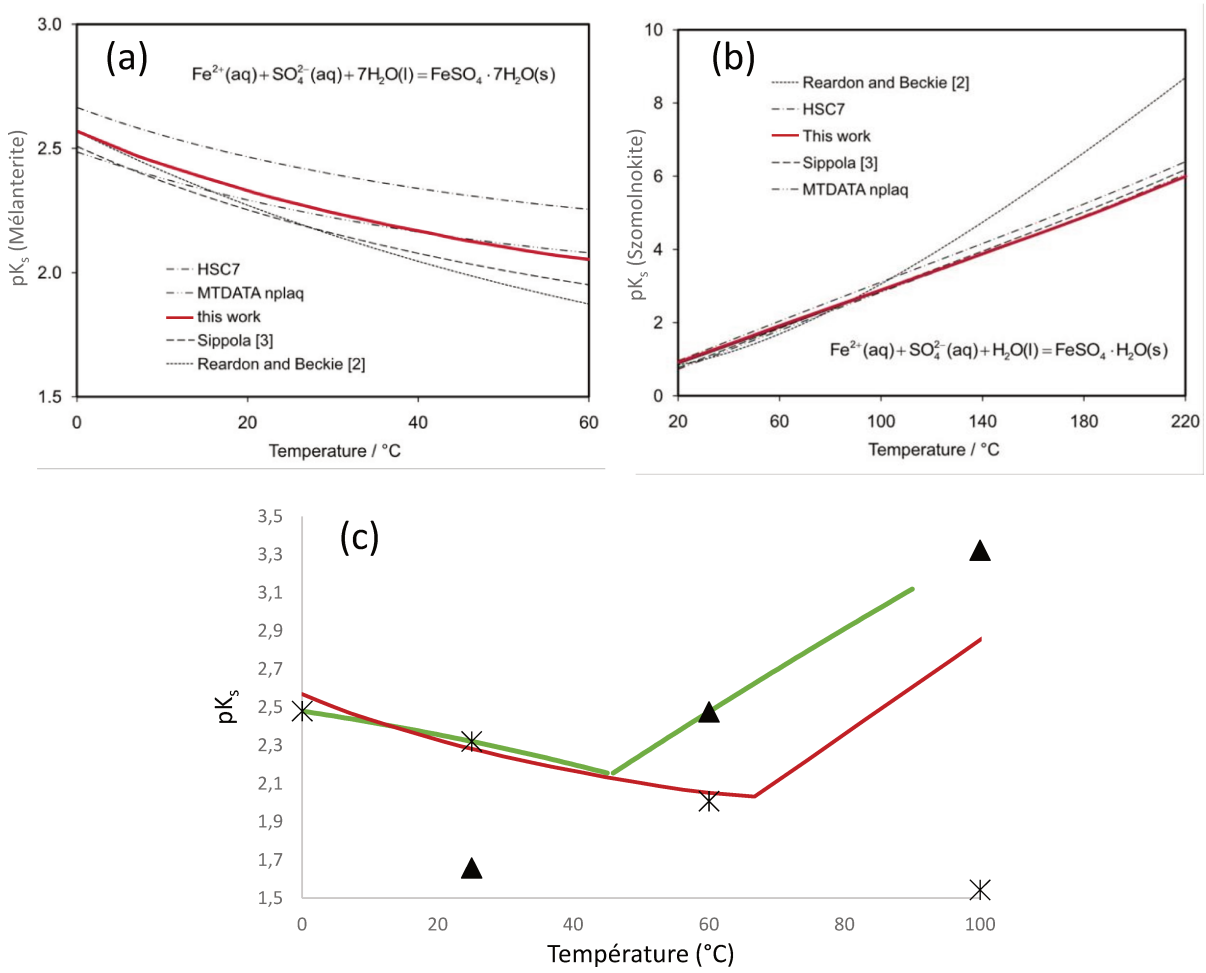


Figure 74 : Représentation des pKs déterminés pour les différents sulfates de fer : mélanterite (a) et szomolnokite (b). Une synthèse de ces mesures (c, courbe rouge) est superposée aux valeurs extrapolées (courbe verte) par le logiciel Chess à partir de la base de données Thermoddem_Implémenté (c). Les croix (resp. les triangles) représentent les données de la base de données Thermoddem_Implémenté pour la mélanterite (resp. pour la szomolnokite).

Dans le cas de la mélanterite, la Figure 74 montre que les constantes de solubilité calculées par le logiciel Chess en interpolant les données Thermoddem_Implémenté sont différentes de celles déterminées expérimentalement mais restent toutefois assez proches, avec des différences de l'ordre de 0,04 point autour de 25°C. Pour la szomolnokite un décalage systématique d'environ 0,5 point est observé.

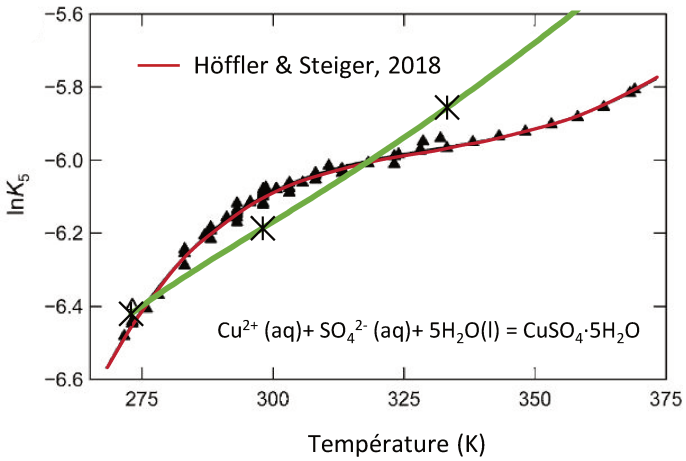


Figure 75 : Courbe de ln(K_s) de la chalcantite. Les valeurs de la base de données Thermoddem_Implémenté sont représentées par des étoiles. Elles sont interpolées par le logiciel Chess (courbe verte) et superposées aux données issues de la bibliographie (courbe rouge) (Höffler and Steiger, 2018).

Pour le cas de la chalcantite, la Figure 75 montre que la base de données utilisée rend compte d'une courbe de solubilité qui est de l'ordre de grandeur des données de la bibliographie mais qui ne suit absolument pas la tendance de cette dernière.

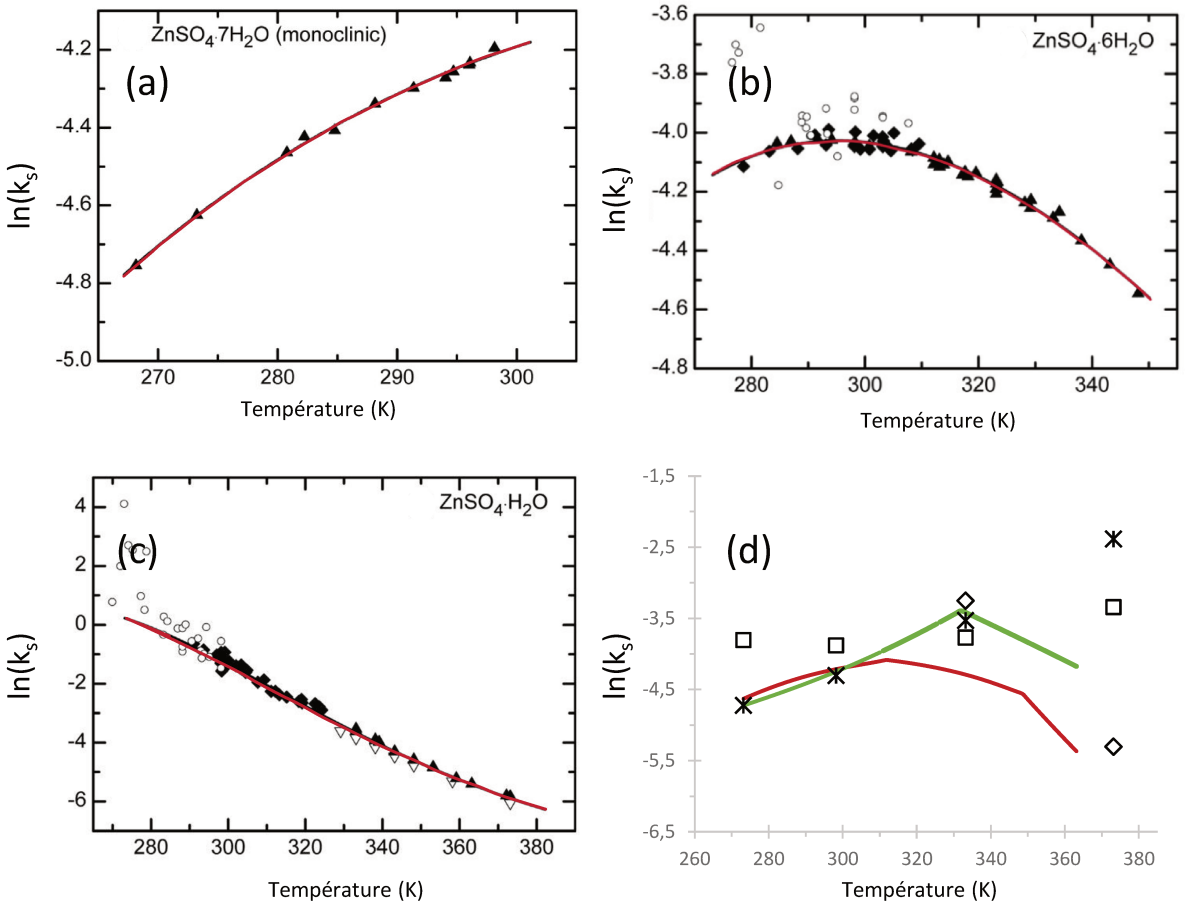


Figure 76 : Représentations des ln(K_s) déterminés pour les différents sulfates de zinc : goslarite (a), bianchite (b) et gunningite (c). Une synthèse de ces valeurs (d, courbe rouge) est superposée aux valeurs extrapolées (courbe verte) par le logiciel Chess à partir de la base de données Thermoddem_Implémenté (d). Les croix représentent les valeurs de ln(K_s) de la goslarite de la base de données, les carrés vides de la bianchite et les losanges la gunningite.

Enfin, pour les sulfates de zinc, les constantes de solubilité des sulfates de zinc de la base de données calculées à partir de la base de données Thermoddem-Implémenté s'avèrent elles aussi éloignées des valeurs issues de la bibliographie (Figure 76). Cela nous amène donc à considérer que cette base de données doit être modifiée pour améliorer la convergence du modèle vers un résultat plus satisfaisant.

II.3 – Ajustement des constantes de solubilité

II.3.a – Mise à jour de la base de données

Pour tenter d'améliorer la modélisation du système et obtenir une meilleure concordance entre les calculs et l'expérience, nous avons remplacé les constantes de solubilité de la base Thermoddem_Implémenté par celles déterminées par les différents auteurs cités précédemment et dont les courbes expérimentales nous servaient de référence (Höffler et al., 2018; Höffler and Steiger, 2018; Kobylin et al., 2011). Les valeurs des constantes de solubilité ont été relevées à partir des courbes présentées précédemment et sont présentées dans le tableau 1. Ce sont ces valeurs qui ont été mises à jour et qui forment ce que nous appellerons dorénavant la base de données « Thermoddem ajustée ».

Tableau 30 : Constantes de solubilité des sels de sulfates métalliques issues de la bibliographie et entrées dans la base de données Thermoddem ajustée.

Temp. (°C)	**Log (Ks)**						
Minéral	**Mélanterite**	**Szomolnokite**	**Chalcantite**	**Bonattite**	**Goslarite**	**Bianchite**	**Gunningite**
Formule	$FeSO_4{\cdot}7H_2O$	$FeSO_4{\cdot}1H_2O$	$CuSO_4{\cdot}5H_2O$	$CuSO_4{\cdot}3H_2O$	$ZnSO_4{\cdot}7H_2O$	$ZnSO_4{\cdot}6H_2O$	$ZnSO_4{\cdot}1H_2O$
Base de données	*Kobylin et al., 2011*		*Höffler et al., 2018*		*Höffler et Steiger, 2018*		
0	2,562	0,813	2,800	1,436	2,011	1,793	-0,264
5	-	-	-	-	1,964	-	-
10	-	-	-	-	1,922	-	-
20	2,331	1,275	2,670	1,644	1,855	1,753	0,400
25	-	-	-	-	1,830	-	-
30	-	-	-	-	1,809	1,757	-
35	-	-	-	-	-	1,765	-
40	2,1623	1,737	2,612	1,852	-	1,777	1,014
50	-	-	-	-	-	1,812	-
60	2,0547	2,199	2,590	2,060	1,532	1,863	1,578
80	-	2,661	2,567	2,268	-	2,011	2,093
100	-	3,123	2,508	2,476	1,035	-	2,558
120	-	-	-	2,684	-	-	-
150	-	4,278	-	-	-	-	3,505
200	-	5,433	-	-	-	-	-

Le script utilisé pour tracer les courbes de solubilité des sulfates est inchangé (Figure 72), seul diffère le nom de la base de données suite à la modification des constantes de solubilités des sulfates de fer, cuivre et zinc. La Figure 77 montre que la solubilité calculée à partir de la base de données Thermoddem ajustée (courbes grises) se rapproche d'avantage des données expérimentales (courbes rouges). Il apparaît que l'ajustement des données thermodynamiques permet de réduire les écarts entre la solubilité calculée du sulfate de fer et la solubilité mesurée expérimentalement. Pour le sulfate de zinc, on observe une amélioration du profil de courbe, en revanche elle reste encore éloignée de la courbe de solubilité expérimentale. Enfin, les modifications apportées aux constantes de solubilité des sels de sulfates de cuivre n'apportent pas de changements majeurs dans la courbe calculée qui reste encore éloignée de la courbe expérimentale. Il reste donc une grande marge d'amélioration du modèle pour mieux modéliser la solubilité des sulfates métalliques.

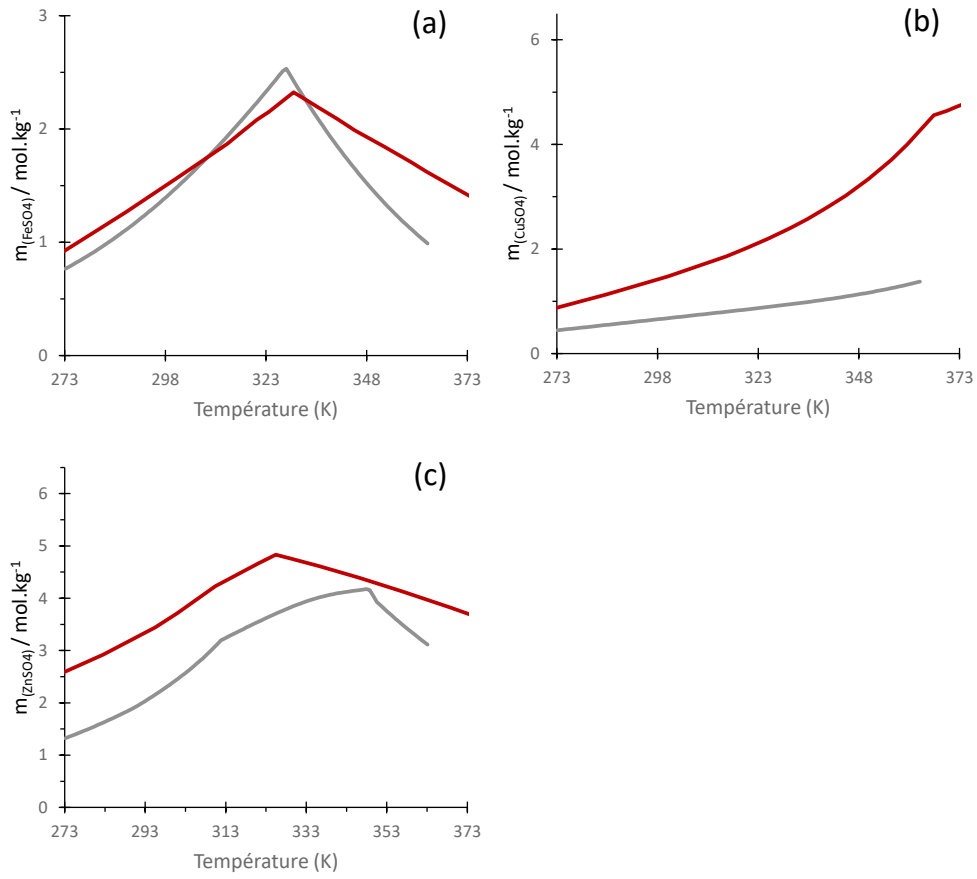


Figure 77 : Courbes de solubilité (courbes grises) des sulfates de fer (a), des sulfates de cuivre (b) et des sulfates de zinc (c), calculées par la méthode B-dot à partir des constantes thermodynamiques de solubilité des sels de sulfates métalliques issues de la littérature intégrées dans la base de données dite Thermoddem ajustée. Les courbes rouges correspondent aux solubilités de référence issues de la littérature.

II.3.b – Correction de l'activité de l'eau

L'affinement des calculs par l'ajustement des constantes de solubilité a apporté quelques améliorations mais le résultat reste encore trop approximatif. Nous avons alors pensé à ajuster l'activité de l'eau à l'aide des méthodes de Raoult et Helgeson proposées par le logiciel.

Jusqu'ici, l'activité de l'eau a toujours été considérée égale à un, ce qui est juste lorsque les solutions sont diluées, mais qui atteint ses limites pour le cas de saumures concentrées. Cela a un impact sur la

détermination de la constante de solubilité des sulfates métalliques hydratés car ces derniers possèdent des molécules d'eau dans leur structure. Le calcul de ces constantes prend donc en compte l'activité de l'eau dans leur expression. Le logiciel Chess propose deux modèles de correction de l'activité de l'eau, le modèle Raoult et le modèle Helgeson. Le détail mathématique de ces modèles, non rapporté ici, est présenté dans le manuscrit de thèse de Baptiste Bouillot (Bouillot, 2022).

La Figure 78 reprend les calculs effectués avec la base de données Thermoddem ajustée, en intégrant les corrections de l'activité de l'eau. Cela se traduit sur le script (Figure 72) par le remplacement de la valeur « none » à la ligne solvent-activity-model par « Raoult » ou « Helgeson ». Nous constatons Figure 78 que l'ajout de la correction de l'activité de l'eau permet d'ajuster un peu mieux les courbes de solubilité des sulfates de fer à faible température à la courbe expérimentale mais creuse l'écart aux températures supérieures à 293 K (Figure 78 a). La courbe de solubilité du sulfate de cuivre n'est que peu influencée par ces modifications d'activité de l'eau (Figure 78 b). A l'inverse la courbe de solubilité du sulfate de zinc est fortement impactée et le modèle diverge (Figure 78 c), quelle que soit la méthode de correction appliquée.

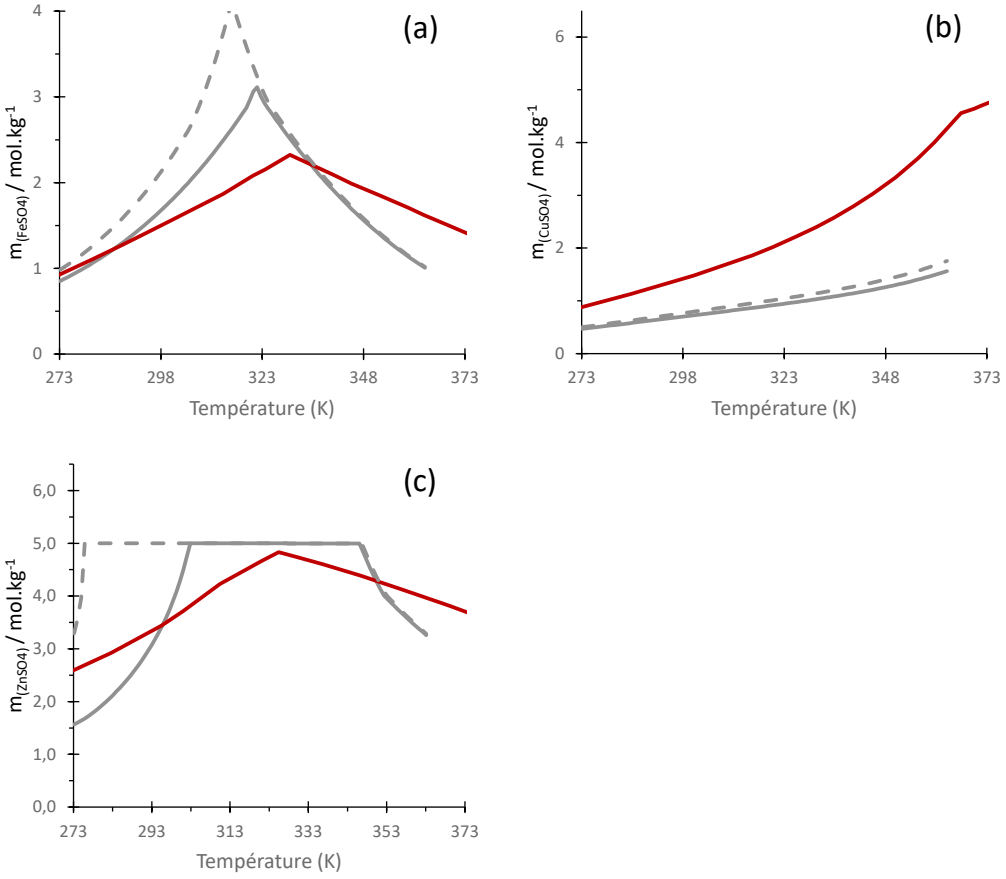


Figure 78 : Courbes de solubilité avec correction de l'activité de l'eau par la méthode de Raoult (courbe grise trait plein) et d'Helgeson (courbe grise trait pointillé) des sulfates de fer (a), de cuivre (b) et de zinc (c). Les courbes sont calculées par la méthode B-dot à partir des constantes thermodynamiques de solubilité issues de la base de données Thermoddem ajustée.

Il apparaît donc que la correction de l'activité de l'eau par les modèles de Raoult ou Helgeson n'apporte aucune plus-value dans le calcul des courbes de solubilité. Nous nous sommes alors intéressés aux constantes de dissociation des sulfates métalliques sous forme aqueuse pour améliorer les calculs de la solubilité des sulfates métalliques.

II.4 – Constantes de dissociation du complexe $MSO_{4\,(aq)}$ dans l'eau

La base de données fait la distinction entre l'ion $Fe^{2+}_{(aq)}$ et le complexe $FeSO_{4\,(aq)}$. C'est la quantité cumulée de ces deux espèces chimiques en solution qui nous permet de tracer la courbe de solubilité des sulfates métalliques (équation 1, chapitre 4 partie II.2).

Jusqu'ici, nous avons optimisé la constante de solubilité K_s qui a un impact direct sur les activités de SO_4^{2-} et Fe^{2+}.

$$K_s = \frac{a_{M^{2+}} . a_{SO_4^{2-}}}{a_{MSO_4 \cdot nH_2O}}$$

Avec : a_i l'activité de l'espèce i (M = Fe, Cu ou Zn).

Cette constante thermodynamique fixe la quantité de $M^{2+}_{(aq)}$ et $SO_4^{2-}{}_{(aq)}$, en revanche elle n'a aucune influence sur la quantité de $MSO_{4\,(aq)}$ qui elle, est dépendante de la constante de dissociation (K_d). Cette constante est d'autant plus faible que les liaisons non covalentes entre deux composés ioniques aqueux sont importantes :

$$K_d = \frac{a_{M^{2+}} . a_{SO_4^{2-}}}{a_{MSO_4}}$$

Ainsi, les quantités de M^{2+} et SO_4^{2-} sont fixées par le K_s, et la quantité de complexe $MSO_{4(aq)}$ par le K_d. C'est l'influence conjointe de ces deux constantes thermodynamiques qui définit la quantité de minéraux dissouts à saturation.

Tableau 31 : Constantes thermodynamiques associées à la dissociation des sulfates métalliques $MSO_{4(aq)}$ en espèces ioniques dans l'eau, ajustées afin de permettre la convergence des calculs thermodynamiques.

Temp. (°C)	**Log (K_d)**					
Réaction	$FeSO_{4\,(aq)} = Fe^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$		$CuSO_{4\,(aq)} = Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$		$ZnSO_{4\,(aq)} = Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$	
Base de données	Thermoddem V1.10 (2017)	Ajustement arbitraire	Thermoddem V1.10 (2017)	Ajustement arbitraire	LLNL	Ajustement arbitraire
0	2,358	2,455	2,277	2,710	2,1079	2,550
25	2,440	2,478	2,350	2,821	2,3062	2,575
60	2,649	2,650	2,525	3,060	2,6537	2,790
100	2,939	3,290	2,757	3,369	3,0650	3,19
150	3,366	3,000	3,095	3,650	3,6603	3,065
200	3,899	-	3,532	-	4,3951	-
250	4,613	-	4,146	-	-	-
300	5,671	-	5,104	-	-	-

Expérimentalement, les constantes de dissociation K_d des sulfates métalliques ont été mesurées par quelques études sur lesquelles le BRGM s'appuie, mais restent moins bien renseignées dans la littérature que les constantes de solubilités K_s. C'est pourquoi nous avons choisi de modifier les valeurs

des constantes de dissociation K_d de manière itérative jusqu'à l'obtention de courbes de solubilités qui soient en bon accord avec les données expérimentales issues de la littérature. Ce travail a conduit à corriger les constantes K_d initialement utilisées et à faire évoluer la base Thermoddem ajustée en incorporant de nouvelles données (Tableau 31). La base de données thermodynamique résultante sera appelée « Thermoddem ajustée et corrigée ».

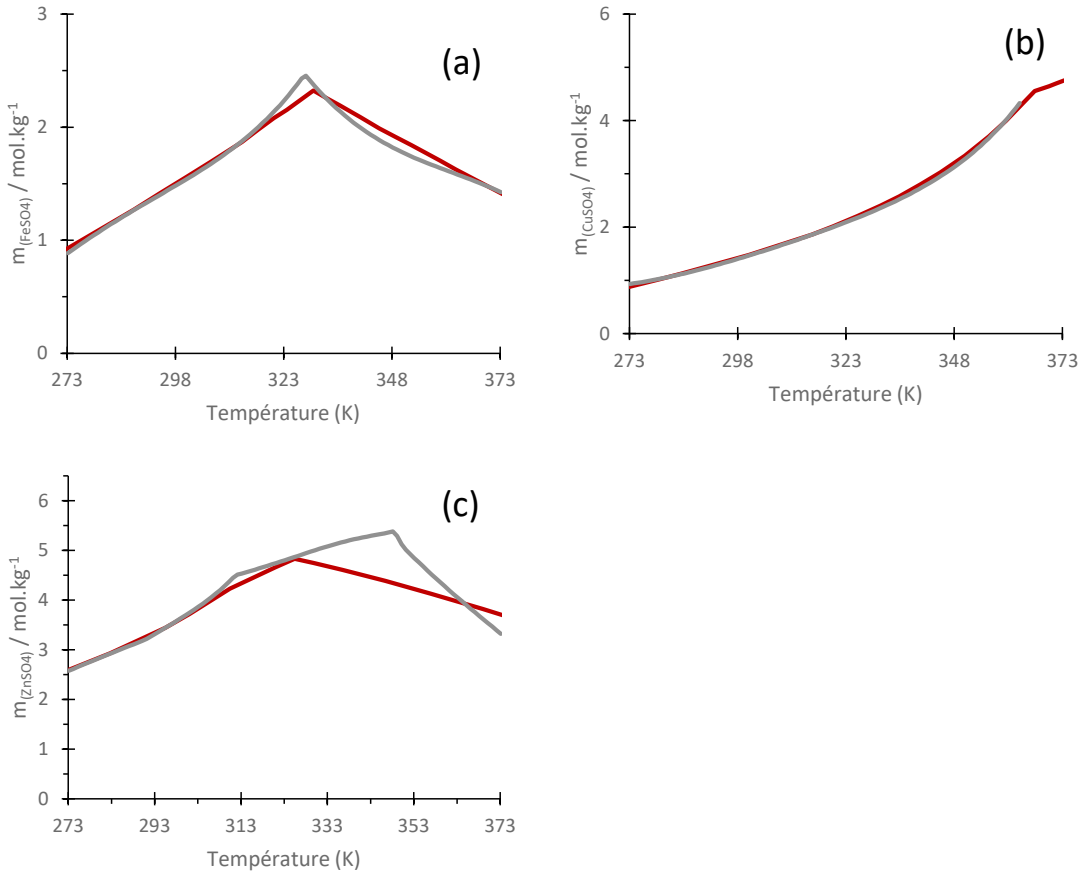


Figure 79 : Courbes de solubilité des sulfates de fer (a), de cuivre (b) et de zinc (c) calculées par la méthode B-dot à partir de la base de données Thermoddem ajustée et corrigée (courbes grises). Les courbes rouges correspondent aux données expérimentales issues de la littérature.

Il apparaît que la modification des log(K_d) permet de faire converger le modèle numérique vers des solubilités en bon accord avec les mesures expérimentales (Figure 79). La base de données Thermoddem ajustée et corrigée ainsi modifiée permet de tracer avec le logiciel Chess la courbe de solubilité des sulfates métalliques à des températures inférieures à 325 K (< 52°C).

II.5 – Mélanges binaires de sulfates

Le modèle que nous avons optimisé nous permet d'estimer la quantité de minéraux qui précipite lorsque les solutions sursaturées ne contiennent qu'un seul métal et évoluent vers leur état d'équilibre. Nous allons maintenant tester la compatibilité de la nouvelle base de données avec des solutions contenant simultanément des sulfates de fer et de cuivre.

II.5.a – Les vitriols de fer et de cuivre

Nous avons modélisé les solutions desquelles nous avons tiré le *vitriol* de laboratoire en reprenant le script de la Figure 70 cette fois-ci avec la base de données Thermoddem ajustée et corrigée. Les résultats de la modélisation sont présentés dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Résultats des calculs réalisés avec la base de données Thermoddem initiale et Thermoddem ajustée et corrigée. $\mathcal{M}_{Cu}$ correspond au pourcentage de cuivre mesuré dans les vitriols synthétisés (Chapitre 4-I). m_{Mel} et m_{Chal} correspondent aux quantités (exprimées en molalités) de mélanterite et de chalcantite qui précipitent, d'après les calculs du logiciel Chess.

	Caractérisation physico-chimique *vitriol*		Données calculées : Thermoddem v1.10_13Mar2017			Données calculées : Thermoddem ajustée et corrigée		
	Phase	**$\mathcal{M}_{Cu}$ mesurée**	**m_{Mel}**	**m_{Chal}**	**$\frac{m_{Chal}}{m_{Chal}+m_{Mel}}$**	**m_{Mel}**	**m_{Chal}**	**$\frac{m_{Chal}}{m_{Chal}+m_{Mel}}$**
			mol.kg^{-1}	mol.kg^{-1}		mol.kg^{-1}	mol.kg^{-1}	
Fe:Cu_3:1	Mel	26%	0,215	0,124	37%	0,030	-	0%
Fe:Cu_1:1	Mel	46%	-	0,600	100%	-	0,046	100%
Fe:Cu_1:3	Mel	47%	-	1,084	100%	-	0,490	100%
Fe:Cu_1:3	Chal	97%						

Les phases censées précipiter, proposées par Chess avec utilisation de la base de données Thermoddem ajustée et corrigée, ne sont toujours pas exactement celles qui ont été identifiées expérimentalement. Pour la solution Fe :Cu_1:1, Chess ne prédit qu'une précipitation de chalcantite alors qu'expérimentalement c'est la mélanterite qui est observée. Aussi, si pour la solution Fe:Cu_3:1, seule la mélanterite est proposée, ce qui est effectivement observé expérimentalement, la quantité précipitée calculée est très largement réduite par rapport au modèle non corrigé. Enfin, la quantité de chalcantite formée est plus faible avec la base Thermoddem ajustée et corrigée. Ceci montre que le système rend la précipitation de la chalcantite plus difficile. Une autre interprétation des calculs aurait pu être de penser que les proportions molaires de minéraux qui précipitent seraient représentatives de la composition élémentaire des *vitriols* effectivement synthétisés indépendamment de leur phase minérale. Cette interprétation n'est pas aberrante en soi, car les valeurs des K_s sont assez proches pour la mélanterite et la chalcantite et les valeurs de K_d des sulfates de fer et de cuivre aussi. Le Tableau 32 montre cependant que ce type d'interprétation ne tient pas : les calculs réalisés avec la base de données Thermoddem ajustée et corrigée sur des solutions de type Fe:Cu_1:1 propose une précipitation exclusive de sulfate de cuivre, alors que nos synthèses expérimentales montrent que le *vitriol* formé correspond à de la mélanterite contenant autant de fer que de cuivre.

II.5.b – Les vitriols de fer et de zinc

Nous avons également modélisé les solutions de sulfates de fer et de zinc desquelles les *vitriols* de laboratoire ont été synthétisés.

Tableau 33 : Résultats des calculs réalisés avec la base de données Thermoddem initiale et Thermoddem ajustée et corrigée. $\mathcal{M}_{Zn}$ correspond au pourcentage de zinc mesuré dans les vitriols synthétisés (Chapitre 4-I). m_{Mel} et m_{Gos} correspondent aux quantités (exprimées en molalités) de mélanterite et de goslarite qui précipitent, d'après les calculs du logiciel Chess.

	Caractérisation physico-chimique *vitriol*		Données calculées : Thermoddem v1.10_13Mar2017			Données calculées : Thermoddem ajustée et corrigée		
	Phase	**$\mathcal{M}_{Zn}$ mesurée**	**m_{Mel}**	**m_{Gos}**	**$\frac{m_{Gos}}{m_{Gos}+m_{Mel}}$**	**m_{Mel}**	**m_{Gos}**	**$\frac{m_{Gos}}{m_{Gos}+m_{Mel}}$**
			mol.kg^{-1}	mol.kg^{-1}		mol.kg^{-1}	mol.kg^{-1}	
Fe:Zn_3:1	Mel	12%	0,294	-	0%	0,115	-	0%
Fe:Zn_1:1	Mel	32%	0,150	-	0%	-	-	-
Fe:Zn_1:3	Mel	60%	-	0,385	100%	-	-	-

Le modèle utilisant la base de données initiale permettait d'afficher la précipitation de mélanterite ou de goslarite. La base de données ajustée et corrigée suggère que dans nos conditions de synthèse, aucun minéral ne précipite à partir du moment où le zinc est présent en quantités supérieures ou égale au fer (Tableau 33) alors qu'expérimentalement nous avons pu synthétiser des *vitriols*.

Ces résultats nous démontrent que le modèle, malgré sa représentativité pour les solutions pures en sulfates de fer, de cuivre ou de zinc est vite limité pour les mélanges de deux sulfates métalliques en solution. Cette limite est due au fait que nous avons à faire à un système qui forme des solutions solides de mélanterite qui incorpore des ions exogènes. Cette particularité a un impact direct sur la nature du minéral et sur les équations de dissolution/précipitation de la mélanterite.

II.5.c – Pour aller plus loin …

Pour aller plus loin dans le développement du modèle thermodynamique, nous devons implémenter la base de données avec des réactions mettant en jeu les solutions solides . Nous avons vu expérimentalement que la mélanterite peut accueillir au maximum 50% de cuivre et 80% de zinc dans sa structure. Ainsi, pour compléter la modélisation nous devrions probablement ajouter les réactions suivantes de dissolution des minéraux :

$$(Fe_{0,5}Cu_{0,5})SO_4{\cdot}7H_2O_{(s)} = {}^1/_2\ Fe^{2+}_{(aq)} + {}^1/_2\ Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 7\ H_2O_{(l)}$$

$$(Fe_{0,2}Zn_{0,8})SO_4{\cdot}7H_2O_{(s)} = {}^1/_5\ Fe^{2+}_{(aq)} + {}^4/_5\ Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 7\ H_2O_{(l)}$$

Ces réactions de dissolution/précipitation apparaissent comme des réactions chimiques consommatrices de cuivre ou de zinc qui permettent d'influer sur l'état à l'équilibre du système et donc *in fine* sur la nature des phases qui précipitent.

A l'heure actuelle nous ne connaissons pas les constantes de solubilité associées à ces réactions. Il reste donc encore un travail à fournir pour déterminer ces constantes thermodynamiques, que ce soit de manière expérimentale ou empirique. A l'issue de cette perspective nous pourrions obtenir un modèle Chess plus complet pour prédire le comportement des solutions saturées de sulfates de fer et cuivre et/ou zinc. Faute de temps, nous n'avons pas entrepris cette démarche mais pensons que l'outil de modélisation Chess reste prometteur pour modéliser le comportement des solutions de sulfates métalliques. En développant la base de données utilisée, nous devrions être en capacité d'explorer encore plus largement la gamme de vitriols qui sont synthétisables à partir de n'importe quelles solutions saturées.

A retenir…

- L'outil de modélisation thermodynamique Chess appliqué aux solutions de sulfates métalliques nécessite une optimisation des bases de données. Nous avons ajouté dans la base de données Thermoddem (v1.10) les sulfates de zinc issus de la base de données LNLL.
- Dans une démarche d'optimisation nous avons étudié les solutions de sulfates métalliques pures. La base de données ne permet pas une bonne modélisation de la solubilité des sulfates métalliques.
- Il apparaît que les constantes de solubilités de la base de données ne correspondent pas aux valeurs issues de la littérature.
- Nous avons implémenté dans la base de données les constantes de solubilité des sulfates de fer, de cuivre et de zinc issues de la bibliographie. Elles apportent une amélioration des profils de la courbe de solubilité des sulfates de zinc.
- La correction de l'activité de l'eau avec la méthode de Raoult ou Helgeson, qui dans certains cas apportent une amélioration des calculs, s'avère inadaptée.
- La solubilité calculée des sulfates métalliques à des températures inférieures à 325 K devient cohérente avec les données expérimentales lorsque les constantes de dissociation des $MSO_{4\,(aq)}$ sont ajustées de manière empiriques.
- La base de données ajustée et corrigée permet une bonne modélisation des solutions composées d'un seul sulfate métallique. Lorsqu'elle en cumule deux, les résultats ne sont pas cohérents avec les données expérimentales.
- Des voies d'amélioration des calculs restent à explorer, en particulier la prise en compte des solutions solides.

III – L'altération des *vitriols*

Nous avons vu précédemment que les saumures sursaturées en sulfates de fer et cuivre ou zinc forment principalement de la mélanterite. C'est un sulfate qui possède sept molécules d'eau dans sa formule. Ce minéral se conserve bien dans des conditions atmosphériques humides et des températures ambiantes modérées. Dans un environnement sec (température proche de 20°C et humidité inférieure à 50% HR), la mélanterite se déshydrate et se transforme en rozenite (4 molécules d'eau), voire encore en szomolnokite (1 molécule d'eau) par évaporation d'une partie des molécules d'eau de la structure. Nous avons vu dans le chapitre 1 que la goslarite ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) pouvait subir le même phénomène de déshydratation dans des conditions de températures et d'humidité ambiantes. A l'inverse, la chalcantite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) a un domaine de stabilité beaucoup plus large et ne se déshydrate pas dans des conditions habituelles de conservation.

Cette déshydratation de la mélanterite a un impact direct sur l'aspect des cristaux, qui perdent leurs couleurs et blanchissent, ce qui peut amener à les confondre avec les sulfates de zinc qui restent blancs. Il est donc parfaitement possible d'imaginer que les produits autrefois commercialisés sous le terme de *vitriols* aient été blancs sans correspondre nécessairement à de la goslarite.

Par ailleurs, les mesures réalisées par Peterson (Peterson, 2003) à l'aide d'un dispositif de diffraction des rayons X sous atmosphère contrôlée en humidité, suggèrent que la déshydratation d'une mélanterite chargée en cuivre ne conduisait pas à de la rozenite, mais à de la sidérotile (5 molécules d'eau), une phase qui n'est pas observée lorsque la mélanterite ne contient que du fer. Il nous a donc semblé intéressant d'évaluer dans quelle mesure la présence d'ions exogènes dans la mélanterite avait une influence sur la stabilité de cette dernière lorsque les conditions ambiantes deviennent plus sèches.

Cette problématique rejoint celle de la conservation des spécimens de mélanterite dans les collections d'Histoire naturelle. Le tiroir 109-7 de la galerie de minéralogie du MNHN comporte par exemple plusieurs spécimens de mélanterite, prélevés dans les mines, mais peu d'entre eux ont aujourd'hui l'aspect de la mélanterite, ce qui signifie qu'ils ont évolués vers de nouvelles phases au gré des conditions climatiques. Ces phases ont des aspects divers, et les phénomènes de diagénèse qui ont conduit à leur formation sont assez peu connus.

Cette partie de thèse a donc été entreprise dans un double objectif. Il s'agit d'une part, d'explorer à l'aide de mesures de spectrométrie Raman, la diversité des phases que l'on peut obtenir au cours de l'altération de spécimens de mélanterite en contexte muséal. D'autre part, il s'agit d'étudier en contexte de laboratoire la déshydratation de cristaux de mélanterite comportant des ions exogènes.

III.1– Le cas des spécimens historiques du MNHN

III.1.a – Possibilités de discrimination des sulfates métalliques par spectroscopie Raman

Cette partie aborde les possibilités et limites de la spectrométrie Raman pour l'analyse de sels de sulfates. De manière générale, cette technique permet une bonne discrimination de ces sels, mais parfois, les raies principales de deux phases différentes se superposent et la discrimination repose sur des raies secondaires qui ne sortent pas toujours bien du bruit de fond et dont les intensités relatives dépendent de l'orientation du cristal par rapport au faisceau incident. Dans la suite de ce chapitre, il sera fait référence aux phases cristallines répertoriées dans le Tableau 34 avec leur formule générique (qui ne mentionne pas la possibilité d'incorporer des ions exogènes).

Tableau 34 : Liste des phases minérales dont il sera question dans cette partie. Les formules correspondant à ces phases sont purement indicatives et ne rendent pas compte des substitutions éventuelles par des ions exogènes.

Minéral	Formule	Minéral	Formule
Pyrite	FeS_2	Alunogen	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$
Mélanterite	$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	Bianchite	ZnSO4 · 6H2O
Rozenite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	Chalcantite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Szomolnokite	$FeSO_4 \cdot H_2O$	Epsomite	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Halotrichite	$Fe^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$	Goslarite	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Romerite	$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$	Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Fibroferrite	$Fe^{3+}(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$	Hexahydrite	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Butlerite	$Fe^{3+}(SO_4)(OH) \cdot 2H_2O$	Pentahydrite	$MgSO_4 \cdot 5H_2O$
Jarosite	$X^{+}Fe_3{}^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$	Pickeringite	$MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22(H_2O)$
Rhomboclase	$(H_5O_2)Fe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	Tamarugite	$NaAl(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
Copiapite	$X^{2+}Fe^{3+}{}_4(SO_4)_6(OH)_2 \cdot 20H_2O$	Tschermigite	$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
Métavoltine	$K_2Na_6Fe^{2+}Fe^{3+}6O_2(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$		

Phases dont la discrimination est aisée

Cette partie illustre, avec les Figure 80 et Figure 81, la possibilité de distinguer certains sulfates du Tableau 34 à l'aide des raies d'élongations symétriques des liaisons S-O aux alentours de 1000 cm^{-1}.

Ces raies, très étroites et très intenses, sont considérées comme des raies principales. Les raies secondaires sont généralement beaucoup plus faibles en intensité et ne correspondent pas toujours strictement aux spectres issus de la littérature. Cela est dû au fait que leurs intensités relatives sont liées à la cristallinité des phases et à l'orientation des cristaux par rapport au faisceau incident comme nous avons pu le voir au Chapitre 4, section I.1.c pour le cas de la mélanterite. C'est donc en considérant le profil général des spectres et non les intensités relatives des raies que nous avons cherché à identifier la nature chimique des minéraux par spectroscopie Raman.

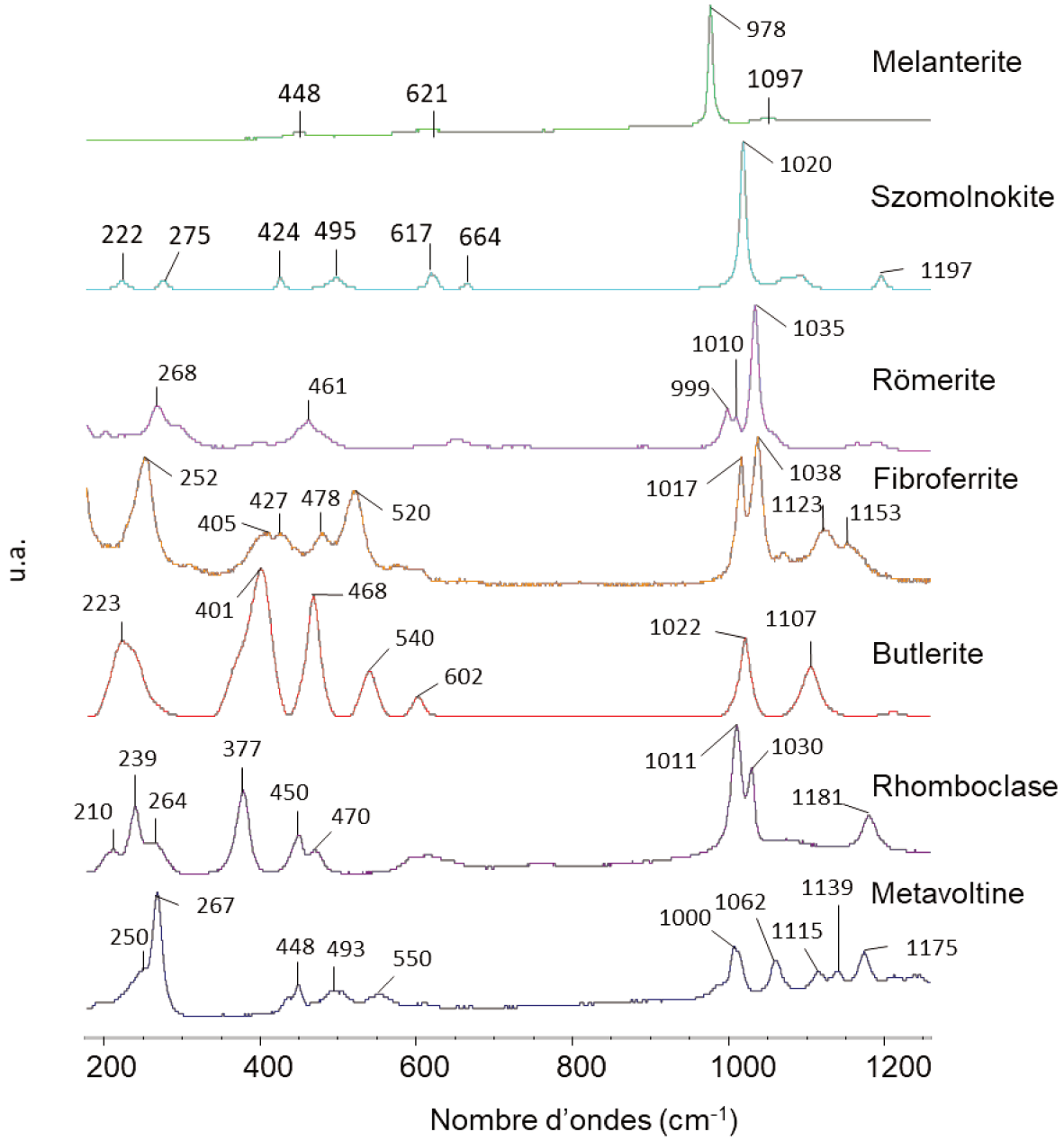


Figure 80 : Spectres Raman de référence de différents sulfates de fer utilisés pour caractériser les spécimens de la galerie de minéralogie du MNHN. Les spectres de mélanterite, szomolnokite sont des référence établies au laboratoire, et leur signature est conforme à la littérature (Buzatu et al., 2016). Il en va de même de la römerite (Frost et al., 2011) et de la métavoltine (Košek et al., 2020). Le spectre de la fibroferrite est issu de la base de données RRUFF sous la référence R061076, et correspond à la littérature (Košek et al., 2017). Il en va de même pour la butlerite (R110160)(Cejka et al., 2011) et du rhomboclase (R070507)(Liu et Wang, 2015).

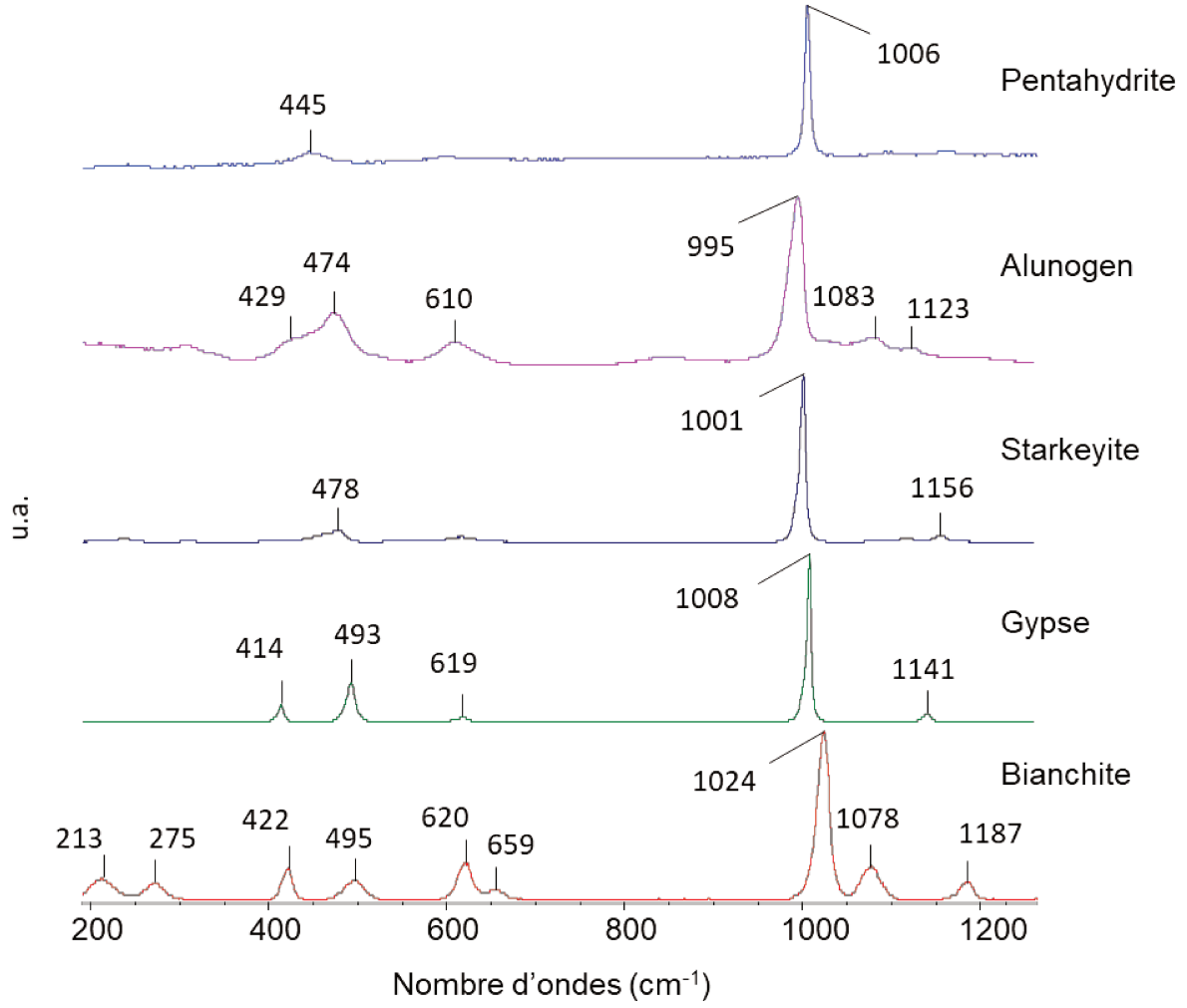


Figure 81 : Spectres Raman de référence de sulfates métalliques ne contenant pas de fer, utilisés pour caractériser les spécimens de la galerie de minéralogie du MNHN. La plupart des spectres de références sont issus de la base de données RRUFF sauf la Bianchite ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$). L'échantillon de sulfate de zinc est obtenu par déshydratation de la goslarite ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) à 75°C et correspond à la référence RRUFF -R070020. L'identification n'a pas été corroborée par DRX. La pentahydrite et la starkeyite portent la référence RRUFF R060990 et R060321 respectivement et correspondent aux données de la littérature (Wang et al., 2006). L'alunogen possède la référence R060015 et correspond aux références de la bibliographie (Košek et al., 2018). Enfin, le gypse, qui possède la référence X050096 qui correspond à la référence présentée par Dickinson et Dillon (Dickinson et Dillon, 1929).

Phases dont la discrimination par spectrométrie Raman est difficile

Certaines phases minérales possèdent des signatures Raman très proches qui ne peuvent se distinguer à l'aide des raies principales uniquement. C'est le cas de la chalcantite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) et de l'hexahydrite ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) qui ont des raies principales superposées à 983,6 cm^{-1} comme en témoigne la Figure 82. La goslarite affiche également une raie d'élongation symétrique des liaisons S-O proche de ces deux phases minérales à 984,7 cm^{-1} qui ne nous permet pas de la différencier aisément de ces dernières. Lorsque les spectres sont suffisamment résolus, ces phases peuvent être différenciées par les pics secondaires, notamment ceux entre 300 et 400 cm^{-1}, mais l'intensité des signaux n'est pas toujours suffisant.

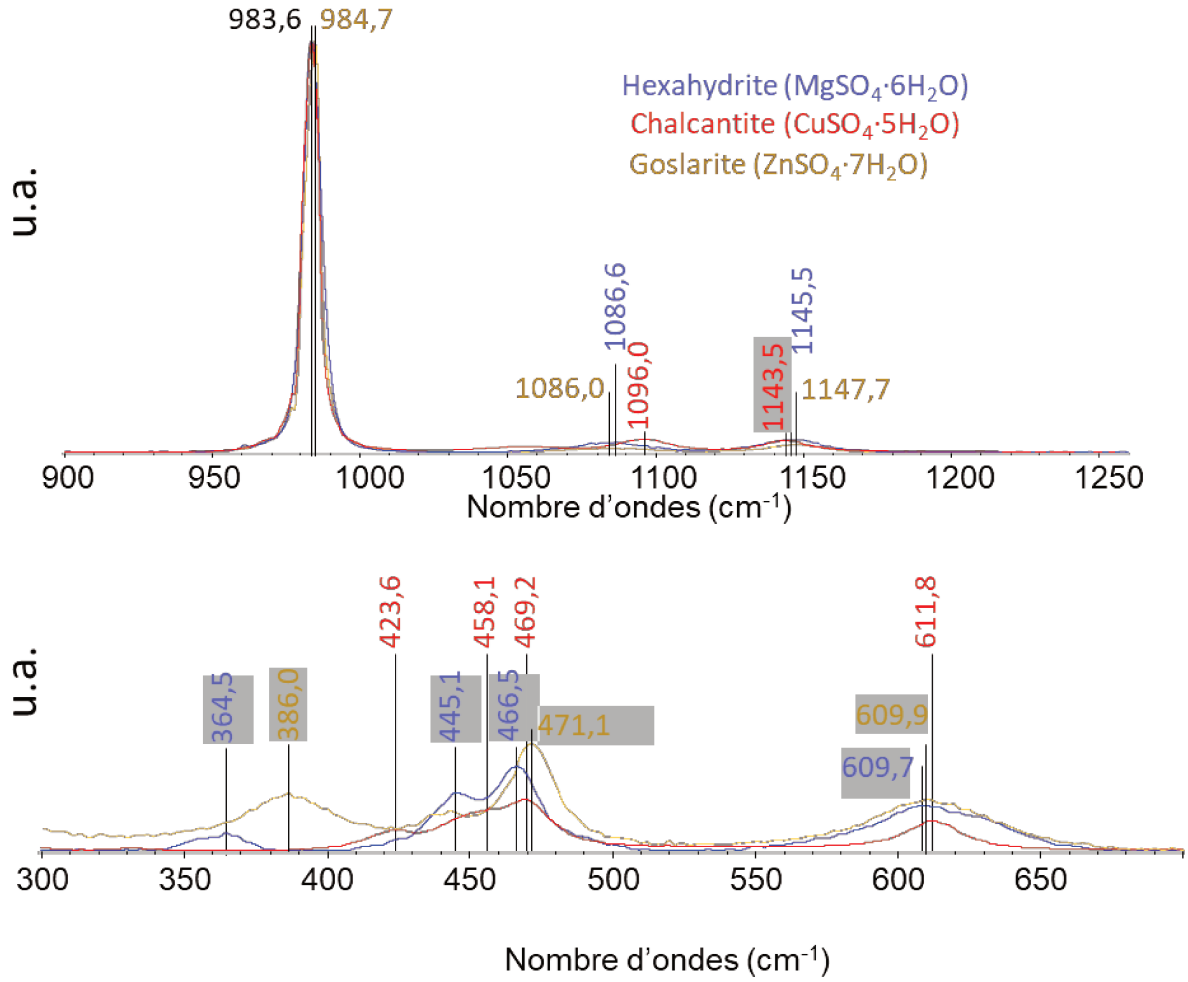


Figure 82 : Spectres Raman de référence de la chalcantite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) de l'hexahydrite ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) et de la goslarite ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). Le spectre de sulfate de cuivre est issu de d'un échantillon de chalcantite recristallisée au laboratoire. La phase minérale est confirmée par analyse DRX. Le spectre de sulfate de magnésium provient de la base de données RRUFF sous la référence X050074, la position des raies est en accord avec la référence l'hexahydrite présentée dans la littérature (Wang et al., 2006).Enfin, la référence de sulfate de zinc est obtenue par analyse de produit commercial de sulfate de zinc hepta-hydraté. La phase minérale à fait l'objet d'une identification par DRX.

Epsomite ($MgSO_4 \cdot 5H_2O$) et hexahydrite ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) sont également difficiles à différentier car leur raie principale sont respectivement à 983,6 cm^{-1} et 984,1 cm^{-1} (Wang et al., 2006). Dans le cadre de cette étude nous ne chercherons pas à discriminer ces deux phases minérales.

Enfin, rozenite, tschermigite et tamarugite (Figure 83) présentent également des raies principales qui se superposent et sont difficilement discriminées par spectroscopie Raman lorsque les pics secondaires ne sont pas bien intenses.

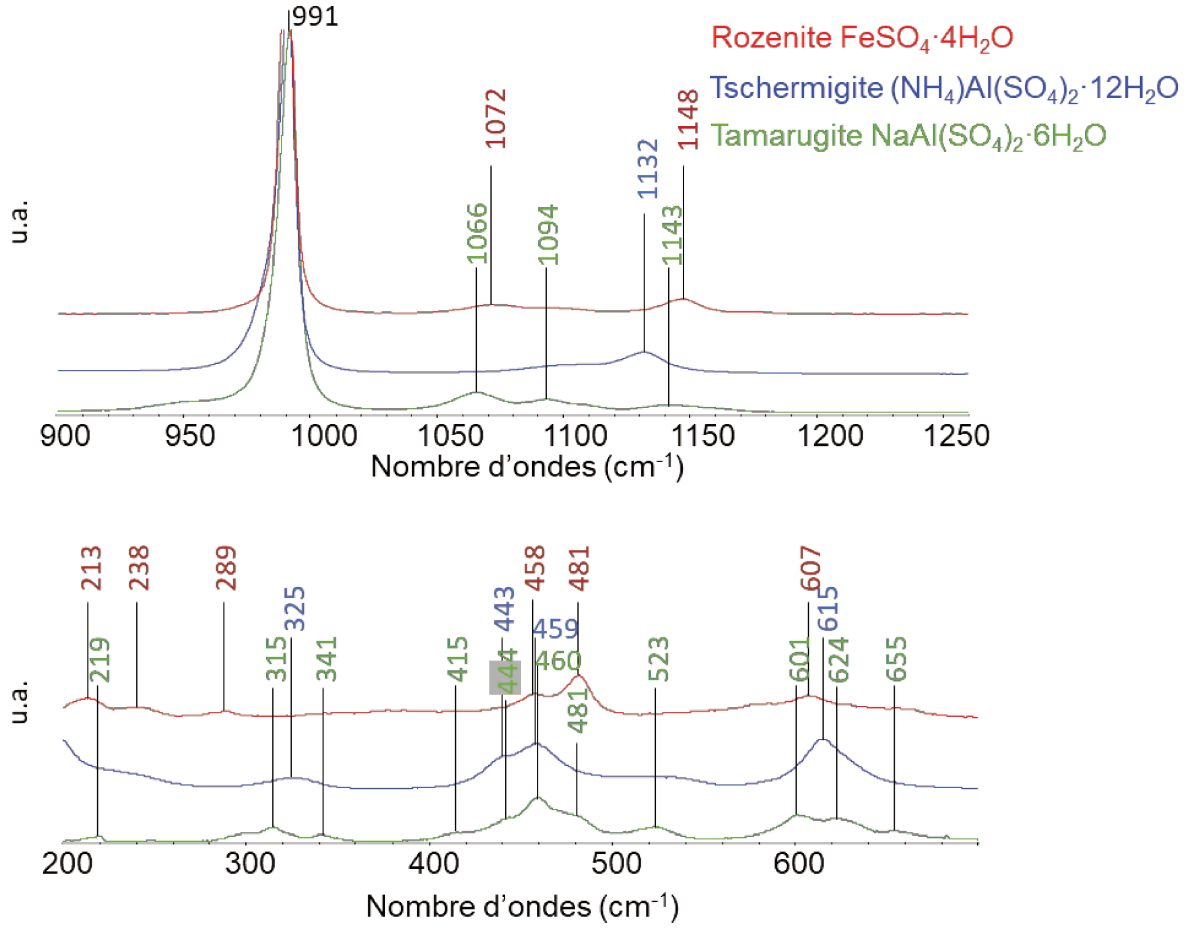


Figure 83 : Spectres Raman de référence de la rozenite, tamarugite et tschermigite qui possèdent une bande d'élongation des liaisons S-O à 991 cm^{-1}. La rozenite est une référence interne vérifiée à l'aide des travaux de Buzatu (Buzatu et al., 2016), les signatures de la tamarugite et de la tschermigite sont issues de la base de données RRUFF R061060 et R050276 et sont en accord avec les données issues de la littérature (Košek et al., 2022).

Les phases d'une même famille minéralogique qui présentent une même signature Raman

Si l'on se réfère à la littérature (Jambor et al., 2000), la rozenite s'oxyde en copiapite ($X^{2+}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(HO)_2 \cdot 20H_2O$) et en jarosite ($X^{+}Fe^{3+}_3(SO_4)_2(HO)_6$). Ces composés correspondent à des familles de minéraux qu'il est difficile de distinguer à l'aide de la spectroscopie Raman seule.

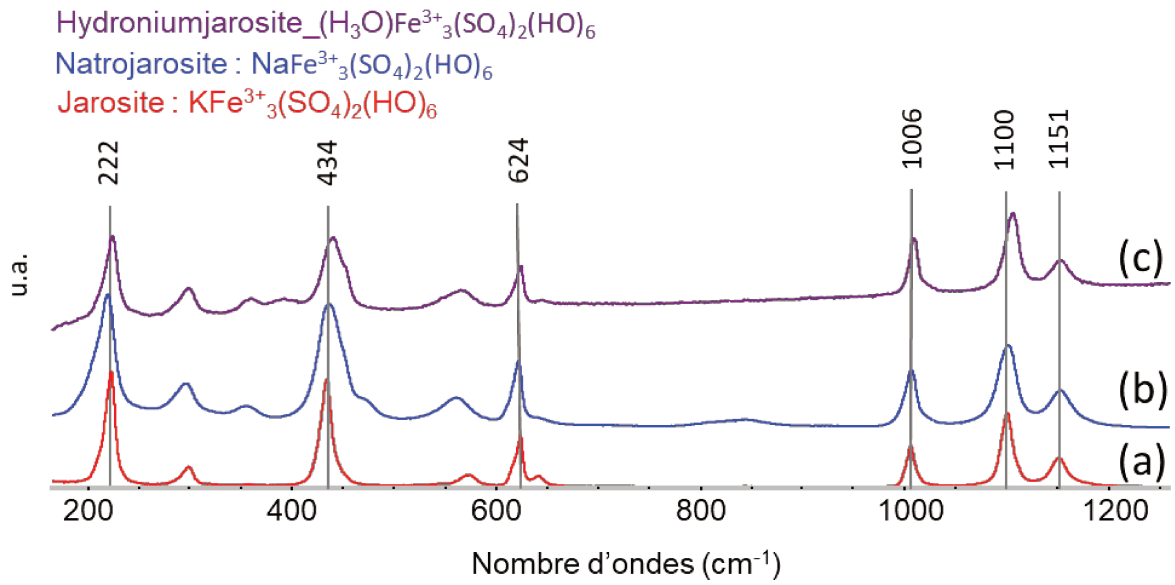


Figure 84 : Spectres de référence des minéraux du groupe de la Jarosite issus de la base de données RRUFF en accord avec les mesures issues de la littérature (Frost et al., 2006). Les spectres sont issus de la base de données RRUFF (a) la jarosite référence : R070493, (b) la natrojarosite référence : R050471, (c) l'hydroniumjarosite référence : R060402.

En effet, les minéraux du groupe jarosite (Natrojarosite, Hydroniumjarosite, Ammoniojarosite, Plumbojarosite, Argentojarosite …) présentent une signature similaire avec six raies principales qui sont positionnées à 222, 434, 624, 1006, 1100 et 1151 cm^{-1} (Figure 84).

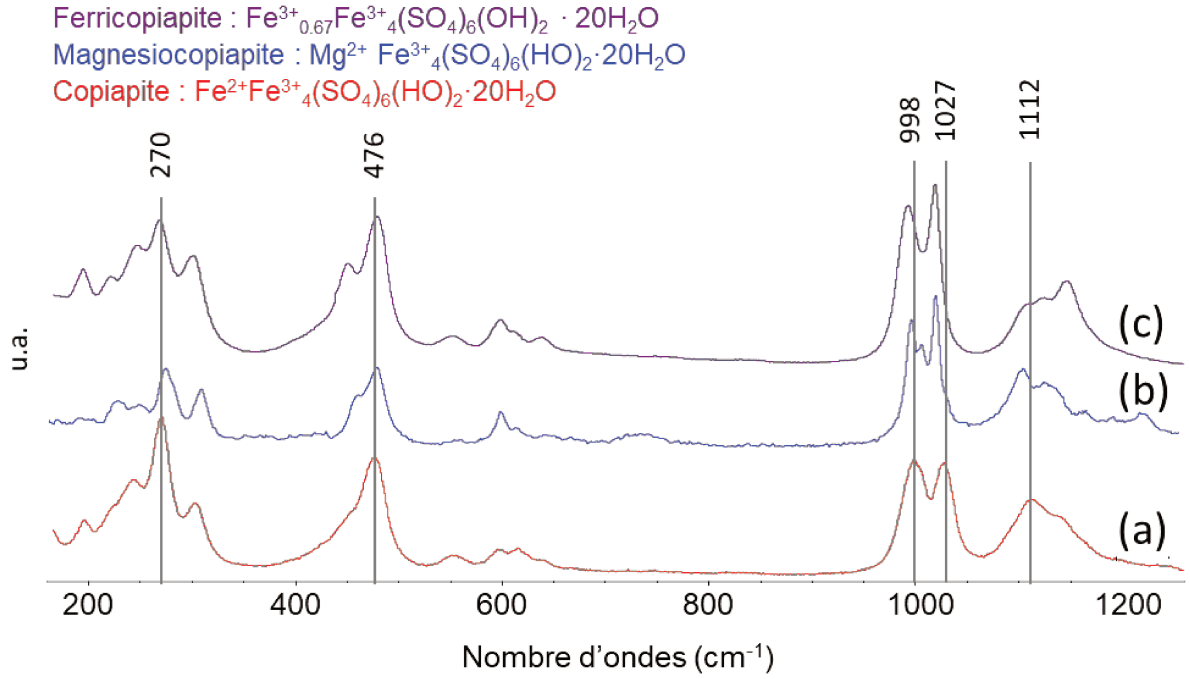


Figure 85 : Spectres de référence des minéraux du groupe de la copiapite issus de la base de données RRUFF en accord avec les mesures issues de la littérature (Kong et al., 2011). Les spectres sont issus de la base de données RRUFF et d'échantillons de référence interne au laboratoire (a) la copiapite référence : R0060821, (b) la ferricopiapite référence : R060721, (c) la magnesiocopiapite est une référence interne au laboratoire.

De même, les minéraux du groupe de la copiapite (Ferricopiapite, Magnesiocopiapite, Zincocopiapite, Aluminocopiapite, …) présentent un profil similaire de pics caractéristiques avec trois massifs distincts vers 270, 476 et 1112 cm^{-1} et avec un doublet de pics aux alentours de 1000 cm^{-1} (Figure 85).

Un autre cas est celui de l'halotrichite et de la pickeringite qui sont deux sulfates d'aluminium ayant des structures cristallines similaires, mais n'incorporant pas les mêmes cations. Elles ne se distinguent pas l'une de l'autre par spectroscopie Raman comme en témoigne la Figure 86.

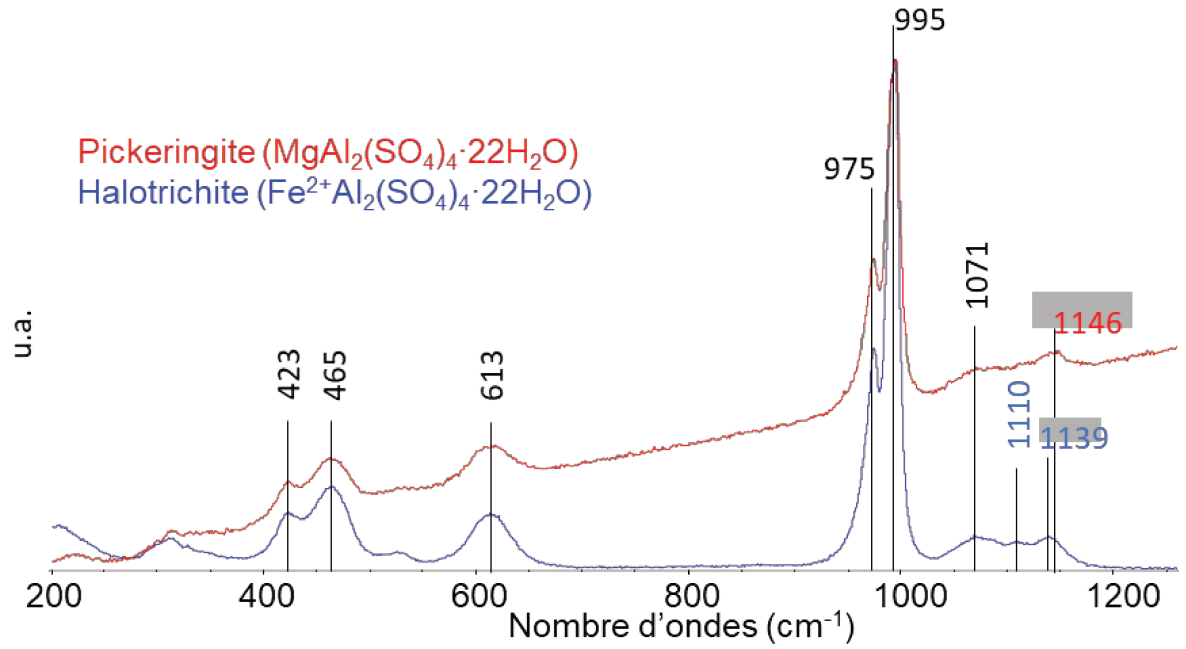


Figure 86 : Spectres Raman de la pickeringite et de l'halotrichite issus de la base de données RRUFF sous les références respectives R060108 et R060118. Les signatures sont concordantes avec les résultats présentés dans la littérature (Alexandrowicz and Marszałek, 2019) et (D'Orazio et al., 2021).

Dans ce qui suit, seront donc identifiés par spectroscopie Raman les minéraux des groupes de la jarosite et de la copiapite sans qu'il soit fait référence aux phases minéralogiques spécifiques. De même, nous ne chercherons pas non plus à distinguer la pickeringite de l'halotrichite par spectroscopie Raman.

La microscopie électronique comme analyse complémentaire

Pour essayer d'identifier des phases dont les signatures Raman sont ambigües, nous avons utilisé la sonde EDS (Energy Dispersion Spectroscopy en anglais ou spectroscopie à dispersion d'énergie en français) du microscope électronique à balayage (VEGA II, Tescan GmbH) pour déterminer les compositions élémentaires lorsque celles-ci sont discriminantes. Nous avons déposé une couche de 5 nm de carbone à la surface des échantillons afin de permettre la bonne conductivité de ces derniers lorsqu'ils sont exposés à la source à électrons alimentée avec une tension de 15 kV. L'analyse que nous avons effectuée est une analyse ponctuelle en mode pointé, cela signifie que nous avons analysé des surfaces cibles d'une dizaine de nm.

Dans le cas de l'epsomite et de l'hexahydrite, cette démarche est inopérante car ces deux phases contiennent exclusivement du magnésium. En revanche, on peut relativement bien distinguer ainsi l'hexahydrite, la chalcantite et la goslarite.

Ces analyses MEB couplées à la spectroscopie Raman ont-elles aussi leur limitation : lorsque les phases forment des agrégats de monocristaux, il devient alors difficile de distinguer la provenance des éléments identifiés, c'est par exemple le cas pour la rozenite, tamarugite et tschermigite lorsqu'on identifie des phases de sulfates d'aluminium par spectroscopie. Il devient alors impossible de déterminer clairement la nature des phases identifiées avec un couplage Raman-MEB. Cependant, en considérant la nature initiale des spécimens qui devait correspondre à la mélanterite, nous avons interprété ces types de signature Raman comme correspondant à la phase minérale la plus probable, c'est-à-dire la rozenite dans ce cas précis.

III.1.b – Altération des spécimens de mélanterite issus des collections du MNHN

Sélection, aspect des spécimens, et démarche analytique

Un précédent travail visant à analyser par spectroscopie Raman les spécimens de mélanterite issus des collections de la galerie de minéralogie du MNHN avait été entrepris par Oulfa Belhadj au sein du CRC. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étoffé ce jeu de spécimens et complété leurs analyses. Ces spécimens ont été prélevés dans des environnements miniers et portent le nom de mélanterite, voire dans certain cas de pisanite (une appellation ancienne désignant une mélanterite riche en cuivre). Le Tableau 35 dresse la liste des spécimens analysés, de leur origine, de leur contenant ainsi que l'aspect visuel des spécimens. On note trois principaux conditionnements des spécimens. Le premier correspond à des petites boites en carton, le deuxième à des boites en polystyrène et le troisième à des bocaux en verre lutés ou fermés à l'aide d'un bouchon de liège.

La plupart des spécimens étaient trop volumineux pour être placés dans la chambre d'analyse du microscope Raman. Ceux qui étaient conservés dans des contenants que l'on pouvait ouvrir ont fait l'objet de micro-prélèvements (leur nombre est rappelé dans le Tableau 35) et ce sont ces prélèvements qui ont été analysés par micro-spectroscopie Raman. Ceux qui se trouvaient dans des bocaux en verre avec un lutage qui semblait encore efficace ont été analysés à travers le verre de leur bocal à l'aide du bras déporté du micro-spectromètre Raman. Les spécimens analysés de cette manière n'ont donc pas fait l'objet de prélèvements (Tableau 35, spécimens sous la référence : 110-231, 110-232, 113-454, 110-234, 118-108). L'analyse à travers le verre ne s'est avérée possible que lorsque le spécimen touchait le verre, ce qui a considérablement limité le nombre de point d'impact possible du laser. Pour ces spécimens, les analyses effectuées ne sont donc pas nécessairement représentatives de l'ensemble des phases minérales qui les composent.

Tableau 35 : Liste des spécimens de la galerie de minéralogie du MNHN qui présente le conditionnement des spécimens, leur provenance, leur aspect ainsi que les analyses effectuées. Les spécimens qui n'ont pas fait l'objet de prélèvements ont été analysés à travers le verre de leur contenant qui est scellé.

Ref Spécimen	Provenance	Année	Identification inventaire	Conditionnement	Couleur spécimen	Nb Prélèvements	Nb Spectres Raman	MEB - EDS
100-342	Commentry, Montluçon, Allier, Auvergne, France	1900	Mélanterite	Boite carton	Blanc, Jaune, Noir	3	37	Oui
108-880	Orignac, Hautes-Pyrénées, Midi-Pyrénnées, France	1908	Mélanterite	Boite carton	Blanc	1	5	Oui
83-30	Minas de rio tinto, Huelva, Andalusia, Espagne	1883	Mélanterite	Boite plastique	Vert, Bleu	6	64	Oui
62-160	La Bourboule, Monts Dores Massif, Puy-de-Dôme, Auvergne, France	1862	Mélanterite	Boite plastique	Jaune	4	49	Oui
167-139	Salsigne Mine, Salsigne, Mas Cabardès, Carcassonne, Aude, Langudoc-Roussillon, France	1967	Mélanterite	Sous résine	Vert, marron	4	39	Oui
99-535	Syrie	1899	Pisanite	Bocal + liège	Vert, Bleu, Jaune	7	94	Oui
100-729	Durfort et Saint Martin de Sossenac, Gard, Languedoc-Roussillon France	1900	Mélanterite	Bocal verre	Blanc/Rosé	8	91	Oui
110-231	Saint bel, Rhône, Rhône-Alpes, France	1910	Mélanterite	Bocal verre	Vert, Jaune, Noir	0	7	Non
110-232	Saint bel, Rhône, Rhône-Alpes, France	1910	Pisanite	Bocal verre	Vert, Jaune	0	11	Non
113-454	Mine de pyrite, valle Junpérina ? Italie	1913	Pisanite	Bocal verre	Bleu, Jaune	0	12	Non
110-234	-	1910	Ferrogoslarite	Bocal verre	Blanc	0	8	Non
118-108	Kuzne, Mahara (mines de Gamuch Kané), Trabzon, Trabzon province, Black sea region, Turquie	1918	Pisanite	Bocal verre	Blanc, Marron, Jaune	0	22	Non
100-336	La Chatignère, Prades, Pyrénées orientales, Languedoc-Roussillon, France	1900	Mélanterite	Bocal verre	Jaune	6	80	Non
117-16	Les Malines District, Saint Laurent le Minier, Gard, Languedoc-Roussillon, France	1917	Mélanterite	Boite carton	Blanc, Marron	7	70	Non

Dans la plupart des cas, la discrimination des phases minéralogiques de sulfates s'est faite à partir des raies correspondant aux élongations des liaison S-O, autour de 1000 cm^{-1}, et à l'aide des raies secondaires. Parfois, l'analyse élémentaire a été nécessaire pour discriminer des phases ayant des signatures Raman proches mais constituées d'éléments différents. C'est pourquoi certains micro-prélèvements ont été également analysés par la sonde EDS du microscope électronique à balayage.

Une large gamme de phases

L'analyse spectroscopique des spécimens révèlent une grande diversité des phases, ferreuses et non ferreuses comme en témoigne le diagramme Figure 87. Le détail des photographies et des spectres Raman avec les phases identifiées est disponible en annexe 3.

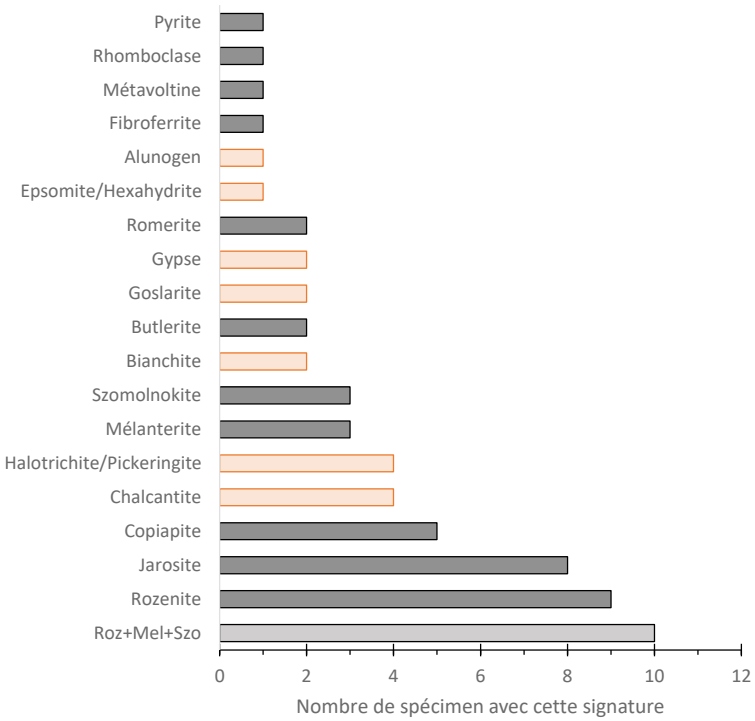


Figure 87 : Liste et occurrence des signatures Raman qui ont été relevées à travers l'analyse des 14 spécimens sous la dénomination mélanterite ou pisanite de la galerie de minéralogie du MNHN. Les phases minérales colorées en orange sont celles qui n'ont pas de fer dans la formule chimique brute en dehors du cas de solutions solides.

Pour ce qui est des phases riches en fer, on relève de la mélanterite, de la rozenite et/ou de la szomolnokite dans la plupart des spécimens (12/14). Nous observons également des phases de sulfates de fer(III) telles que la jarosite et la copiapite qui sont des produits d'oxydation de la rozenite. On relève dans de moindres mesures des phases de sulfates mixtes de fer(II)/fer(III) et des sulfates de fer(III) telles que la butlerite, römerite, fibroferrite, métavoltine et rhomboclase.

Pour ce qui est des phases pauvres en fer, nous observons principalement du sulfate de cuivre à travers la signature de chalcantite, des sulfates d'aluminium avec les signatures d'halotrichite/pickeringite et d'alunogen. Moins régulièrement on observe également des sulfates de magnésium à travers les signatures d'epsomite/hexahydrite. Enfin on trouve également du sulfate de zinc sous forme de bianchite et du sulfate de calcium sous forme de gypse. La présence de ces signatures atteste que les spécimens de mélanterite récoltés ne sont pas purs en fer. En revanche cela ne signifie pas nécessairement que les phases identifiées aient été prélevées initialement avec la mélanterite, il est possible que ces dernières se soient formées avec le temps.

Des spécimens qui contiennent encore de la mélanterite en dépit de leur âge

Les spécimens de mélanterite de la galerie de minéralogie ont été conservés dans des locaux non climatisés pour lesquels nous observons des variations d'atmosphère menant à des conditions de température et d'humidité en dehors de la zone de stabilité de la mélanterite (cf : Chapitre 1 section II.4). Ce phénomène a pour conséquence de mener à la déshydratation et donc l'altération des spécimens. Le détail des phases minérales identifiées à la surface de ces derniers est présenté dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Tableau récapitulatif des principales phases identifiées pour chaque spécimen analysé de la collection de mélanterite du MNHN. Les cases bleutées correspondent aux phases exemptes de fer d'après leur formule brute théorique et en vert les phases riches en fer. Les spécimens identifiés par une étoile correspondent à ceux analysés à travers le verre du bocal en verre luté et dont les phases identifiées ne sont pas nécessairement représentatives de leur diversité.

Ref Spécimen	Stockage	Chalcantite	Sulfates de zinc	Sulfates d'aluminium	Gypse	Sulfates de magnésium	Pyrite	Mélanterite	Rozenite	Szomolnokite	Jarosite	Copiapite	Romerite	Métavoltine	Fibroferrite	Rhomboclase	Butlerite
110-234 *	Bocal verre																
100-342	Boite carton																
62-160	Boite plastique																
100-336	Bocal verre																
110-232 *	Bocal verre																
83-30	Boite plastique																
100-729	Bocal verre																
117-16	Boite carton																
99-535	Bocal + liège																
118-108 *	Bocal verre																
108-880	Boite carton																
167-139	Sous résine																
113-454 *	Bocal verre																
110-231 *	Bocal verre																

On remarque qu'en dépit d'une présence élevée de phases d'altération, il reste tout de même de la mélanterite au sein des spécimens. Cette dernière est associée aux spécimens conservés dans des bocaux en verre lutés, ce qui suggère qu'un bon lutage permet d'améliorer les conditions de conservation de la mélanterite.

De nombreux spécimens déshydratés

Pour évaluer la dégradation des spécimens de mélanterite, nous nous appuyons sur les phénomènes de déshydratation d'un côté et d'oxydation de l'autre. La déshydratation de la mélanterite s'illustre par l'apparition de rozenite dans des conditions modérément sèches et de szomolnokite dans des conditions encore plus sèches. On remarque que la grande majorité des spécimens montrent ces traces de déshydratation, 9 échantillons sur 14 possèdent de la rozenite, ce qui atteste des conditions non idéales de conservation.

Jarosite et copiapite majoritaires comme phases d'oxydation

Pour ce qui est de l'oxydation des spécimens, celle-ci est évaluée à l'aide de la copiapite et de la jarosite. Il s'avère que ces dernières sont présentes dans près de 65% des cas (9 spécimens sur 14), ce qui illustre d'une dégradation avancée de la collection. Les phénomènes d'oxydation de la

mélanterite sont partiellement décrits dans la littérature (Jambor et al., 2000), de ce qui a pu être observé la jarosite et la copiapite sont des phases d'altération finales qui peuvent apparaître lorsque de la rozenite se forme. Ce chemin d'oxydation n'est probablement pas unique, mais quoiqu'il en soit la présence de ces phases de sulfates de fer(III) semble être un indicateur de la dégradation avancée des mélanterites.

Quatre spécimens ne présentent pas de trace d'oxydation (ref : 108-880, 167-139, 113-454, 110-231). Ils se présentent donc comme les échantillons les moins altérés, pour un ensemble de raisons qui ne sont pas nécessairement toutes identifiées. Les échantillons 113-454 et 110-231 sont tous deux conservés dans des bocaux en verre dont le lutage semble en excellent état. Ils ont, de ce fait, peu évolué, du fait que l'humidité piégée à l'intérieur des bocaux est restée suffisamment élevée. L'échantillon 167-139 a quant à lui été vernis, ce qui a très certainement contribué à conserver l'eau de cristallisation. Enfin, l'échantillon 108-880, qui, lui, semble totalement déshydraté en rozenite, est très pur en fer, ce qui limite l'apparition de phases mixtes.

Nous avons observé sur l'échantillon 118-108 des traces de pyrites, ce qui montre que la mélanterite a été décrochée dans certains cas des parois des mines pouvant entrainer avec elle d'autres phases de sulfates adjacentes lors des prélèvements. On l'observe visuellement avec le spécimen 100-343 qui présentent des traces noires qui suggèrent que cet échantillon a été gratté à la surface des parois. Enfin, d'autres échantillons tels que le 110-231 affichent des fragments qui semblent être des morceaux de parois à la surface desquelles les concrétions de sulfates de différentes couleurs semblent attachées. Ces spécimens illustrent donc des méthodes de prélèvement dans la masse des concrétions de mélanterite pouvant apporter une variété de minéraux non ferreux qui ont pu croître indépendamment sur les parois de la mine .

Les sulfates qui ne relèvent pas, a priori, de la famille des sulfates de fer

On observe des minéraux qui ne relèvent pas, *a priori*, de la famille des sulfates de fer dans 10 spécimens sur 14. Goslarite et bianchite sont par exemple relevés sur l'échantillon 110-224, ce qui est plutôt attendu du fait que ce spécimen est mentionné comme une ferro-goslarite et donc censé avoir initialement été une goslarite chargée en fer. Cet échantillon, dont la forme suggère qu'il a été prélevé sous forme de stalactite, porte également de la jarosite (probablement de la zinc-jarosite) qui, elle, témoigne de son altération. La majorité des autres cas concerne des sulfates de cuivre et des sulfates d'aluminium. On peut distinguer ces sulfates métalliques selon leur aspect. S'il s'agit de minéraux massifs, alors il est très probable qu'il s'agisse d'un prélèvement mélangé à la mélanterite initialement. En revanche s'il s'agit de cristaux sous forme d'agglomérat pulvérulent, il devient alors possible que ces phases soient issues de l'altération de mélanterites riches en métaux.

A retenir …

- La plupart des sulfates se différencient bien par spectroscopie Raman.
- Nous cherchons à identifier les familles de minéraux que sont la copiapite et la jarosite plutôt qu'identifier spécifiquement la phase minérale, exemple : natrojarosite, Zincocopiapite, magnesiocopiapite … .
- Les sulfates d'aluminium pickeringite et halotrichite se distinguent mal par spectroscopie Raman, nous cherchons donc à identifier la présence de sulfate d'aluminium.
- Certaines phases ne peuvent être discriminer par spectroscopie Raman seule, nous avons donc réalisé des analyses élémentaires au MEB. C'est le cas de la chalcantite, la goslarite et l'hexahydrite.
- Malgré ce couplage Raman-MEB il existe quelques cas où il est impossible de trancher quant aux phases identifiées, c'est le cas lorsque l'on a des agglomérats de cristaux de sulfates d'aluminium et de rozenite. Dans ce genre de cas, nous interprétons les signatures Raman comme étant celles de la phase la plus probable, à savoir la rozenite.
- L'analyse des spécimens de la galerie de minéralogie du MNHN montre des altérations liées à la déshydratation et l'oxydation de la mélanterite.
- En dépit de son ancienneté, on retrouve toujours des traces de mélanterite au sein de la collection. Elles semblent être usuellement associées aux échantillons qui sont conservés dans des bocaux en verre lutés.
- La déshydratation est le phénomène d'altération majeur qui touche la plupart des spécimens.
- L'apparition de phases oxydées intervient à un stade avancé de dégradation des spécimens et touche 9 spécimens sur 14.
- On observe d'autres phases de sulfates métalliques qui proviennent probablement des parois des mines desquelles les spécimens ont été prélevés, c'est le cas de la pyrite par exemple.
- Certaines phases identifiées n'appartiennent pas à la famille des sulfates de fer, elles peuvent provenir des parois d'où ont été prélevées les spécimens

III.2 – La déshydratation de la mélanterite en contexte de laboratoire

Cette partie traite de la stabilité, en conditions ambiantes, des cristaux de mélanterite synthétisés en laboratoire (Chapitre 2-I) et dont la composition en cuivre et zinc a été quantifiée (Chapitre 4-I). Pour ce faire nous avons mis en place un montage expérimental qui nous permet de réaliser des analyses par spectroscopie Raman tout en assurant une atmosphère contrôlée. Cette dernière est mesurée à l'aide de petits capteurs de température et d'humidité relative, aussi appelés hygro boutons, que nous avons calibrés. Les résultats que nous présentons ici correspondent à l'état des cristaux à l'issue de 102 jours de conditionnement.

III.2.a – Le montage expérimental

Pour fixer l'humidité relative d'enceintes fermées, il est possible d'utiliser des solutions salines saturées (Greenspan, 1977). C'est cette possibilité que nous avons utilisée lors de la calibration des hygro boutons (détail disponible en annexe 4). Les risques d'éclaboussures ainsi que l'éventualité de croissances cristallines de sels autour des échantillons nous ont toutefois dissuadés de retenir cette option pour le conditionnement des cristaux de mélanterite. Nous avons préféré utiliser des gels de silice. Ce sont des matériaux qui peuvent être conditionnés de telle sorte qu'ils puissent imposer une valeur fixe d'humidité relative dans une enceinte close. Pour conditionner les gels de silice, nous avons

utilisé une enceinte climatique (Memmert HCP 108), qui peut réguler l'humidité relative et la température. Les gels y sont entreposés et conditionnés à 28°C et à l'humidité relative souhaitée pendant trois à quatre jours, à l'issue desquels ils sont placés dans des boites alimentaires en verre étanches équipées d'un couvercle en plastique et d'un joint en caoutchouc.

Tableau 37 : Tableau récapitulatif des humidités de conditionnement des gels de silice (Prosorbperl, LLFA). La première colonne correspond à la consigne donnée à l'enceinte climatique, la deuxième colonne est l'humidité mesurée dans l'enceinte climatique à l'aide d'un hygro bouton et la dernière est l'humidité imposée dans les boites alimentaires par le gel de silice et mesurée à l'aide d'un hygro bouton. Le gel qui impose une humidité de 47,6 %, n'a pas été conditionné dans l'enceinte climatique, car il était livré déjà conditionné à 50 % d'humidité relative.

HR Consigne	HR Enceinte (28°C)	HR imposée dans l'éprouvettes (23°C)
40,0	33,4	31,9
45,0	38,4	36,7
50,0	42,6	42,1
-	-	47,6
55,0	49,1	49,2
65,0	59,8	59,8
70,0	62,4	57,7

Le Tableau 37 montre certains décalages entre la consigne en humidité relative donnée à l'enceinte climatique et celle qui est produite. Cela est inhérent au fonctionnement de l'enceinte qui n'est généralement pas optimum lorsque la température demandée est proche de l'ambiante. En revanche, les taux d'humidité relative imposés dans les boites alimentaires par les gels de silice sont très similaires à ceux de leur conditionnement. De plus, ces valeurs sont restées stables pour toute la durée de l'expérience (102 jours).

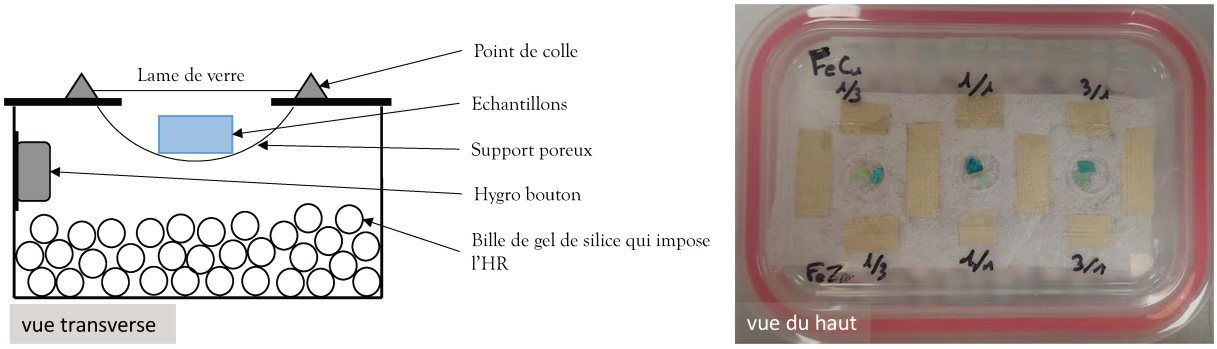


Figure 88 : Montage utilisé pour le conditionnement, à humidité relative fixe, des échantillons de mélanterite et leur analyse par spectroscopie Raman. Schéma (à gauche) et photographie (à droite).

Un montage a été réalisé de manière à permettre l'analyse, par spectroscopie Raman à travers une lamelle de verre, des cristaux de mélanterite, sans avoir à les sortir de leur conditionnement (Figure 88 gauche). Il utilise une boite alimentaire étanche de 150 x 105 x 60 mm (L x l x h). Trois trous d'un centimètre de diamètre ont été découpés dans le couvercle à l'aide d'un poinçon chauffé au chalumeau (Figure 1 droite). Une feuille d'intissé polyester (Reemay®, Preservation equipment LTD, ref : P492-2250) a été collée avec du scotch double face de manière un peu lâche sous chacun des trous formés, de manière à former un réceptacle dans lequel les échantillons sont répartis deux par deux. Une lame couvre objet de microscopie est collée par-dessus le couvercle à l'aide de colle Araldite Loctite®. Des billes de gel de silice conditionnées sont déposées au fond des boites, à environ un tiers de la hauteur, et cette dernière est fermée avec un hygro bouton collé à mi-hauteur contre la paroi en

verre. Pour éviter tout problème de fuite au niveau des lames de verre, la boite est disposée dans une boite alimentaire en verre plus grande de 200 x 155 x 80 mm (L x l x h), contenant elle-même des billes de gel de silice conditionnées (Figure 89). Ainsi, les échantillons ne subissent jamais de variation brutale de l'humidité relative, y compris lorsque la température fluctue de quelques degrés.

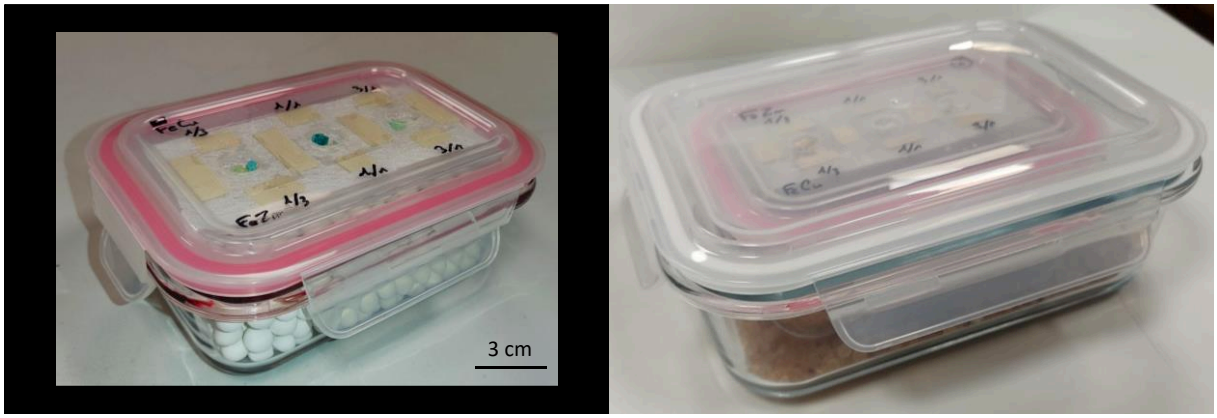


Figure 89 : Photographie du montage expérimental, à gauche la première boite qui contient les échantillons et à droite le conditionnement global d'un jeu d'échantillon différent de celui de gauche.

Les sept lots de gel de silice répertoriés tableau XXX, ont permis de mettre en place sept boites avec différentes humidités relatives (31,9% – 36,7% – 42,1% – 47,6% – 49,2% – 57,7% – 59,9%). Dans chacune de ces boites ont été placés, deux par deux, six cristaux de mélanterite (Figure 90), chacun représentatif des synthèses suivantes (Chapitre 2-I, Tableau 5) : Fe:Cu_1:3_01 avec Fe:Zn_1:3_01 – Fe:Cu_1:1_01 avec Fe:Zn_1:1_01 et enfin Fe:Cu_3:1_01 avec Fe:Zn_3:1_01 (Figure 90).

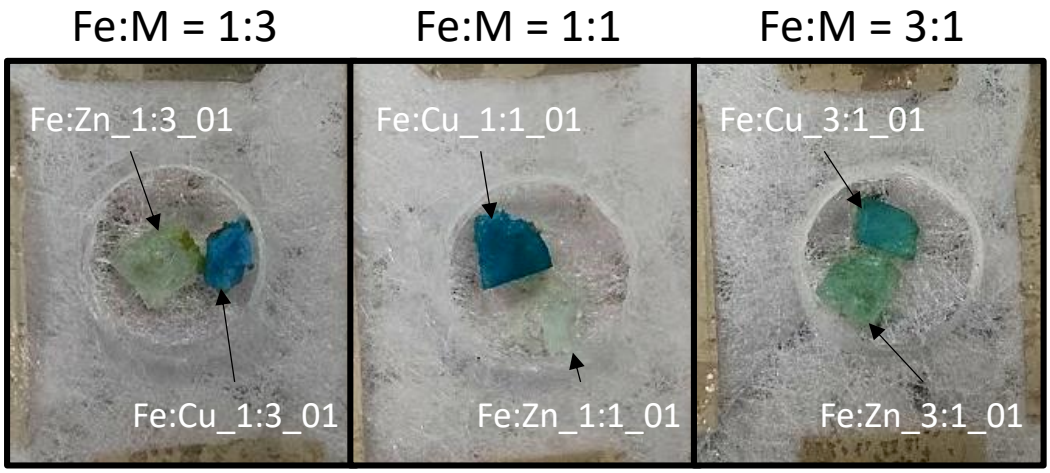


Figure 90 : Photographie des cristaux de mélanterite conditionnés.

III.2.b – L'aspect visuel des échantillons à l'issu des 102 jours

La Figure 91 montre l'aspect des échantillons de mélanterite après 102 jours de conditionnement.

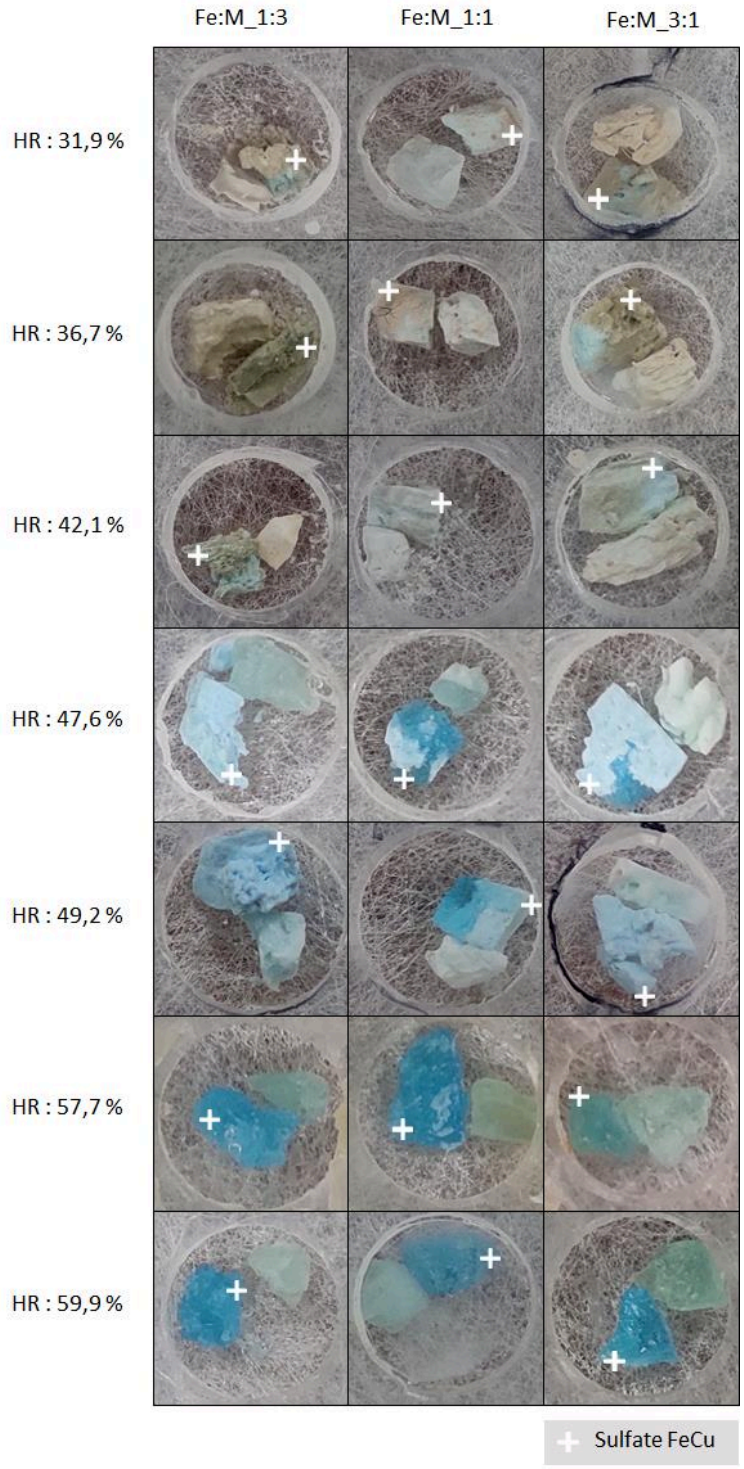


Figure 91 : Prise de vue des échantillons de mélanterite incorporant du zinc ou du cuivre (marqués par une croix blanche), synthétisés à partir de solutions saturées en sulfate de composition Fe:M indiquée en haut des colonnes. Les échantillons ont été tenus pendant 102 jours à une humidité relative fixe allant de 30 à 60% (valeurs indiquées à gauche des lignes).

Lorsque l'humidité relative est supérieure à 55 %, ils ne subissent aucun changement d'aspect visuel. En revanche pour des humidités inférieures à 50 % la surface des échantillons blanchit et devient pulvérulente, ce qui correspond à l'apparition de phases déshydratées. Plus l'humidité est faible et plus la surface se recouvre de plaques blanches. Aux alentours de 40 % d'humidité relative et en dessous, des tâches jaunes/marron apparaissent à la surface des échantillons, ce qui suggère des phénomènes d'oxydation avec formation probable de composés de fer(III).

III.2.c – Les analyses par spectroscopie Raman

Une émission Raman prédominante autour de 990 cm^{-1}

Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Raman au bout de 102 jours de conditionnement. Pour chaque échantillon, nous avons enregistré, à l'aide d'un bras déporté équipé d'un objectif x50 longue focale (10 x 2s x 5%), entre deux et cinq spectres répartis sur la surface accessible. Les 7 conditionnements comprenant chacun 6 prélèvements, l'ensemble des acquisitions représente au total 127 spectres Raman.

Sur ces spectres, l'analyse des raies secondaires est difficilement réalisable car ces dernières ne sont pas toujours bien définies à cause du bruit de fond lié à la lame de verre. Les signatures les plus aisées à repérer sont celles qui correspondent à la raie principale autour de 980-1020 cm^{-1} (élongation des liaisons S-O). Pour la mélanterite et la szomolnokite, cette raie principale apparait respectivement à 978 cm^{-1} et 1020 cm^{-1}. Au-dessus de 57% HR, la signature de la mélanterite est exclusivement relevée. Pour des humidités relatives inférieures à 50 %, on observe régulièrement une forte émission autour 990 cm^{-1}, qui, jusqu'à présent avait été attribuée à la rozenite (Figure 92, moitié supérieure). Toutefois, un examen plus attentif de la position de cette raie montre qu'elle est souvent décalée de quelques nombres d'ondes par rapport à la valeur de 990 cm^{-1} attribuée à la rozenite (Figure 92, moitié inférieure).

Nous avons vérifié si ce décalage pouvait être dû à un mauvais étalonnage ou à une dérive de l'appareil : un échantillon de mélanterite pure en fer a donc été analysé à chaque changement de boite. Il s'avère que la raie principale de cette dernière reste stable à 977,5 ± 0,5 cm^{-1}. Nous avons également cherché si ces décalages pouvaient être attribuables à un éventuel changement de phase lié à l'énergie développée par le faisceau laser. Au chapitre 2, nous avions vérifié à l'aide d'échantillons de mélanterite pure en fer que le faisceau n'avait pas d'impact sur l'échantillon. Ici, les échantillons incorporent des ions exogènes qui ont inévitablement une influence sur la structure et probablement aussi sur la stabilité des phases minérales. En analysant l'un de ces échantillons sur le même point d'impact à l'aide d'une puissance de faisceau croissante, nous avons donc vérifié que, tout comme la mélanterite pure en fer, il n'était pas altéré par le faisceau (Figure 93) : le bruit de fond diminue à mesure que la quantité d'énergie apportée par le laser augmente, mais nous n'observons pas de modification significative du profil de la raie d'élongation S-O vers 990 cm^{-1}.

Ce travail de vérification montre donc que les décalages observés ne proviennent pas de l'appareil ou du faisceau laser, mais sont bien attribuables aux échantillons. Ils ont également été observés sur les spécimens de la galerie de minéralogie, que nous avions interprétés comme étant de la rozenite. Ces raies semblent apparaitre plus ou moins simultanément entre elles, car, en sus des raies relativement résolues et symétriques présentées dans la Figure 92, nous observons également, sur certains échantillons, tels que ceux présentés Figure 94, des massifs relativement larges de pics dissymétriques.

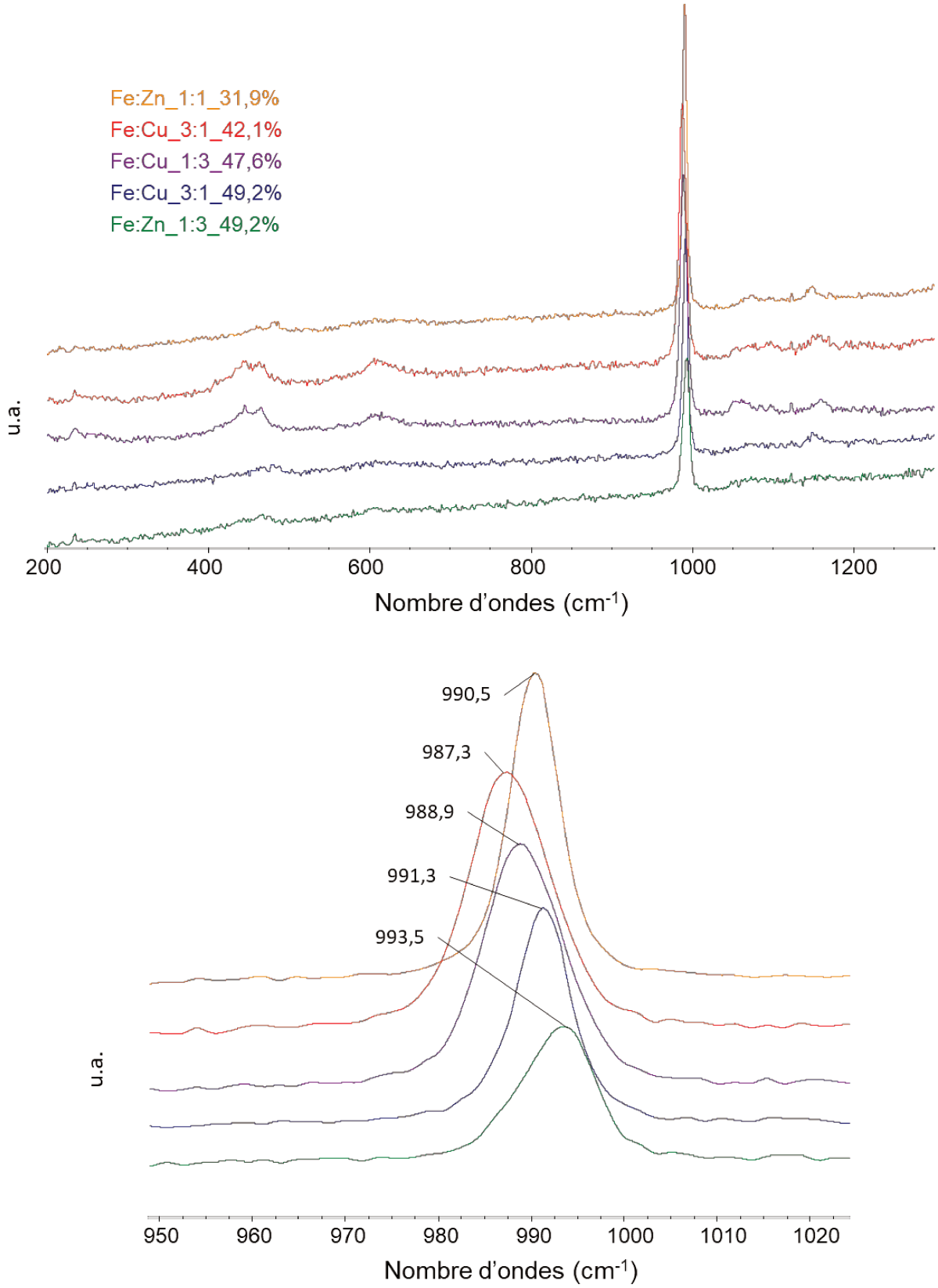


Figure 92 : Spectres Raman d'échantillons conditionnés à des humidité relatives contrôlées qui mettent en lumière la présence de raie d'élongation S-O positionnée aux alentours de celle de la Rozenite sans pour autant y correspondre exactement.

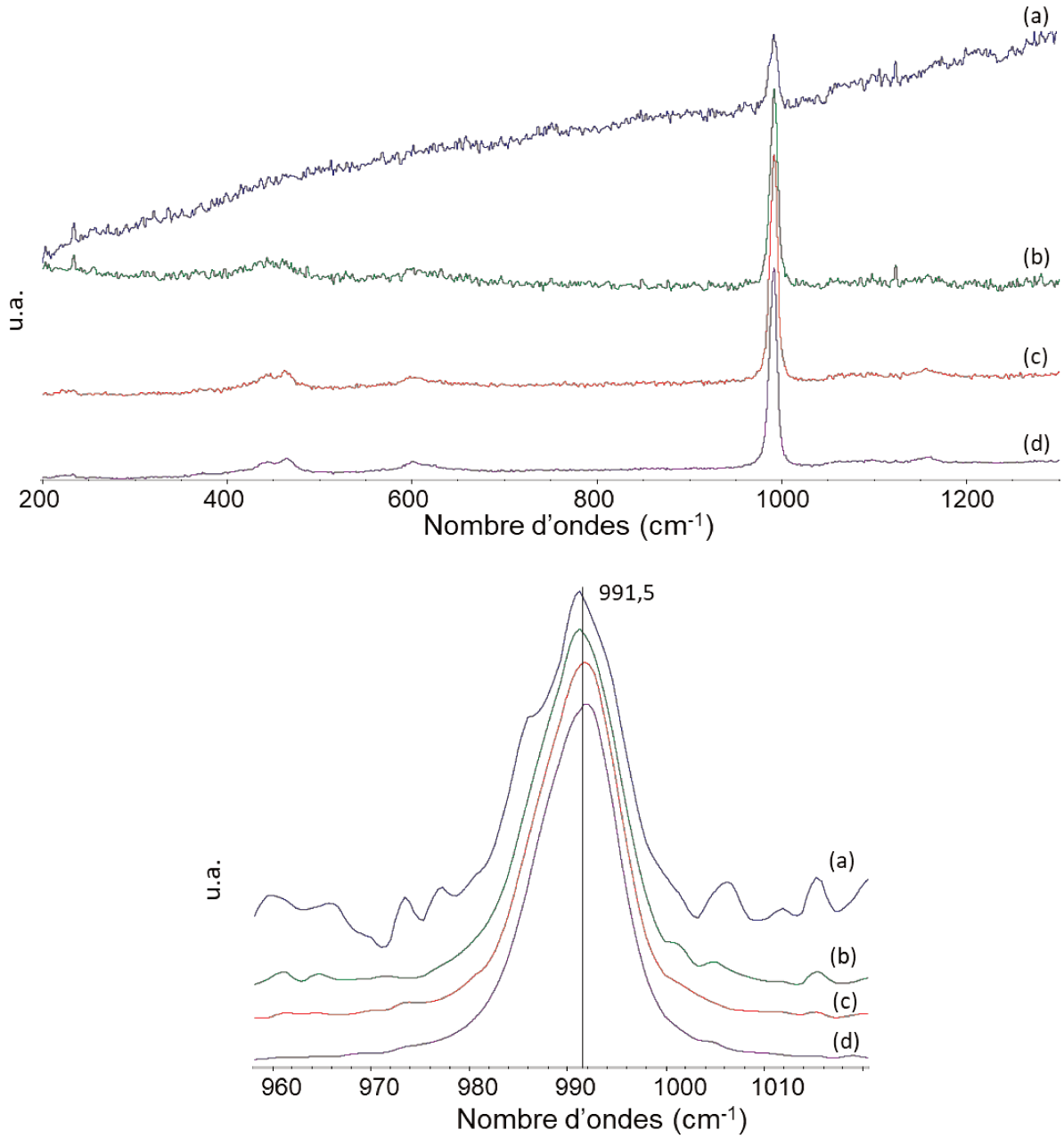


Figure 93 : Spectres Raman successifs effectués sur un même point d'impact d'un échantillon déshydraté de mélanterite (Fe:Cu_1:1 conditionné à 36,7 % d'humidité relative). Le spectre (a) est acquis avec un faisceau à 0,5% pendant 60 s, (b) à 1% pendant 60 s, (c) à 5% pendant 10 secondes et (d) à 5% pendant 50 secondes.

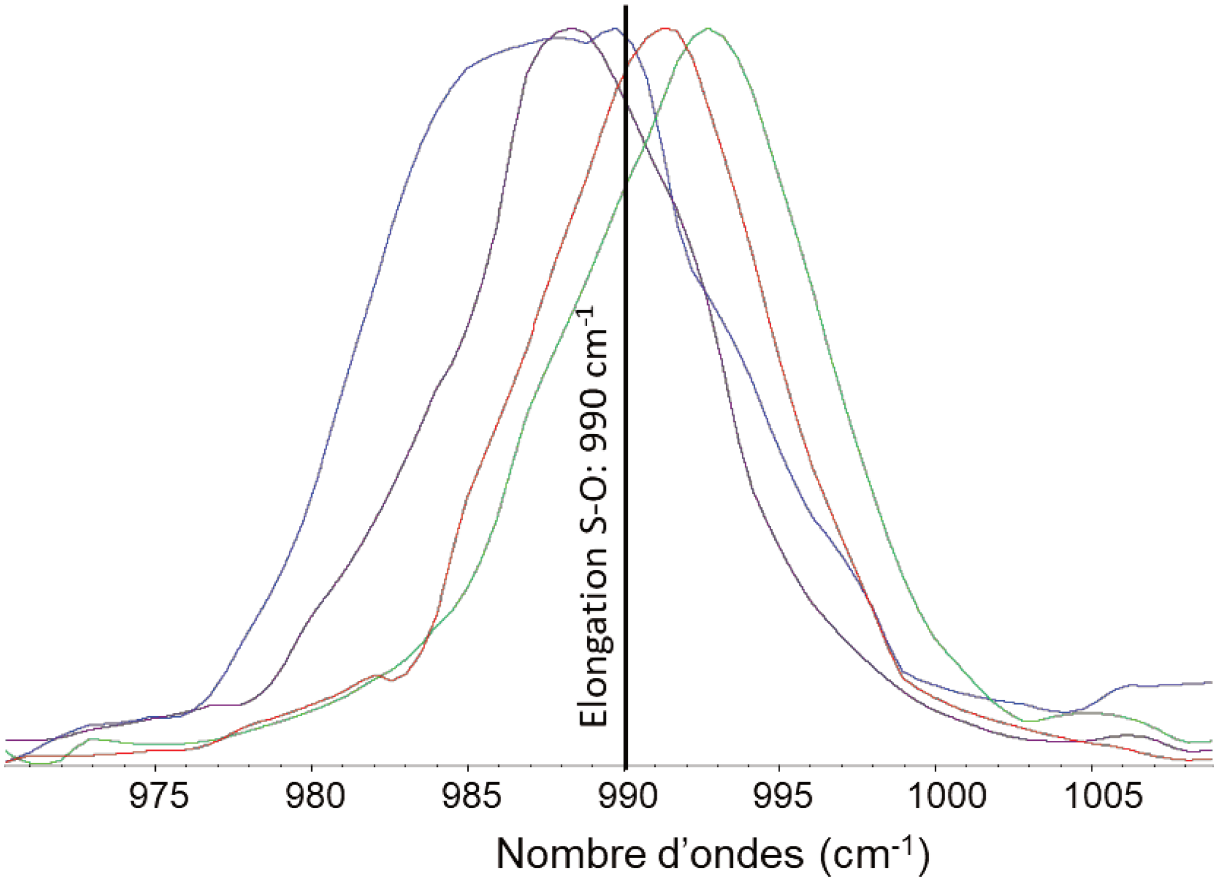


Figure 94 : Sélection de spectres qui possèdent un massif de pics aux alentours de 990 cm^{-1}.

Décomposition des spectres

Pour mieux caractériser l'émission Raman autour de 990 cm^{-1}, nous avons entrepris un travail de déconvolution de ces massifs de pics dans la zone 975-1000 cm^{-1}. Cette zone comprend le signal de la mélanterite mais exclut celui de la szomolnokite dont la raie principale située à 1020 cm^{-1} se détache bien des autres raies. L'interpolation des spectres a été réalisée avec l'application Omnic® qui propose une méthode de déconvolution automatique. Dans un premier temps nous n'avons pas fixé le nombre de raies à utiliser dans la déconvolution. Lorsque la première détection de raie par le logiciel a été effectuée, nous avons fixé les raies de la mélanterite et de la rozenite à une position donnée, à 977,5 et 989,8 ± 0,5 cm^{-1} respectivement. En utilisant des fonctions voigt[7], nous avons alors lancé le logiciel pour affiner les positions des autres raies qui interpolent le mieux les spectres.

[7] La fonction voigt est une fonction gaussienne pour laquelle l'empâtement de la courbe est étréci ou élargie à l'aide d'une fonction lorentzienne.

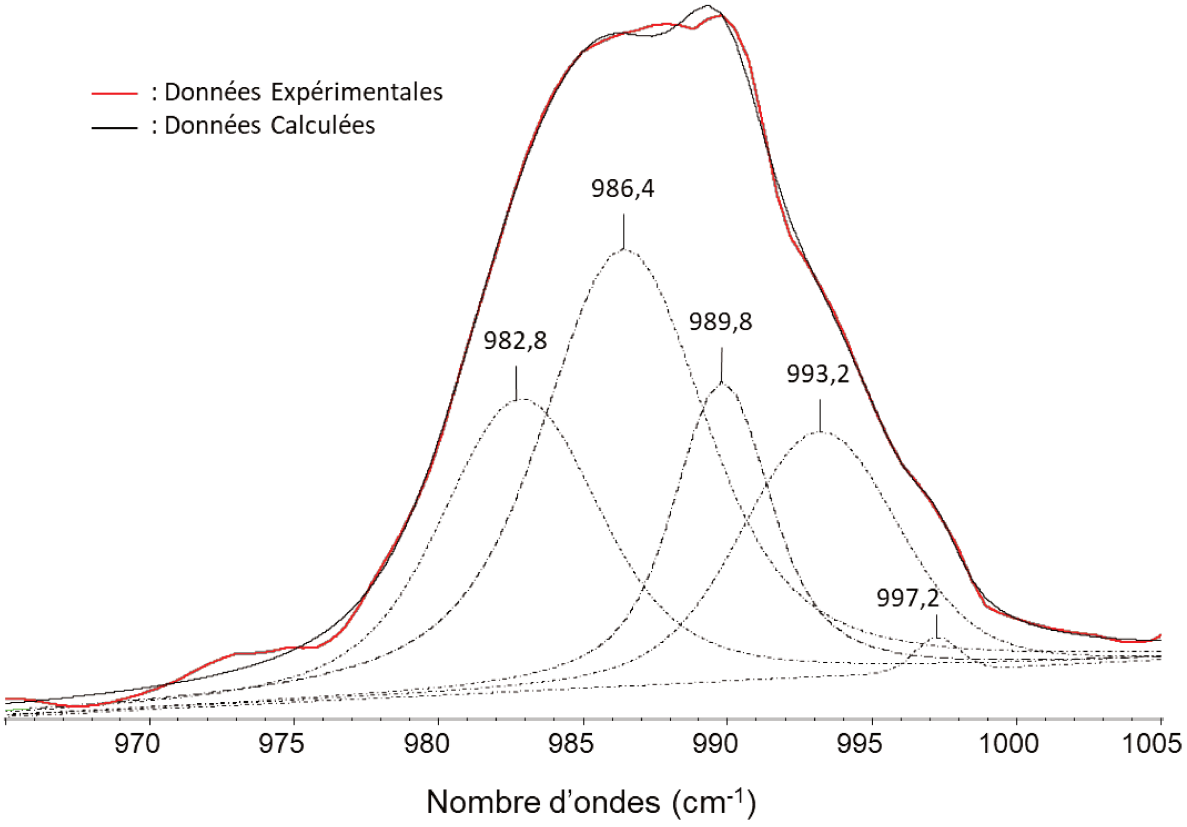


Figure 95 : Exemple de déconvolution d'un massif de pics d'émission autour de 990 cm^{-1} à l'aide du logiciel Omnic®. La rozenite est fixée manuellement à 989,8 cm^{-1} et les autres raies sont déterminées automatiquement par le logiciel. Echantillon Fe:Cu_3:1 conditionné à 49,2% HR

Le principal inconvénient de cette approche est que la combinaison des raies extrapolées n'est pas nécessairement unique et rien ne garantit que leurs positions soient les mêmes d'un échantillon à l'autre. Ce travail de déconvolution en fonctions voigt (Figure 95) des massifs de raies centrées à 990 cm^{-1} a donc été réalisé sur 54 spectres afin d'augmenter la statistique et affiner la position des raies principales identifiées. Nous avons constaté qu'il ressortait de ces massifs un total de cinq raies. Dans certains cas la déconvolution ne permettait pas de distinguer les deux raies inférieures à 990 cm^{-1}, alors nous avons repris ces spectres et affiné manuellement les résultats. L'ensemble de ces spectres nous ont donc permis de calculer la position moyenne de ces cinq raies qui forment ce massif avec des écart-types variant de 0,3 à 0,7 cm^{-1} (Tableau 38). Ainsi, les raies qui ressortent de ce travail d'interpolation, bien que proches, sont distantes entre elles d'au moins 3 fois l'écart-type de leur position moyenne ce qui signifie qu'elles ne se superposent pas et peuvent sans ambiguïté être distinguées.

Ces valeurs moyennes ont donc été retenues, et imposées, avec un degré de liberté de $\pm 0{,}5$ cm^{-1}, pour un second travail de déconvolution mené, cette fois, sur un jeu de 36 spectres acquis au bout de 30 jours de conditionnement. Sur la grande majorité de ces spectres, cette seconde déconvolution a donné une interpolation satisfaisante.

Tableau 38 : Liste des raies utilisées pour interpoler les massifs de pics centrés autour de 990 cm^{-1} avec une proposition d'interprétation de ces raies par le taux d'hydratation des phases minérales.

	6 H_2O	*5 H_2O*	*4 H_2O*	*3 H_2O*	*2 H_2O*
Nombre d'onde (cm^{-1})	**983,9**	**986,8**	**989,8**	**992,8**	**995,2**
Ecart-type (cm^{-1})	**0,5**	**0,4**	**-**	**0,7**	**0,3**
Nombre de signatures relevées	12	29	52	39	6

Proposition d'interprétation des raies résultantes de la déconvolution des spectres

Si l'on intègre, aux raies mentionnées Tableau 38, la raie de la mélanterite, positionnée à 977,5 cm^{-1} et celle de la szomolnokite, située à 1020 cm^{-1}, on constate que les spectres Raman peuvent s'interpoler à l'aide de 7 raies principales, un chiffre qui rappelle les 7 molécules d'eau de la structure de la mélanterite. Dès lors, il est tentant d'émettre l'hypothèse que ces 7 raies correspondent chacune à un degré d'hydratation différent qui modifie l'environnement proche des ions sulfates.

Cette hypothèse s'inspire du cas des sulfates de magnésium, où la position de la raie d'élongation des liaisons S-O se déplace vers les nombres d'onde croissants lorsque le taux d'hydratation diminue de 7 H_2O à 1 H_2O (Wang et al., 2006). Pour les sulfates de magnésium, la plupart des degrés d'hydratation correspondent à une phase cristalline identifiée. Ce n'est pas tout à fait le cas du sulfate de fer pour lesquels on ne relève pas, dans la littérature, de phases cristalline di-, ou tri-hydratées. Les phases de sulfate de fer communes sont hepta-, tetra- et mono-hydratées (respectivement mélanterite, rozenite et szomolnokite). Les phases hexa-hydratée (ferrohexahydrite) et penta-hydratée (sidérotile), sont plus rares. Cela n'exclut cependant pas qu'il puisse exister des phases intermédiaires qui seraient stabilisées par la présence d'ions exogènes, telle la sidérotile, penta-hydratée, qui ne semble avoir été identifiée qu'en présence de cuivre (Chapitre 1, section II.4).

Bien évidemment, il serait nécessaire de conforter cette interprétation par des mesures complémentaires. Réexaminer les échantillons par spectroscopie Raman en se focalisant dans une région caractéristique de l'eau (vers 3000 cm^{-1}) permettrait probablement d'apporter un éclairage complémentaire à nos mesures. Il serait également intéressant de procéder à des mesures de diffraction des rayons X, pour identifier si des phases cristallines intermédiaires existent vraiment, ce qui n'est pas acquis, car la déshydratation peut aussi conduire à des structures désordonnées. Ce travail demanderait toutefois d'avoir accès à un appareillage relativement contrôlé en humidité, de manière à s'affranchir d'éventuelles transformation de phases pendant la mesure.

L'impact de l'humidité

Les mesures de spectrométrie Raman corroborent l'observation visuelle, à savoir que les échantillons conservés à 57,7% et 59,9% HR correspondent bien à de la mélanterite. En dessous d'un certain seuil d'humidité relative, compris entre 58% et 49%, les pics répertoriés Tableau 38 apparaissent dans les spectres, et témoignent du fait que la mélanterite se déshydrate. La fourchette déterminée pour ce seuil est cohérente, quoique légèrement inférieure, à ce qui est reporté dans les travaux de Chou et al. (Chou et al., 2002) (60% HR à 20°C).

En dessous de 50% HR, les échantillons se déshydratent de manière assez hétérogène. Cela se voit aussi sur les spectres Raman qui sont loin d'être reproductibles sur un même échantillon. Pour essayer de repérer s'il y avait une progression de l'apparition des pics identifiés Tableau 38 au fur et à mesure

que l'on allait vers des ambiances plus sèches, nous avons cherché à mesurer leur occurrence et leur évolution. Pour y parvenir nous avons utilisé les déconvolutions précédemment réalisées et avons divisé l'aire de la raie du pic déconvolué par celle du massif autour de 990 cm^{-1}. Cette approche visait à repérer une éventuelle progression, en fonction de l'humidité, du signal de chacun des pics du massif situés autour de 990 cm^{-1} . La démarche a été relativement infructueuse. Aucune tendance convaincante n'a été mise en évidence d'un conditionnement à l'autre : le pic à 989,8 cm^{-1}, attribué à la rozenite est généralement prédominant. Vient ensuite la signature à 986,8 cm^{-1}, que l'on souhaiterait attribuer à la sidérotile. Enfin, les émissions à 983,9, à 992,8 et à 994,2 cm^{-1}, que l'on souhaiterait attribuer à des phases hexa-, tri- et di-hydratées, apparaissent souvent dans des proportions moindres. Sur ces aspects, aucune différence significative de comportement n'est observée entre les *vitriols* qui incorporent du zinc et ceux qui incorporent du cuivre.

Tableau 39 : Occurrence des signatures observées sur les différents spectres Raman acquis en fonction de l'humidité relative. Les colonnes bleues correspondent aux vitriols de fer et de cuivre, les vertes aux vitriols de fer et de zinc et les grises la somme de tous les spectres.

Humidité relative	**59,9 %**			**57,7 %**			**49,2 %**			**47,6 %**			**42,1 %**			**36,7 %**			**31,9 %**			**Σ**
	Fe:M			**Fe:M**			**Fe:M**			**Fe:M**			**Fe:M**			**Fe:M**			**Fe:M**			
	1:3	**1:1**	**3:1**	**1:3**	**1:1**	**3:1**	**1:3**	**1:1**	**3:1**	**1:3**	**1:1**	**3:1**	**1:3**	**1:1**	**3:1**	**1:3**	**1:1**	**3:1**	**1:3**	**1:1**	**3:1**	
Nbre total de spectres	2	2	2	1	2	1	4	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	68
Avec raie à 978 cm^{-1} (melanterite)	2	2	2	1	2	1		2			2	1										15
Avec massif à 990 cm^{-1} (rozenite +)							4		4	4	2	3	4	4	4	4	2	3	4	2	4	48
Avec raie à 1020 cm^{-1} (szomolnokite)													2	0	1	2	2	2	2	2	3	16
Nbre total de spectres	2	2	2	1	2	1	4	2	4	2	2	3	4	4	4	3	4	3	4	3	3	59
Avec raie à 978 cm^{-1} (melanterite)	2	2	2	1	2	1	1	2	3	2	1	3					2					24
Avec massif à 990 cm^{-1} (rozenite +)							3		2		1	3		4	4	1	4	1		3		26
Avec raie à 1020 cm^{-1} (szomolnokite)													4		3	3		3	4		3	20
Nbre total de spectres	12			8			20			19			24			22			22			127
Avec raie à 978 cm^{-1} (melanterite)	12			8			8			9						2						39
Avec massif à 990 cm^{-1} (rozenite +)							13			13			20			15			13			74
Avec raie à 1020 cm^{-1} (szomolnokite)													10			12			14			36

Nous avons donc reconsidéré les mesures sous un angle plus large en identifiant, sur chaque échantillon, trois types de signatures correspondant respectivement à la mélanterite (978 cm^{-1}), à des phases déshydratées telles que la rozenite (autour de 990 cm^{-1}), et à la szomolnokite (1020 cm^{-1}).

Ces observations, consignées Tableau 39, montrent que la signature de la mélanterite reste perceptible à 47,2 et 49,6% HR (soit autour de 48% HR), en même temps qu'apparaissent des raies vers 990 cm^{-1}. On serait tenté d'interpréter cette coexistence comme le signe que nous nous trouvons à l'interface des deux domaines de stabilité de la mélanterite et de ses phases déshydratées. Cela présuppose toutefois que nous soyons à l'équilibre thermodynamique, ce qui ne peut être tenu pour acquis, d'autant que le signal de la mélanterite est aussi observé sur deux spectres d'échantillons conservés dans une ambiance bien plus sèche (36,7%).

Le Tableau 39 montre que la szomolnokite se forme entre 47,6% et 42,1% d'HR. Cela vaut aussi bien sur les échantillons contenant du cuivre que du zinc. Une différence de comportement semblerait toutefois apparaitre selon le ratio d'ions exogènes : aucune trace de szomolnokite n'est relevée sur les échantillons préparés à partir d'un rapport équimolaire de fer et zinc (Fe:Zn_1:1). Cette observation mériterait d'être corroborée par l'acquisition d'un plus grand nombre de spectres : la collecte de 3 à 4 spectres par échantillon permet d'avoir un premier aperçu rapide des phases en présence mais s'avère insuffisante, en termes de statistique pour statuer sur l'absence de l'une d'entre elle.

Apparition de sulfates de fer (III)

La spectroscopie Raman met en évidence, sur des zones présentant un aspect jaunâtre, une signature s'apparentant à celle d'une phase de sulfate de fer (III), à savoir la rhomboclase (Figure 96) Cette phase a été observée pour les échantillons conditionnées à des humidités relatives inférieures ou égales à 49,2% HR, soit dans les mêmes conditions atmosphériques favorables à la formation de rozenite. Cette observation, qu'il serait nécessaire de confirmer par diffraction des rayons X, ouvre la voie à une réflexion sur le chemin réactionnel permettant d'obtenir des sulfates de fer (III) à partir de sulfates de fer (II). L'eau, a-t-elle un rôle à jouer dans les mécanismes d'oxydation du fer II en fer III ? Quels sont les mécanismes réactionnels mises en jeu lors de l'altération de la mélanterite ?

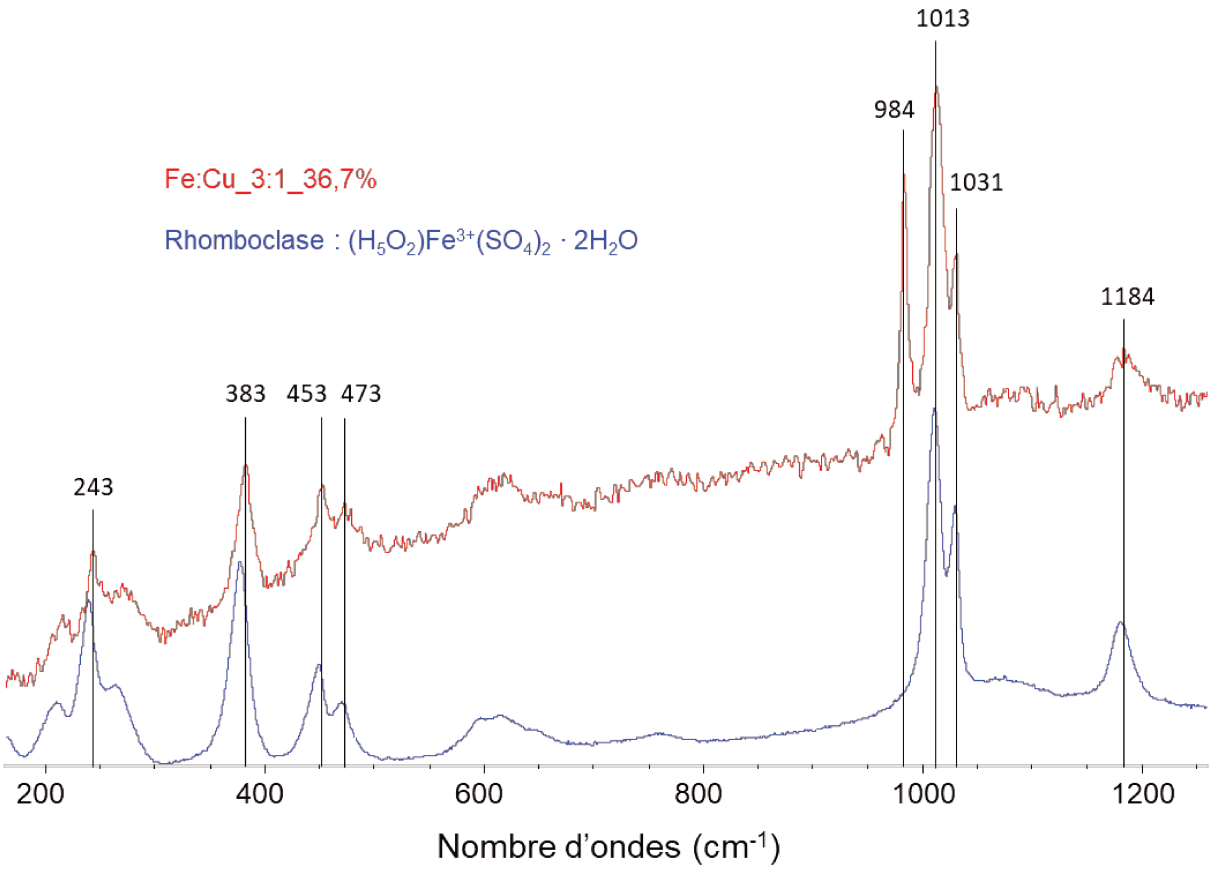


Figure 96 : Spectres Raman effectué sur une formation minérale de couleur rouille d'un échantillon de vitriol qui incorpore du cuivre conditionné à 36,7% d'humidité relative.

Sur un échantillon de mélanterite pure en fer laissé pendant plusieurs mois sur une paillasse à l'air libre, nous avons aussi constaté une déshydratation, mais pas d'oxydation de fer (II) en fer (III) . Doit-on considérer que ce coin de paillasse n'était pas suffisamment sec ? Doit-on considérer que la présence d'ions exogènes dans nos échantillons de *vitriols* favorise l'apparition des phases de sulfates de fer(III) ? Cette dernière hypothèse serait intéressante à investiguer car elle permettrait d'expliquer pourquoi certains spécimens de la collection de mélanterite en bocaux sont oxydés (110-232, 110-234, 100-336 …) alors que le spécimen 108-880 entreposé dans une boite en carton ouverte est simplement déshydraté (Annexe 3).

A retenir …

- Nous avons réalisé un montage expérimental à partir de boites alimentaires et de gels de silice afin de conditionner à différentes humidités relatives des échantillons de mélanterite qui incorporent du cuivre ou du zinc.
- Le suivi de l'évolution des minéraux est réalisé à l'aide de la spectroscopie Raman à travers le couvercle de l'éprouvette composé d'une lame couvre objet de microscopie en verre.
- Le suivi de l'humidité relative dans l'enceinte confinée est réalisé à l'aide d'hygro-boutons que nous avons étalonnés.
- Au total sept boites qui contiennent six échantillons de *vitriols* ont été conditionnées avec des humidités relatives qui varient de 30 à 60%.
- Trois mois plus tard, des mesures par spectroscopie Raman ont été réalisées sur l'ensemble des boites, à raison de 2 à 4 spectres par échantillon.
- Il apparaît, sur les spectres Raman des échantillons blanchis, un massif de pics centré autour de 990 cm^{-1}.
- La déconvolution de ce massif de pics présents pour 54 spectres nous a permis d'identifier cinq raies récurrentes. La position de ces raies a pu être déterminée en faisant la moyenne des résultats d'extrapolation.
- Nous proposons d'attribuer ces 5 pics à des niveaux d'hydratation différents, variant de 2 à 6 H_2O, une hypothèse qu'il conviendrait de vérifier par des mesures complémentaires.
- Ce massif de raies caractéristiques est également observé à la surface des spécimens de mélanterite de la galerie de minéralogie du MNHN.
- Dans les conditionnements les plus secs, on voit apparaître des phases de sulfates de fer III qui s'identifient à la surface des minéraux par l'apparition de taches couleur rouille.
- L'analyse Raman révèle que ces traces correspondent à de la rhomboclase, identification qu'il conviendrait de confirmer par analyse DRX.

Conclusion

Les procédés de fabrication des *vitriols* décrits par Agricola et Pline l'Ancien comportent tous, quel soit le matériau initialement utilisé, une étape finale qui consiste à chauffer des solutions riches en sulfates métalliques pour les concentrer par évaporation et atteindre, après refroidissement, des états de sursaturation où les sels de sulfates métalliques précipitent rapidement. Au cours de ce travail, des *vitriols* ont été synthétisés à partir de réactifs de laboratoire en s'inspirant de cette démarche et en considérant des solutions combinant fer et cuivre d'une part, et fer et zinc d'autre part. Ils ont été préparés sur la plateforme d'archéologie expérimentale des Mines d'argent des rois Francs (Melle, 79) ainsi que dans des conditions plus contrôlées de laboratoire pour évaluer la répétabilité des produits obtenus. L'objectif était d'identifier la nature des phases minérales ainsi que leur composition élémentaire.

La caractérisation des phases minéralogiques obtenues, a été réalisée à l'aide de deux techniques complémentaires, présentées au chapitres 2 : (i) la micro-spectroscopie Raman qui permet une distinction rapide des différents sulfates, mais reste une analyse ponctuelle de surface, le faisceau laser pénétrant peu dans l'échantillon et (ii) la diffraction des rayons X en transmission qui permet une analyse globale sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

L'analyse élémentaire des *vitriols* synthétisés a été menée de manière non destructive en utilisant un imageur de fluorescence X, qui permet de cartographier la surface des échantillons avec une résolution de 100 µm. Pour quantifier les pourcentages élémentaires des métaux présents, un travail de calibration, exposé chapitre 3, a été mené à l'aide de certains *vitriols* synthétisés, que nous avons considérés comme des étalons et que nous avons sacrifiés, en les solubilisant, pour les doser par spectrométrie de fluorescence X. Ce dosage a été rendu possible par un travail de calibration des analyses de fluorescence X en milieu aqueux, réalisé en amont et prenant en compte les effets de matrice. Avec le recul, nous constatons que ce double travail de calibration aurait probablement pu être simplifié en considérant des solutions plus diluées et des temps de comptage plus longs (ce qui aurait limité les effets de matrice sur les solutions), voire en prenant en compte le modèle de Shermann, particulièrement efficace pour corriger les effets de matrice et que nous avons découvert et testé à la fin de ce travail de thèse.

Parallèlement à ce travail de caractérisation, nous avons cherché à simuler, de manière numérique, la nature et la composition des *vitriols,* à l'aide du logiciel de modélisation thermodynamique Chess qui utilise des modèles se basant sur l'équation de Debye-Hückel. Une telle démarche permettrait de s'affranchir d'un travail expérimental laborieux pour aller plus loin dans l'étude des *vitriols* en considérant, par exemple, ceux qui contiennent simultanément du fer, du cuivre et du zinc. Nous avons cependant constaté que l'utilisation de ce logiciel pour ce type d'application n'allait pas de soi : un travail de peaufinage des bases de données thermodynamiques du logiciel (constantes de solubilité et de dissociation) s'est avéré nécessaire pour faire converger le modèle numérique vers des simulations concordantes avec les données publiées sur les sulfates n'incorporant qu'un seul métal. Ce travail, présenté chapitre 4, section II, reste toutefois insuffisant pour simuler correctement les phases qui précipitent dans une solution combinant deux métaux. Cela est probablement dû au fait qu'en l'état actuel le modèle utilisé n'est pas en capacité de prendre en compte les phénomènes de solution solide. Une meilleure connaissance expérimentale de ces solutions solides et en particulier de la manière dont les constantes de solubilité varient avec l'incorporation d'ions exogènes, permettrait probablement de compléter la base de données pour obtenir des simulations plus fines. Force est donc de constater qu'en l'état actuel des choses, le travail expérimental reste incontournable pour une meilleure connaissance des phases de *vitriols* qui ont pu être synthétisées autrefois.

La caractérisation des *vitriols* synthétisés sur la plateforme de Melle et en laboratoire montre une bonne reproductibilité des phases précipitées et de leur composition élémentaire, discutée au chapitre 4, section I. Celle-ci est suffisamment homogène sur un même cristal, d'un cristal à l'autre, voire encore d'une synthèse à l'autre, pour que l'on puisse corréler la composition des précipités à celle des solutions utilisées. En revanche, la taille des cristaux formés varie sensiblement d'une synthèse à l'autre, probablement du fait que la part de solution évaporée était plus ou moins contrôlée, ce qui impactait le processus de nucléation.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré que chaque cristal formé correspondait à une seule phase et non à un assemblage de plusieurs. La précipitation de mélanterite ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) est la plupart du temps observée même lorsque le fer ne représente que 25% des métaux présents en solution. Cette mélanterite est généralement la seule phase observée, mais précipite parfois conjointement à la chalcantite (ce qui montre bien qu'il existe un point eutonique pour le système ternaire $FeSO_4$-$CuSO_4$-H_2O). Elle s'en distingue alors assez aisément par la couleur et la forme des cristaux. Ce n'est que lorsque les pourcentages de fer en solution sont particulièrement bas par rapport à l'ensemble des métaux présents, que l'on observe la formation exclusive de chalcantite ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) ou de goslarite ($ZnSO_4$,$7H_2O$).

Le rapprochement des analyses de composition et de structure avec l'aspect visuel des cristaux formés montre que la couleur des vitriols est largement dépendante de l'incorporation d'ions et du pH de la solution initiale. Par exemple une mélanterite pure en fer est clairement verte, mais prendra une teinte bleue si elle incorpore également du cuivre. Une goslarite qui incorpore un peu de fer prendra également une teinte vert pâle. Le pH a également une importance : lorsque les solutions initiales sont particulièrement acides (pH <1,5), le vert de la mélanterite paraît plus pur ; lorsqu'elles sont moins acides (pH>1,5), ce vert devient plus chaud. Ce changement de couleur pourrait être attribué à la présence de fer(III), un point qui resterait à conforter, par exemple par des mesures de spectrométrie Mössbauer.

Ces constats nous montrent que la terminologie présentée dans l'encyclopédie de Diderot et d'Alembert, basée sur la couleur des *vitriols* (vert pour le sulfate de fer, bleu pour le sulfate de cuivre et blanc pour le sulfate de zinc) ne vaut que si la technologie permet de purifier suffisamment les solutions de manière à ce qu'elles ne comportent qu'un seul cation métallique. Cela était le cas au XVIIIième siècle, mais ne peut être pris pour acquis au Moyen Âge.

Les mesures élémentaires réalisées sur les différents vitriols, et présentées au chapitre 4 section I, montrent que le cuivre peut être incorporé à la mélanterite au prorata de son pourcentage molaire en solution, et ceci jusqu'à un maximum de 50%$_{at}$. Ce constat est cohérent avec le fait que les ions cuivreux ne peuvent substituer, dans le réseau cristallin, que l'un des deux sites de fer. Ainsi, le pourcentage de cuivre dans une mélanterite donne une indication directe du pourcentage de cuivre en solution lorsque celui-ci est inférieur à 50%. La mélanterite accueille également aisément du zinc dans son réseau jusqu'à un seuil maximum d'environ 80%$_{at}$, ce qui lui vaut d'être rebaptisée zinc-mélanterite lorsque le zinc est plus abondant que le fer. Toutefois, les pourcentages de zinc incorporés sont toujours inférieurs aux pourcentages de zinc de la solution, ce qui semble montrer que la formation de la mélanterite est plus aisée avec le fer qu'avec le zinc. Enfin, la goslarite et la chalcantite sont également susceptibles d'accueillir du fer, mais en quantités bien moindres (moins de 7 %$_{at}$).

Ces quantifications élémentaires permettent de mieux comprendre les confusions qui ont pu exister, autrefois, entre mélanterite et chalcantite, d'autant que ces deux phases peuvent toutes deux avoir une couleur bleue. Pline, par exemple, place l'*atramentum sutorium* dans le chapitre du cuivre, et une interprétation rapide de son texte pourrait laisser penser qu'il s'agit de chalcantite. En réalité, ce

produit est utilisé pour teinter en noir, c'est ce qui nous permet d'identifier ce dernier comme étant riche en sulfate de fer, ce que nous attribuons à la mélanterite.

L'instabilité de la mélanterite est un autre phénomène qui contribue à la confusion des phases minéralogiques de sulfates métalliques. Ce point a été abordé au chapitre 4 section 3 avec la caractérisation d'un ensemble de 14 spécimens de mélanterite de la galerie de minéralogie du MNHN. Ces spécimens, la plupart centenaires, montrent aujourd'hui une grande diversité de phases minérales de sulfates de fer déshydratés ou oxydés. Pour voir si ces phénomènes de déshydratation et d'oxydation pouvaient opérer à l'échelle de quelques mois, des échantillons de mélanterite incorporant du cuivre ou du zinc ont été conservés dans une pièce climatisée à 23 ± 1°C, dans des environnements où l'humidité relative était imposée par des gels de silice. En dessous de 50% HR, tous les cristaux de mélanterite ont blanchi, voire jauni. Ces changements de couleurs ont été attribués à la formation de rozenite ($FeSO_4 \cdot 4H_2O$, blanche), de szomolnokite ($FeSO_4 \cdot 1H_2O$, translucide), de rhomboclase ($HFe^{3+}(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, jaune), ou encore d'autres espèces, amorphes ou cristallisées, dont les signatures Raman, autour de 990 cm^{-1}, n'ont pas été entièrement interprétées. En revanche, au-dessus de 50% HR, la mélanterite semble bien se conserver, ce qui permet d'imaginer que, conditionnée en tonneaux étanches, elle pouvait probablement voyager sans trop de dommages. En revanche, exposée à l'air sans précaution particulière, elle aurait de fortes chances d'évoluer en changeant de couleur, mais resterait tout aussi utilisable pour fabriquer une encre, ou une solution de teinture ou de tannage.

Les confusions de phases minéralogiques qui ont pu être faites au sujet des *vitriols*, ont probablement eu un impact limité sur leur utilisation pour fabriquer des encres ferrogalliques. Il suffit en effet d'une petite proportion de fer dans ces minéraux pour obtenir des encres d'une belle couleur noire, si bien qu'il semble tout aussi possible de fabriquer une encre satisfaisante avec une chalcantite ou une goslarite contenant jusqu'à 7% de fer, ou une mélanterite riche en cuivre ou en zinc. Bien évidemment, plus le vitriol sera riche en fer, plus l'encre sera noire, ce qui explique que la couleur verte du vitriol soit parfois mentionnée dans les recettes d'encres médiévales. Elle n'est toutefois pas impérative, et, la plupart du temps, cette couleur n'est pas mentionnée[8].

Ces considérations laissent penser que la composition métallique des encres manuscrites médiévales n'est pas tant l'illustration de choix avisés de tel ou tel *vitriol* que le reflet des matières premières disponibles pour le fabriquer et des savoir-faire de l'époque pour purifier les solutions. On peut ainsi raisonnablement supposer qu'une encre qui contient soufre et fer (sans autres métaux) aura été préparée avec un vitriol pur en fer. Ce vitriol pourra avoir été obtenu à partir d'un matériau ne contenant ni cuivre ni zinc (par exemple des pyrites ou des marcassites). Une autre possibilité est que des sulfures métalliques tels que sphalérite ou chalcopyrite aient été employés et que les savoir-faire de l'époque aient permis de retirer cuivre et zinc des solutions. Les écrits d'Agricola, qui mentionnent l'utilisation de barres de fer pour retirer le cuivre des solutions, montrent que certains savoir-faire étaient acquis au XVIième siècle. Savoir depuis quand ils l'étaient et s'ils concernaient aussi le retrait de zinc reste une question parfaitement ouverte.

Lors de la campagne d'analyses élémentaires d'un corpus de manuscrits médiévaux produits au Mont-Saint-Michel, les résultats préliminaires ont mis en évidence (non publiés), pour les périodes allant du IXième s au XIVième s, des encres métallogalliques qui comprennent du fer comme seul métal. En revanche, le début du XIVième s voit apparaître dans les encres d'autres éléments que le fer, à savoir du

[8] Monique ZEDOUN BAT-YEHOUDA, Les encres noires au Moyen Âge, page 17

cuivre et du zinc dans des proportions non anecdotiques. L'analyse d'un panel plus large de manuscrits permettrait d'évaluer si ce changement est purement local ou au contraire, s'il est représentatif d'une tendance générale. Ce second cas de figure amènerait à s'interroger sur une évolution des procédés de fabrication et des voies d'approvisionnement. On ne peut s'empêcher de penser à l'évolution de l'industrie de l'alun italien, et de ses méthodes de production. En effet, la fin du XIII^{ième}s voit apparaître la démocratisation des procédés de fabrication de l'alun à partir de l'alunite, qui fait l'objet d'un monopole génois. Cette évolution ouvre peut-être la voie à d'autres types de production et de commerce des *vitriols*. A ce titre, il serait intéressant de poursuivre ces travaux en investissant le système SO_4-Fe-Al-K de manière à estimer si une production de *vitriol* pouvait avoir lieu de manière concomitante à une production d'alun lorsque l'alunite est englobée dans une matière première comprenant également du fer.

Un autre métal qui soulève également de nombreuses questions est le plomb que l'on rencontre parfois dans les encres. Les synthèses effectuées dans des conditions d'archéologie expérimentale avec un contenant en plomb ont montré que celui-ci ne pouvait se substituer au fer, très probablement pour des raisons stériques. En revanche, nous avons trouvé du plomb dans les dépôts qui se forment au fond du contenant pendant les synthèses. On ne peut complètement exclure que ces dépôts aient parfois été récupérés et utilisés par des fabricants d'encre dans un souci d'économie de matière première. Cette hypothèse est à mettre en perspective avec une autre source possible, à savoir des encriers faits en plomb. Nous avons effectué des expérimentations exploratoires qui ont montré que le plomb pouvait en quelques mois contaminer l'encre de manière significative. Ces deux hypothèses mériteraient toutefois d'être validées par un travail de reconstruction, à savoir des essais de fabrication d'encre à partir des dépôts obtenus lors des synthèses, et des essais d'écritures pour voir si le plomb se retrouve dans les tracés en quantités comparables à ce qui est observé sur des manuscrits originaux.

Outre le fait d'illustrer la variété des *vitriols* qui ont pu être autrefois employés pour les encres d'écriture, ce travail de thèse apporte une meilleure connaissance des phénomènes de déshydratation de la mélanterite, lorsque celle-ci incorpore des ions exogènes. L'analyse par micro-spectroscopie Raman, a mis en évidence l'apparition de massifs de pics aux alentours de 990 cm^{-1} qui tranche avec ce qui est observé sur des mélanterites pures en fer, où le pic de la rozenite ressort exclusivement et de manière bien définie à 989 cm^{-1}. Ces massifs sont aussi observés sur les spécimens de la collection de minéralogie. Leur déconvolution nous a permis d'identifier 5 pics distincts que nous proposons de corréler à des taux d'hydratation (2 à 6 H_2O). Pour asseoir cette interprétation, il serait intéressant de compléter ces données par un jeu de mesures entre 3000 et 3600 cm^{-1} pour essayer de corréler ces signatures aux émissions Raman caractéristiques de l'eau. Par ailleurs, des mesures par diffraction des rayons X permettraient d'estimer jusqu'à quel point ces émissions pourraient être corrélées à des phases cristallines. La littérature mentionne l'existence de phases cristallines de sulfate de fer hexa-hydratée (la ferrohexahydrite) et penta-hydratée (la sidérotile, qui serait stabilisée par la présence de cuivre dans le réseau). En revanche, aucune mention de sulfate de fer bi- ou tri-hydraté n'est relevée, ce qui n'exclue pas leur formation sous forme amorphe, voire encore sous forme cristallisée avec l'incorporation d'autres métaux.

Le travail de caractérisation des échantillons de la galerie de minéralogie illustre l'intérêt des collections anciennes pour comprendre les phénomènes de diagénèse des sulfates métalliques. Les premières mesures montrent l'importance capitale des ions exogènes dans les mécanismes de formation de nouvelles phases. Ce sujet, qui n'a été qu'effleuré, mériterait d'être poursuivi par l'examen des spécimens de chalcantite et de goslarite qui sont dans les collections et par la réitération de l'expérience de déshydratation à des températures différentes.

Bibliographie

Aceto, M., Agostino, A., Fenoglio, G., Capra, V., Demaria, E., Cancian, P., 2017. Characterisation of the different hands in the composition of a 14th century breviary by means of portable XRF analysis and complementary techniques: Different hands in a 14th-century breviary by means of XRF analysis. X-Ray Spectrom. 46, 259–270. https://doi.org/10.1002/xrs.2768

Agricola and Hoover & Hoover (Trans.), 1950. De Re Metallica (1556), Dover Publications. ed. New York, NY.

Agricola, G., France-Lanord(Trad), A., 1992. De Re Metallica (1556), Gérard Klopp. ed.

Alexandrowicz, Z., Marszałek, M., 2019. Efflorescences on weathered sandstone tors in the Stone Town Nature Reserve in Ciężkowice (the Outer Carpathians, Poland)—their geochemical and geomorphological controls. Environmental Science and Pollution Research 26. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06778-4

Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D., 2018. Sulfate Minerals: Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., Thompson, J.M., 1993. Seasonal Variations of Zn/Cu Ratios in Acid Mine Water from Iron Mountain, California, in: Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 324–344. https://doi.org/10.1021/bk-1994-0550.ch022

Balarew, C., Karaivanova, V., 1975. Change in the crystal structure of zink(II) sulphate heptahydrate and magnesium(II) sulphate heptahydrate due to isodimorphous substitution by copper(II), iron(II), and cobalt(II) ions. Kristall und Technik 10, 1101–1110. https://doi.org/10.1002/crat.19750101102

Biringuccio, V., 1540. De la Pirotechnia [WWW Document]. URL https://www.abebooks.fr/Pirotechnia-1540-Biringuccio-Vannoccio-Societ%C3%A0-Editrice/31107299619/bd (accessed 7.7.23).

Boisseuil, D., 2017. La production de vitriol à la fin du Moyen Age : l'exemple Toscan, in: Chandelier, J., Verna, C., Weill-Parot, N. (Eds.), Science et technique au Moyen Âge: XIIe-XVe siècle, Temps et espaces. Presses universitaires de Vincennes, Saint-Denis, pp. 361–383.

Boisseuil, D., 2015. L'alun en Toscane à la fin du Moyen Âge, in: Borgard, P., Brun, J.-P., Picon, M. (Eds.), L'alun de Méditerranée, Collection du Centre Jean Bérard. Publications du Centre Jean Bérard, Naples, pp. 105–117. https://doi.org/10.4000/books.pcjb.573

Bolshakov, A.P., Ptushko, L.I., 1971. Alteration products of melanterite from Nikitov mercury ore deposits. International Geology Review 13, 849–854. https://doi.org/10.1080/00206817109475508

Bonnell, D.G.R., Burridge, L.W., 1935. The dissociation pressures of some salt hydrates. Trans. Faraday Soc. 31, 473. https://doi.org/10.1039/tf9353100473

Borgard, P., Brun, J.-P., Picon, M. (Eds.), 2005a. L'alun : une résurrection nécessaire, in: L'alun de Méditerranée. Publications du Centre Jean Bérard, pp. 7–11. https://doi.org/10.4000/books.pcjb.544

Borgard, P., Brun, J.-P., Picon, M. (Eds.), 2005b. L'alun de Méditerranée. Publications du Centre Jean Bérard. https://doi.org/10.4000/books.pcjb.544

Bouchard, M., Smith, D.C., 2003. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 59, 2247–2266. https://doi.org/10.1016/S1386-1425(03)00069-6

Bouillot, B., 2022. Introduction aux méthodes thermodynamiques pour le génie des procédés : Choix d'un modèle thermodynamique et simulation. Mines, Saint-Etienne.

Brunon, C., 2019. Les Contenants en métal des copistes, enlumineurs et peintres médiévaux. Culture matérielle du copiste, enlumineur, peintre. URL https://cmcep.hypotheses.org/2358 (accessed 7.6.23).

Bullough, W., Canning, T.A., Strawbridge, M.I., 1952. The solubility of ferrous sulphate in aqueous solutions of sulphuric acid. Journal of Applied Chemistry 2, 703–707. https://doi.org/10.1002/jctb.5010021207

Burgaud, C., 2007. Analyses physico-chimiques d'encres ferrogalliques (These de doctorat). La Rochelle.
Buzatu, A., Dill, H.G., Buzgar, N., Damian, G., Maftei, A.E., Apopei, A.I., 2016. Efflorescent sulfates from Baia Sprie mining area (Romania) — Acid mine drainage and climatological approach. Science of The Total Environment 542, 629–641. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.139
Cejka, J., Sejkora, J., Plasil, J., Bahfenne, S., Palmer, S.J., Frost, R.L., 2011. A vibrational spectroscopic study of hydrated Fe(3+) hydroxyl-sulfates; polymorphic minerals butlerite and parabutlerite. Spectrochim. acta. Part A 79, 1356–63.
Chio, C.H., Sharma, S.K., Muenow, D.W., 2007. The hydrates and deuterates of ferrous sulfate ($FeSO_4$): a Raman spectroscopic study. J Raman Spectroscopy 38, 87–99. https://doi.org/10.1002/jrs.1623
Chou, I.M., Seal, R.R., 2005. Determination of goslarite-bianchite equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1 MPa. Chem. Geol. 215, 517–523. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.047
Chou, I.M., Seal, R.R., Hemingway, B.S., 2002. Determination of melanterite-rozenite and chalcanthite-bonattite equilibria by humidity measurements at 0.1 MPa. Am. Miner. 87, 108–114.
Dickinson, R.G., Dillon, R.T., 1929. The Raman Spectrum of Gypsum. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 15, 695–699.
Diderot, D., D'Alembert, 1751. Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers. Briasson, David, Le Breton, Durand, Paris.
D'Orazio, M., Mauro, D., Valerio, M., Biagioni, C., 2021. Secondary Sulfates from the Monte Arsiccio Mine (Apuan Alps, Tuscany, Italy): Trace-Element Budget and Role in the Formation of Acid Mine Drainage. Minerals 11, 206. https://doi.org/10.3390/min11020206
Falgayrac, G., Sobanska, S., Brémard, C., 2014. Raman diagnostic of the reactivity between $ZnSO_4$ and $CaCO_3$ particles in humid air relevant to heterogeneous zinc chemistry in atmosphere. Atmospheric Environment 85, 83–91. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.073
Fraenckel, F., 1907. Über die Existenzgebiete der Ferrosulfat-Hydrate. Z. Anorg. Chem. 55, 223–232. https://doi.org/10.1002/zaac.19070550119
Frost, R.L., Palmer, S.J., Cejka, J., Sejkora, J., Plasil, J., Jebava, I., Keeffe, E.C., 2011. A Raman spectroscopic study of M(2+)M(3+) sulfate minerals, romerite Fe(2+)Fe(2)(3+) (SO(4))(4)center dot 14H(2)O and botryogen Mg(2+)Fe(3+) $(SO_4)_2(OH)\cdot 7H_2O$. J. Raman Spectrosc. 42, 825–830. https://doi.org/10.1002/jrs.2782
Frost, R.L., Wills, R.A., Weier, M.L., Martens, W., Mills, S., 2006. A Raman spectroscopic study of selected natural jarosites. Spectrochim. acta. Part A 63, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.03.034
Greenspan, L., 1977. Humidity Fixed-Points of Binary Saturated Aqueous-Solutions. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry 81, 89–96. https://doi.org/10.6028/jres.081A.011
Hahn, O., Malzer, W., Kanngiesser, B., Beckhoff, B., 2004. Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry. X-Ray Spectrom. 33, 234–239. https://doi.org/10.1002/xrs.677
Höffler, F., Müller, I., Steiger, M., 2018. Thermodynamic properties of $ZnSO_4$(aq) and phase equilibria in the $ZnSO_4$–H_2O system from 268K to 373K. The Journal of Chemical Thermodynamics 116, 279–288. https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.012
Höffler, F., Steiger, M., 2018. Thermodynamic properties of $CuSO_4$(aq) from 268 K to 377 K and phase equilibria in the $CuSO_4$–H_2O system. Monatsh Chem 149, 369–379. https://doi.org/10.1007/s00706-017-2068-8
Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate Salts from Sulfide Mineral Oxidation, in: Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N. (Eds.), Sulfate Minerals : Crystallography,

Geochemistry, and Environmental Significance. Mineralogical Society of America, pp. 302–350.
Jamieson, H.E., Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., Peterson, R.C., 1999. Substitution of Zinc and other Metals in Iron-Sulfate Minerals at Iron Mountain, California, in: Mining and the Environment II. Presented at the Sudbury'99, Laurentian University, pp. 231–241.
Juan, D. de, Messenguer, V.F., Lozano, L.J., 1999. Una contribución al estudio de la solubilidad del CuSO 4 ·5H 2 O en medio acuoso. Revista de Metalurgia 35, 47–52. https://doi.org/10.3989/revmetalm.1999.v35.i1.605
Karakaya, I., Thompson, W.T., 1988. The Pb−Sn (Lead-Tin) system. JPE 9, 144–152. https://doi.org/10.1007/BF02890552
Karpenko, V., Norris, J.A., 2002. Vitriol in the History of Chemistry. Chemické Listy 96, 997–1005.
Kobe, K.A., Fredrickson, R.E., 1956. Waste Pickle Liquor. Ferrous Sulfate-Sulfuric Acid-Water. Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Series 1, 13–17. https://doi.org/10.1021/i460001a003
Kobylin, P.M., Sippola, H., Taskinen, P.A., 2011. Thermodynamic modelling of aqueous Fe(II) sulfate solutions. Calphad, World Round Robin Seminar 2010 35, 499–511. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.08.005
Kolar, J., Stolfa, A., Strilic, M., Pompe, M., Pihlar, B., Budnar, M., Simcic, J., Reissland, B., 2006. Historical iron gall ink containing documents - Properties affecting their condition. Anal. Chim. Acta 555, 167–174. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.073
Kong, W.G., Wang, A., Freeman, J.J., Sobron, P., 2011. A comprehensive spectroscopic study of synthetic Fe(2+), Fe(3+), Mg(2+) and Al(3+) copiapite by Raman, XRD, LIBS, MIR and vis-NIR. J. Raman Spectrosc. 42, 1120–1129. https://doi.org/10.1002/jrs.2790
Košek, F., Culka, A., Drahota, P., Jehlička, J., 2017. Applying portable Raman spectrometers for field discrimination of sulfates: Training for successful extraterrestrial detection. Journal of Raman Spectroscopy 48, 1085–1093. https://doi.org/10.1002/jrs.5174
Košek, F., Culka, A., Rousaki, A., Vandenabeele, P., Jehlička, J., 2022. Raman spectroscopy of anhydrous and hydrated aluminum sulfates: Experience from burning coal heaps. Journal of Raman Spectroscopy 53, 1959–1973. https://doi.org/10.1002/jrs.6420
Košek, F., Culka, A., Žáček, V., Laufek, F., Škoda, R., Jehlička, J., 2018. Native alunogen: A Raman spectroscopic study of a well-described specimen. Journal of Molecular Structure 1157, 191–200. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.12.021
Košek, F., Edwards, H. g. m., Jehlička, J., 2020. Raman spectroscopic vibrational analysis of the complex iron sulfates clairite, metavoltine, and voltaite from the burning coal dump Anna I, Alsdorf, Germany. Journal of Raman Spectroscopy 51, 1454–1461. https://doi.org/10.1002/jrs.5625
Liu, Y., Wang, A., 2015. Dehydration of Na-jarosite, ferricopiapite, and rhomboclase at temperatures of 50 and 95 °C: implications for Martian ferric sulfates. J Raman Spectroscopy 46, 493–500. https://doi.org/10.1002/jrs.4655
Manawi, Y., McKay, G., Ismail, N., Kayvani Fard, A., Kochkodan, V., Atieh, M.A., 2018. Enhancing lead removal from water by complex-assisted filtration with acacia gum. Chemical Engineering Journal 352, 828–836. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.087
Miles, F.T., Menzies, A.W.C., 1937. Solubilities of Cupric Sulfate and Strontium Chloride in Deuterium Water [1]. J. Am. Chem. Soc. 59, 2392–2395. https://doi.org/10.1021/ja01290a089
Odin, G.P., Belhadj, O., Vanmeert, F., Janssens, K., Wattiaux, A., François, A., Rouchon, V., 2020. Study of the influence of water and oxygen on the morphology and chemistry of pyritized lignite: Implications for the development of a preventive drying protocol. Journal of Cultural Heritage 42, 117–130. https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.08.004
Parkinson, K.J., Day, W., 1981. Water Vapour Calibration using Salt Hydrate Transitions. J Exp Bot 32, 411–418. https://doi.org/10.1093/jxb/32.2.411
Peterson, R.C., 2003.The relationship between Cu content and distortion in the atomic structure of melanterite from the Richmond mine, Iron Moutain, Caliornia. The Canadian Mineralogist 41, 937–949. https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.4.937

Peterson, R.C., Grant, A.H., 2005. Dehydration and Crystallization Reactions of Secondary Sulfate Minerals Found in Mine Waste : In Situ Powder-Difraction Experiments. The Canadian Mineralogist 43, 1171–1181. https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1171

Peterson, R.C., Roeder, P.L., Zang, Y., 2003. The atomic structure of Siderotil (Fe, Cu)SO_4 $5H_2O$. The Canadian Mineralogist 41, 671–676.

Picon, M. (Ed.), 2005. Des aluns naturels aux aluns artificiels et aux aluns de synthèse : matières premières, gisements et procédés, in: L'alun de Méditerranée. Publications du Centre Jean Bérard, pp. 17–53. https://doi.org/10.4000/books.pcjb.544

Picon, M., 2000. La préparation de l'Alun à partir de l'Alunite aux époques antique et médiévale, in: Arts Du Feu et Productions Artisanales. Presented at the XXe rencontres internationales d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes, APCDA, Antibes, pp. 519–530.

Pline l'Ancien, Croisille (trad), J.M., 1997. Histoire naturelle (livre 35), Les belles lettres. ed.

Pline l'Ancien, Le Bonniec (trad), H., 1983. Histoire naturelle (livre 34), Les belles lettres. ed, Collection des Universités de France. 95 boulevard Raspail.

Pliny the Elder, John Bostock (Trad), Trad., 1983. Naturalis historia (I° s.), Les Belles Lettres. ed, Collection des Universités de France. Paris.

Ponce, A., Brostoff, L.B., Gibbons, S.K., Zavalij, P., Viragh, C., Hooper, J., Alnemrat, S., Gaskell, K.J., Eichhorn, B., 2016. Elucidation of the Fe(III) Gallate Structure in Historical Iron Gall Ink. Anal. Chem. 88, 5152–5158. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00088

Potts, P.J., Webb, P.C., 1992. X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Geochemical Exploration, Geoanalysis 44, 251–296. https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90052-A

Rabin, I., Schütz, R., Kohl, A., Wolff, T., Tagle, R., Pentzien, S., Hahn, O., Emmel, S., 2012. Identification and Classification of Historical Writing Inks in Spectroscopy: A Methodological Overview. Comparative Oriental Manuscript Studies Newsletter 3, 26–30.

Remazeilles, C., Veronique, R., Bernard, J., Calligaro, T., Dran, J.-C., Pichon, L., Salomon, J., Eveno, M., 2005. Influence of gum Arabic on iron-gall ink corrosion part II: Observation and elemental analysis of originals. Restaurator 26, 118–133.

Rimstidt, J.D., Vaughan, D.J., 2003. Pyrite oxidation: A state-of-the-art assessment of the reaction mechanism. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 873–880. https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)01165-1

Roger, P., Barrandon, J.-N., Berquet, F., Delcourt, T., Grassin, G., Halleux, R., Zerdoun, M., 2010. Etude technique d'encres de manuscrits du XIIe siècle conservés à la bibliothèque de Troyes. Brepols, p. 279.

Rouchon, V., Durocher, B., Pellizzi, E., Stordiau-Pallot, J., 2009. The Water Sensitivity of Iron Gall Ink and its Risk Assessment. Studies in Conservation. https://doi.org/10.1179/sic.2009.54.4.236

Ruffini-Ronzani, N., Bougard, F., Chastang, P., Belhadj, O., Denion, G., Heu-Thao, S., Robinet, L., Rouchon, V., 2020. Encre, parchemin et papier à Chartres au XIVe siècle Les matériaux de l'écrit au prisme des sciences expérimentales 175, 183–214.

Stijnman, A., 2005. Reconstructions of iron-gall ink recipes for the InkCor project, in: Clarke, M., Towsend, J., Stijnman, A. (Eds.), Art of the Past : Sources and Reconstruction. Proceedings of the First Symposium of the Art Technological Source Research Study Group. Archetype, London, pp. 125–134.

Surmak, A., 2016. Study of discoloured iron-gall ink inscriptions – case of the Gradual of Lviv Benedictines from Krzeszow. CeROArt. Conservation, exposition, Restauration d'Objets d'Art. https://doi.org/10.4000/ceroart.4909

Uzundal, C., Mert Balcı, F., Ulgut, B., Dag, Ö., 2017. Lyotropic Liquid Crystalline Mesophase of Sulfuric Acid–Nonionic Surfactant Stabilizes Lead(II) Oxide in Sulfuric Acid Concentrations Relevant to Lead Acid Batteries. ACS Omega 2, 3785–3791. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00833

Vaughan, D.J., 2006. Sulfide Mineralogy and Geochemistry, Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineral society of America.

Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., Nuttall, R.L., 1989. Erratum: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values

for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units [J. Phys. Chem. Ref. Data **11** , Suppl. 2 (1982)]. Journal of Physical and Chemical Reference Data 18, 1807–1812. https://doi.org/10.1063/1.555845

Wang, A., Freeman, J.J., Jolliff, B.L., Chou, I.M., 2006. Sulfates on Mars: A systematic Raman spectroscopic study of hydration states of magnesium sulfates. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 6118–6135. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.05.022

WebElements Periodic Table » Iron » radii of atoms and ions [WWW Document], n.d. URL https://winter.group.shef.ac.uk/webelements/iron/atom_sizes.html (accessed 3.26.24).

Zerdoun Bat-Yehouda, M., 1983. Les encres noires au Moyen âge (jusqu'à 1600). Documents, études et répertoires de l'Institut de Recherche et d'Histoire des Textes 28, 355.

Zhang, Y., Zhou, J., Li, Z., 2017. Solubility of $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ in the H_2SO_4–$Ti(SO_4)_2$–H_2O, H_2SO_4–$MgSO_4$–H_2O, and HCl–H_2O Systems from 278 to 313 K. J. Chem. Eng. Data 62, 973–979. https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00783

Annexe

Annexe 1 : Les principes de fonctionnement des outils analytiques

La spectroscopie Raman

Les atomes peuvent émettre ou absorber un rayonnement. Ceci se traduit par un changement d'état de l'atome, autrement dit des variations d'énergie électroniques. Il en va de même pour les molécules. Pour le cas des molécules diatomiques, il y a deux degrés de liberté en plus, l'énergie de vibration et de rotation. Dans le cas de molécules triatomiques, trois degrés de liberté s'ajoutent, l'élongation symétrique, dissymétrique et la déformation. Chaque degré de liberté est une nouvelle source d'énergie. La spectroscopie Raman s'appuie sur des phénomènes d'excitation des niveaux d'énergie des liaisons chimiques, autrement dit le rayonnement infligé modifie le mode de vibration des liaisons chimiques vers un niveau d'énergie virtuel. Lors du retour de la liaison à un état stable d'énergie cette dernière émet un rayonnement. Le niveau énergétique d'arrivée ne correspond pas systématiquement au niveau initial, cela induit l'émission d'un rayonnement avec une longueur d'onde légèrement différente de celle émise lors de la diffusion Rayleigh. C'est l'effet Raman, qui consiste en de la diffusion inélastique de rayonnement et dont la décomposition spectrale est caractéristique du matériau analysé. La représentation schématique de l'effet Raman est illustrée Figure 97.

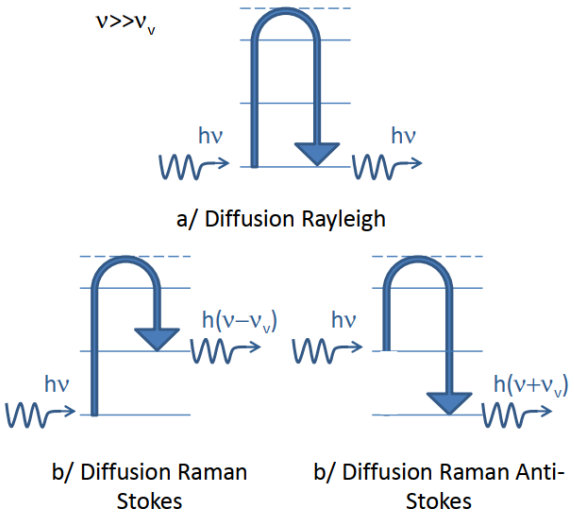


Figure 97 : Interaction photon-matière dans le cas de la spectroscopie Raman, avec les niveaux d'énergie schématisés par des lignes horizontales et les transitions caractéristiques par la flèche bleue.

La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode analytique qui permet de déterminer la structure cristallographique des minéraux. Le rayonnement émis subit des phénomènes de diffraction lors de l'interaction de ce dernier avec les plans h,k,l d'atomes (Figure 98).

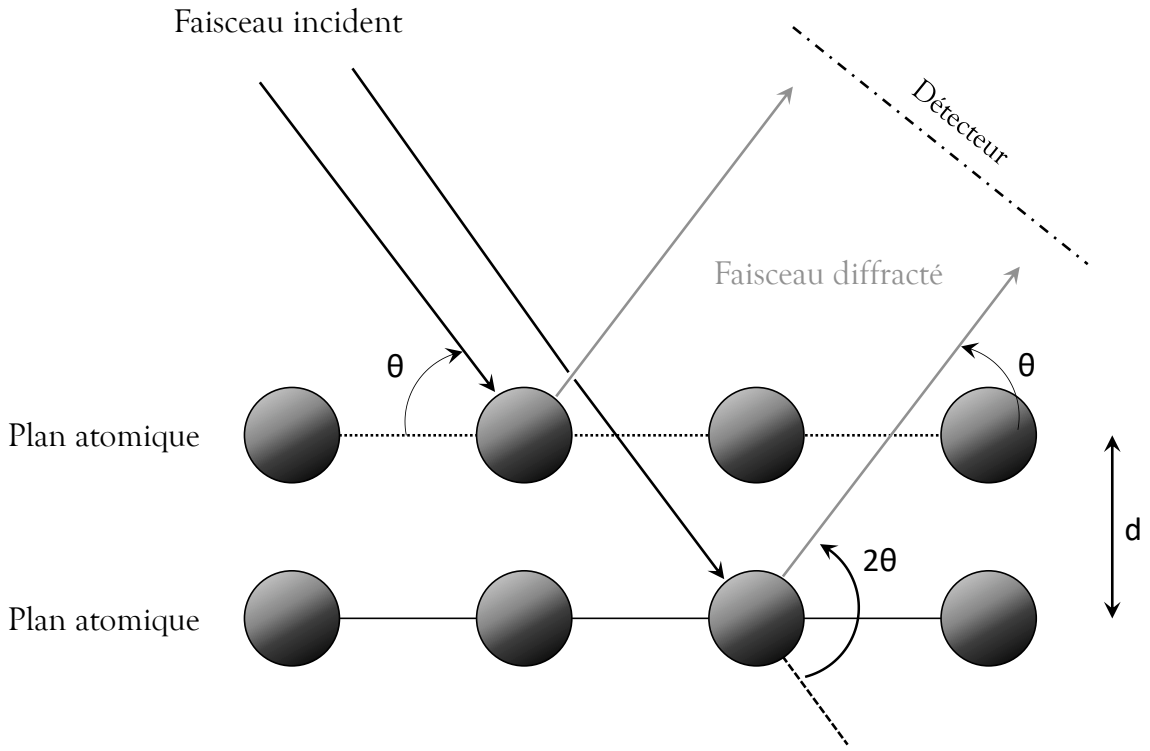


Figure 98 : Schéma illustrant le principe de la DRX.

Les minéraux sont broyés et généralement analysés en poudre ce qui augmente le nombre de cristallites qui interagissent avec le faisceau. Ces microcristaux sont orientés de manière statistique sous le faisceau qui permet d'exposer l'ensemble des plans h,k,l du minéral sous le rayonnement. L'échantillon est exposé aux rayons X sous un continuum d'angle d'incidence, qui laissent apparaître des figures de diffraction qui permettent de tracer le diffractogramme de la matière cristallisée (en exemple Figure 99, le diffractogramme du LaB_6).

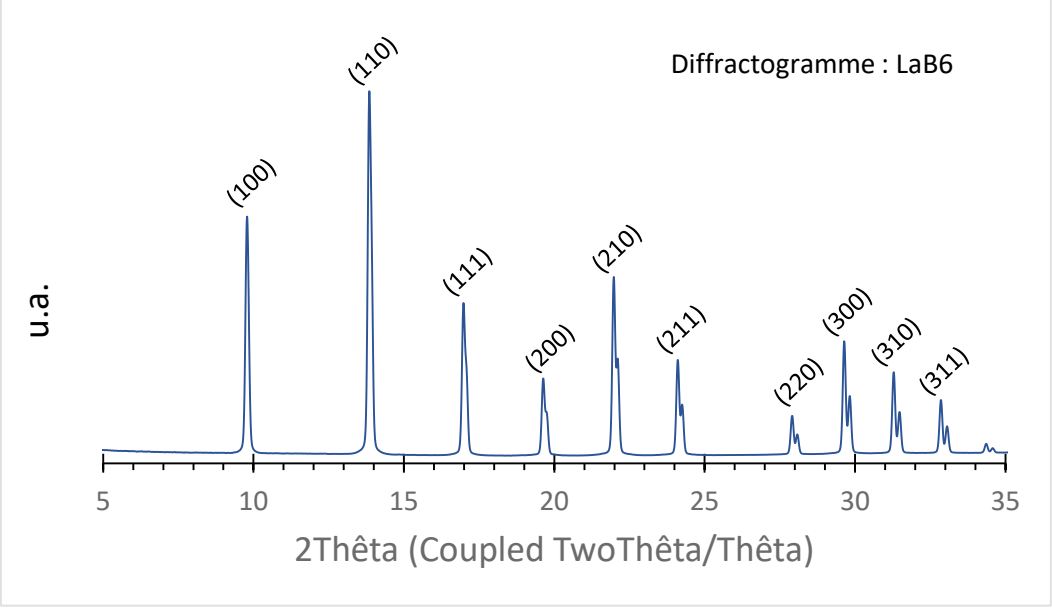


Figure 99 : Diffractogramme de LaB_6 mesuré avec une source au Molybdène (λ = 0,709319 Å) et l'attribution de ses pics aux plans h,k,l correspondants.

Chaque angle pour lequel on observe une interférence du rayonnement peut être attribué à la diffraction des rayons sur un plan hkl du cristal. La distance entre deux plans atomiques h,k,l peut être calculée grâce à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\ \sin\theta = n.\lambda$$

λ : la longueur d'onde du faisceau
θ : l'angle d'incidence du faisceau
d : la distance inter réticulaire
n : l'ordre de diffraction

Les mesures DRX sont réalisées généralement à l'aide d'appareils qui ont une géométrie dite Brentano-Bragg. Dans cette configuration, le détecteur mesure les rayons réfléchis à la surface de l'échantillon avec un angle de 2Thêta par rapport à la position de la source X. Une autre approche est de mesurer à l'aide d'un détecteur les phénomènes de diffraction en transmission, cette géométrie est appelée Debye-Scherrer.

La spectroscopie de fluorescence X

Les rayons X qui pénètrent la matière sont suffisamment énergétiques pour arracher des électrons de cœur aux atomes.

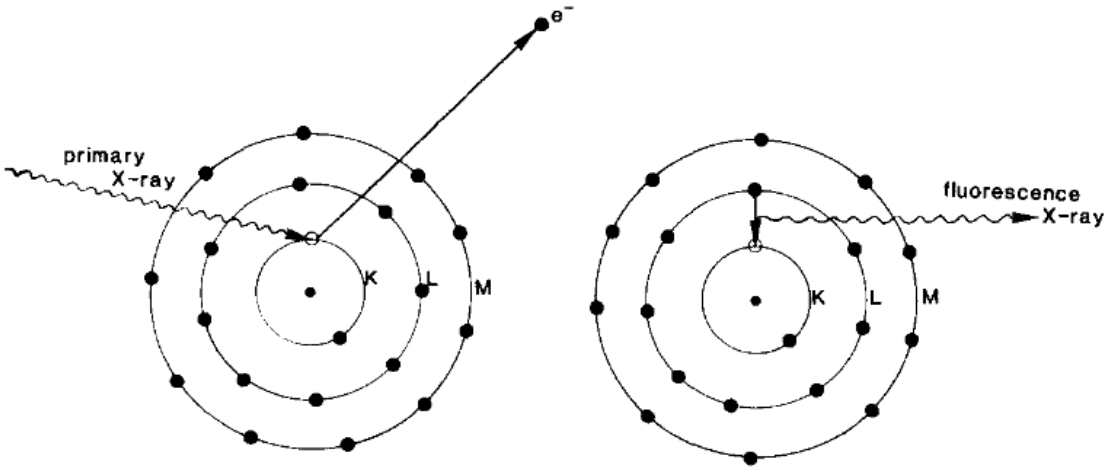


Figure 100 : Schéma d'illustration du phénomène d'émission par fluorescence X lors de l'exposition des atomes à un rayonnement X de grande énergie illustré par Potts et Webb (Potts and Webb, 1992).

Ce phénomène entraîne la relaxation des électrons des couches supérieures (de plus haute énergie) vers les couches de cœur (de plus faible énergie), comme illustré en Figure 100. L'excès d'énergie résultant du saut des électrons d'un niveau à un autre est dissipé sous forme d'un rayonnement X qui est alors mesuré par l'appareil de spectroscopie par fluorescence X. Chaque atome étant doté d'un jeu de valeurs propres en énergie émet des rayonnements qui leur sont propres. Pour les éléments métalliques légers, les énergies des raies Kα et Kβ, qui correspondent aux énergies de relaxation des électrons de la couche électronique respectivement L et M vers la couche K, sont généralement considérées.

Annexe 2 : Diagramme de Pourbaix du plomb en milieu sulfaté

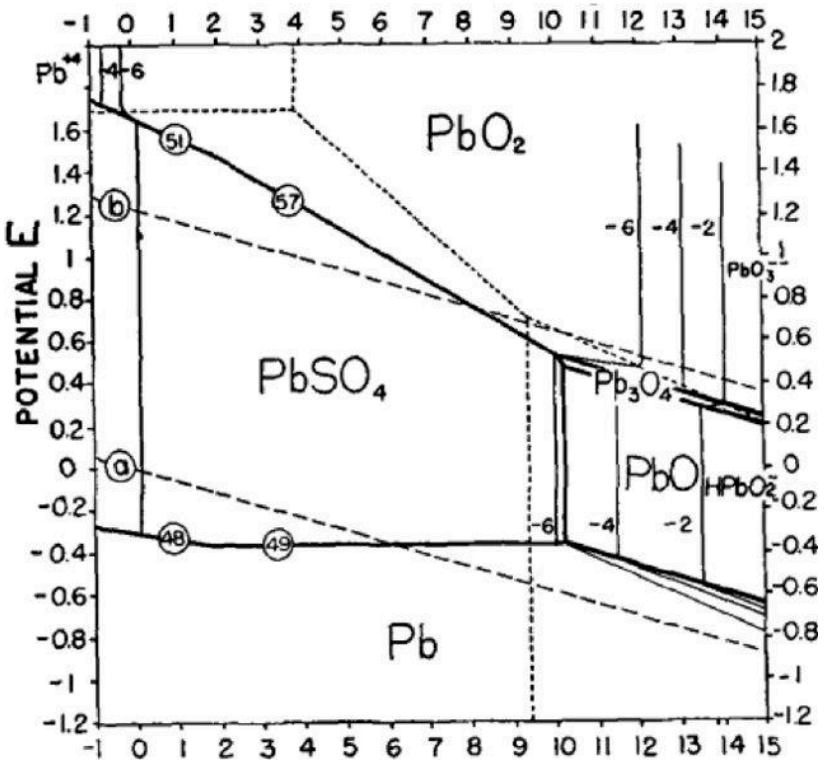
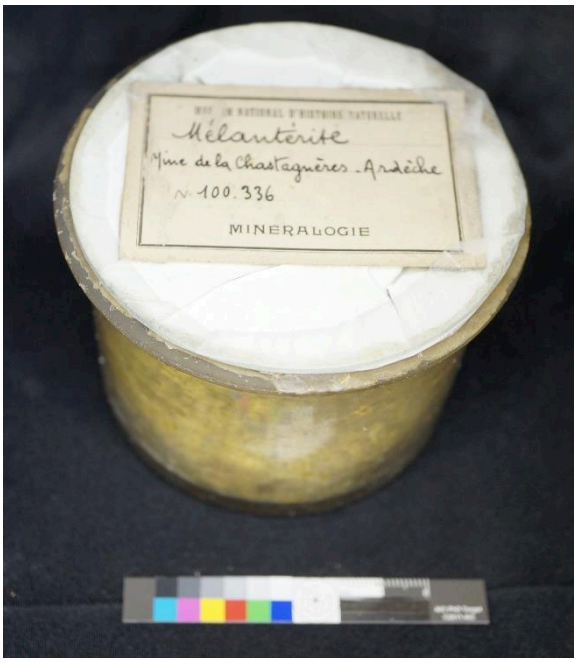


Figure 101 : Diagramme de Pourbaix du plomb dans un milieu aqueux riche en sulfates qui provient des travaux de (Uzundal et al., 2017)

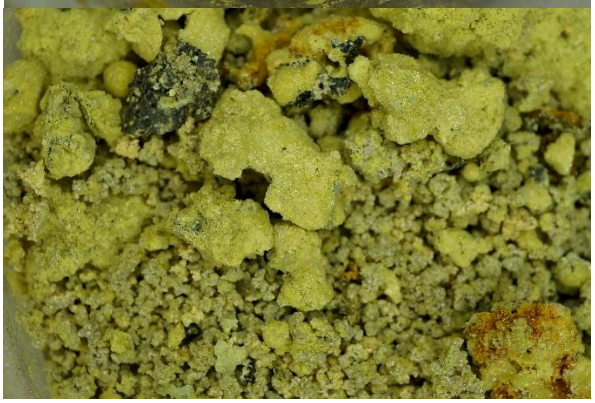
Le diagramme de Pourbais du plomb en milieu aqueux en présence de sulfate (Figure 101) montre que ce dernier n'existe pas sous forme ionique libre. La seule condition pour que le plomb puisse exister sous forme ionique est lorsque la solution atteint un pH = 0. Dans ces conditions, le système atteint la frontière de prédominance de l'anglesite qui bascule progressivement vers la zone de prédominance du plomb sous forme $Pb^{2+}_{(aq)}$.

Annexe 3 : Spécimens de la galerie minéralogique

Référence : 100-336



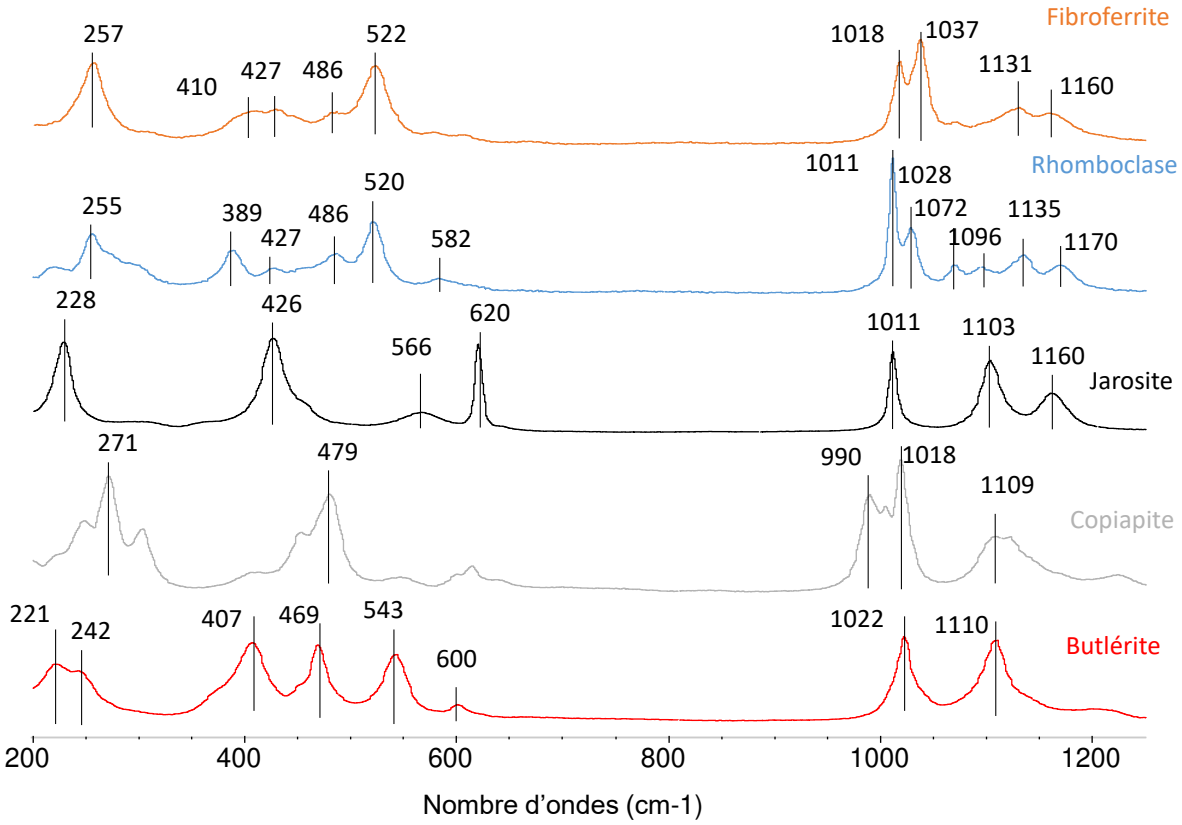


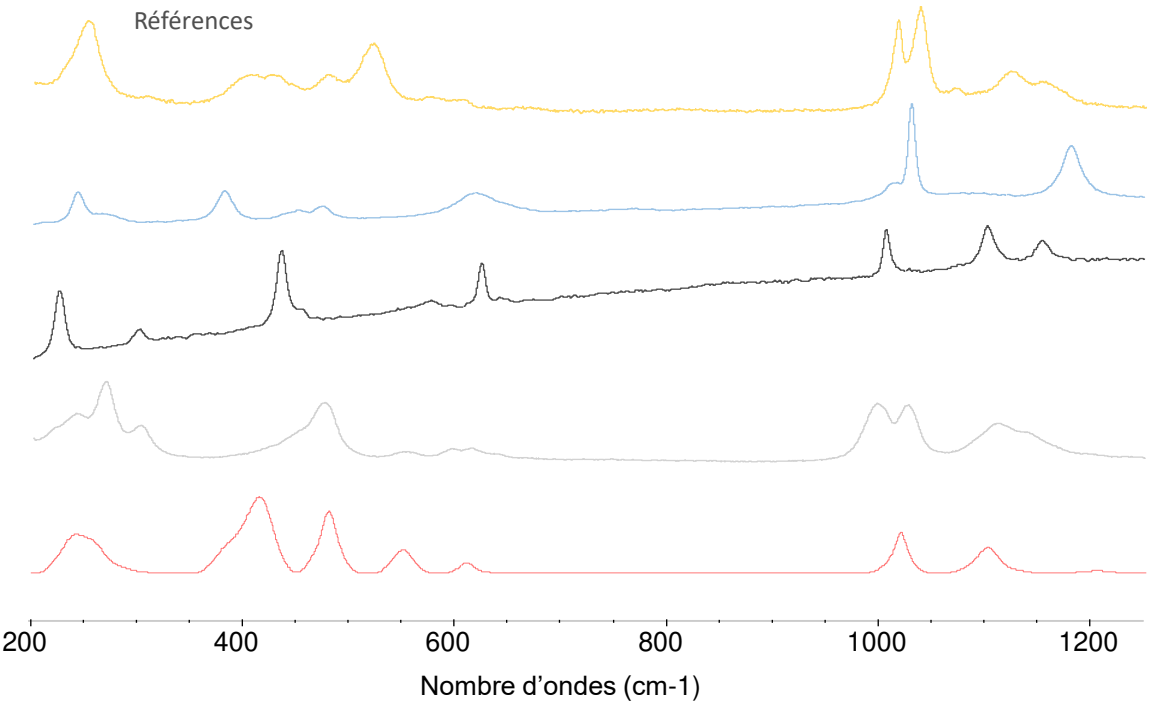


Nombre de prélèvement : 5

Signatures Raman :

Butlerite	$Fe^{3+}SO_4(OH)\cdot 2H_2O$
Copiapite	$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_4[OH,(SO_4)_3]_2\cdot 20\ H_2O$
Fibroferrite	$Fe^{3+}(SO_4)(OH)\cdot 5H_2O$
Jarosite	$X^{+}Fe^{3+}{}_3(SO_4)_2(OH)_6$
Rhomboclase	$(H_5O_2)Fe^{3+}(SO_4)_2\cdot 2H_2O$


Fibroferrite
257
410
427
486
522
1018
1037
1131
1160
Rhomboclase
1011
1028
1072
1135
1096
1170
255
389
427
486
520
582
Jarosite
228
426
566
620
1011
1103
1160
Copiapite
271
479
990
1018
1109
Butlérite
221
242
407
469
543
600
1022
1110
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)


Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 100-342





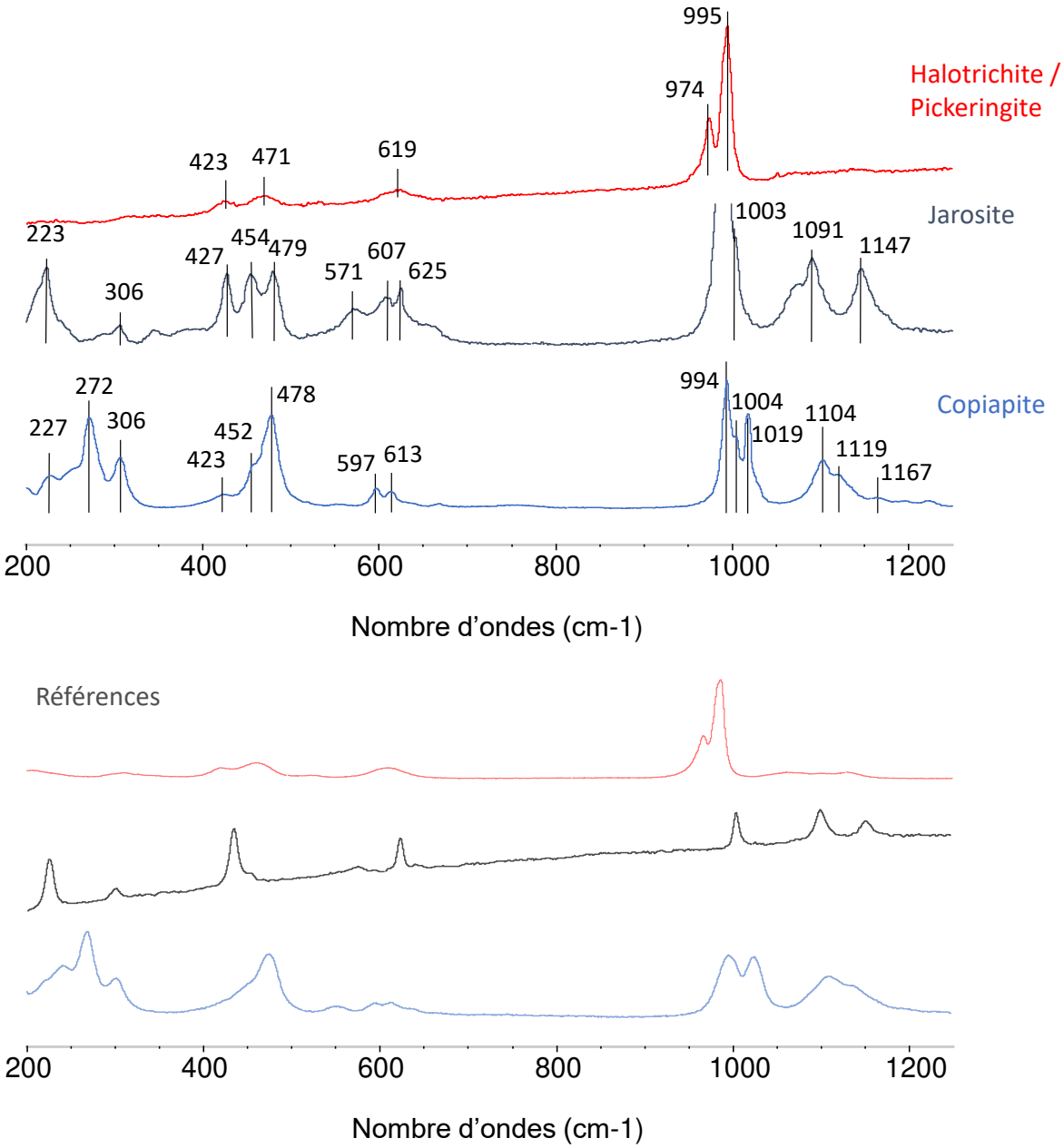
Nombre de prélèvement : 3

Signatures Raman :

Jarosite	$X^{+}Fe^{3+}_{3}(SO_4)_2(OH)_6$	Halotrichite/Pick.	$X^{2+}Al_2(SO_4)_4{\cdot}22H_2O$
Copiapite	$Fe^{2+}Fe^{3+}_{4}[OH,(SO_4)_3]_2{\cdot}20\ H_2O$		

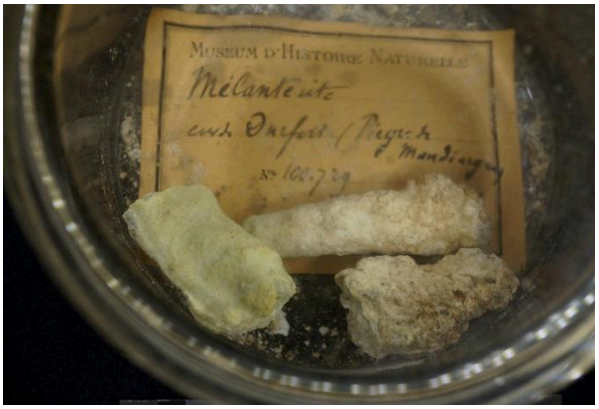
Analyse élémentaire MEB-EDS:

- Fe
- Mn
- P

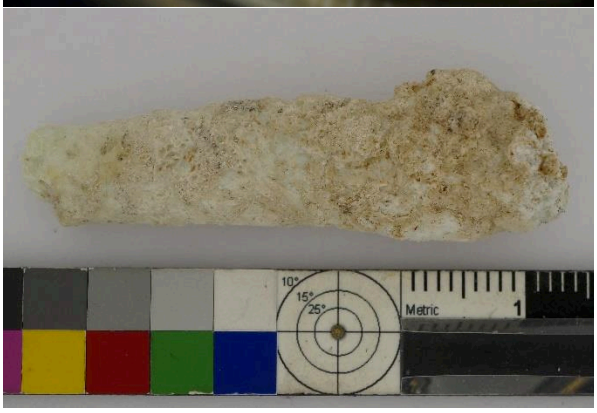

995
974
Halotrichite /
Pickeringite
423
471
619
223
306
427
454
479
571
607
625
1003
1091
1147
Jarosite
272
227
306
478
452
423
597
613
994
1004
1019
1104
1119
1167
Copiapite
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 100-729







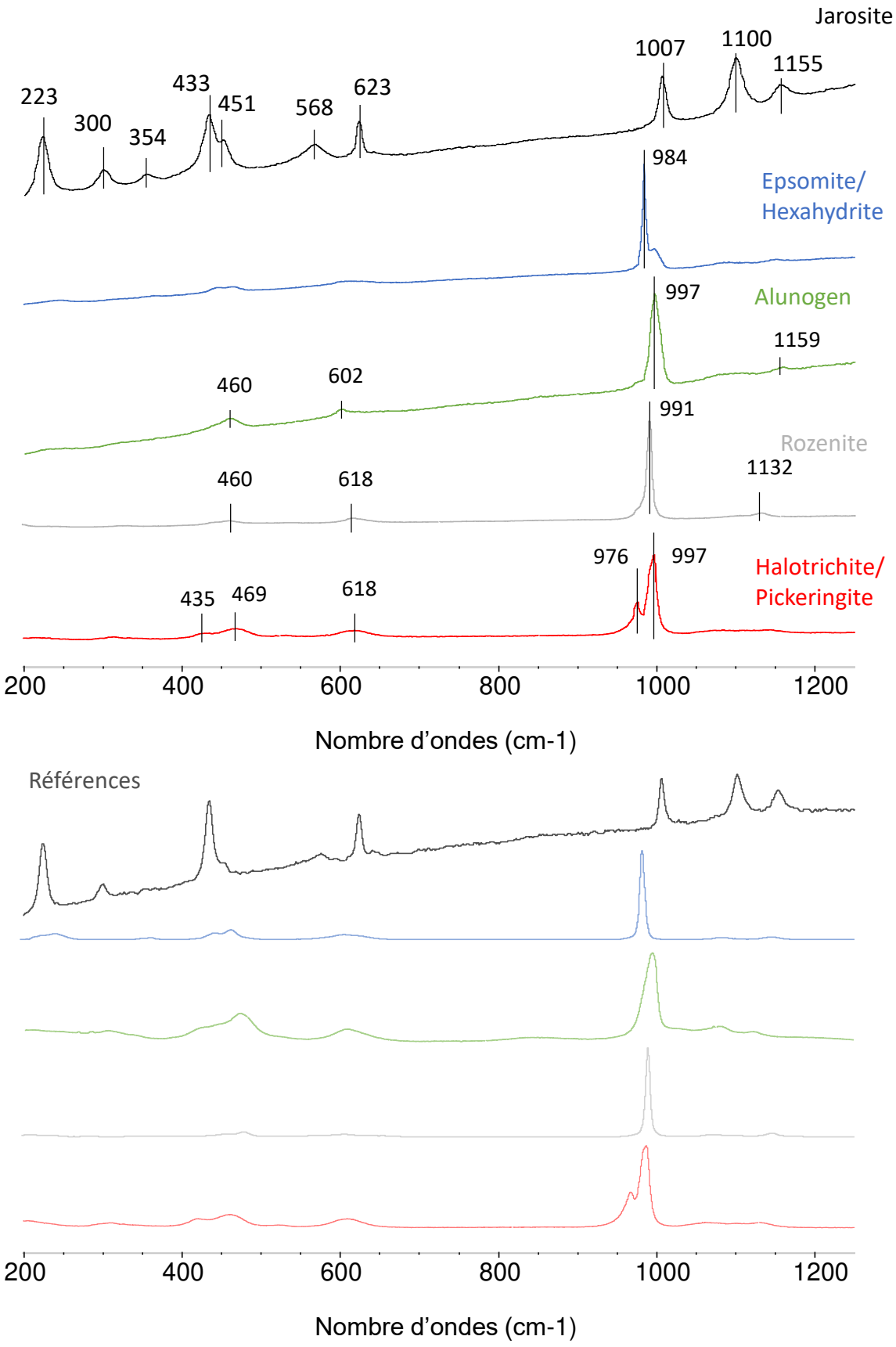
Nombre de prélèvement : 8

Signatures Raman :

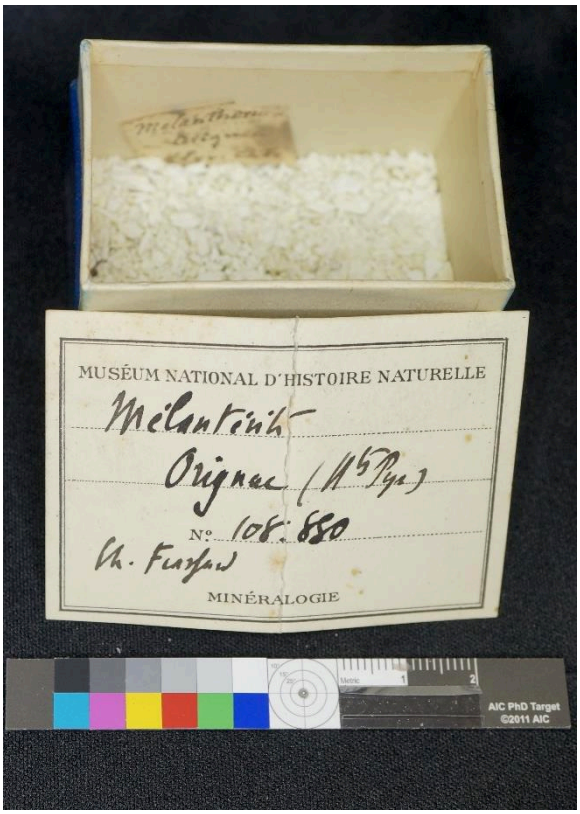
Jarosite	$X^{+}Fe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$	Alunogen	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$
Rozenite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	Epsomite/Hexah.	$MgSO_4 \cdot (7 \text{ ou } 6)H_2O$
		Halotrichite/Pick.	$X^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$

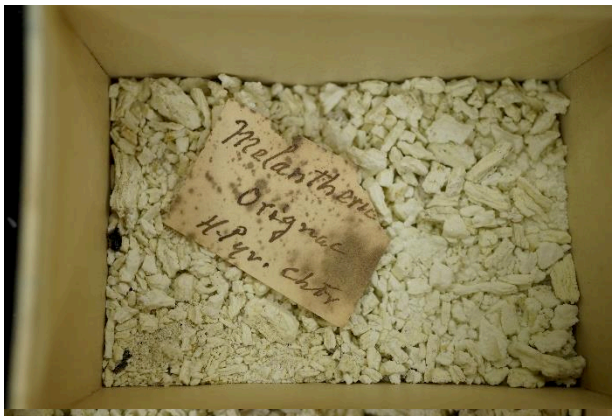
Analyse élémentaire MEB-EDS :

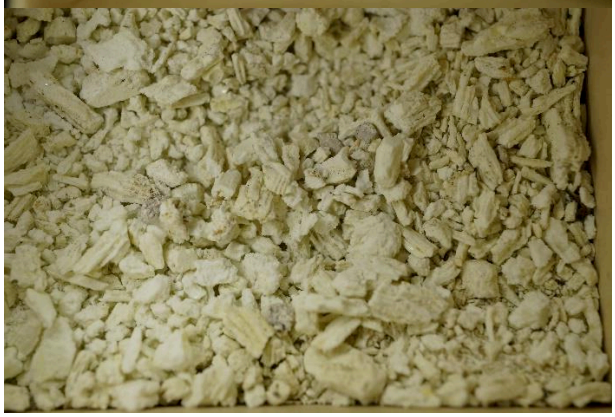
- Fe
- Mg
- Al
- Na


Jarosite
223
300
354
433
451
568
623
1007
1100
1155
984
Epsomite/
Hexahydrite
997
Alunogen
1159
460
602
991
Rozenite
1132
460
618
976
997
Halotrichite/
Pickeringite
435
469
618
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)
Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 108-880







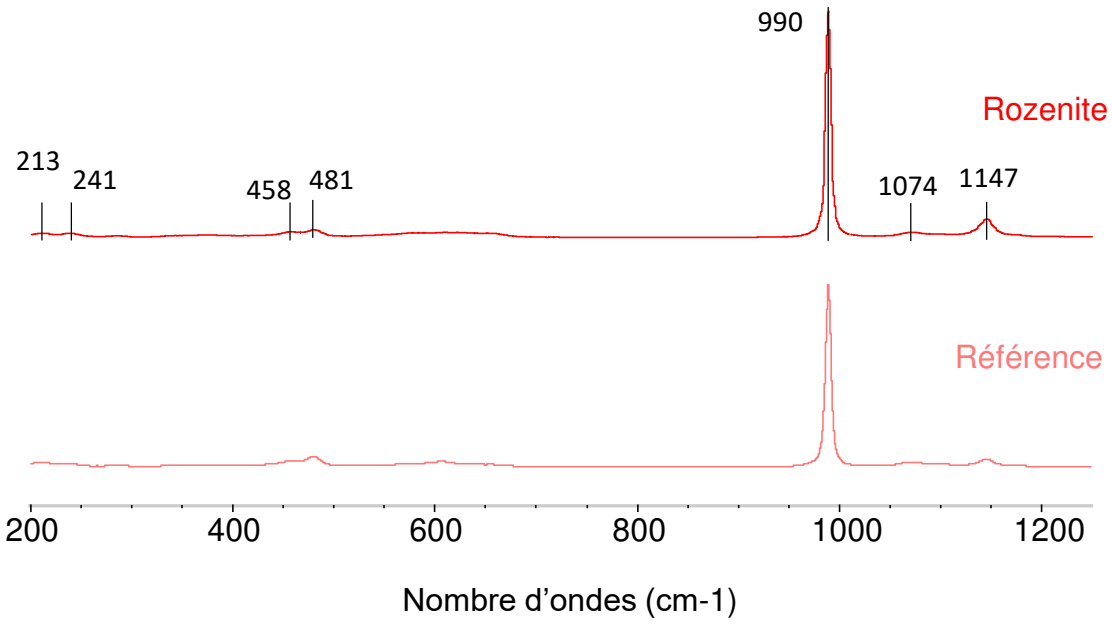
Nombre de prélèvement : 1

Signatures Raman :

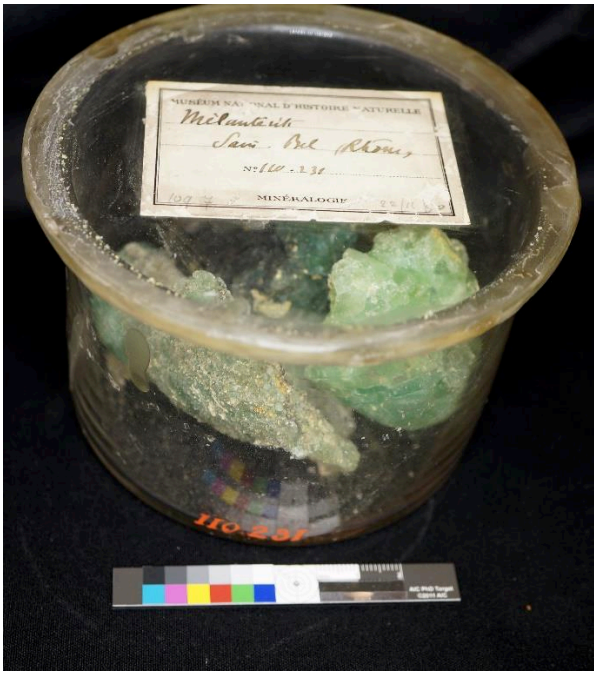
Rozenite $FeSO_4 \cdot 4H_2O$

Analyse élémentaire MEB-EDS :

- Fe


990
Rozenite
213
241
458
481
1074
1147
Référence
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 110-231





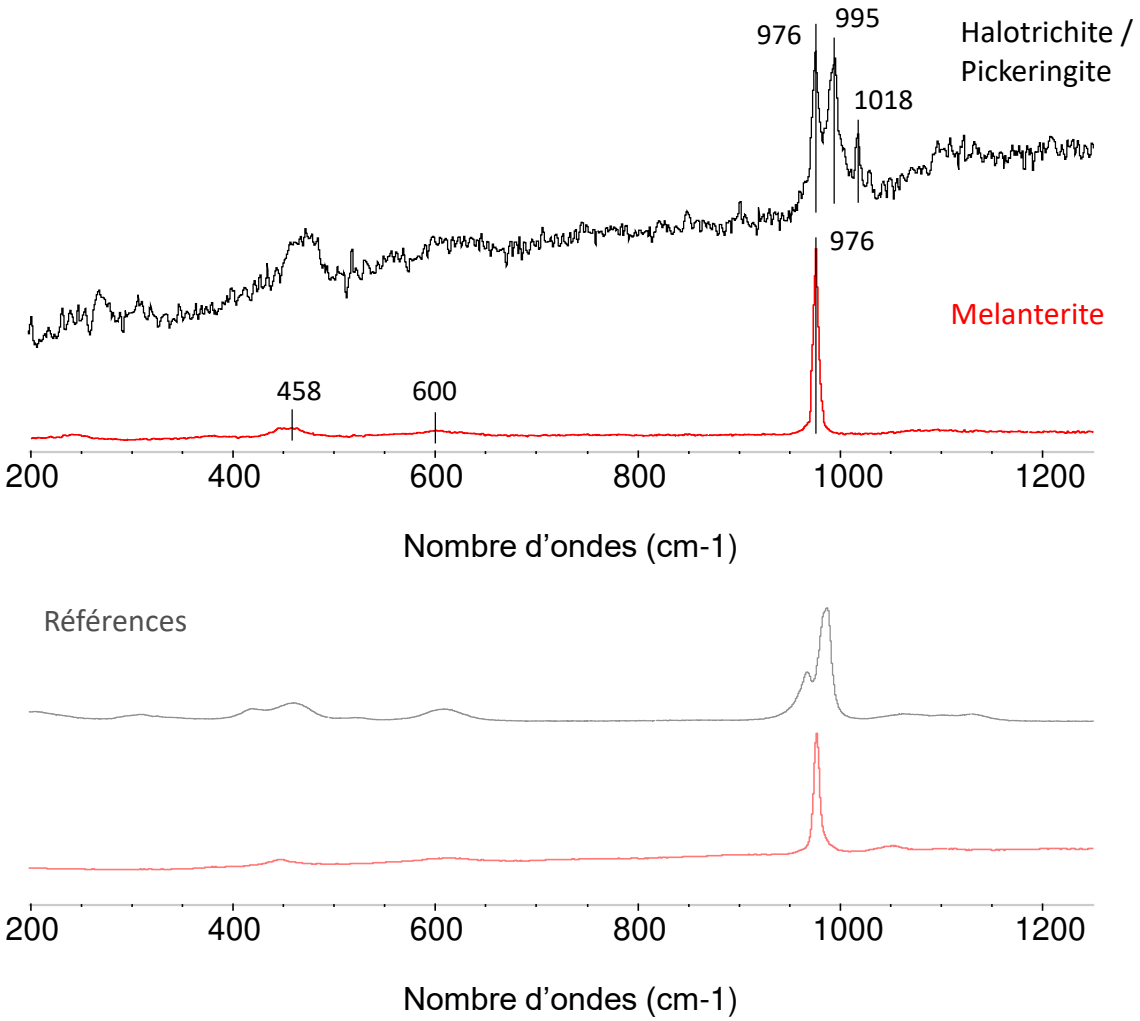


Nombre de prélèvement : 0

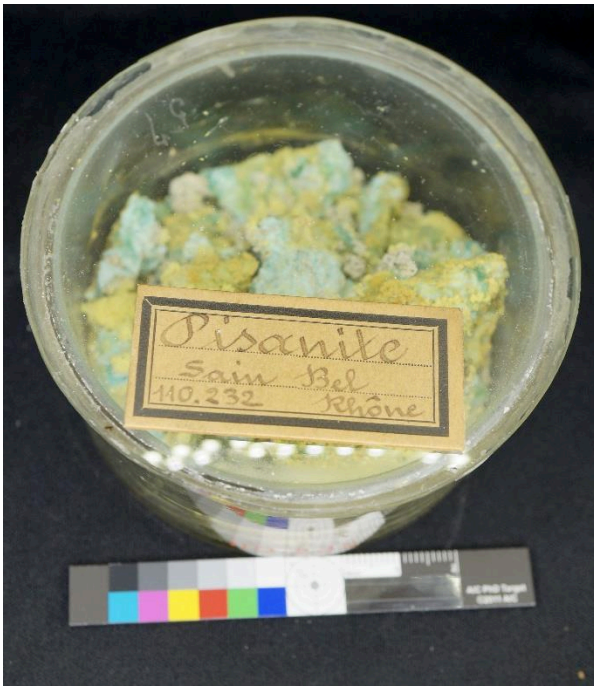
Mesure au travers du verre

Signatures Raman :

Mélanterite $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Halotrichite/Pick. $X^{2+}Al_2(SO_4)_4 \cdot 22(H_2O)$


976
995
1018
Halotrichite /
Pickeringite
976
Melanterite
458
600
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)
Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 110-232



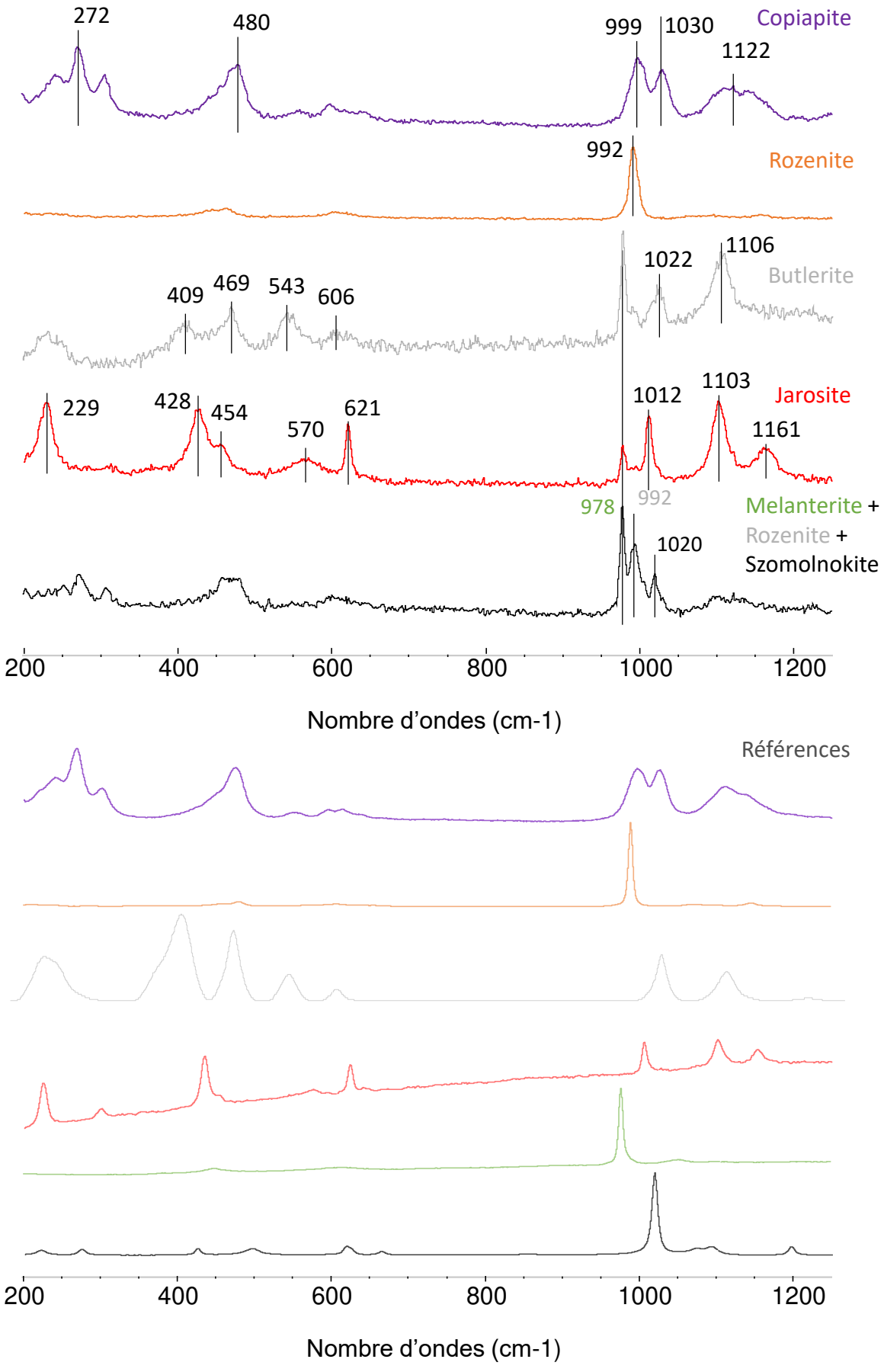


Nombre de prélèvement : 0

Mesure au travers du verre

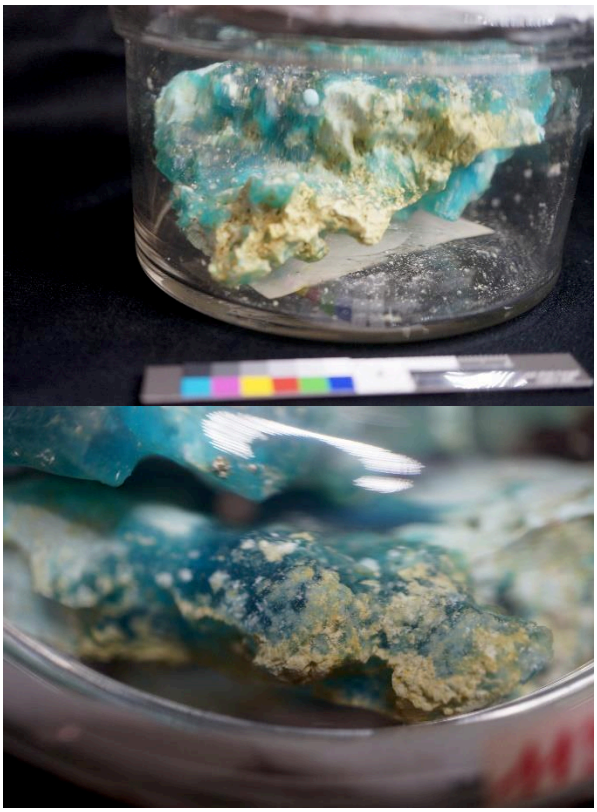
Signatures Raman :

Butlerite	$Fe^{3+}SO_4(OH)\cdot 2H_2O$	Halotrichite/Pick.	$X^{2+}Al_2(SO_4)_4\cdot 22(H_2O)$
Copiapite	$Fe^{2+}Fe^{3+}{}_4[OH,(SO_4)_3]_2\cdot 20\ H_2O$		
Jarosite	$X^{+}Fe^{3+}{}_3(SO_4)_2(OH)_6$		
Melanterite	$FeSO_4\cdot 7H_2O$		
Rozenite	$FeSO_4\cdot 4H_2O$		


272
480
999
1030
1122
Copiapite
992
Rozenite
1106
1022
Butlerite
409
469
543
606
1103
1012
Jarosite
229
428
454
570
621
1161
978
992
Melanterite +
Rozenite +
Szomolnokite
1020
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)
Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 113-454



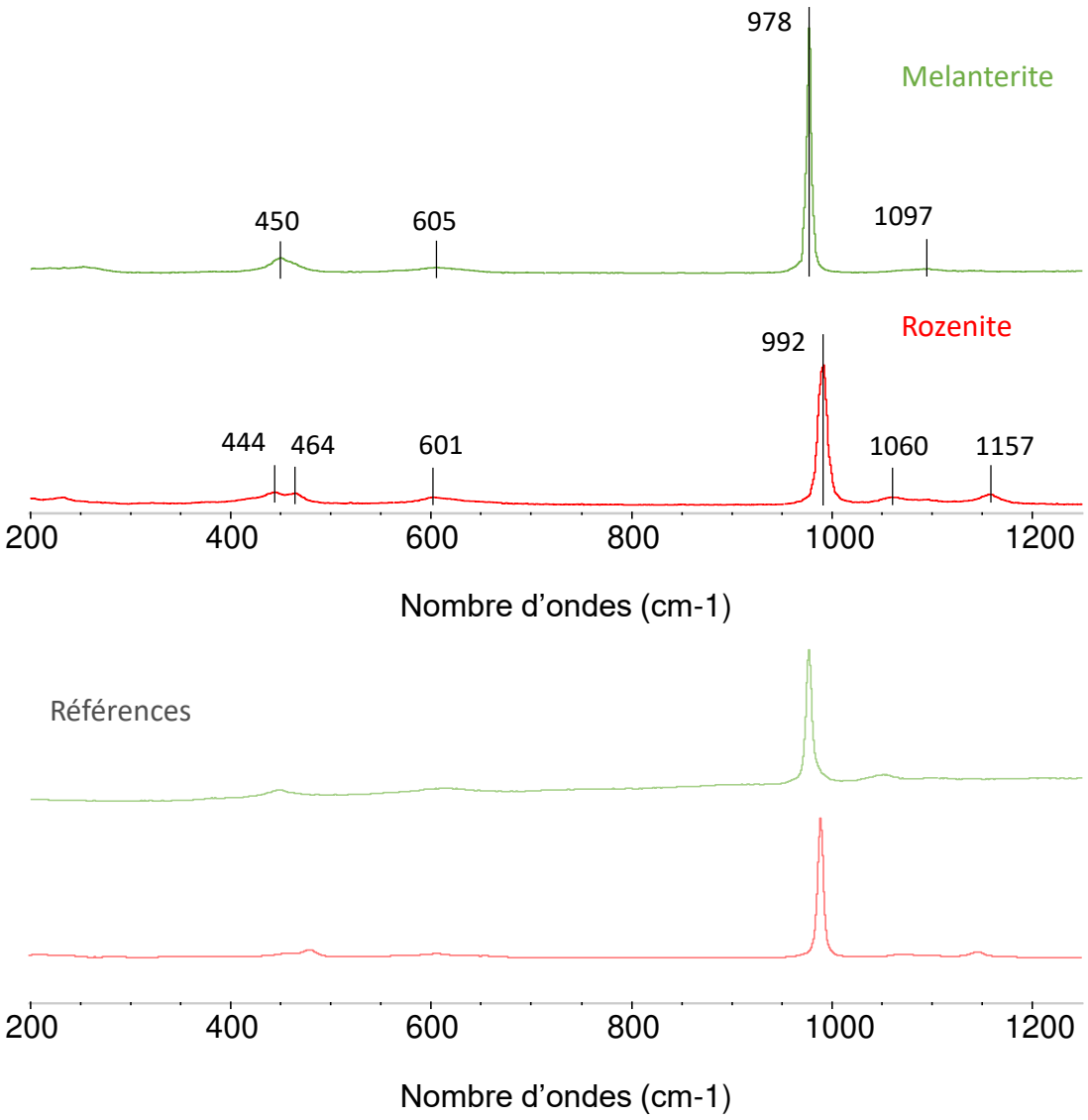


Nombre de prélèvements : 0

Mesures au travers du verre

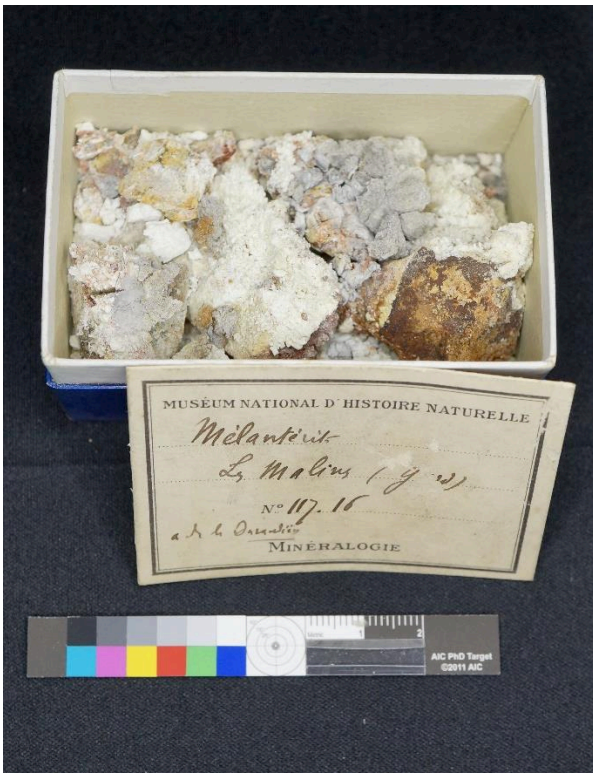
Signatures Raman :

Mélanterite	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Rozenite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$


978
Melanterite
450
605
1097
Rozenite
992
444
464
601
1060
1157
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 117-16

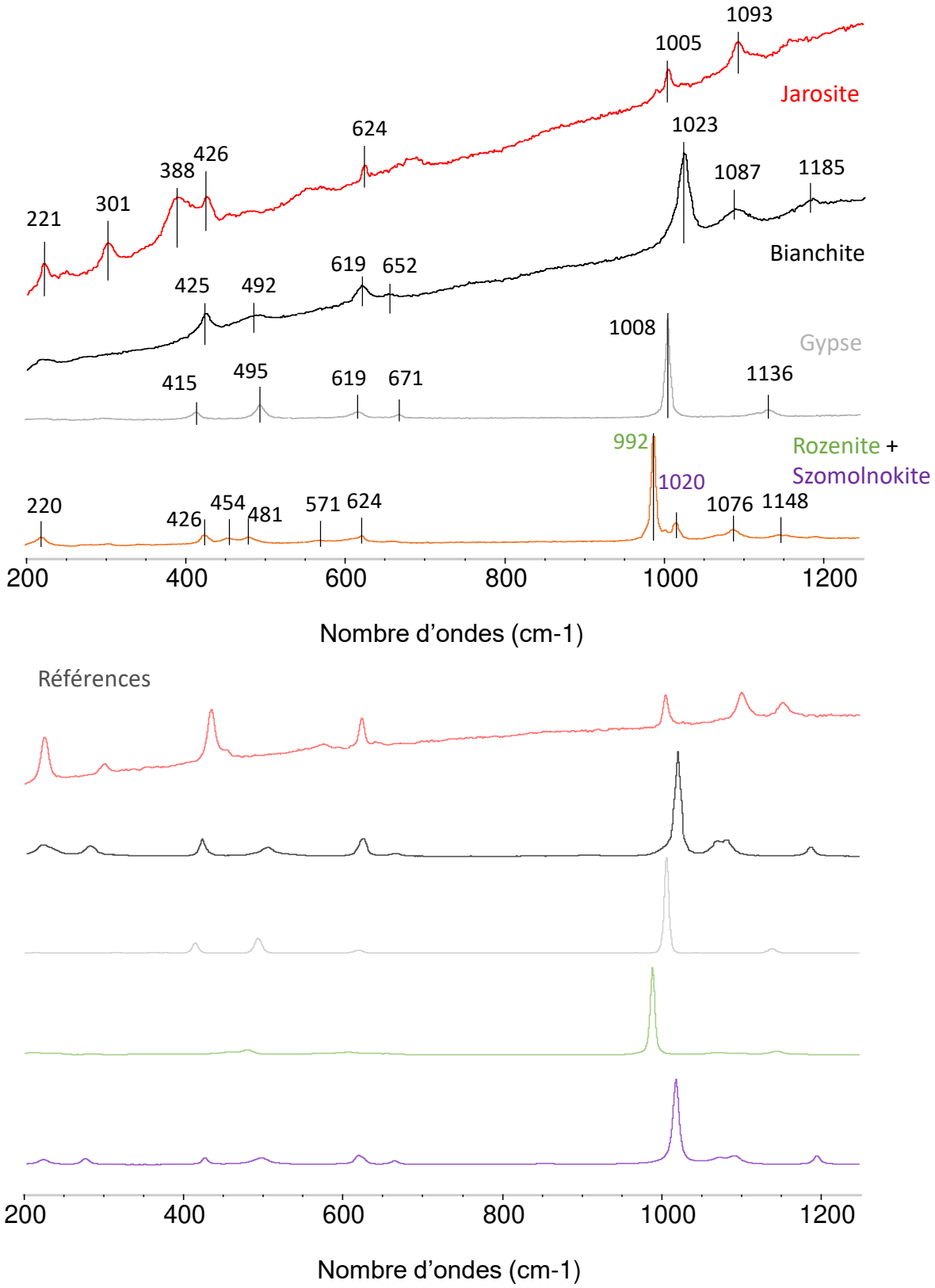




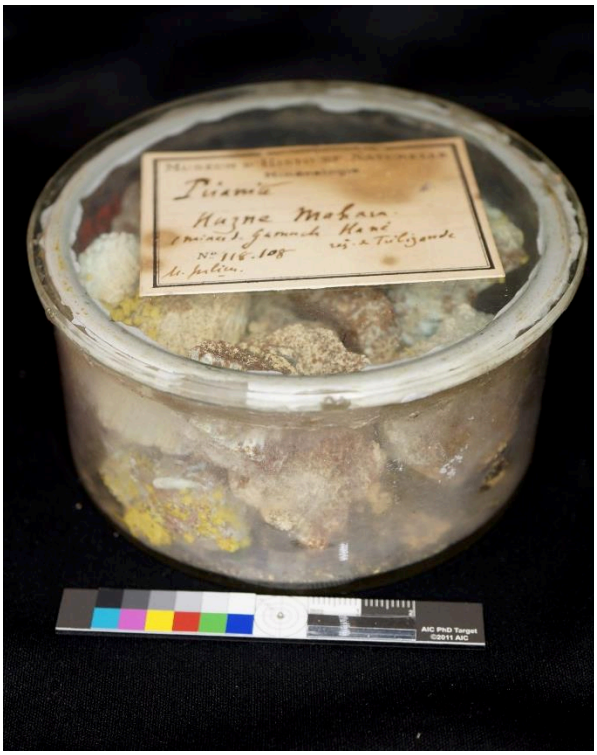
Nombre de prélèvement : 7

Signatures Raman :

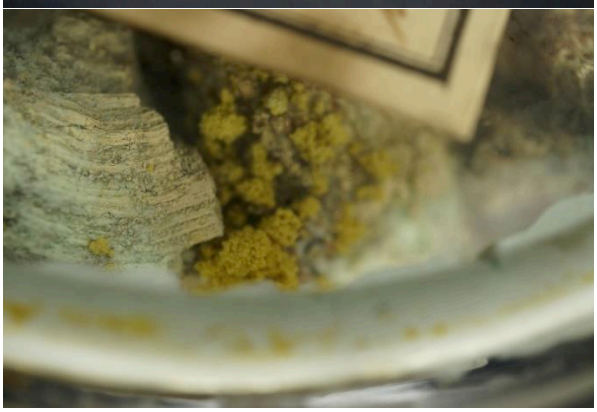
Jarosite	$X^{+}Fe^{3+}_{3}(SO_4)_2(OH)_6$	Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Rozenite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	Bianchite	$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$
Szomolnokite	$FeSO_4 \cdot 1H_2O$		


1093
1005
Jarosite
624
1023
426
388
1087
1185
301
221
Bianchite
619
652
425
492
1008
Gypse
415
495
619
671
1136
992
Rozenite +
Szomolnokite
1020
220
454
426
481
571
624
1076
1148
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)
Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 118-108





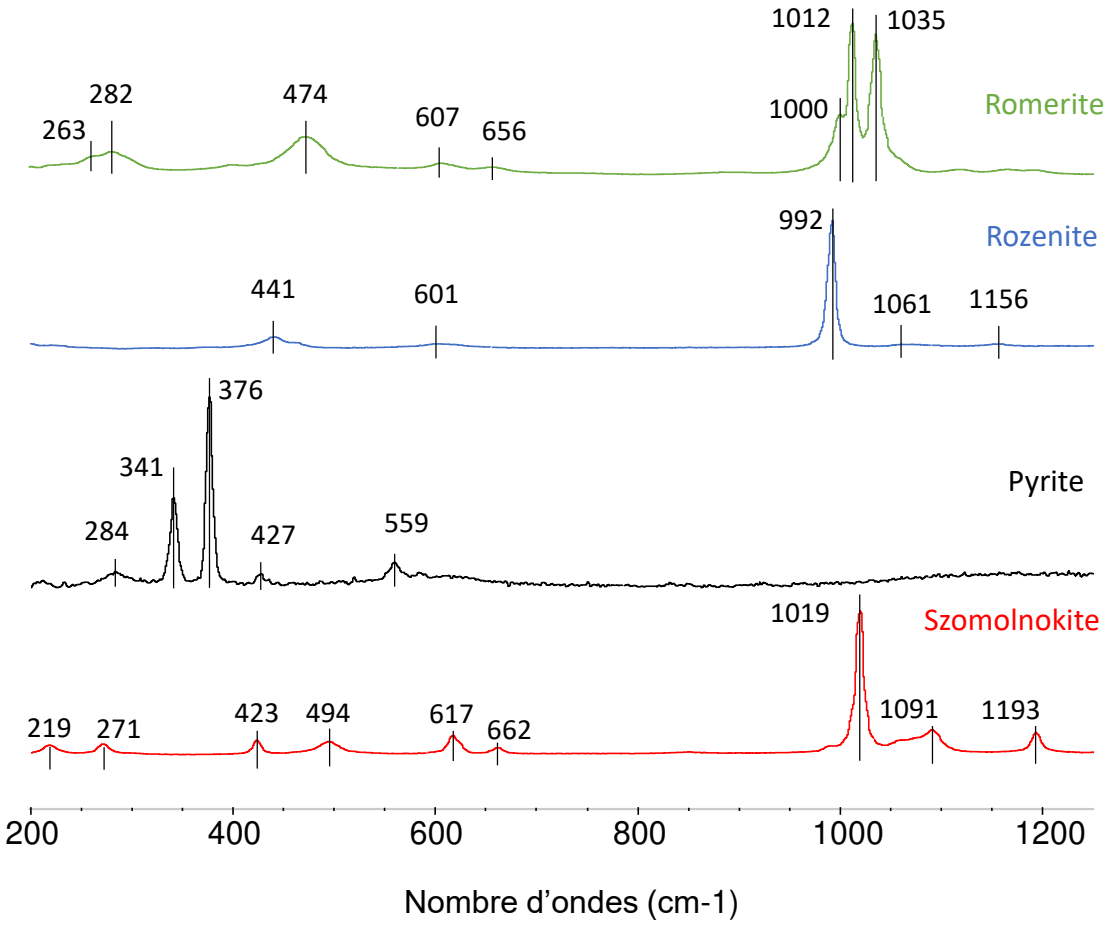


Nombre de prélèvement : 0

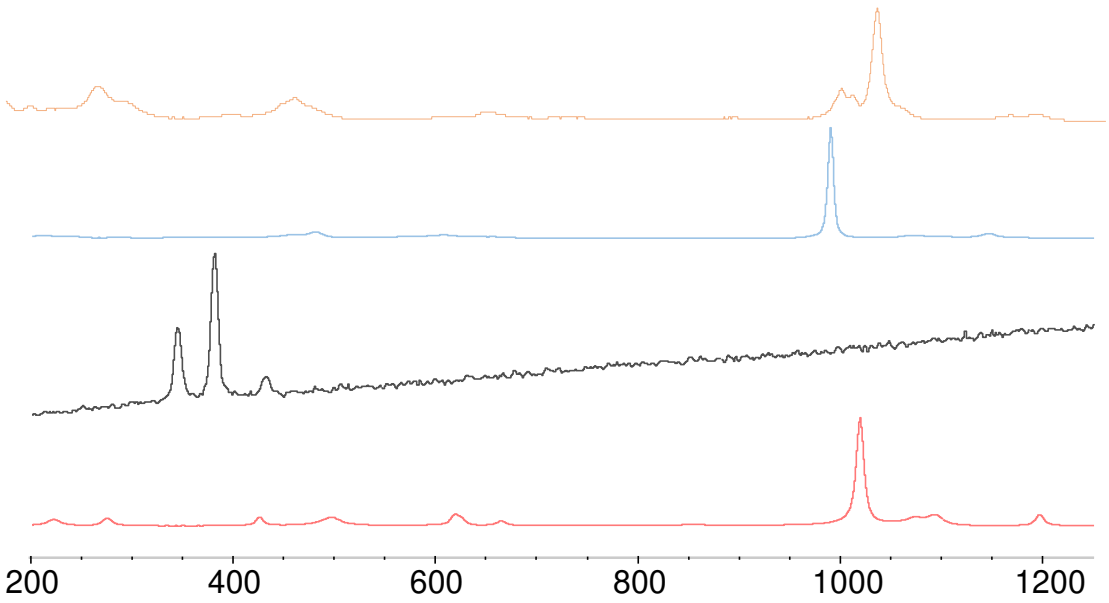
Mesure au travers du verre

Signatures Raman :

Pyrite	FeS_2
Romerite	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$
Rozenite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
Szomolnokite	$FeSO_4 \cdot 1H_2O$


1012
1035
282
474
263
607
656
1000
Romerite
992
Rozenite
441
601
1061
1156
376
341
Pyrite
284
427
559
1019
Szomolnokite
219
271
423
494
617
662
1091
1193
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Références


200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 167-139







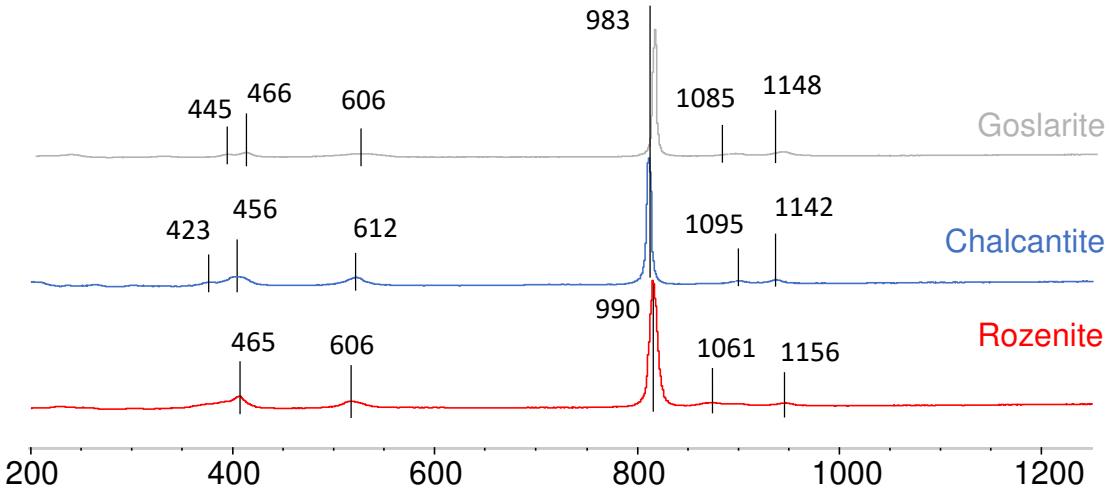
Nombre de prélèvement : 4

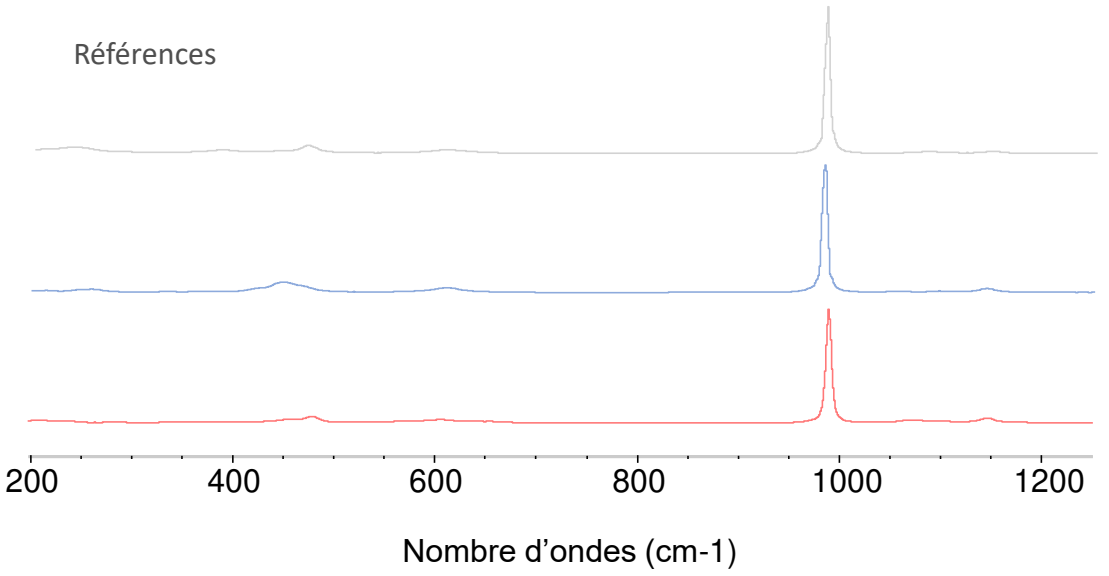
Signatures Raman :

Rozenite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	Goslarite	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
		Chalcantite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Analyse élémentaire MEB-EDS :

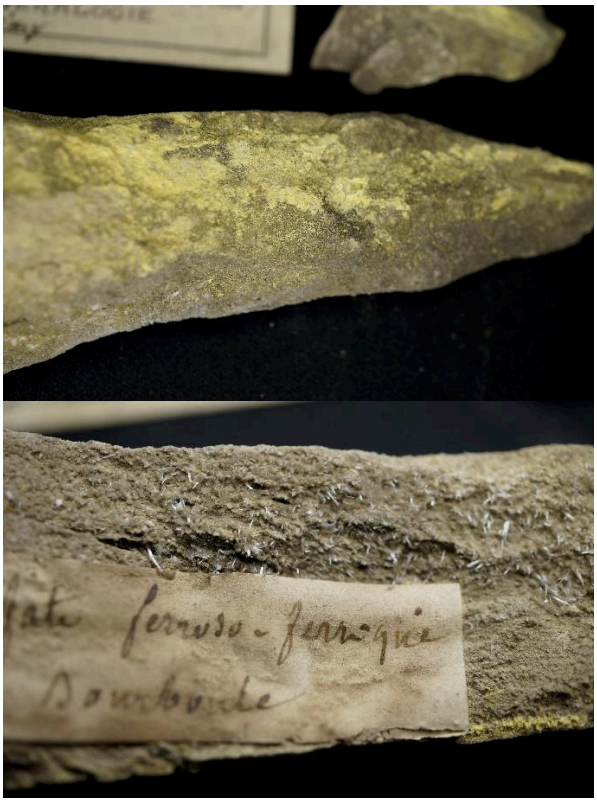
- Fe
- Cu
- Zn


983
445
466
606
1085
1148
Goslarite
423
456
612
1095
1142
Chalcantite
990
465
606
1061
1156
Rozenite
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)


Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 62-160





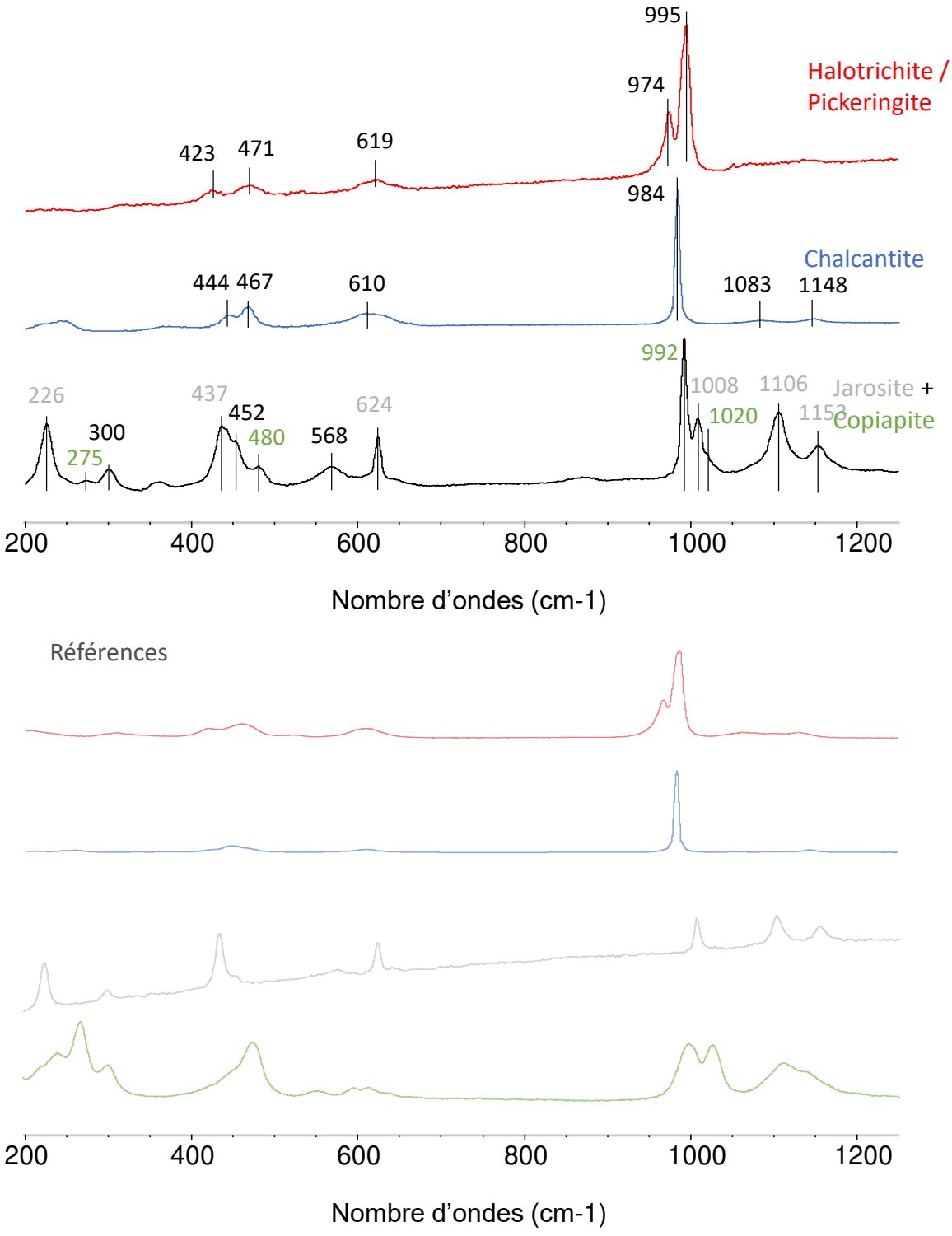
Nombre de prélèvement : 4

Signatures Raman :

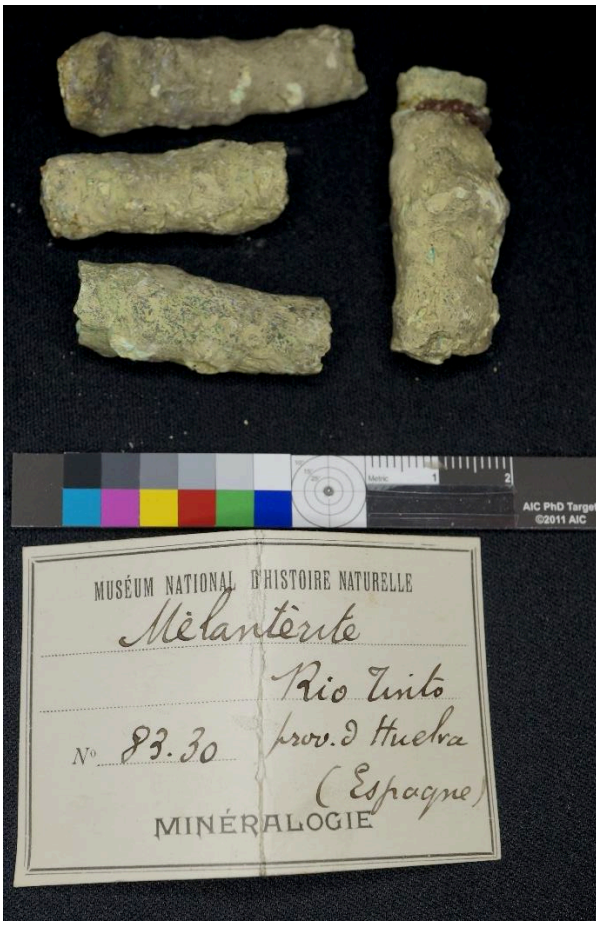
Copiapite	$Fe^{2+}Fe^{3+}_4[OH,(SO_4)_3]_2{\cdot}20\ H_2O$	Halotrichite/Pick.	$X^{2+}Al_2(SO_4)_4{\cdot}22H_2O$
Jarosite	$X^{+}Fe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$	Chalcantite	$CuSO_4{\cdot}5H_2O$

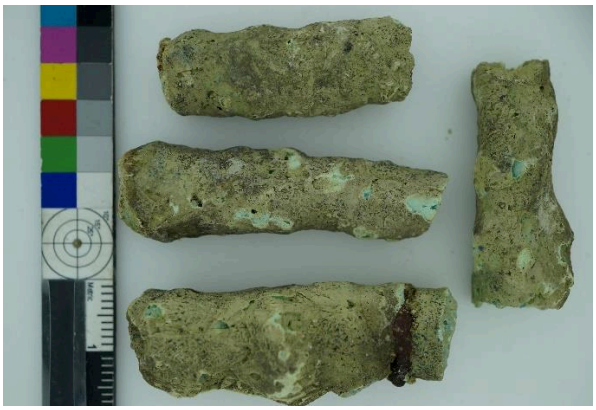
Analyse élémentaire MEB-EDS :

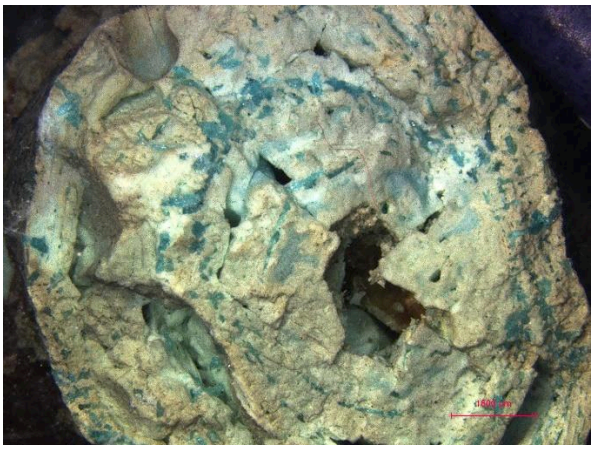
- Fe
- Cu
- Mg
- Na


995
974
Halotrichite /
Pickeringite
423
471
619
984
Chalcantite
444
467
610
1083
1148
992
226
437
452
624
1008
1106
Jarosite +
1020
1152
Copiapite
300
480
568
275
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)
Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 83-30







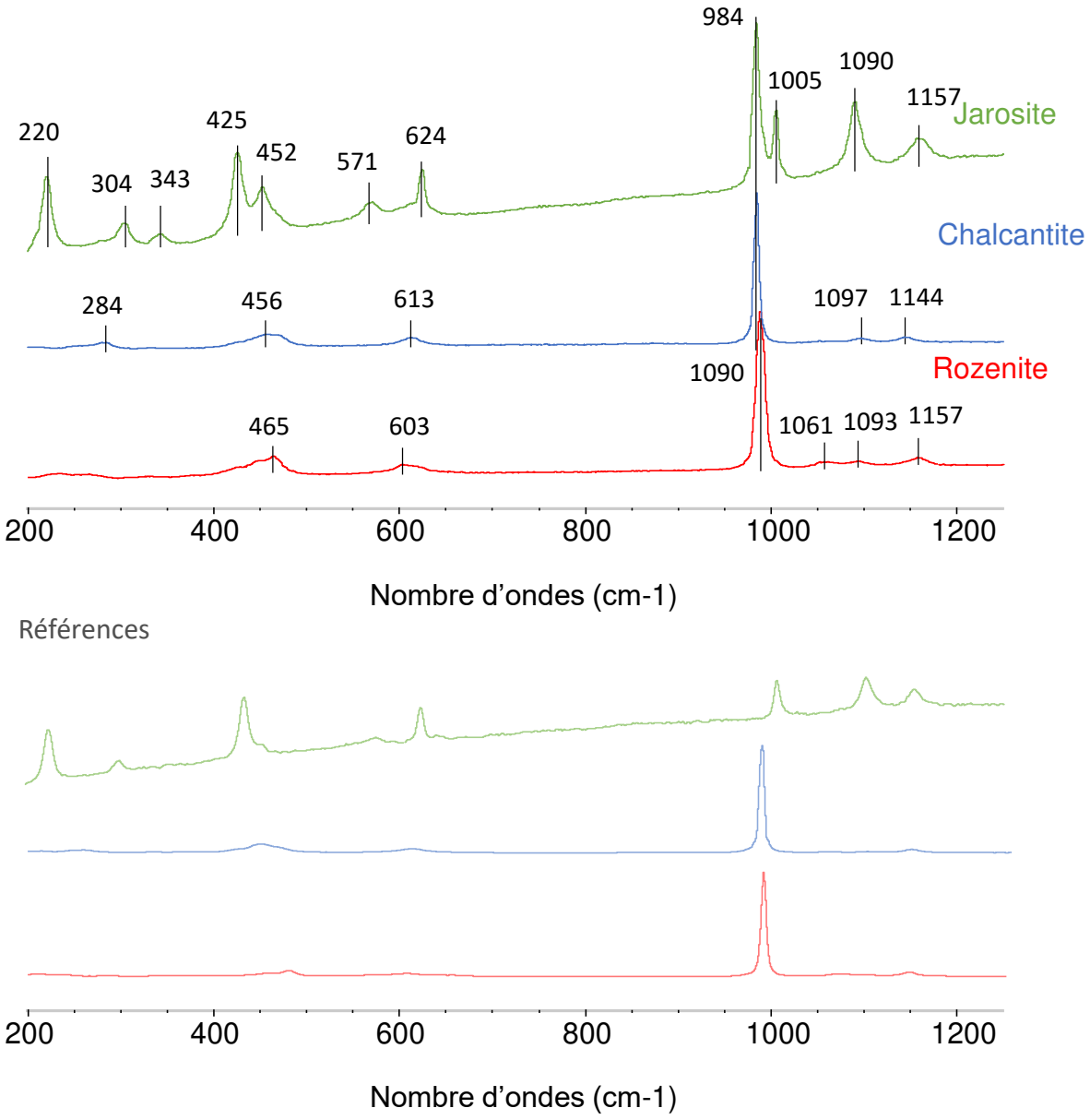
Nombre de prélèvement : 5

Signatures Raman :

Jarosite	$X^{+}Fe^{3+}_3(SO_4)_2(OH)_6$	Chalcantite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Rozenite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$		

Signature élémentaire MEB-EDS :

- Fe
- Cu


984
1005
1090
1157
Jarosite
220
304
343
425
452
571
624
Chalcantite
284
456
613
1097
1144
1090
Rozenite
465
603
1061
1093
1157
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

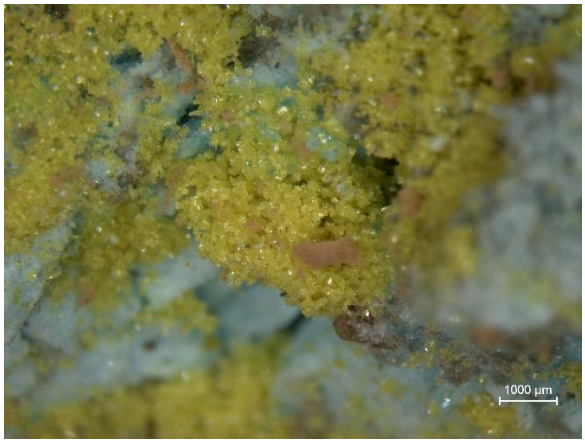
Références

200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 99-535







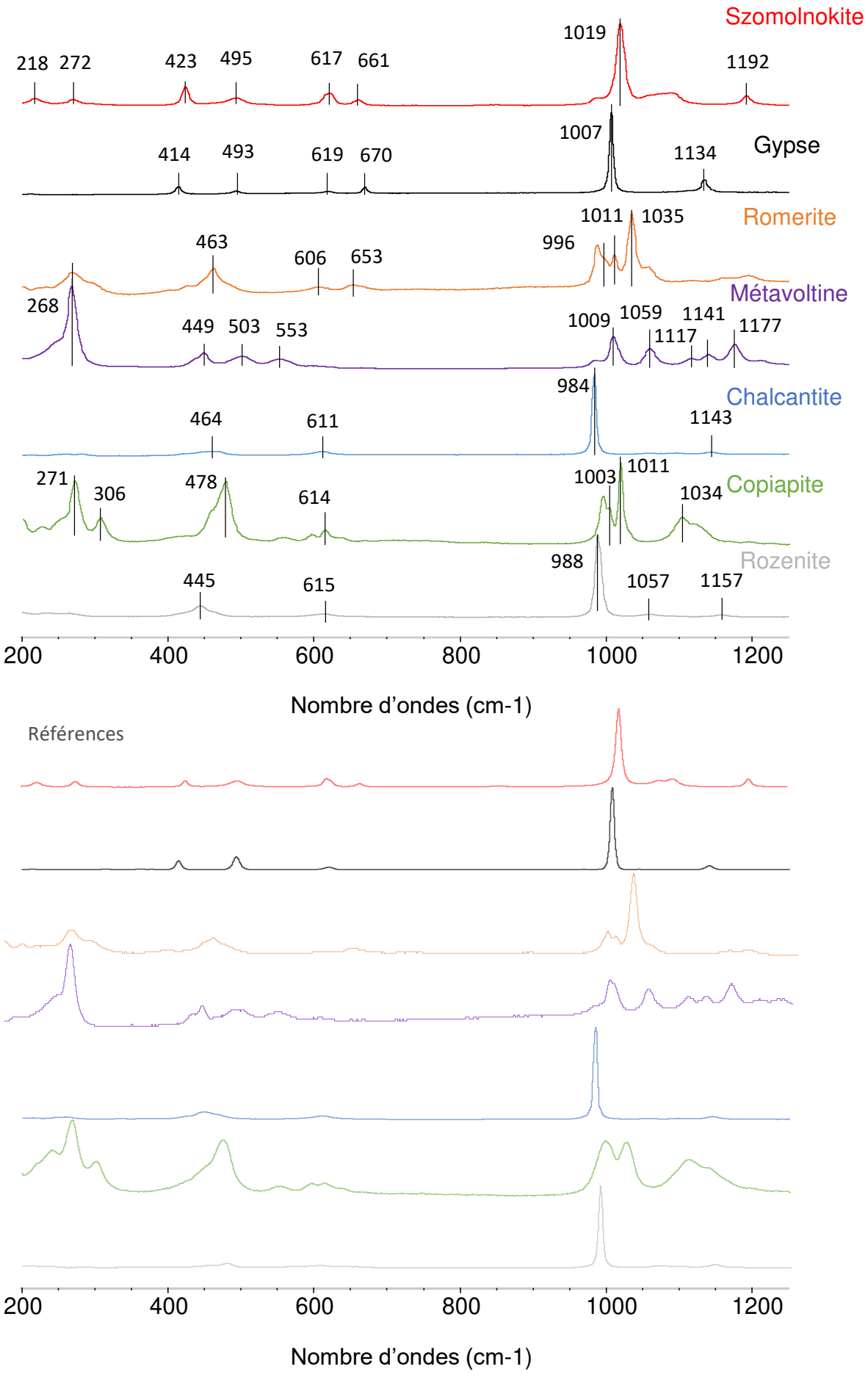
Nombre de prélèvement : 7

Signatures Raman :

Copiapite	$Fe^{2+}Fe^{3+}_4[OH,(SO_4)_3]_2 \cdot 20\ H_2O$	Chalcantite	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Metavoltine	$Na_6K_2Fe^{2+}Fe^{3+}_6(SO_4)_{12}O_2 \cdot 18H_2O$	Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Romerite	$Fe^{2+}Fe^{3+}_2(SO_4)_4 \cdot 14H_2O$		
Rozenite	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$		
Szomolnokite	$FeSO_4 \cdot 1H_2O$		

Analyse élémentaire MEB-EDS :

- Fe
- Cu
- P
- Mn


Szomolnokite
218
272
423
495
617
661
1019
1192
Gypse
414
493
619
670
1007
1134
Romerite
463
606
653
996
1011
1035
Métavoltine
268
449
503
553
1009
1059
1117
1141
1177
Chalcantite
464
611
984
1143
Copiapite
271
306
478
614
1003
1011
1034
Rozenite
445
615
988
1057
1157
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)
Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Référence : 110-234





Nombre de prélèvement : 0

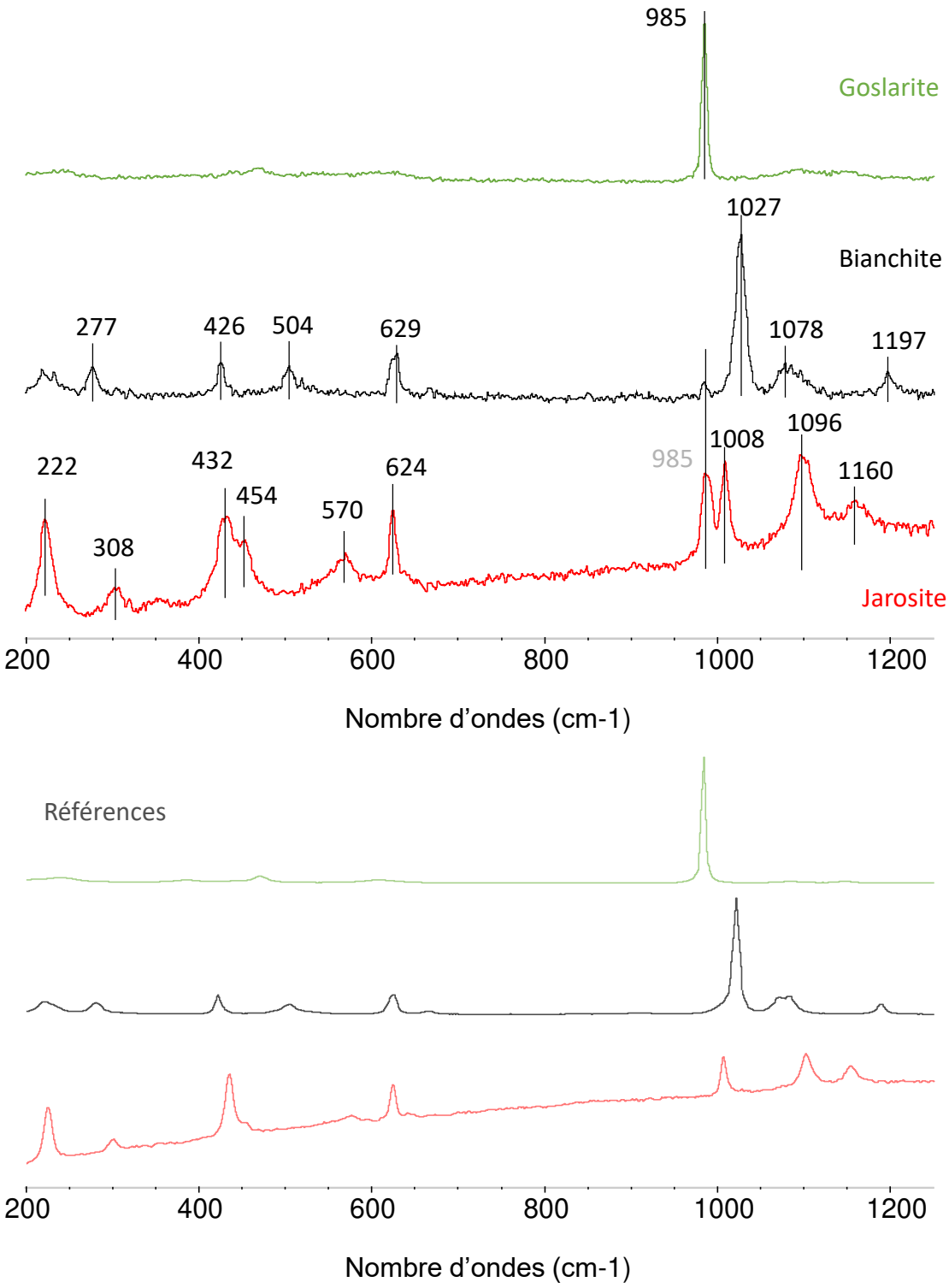
Mesure à travers le verre

Signatures Raman :

Jarosite : $X^{+}Fe^{3+}_{3}(SO_4)_2(OH)_6$

Goslarite : $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

Bianchite : $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$


985
Goslarite
1027
Bianchite
277
426
504
629
1078
1197
222
432
454
570
624
985
1008
1096
1160
308
Jarosite
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)
Références
200
400
600
800
1000
1200
Nombre d'ondes (cm-1)

Annexe 4 : La calibration des hygro boutons

Nous avons vu au chapitre 1 que la mélanterite et la goslarite ont une forte tendance à se déshydrater dans des conditions de températures et d'humidités courantes en France métropolitaine, si bien qu'il est difficile de les conserver dans une ambiance muséale. Les mesures disponibles dans la littérature (Chou et Seal, 2005) ont été réalisées sur des minéraux purs, mais pas sur des solutions solides de sulfates métalliques. Or, certaines phases de sulfates de fer, telle que la sidérotile, semblent être stabilisées par la présence de cuivre dans le réseau cristallin (Peterson et al., 2003). Nous nous sommes donc interrogés sur la stabilité des sulfates métalliques que nous avons pu préparer. Dans cette perspective, ces sulfates ont été placés dans des conditions d'humidités relatives bien définies, s'échelonnant entre 30% et 85% de manière à suivre leur évolution.

Pour mesurer la température et l'humidité dans un environnement clos, nous utilisons des hygro boutons Plug & Track (Proges Plus).



Figure 102 : Photographie d'un hygro boutons Plug & Track issu du site du fabricant (plugandtrack.com).

Ce sont des petits appareillages cylindriques avec un diamètre de 16 mm et une épaisseur de 6 mm qui peuvent être programmés pour effectuer des mesures régulières des conditions ambiantes. Ils fonctionnent sur batterie, ce qui rend leur utilisation possible dans des environnements confinés. Ils possèdent une résolution allant jusqu'à 0,1°C et 0,1% d'humidité relative. Ces outils de mesure sont programmés à l'aide d'un lecteur d'hygro bouton et du logiciel ThermoTrack PC V7 associé. Pour s'assurer de la fiabilité des mesures, ces hygro boutons ont été calibrés au préalable en utilisant des enceintes fermées contenant des solutions salines sursaturées. Ces dernières permettent en effet d'obtenir une humidité relative d'équilibre correspondant au point de déliquescence des sels près de la surface de la solution. Le Tableau 40 , résume les valeurs de l'humidité relative imposée par la présence des solutions salines saturées utilisées pour la calibration des hygro boutons (Greenspan, 1977) pour une plage de température allant de 15 à 30°C.

Tableau 40 : Valeurs de l'humidité relative fixée localement par des solutions saturées de sels sur une plage de température allant de 15 à 30°C.

T (°C)	MgCl (%HR)	K_2CO_3 (%HR)	$Mg(NO_3)_2$ (%HR)	NaCl (%HR)	KBr (%HR)
15	33	43	56	76	83
20	33	43	55	76	82
25	33	43	53	75	81
30	32	43	52	75	80

Les sels qui ont été choisis sont ceux pour lesquels l'humidité imposée varie peu en fonction de la température comme en témoigne la Figure 103.

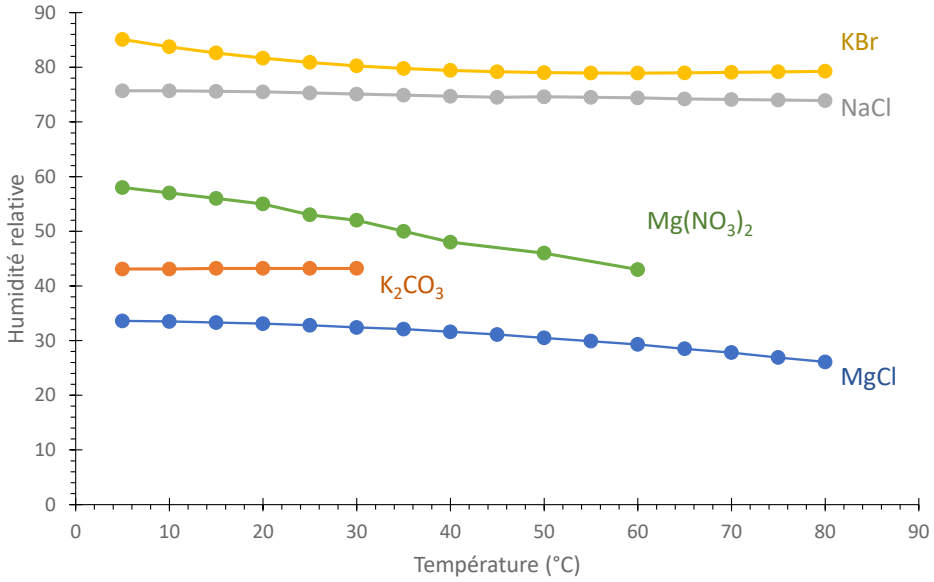


Figure 103 : Valeur de l'humidité relative imposée à proximité d'une solution saturée en sels en fonction de la température. Sont représentés ici cinq sels dont l'humidité imposée varie peu en fonction de la température.

Les cinq enceintes fermées servant à calibrer les hygro boutons sont des boites alimentaires en verre avec couvercle et joint en plastique. Elles sont remplies au tiers de solutions saturées des sels cités dans le Tableau 40. Une grille est disposée au-dessus de la surface du liquide afin d'y disposer les hygro boutons. Le montage est fermé et laissé dans une pièce climatisée à 23°C pendant quatre à cinq jours. La température et l'humidité relative s'équilibre en une douzaine d'heures. La mesure obtenue, peut être reliée à la valeur d'équilibre du sel.

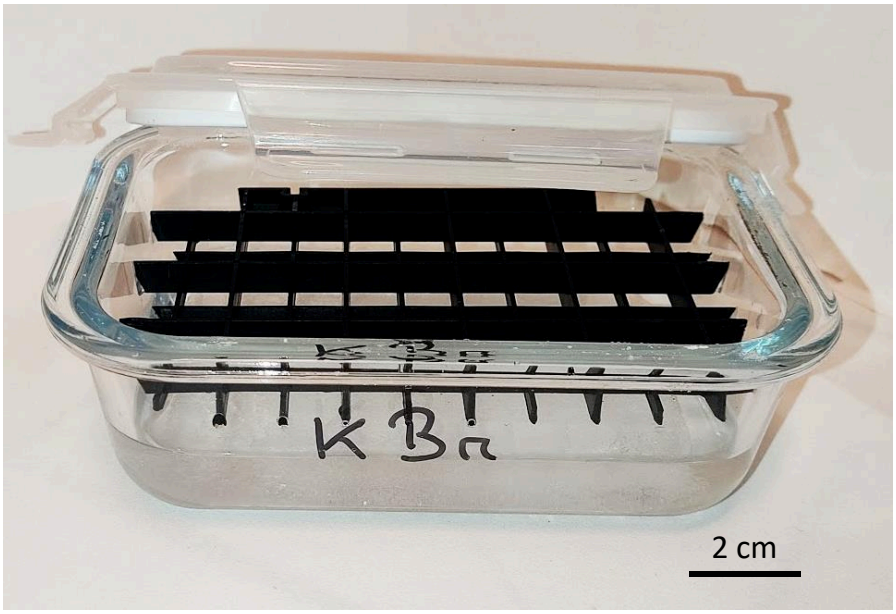


Figure 104 : Photographie du montage expérimental qui a été réalisé pour calibrer les hygro boutons.

Les données de température et d'humidité relative mesurées au sein d'une boite par un hygro bouton pendant 4 à 5 jours montrent une incertitude sur la mesure de ± 0,2°C et ± 0,5 % d'humidité relative. Nous avons calibré un total de onze hygro boutons, cinq ont été achetés et mis en service en 2022 et six en 2019.

Tableau 41 : Humidités relatives mesurées à l'intérieur des enceintes imposées par des solutions saturées en sels

	Humidité théorique				
	33	***43***	***55***	***76***	***82***
n° hygro bouton	Humidité mesurée				
2022_05	36,5	46,6	60,2	78,7	83,9
2022_06	37,2	47,1	60,7	79,4	84,6
2022_07	37,1	47,3	61,0	79,6	84,8
2022_09	35,7	46,0	59,8	78,6	84,1
2022_10	36,3	46,1	59,9	78,5	83,9
Moyenne_2022	**36,6**	**46,6**	**60,3**	**79,0**	**84,3**
Ecart-type	0,6	0,6	0,5	0,5	0,4
n° hygro bouton	Humidité mesurée				
2019_00	39,6	49,6	63,2	81,4	86,3
2019_04	39,0	48,7	62,1	80,5	85,5
2019_08	38,3	48,0	61,2	79,4	84,6
2019_09	39,8	49,4	62,8	81,1	85,8
2019_12	39,5	49,4	62,9	81,2	85,8
2019_13	38,2	47,9	61,4	84,9	84,9
Moyenne_2019	**39,3**	**48,8**	**62,3**	**81,0**	**85,1**
ecart-type	0,9	0,7	0,8	2,1	1,1

En dehors des mesures associées aux hygro boutons 2019_08 et 2019_13, il apparaît dans le Tableau 41 que l'incertitude de mesure de l'humidité relative entre appareils soit ≤ 1 % (HR). De plus il apparaît que les hygro boutons les plus anciens montrent une plus grande dérive que les appareils les plus neufs. Cette dérive ne pose pas de problème car la mesure reste suffisamment précise. On note également que les hygro mètres ne mesurent pas la même valeur d'humidité relative en fonction de leur ancienneté. On peut alors raisonnablement séparer les hygro boutons de 2022 de ceux de 2019 et en tracer chacun leur courbe d'étalonnage.

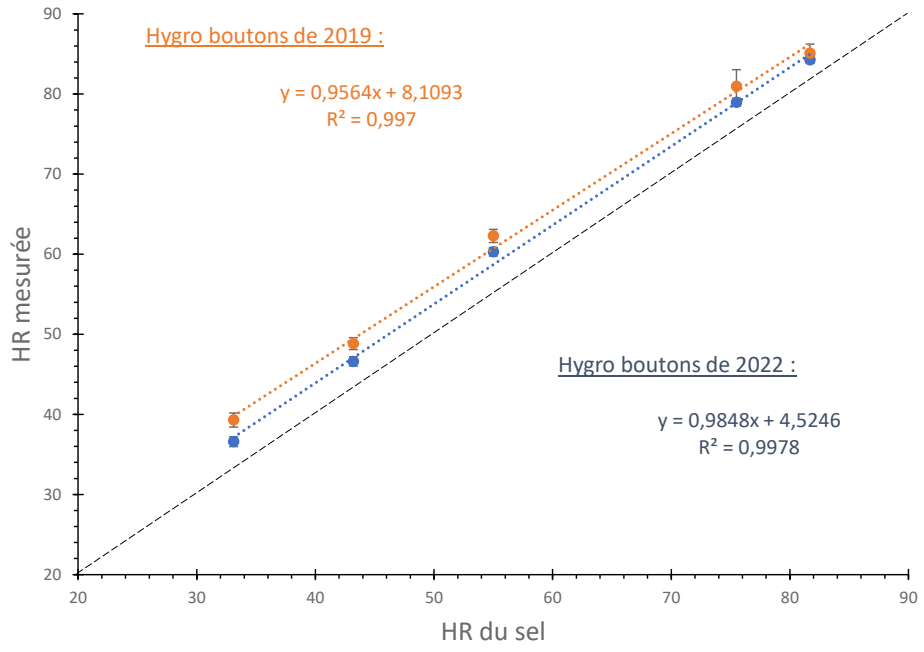


Figure 105 : Courbe de calibration de l'humidité mesurée par les hygro-boutons. La courbe en bleue correspond aux hygro-boutons mis en service en 2022 et en orange ceux mis en service en 2019.

Il apparaît (Figure 105) que le vieillissement des hygro boutons induise une dérive de leur calibration initiale d'autant plus grande que l'humidité relative est faible. Pour une humidité imposée à 33 %, la

série d'hygro boutons de 2022 mesure une humidité de 37 % contre 39 % pour les hygro boutons de 2019. A des humidités plus élevées imposées à 82 %, les appareils les plus récents affichent une mesure à 84 % contre 85 % pour les appareils les plus anciens. Ainsi, les hygro boutons semblent être moins sensibles à l'usure lors des mesures d'humidités relatives élevées.

Journal of Archaeological Science: Reports 55 (2024) 104460

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Archaeological Science: Reports

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jasrep

From experimental archaeology to laboratory: Mineralogical nature and elemental composition of medieval manufactured vitriols

Clément Vuillard [a,b], Marie Radepont [a], Florian Téreygeol [c], Céline Remazeilles [b], Véronique Rouchon [a,*]

[a] Centre de Recherche sur la Conservation (UAR 3224, MNHN-CNRS-MC), Muséum national d'Histoire naturelle, 36 rue Geoffroy Saint Hilaire, 75005 Paris, France
[b] Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, UMR 7356, CNRS-La Rochelle University, Pôle Sciences et Technologies, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 1, France
[c] Laboratoire Archéomatériaux et Prévision de l'Altération, UMR 7065 IRAMAT et NIMBE UMR 3685, CNRS-CEA, CEA-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Melanterite
Chalcanthite
Goslarite
Vitriol
Metal sulphate
XRF
Iron gall

ABSTRACT

Metal sulphates easily form solid solutions in which a single crystalline lattice may incorporate different metals in various proportions. These mineralogical phases have been used since Antiquity to make writing inks and the proportions in iron, copper and zinc found on medieval writings gives a direct insight in the composition of used vitriols. The present work was undertaken to facilitate the interpretation of elemental analyses performed on manuscripts. It aims at exploring plausible mineralogical phases and elemental compositions of vitriols obtained with processes similar to those described by Pliny the Elder and Agricola, two authors who frame the medieval period.

For this purpose, vitriol was synthesised on the IRAMAT's experimental archaeology platform (Melle, Deux-Sèvres, France) from solutions combining iron, zinc and copper sulphates. Resulting mineralogical phases were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Elemental contents were then analysed by X-ray fluorescence (XRF) mapping. To make these analyses quantitative, a calibration approach was developed, relying on a set of synthetic melanterite crystals that incorporate, in addition to iron, various amount of copper and zinc. After being measured with an XRF imager, these crystals were dissolved in water and the resulting solutions were measured again by XRF.

The main mineralogical phase obtained with these medieval processes corresponds to the iron sulphate melanterite, incorporating sometimes great quantities of zinc or copper. It showed that the colour of melanterite can range from light green to blue and depends on different parameters, among which the pH of the solution and the proportions of metals. This work confirmed that melanterite could incorporate up to 50 $\%_{At}$ of copper as metallic cation in its structure. Precipitation of the copper sulphate chalcanthite was observed only when the molar ratio Cu/(Cu + Fe) in the initial solution was exceeding 0.75, and these crystals were incorporating only minor percentages of iron (less than 5 %). In comparison, zinc presents a higher ability to incorporate the melanterite lattice since zinc melanterite with a high percentage of zinc (up to 80 $\%_{At}$) was obtained. Formation of goslarite crystals happened only for solutions in which the molar percentage of zinc exceeded 80 $\%_{At}$ and these crystals were containing minor quantities of iron (less than 10 $\%_{At}$).

1. Introduction

Melanterite ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$, monoclinic), chalcanthite ($CuSO_4{\cdot}5H_2O$, triclinic) and goslarite ($ZnSO_4{\cdot}7H_2O$, orthorhombic) are the most common forms of iron(II) sulphate, copper(II) sulphate and zinc sulphate. Under laboratory conditions, they can be obtained by precipitation of solutions saturated with iron, copper and zinc sulphate. In nature, flowering of metal sulphate salts occurs near sulphide outcrops, mines, or mine wastes and results from the weathering of metal sulphides, such as pyrite (FeS_2), chalcopyrite ($FeCuS_2$) and/or sphalerite ((Zn,Fe)S) (Jambor et al., 2000; Vaughan, 2006). These sulphates can also form as stalactites or as concretions on mine walls, thanks to the runoff of metal and sulphate ions bearing waters (Peterson, 2003).

Several names were given to these metal sulphates depending on the

* Corresponding author at: Véronique Rouchon, CRC-MNHN, 36 rue Geoffroy Saint Hilaire, 75005 Paris, France.
E-mail address: veronique.rouchon@mnhn.fr (V. Rouchon).

https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2024.104460
Received 24 October 2023; Received in revised form 12 February 2024; Accepted 22 February 2024
Available online 7 March 2024
2352-409X/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved.

period (Karpenko and Norris, 2002; Stijnman, 2005) and on the location of production (Krekel et al., 2005) : *atramentum sutorium*, *vitriol*, *couperose*, etc. For simplicity, the generic name of *vitriol* will be preferred in this work. It will address all kinds of metal suphates. *Vitriols* have been used since Antiquity for different applications. In order to satisfy the increasing needs of the society, people were manufacturing them following different processes. In this work, the term *synthesised vitriol* will also be used to designate manufactured metal sulphates containing iron and obtained from the precipitation of supersaturated solutions, whatever their composition.

Vitriols were appreciated in pharmacopoeia because of their astringent properties. They have been used in the Middle Ages for tanning and dying purposes, which probably consumed most of the production. They also enter in the composition of black medieval inks (Stijnman, 2005; Zerdoun Bat-Yehouda, 1983). The blackness of these inks is attributable to reactions occurring between iron ions and carboxyphenolic compounds (such as gallic acid) obtained from gallnuts decoctions. Hence the name *Iron gall ink*. The formation of the black iron-gall precipitate follows a complex mechanism combining redox reactions involving oxygen, iron(II), iron(III), and gallic acid (Burgaud et al., 2010, 2008; Kipton et al., 1982), and precipitation reactions (Krekel, 1999; Ponce et al., 2016; Wunderlich et al., 1991).

Vitriol making know-hows have been reported by some famous authors among which Pliny the Elder (1st c.) in his *natural history* (Pliny the Elder and Bostock & Riley (Trans), 1857) and Georgius Agricola (16th c.) in *De re metallica* (Agricola and Hoover & Hoover (Trans.), 1950). To our knowledge, there is no equivalent description dating from Middle Ages, meaning that Pliny the elder and Agricola remain, by default, appropriated references, despite the fact that they were living much before and after medieval times. The detailed description of their writings (Appendix A) would deserve in itself an extended work and cannot be targeted within this article. However, these writings show that some know-hows handed down from antiquity lasted until, at least, the end of the Middle Ages. This is in particular the case of those that used polluted waters, charged with already dissolved metal sulphates. These waters were heated so as to evaporate the solvent and reach saturation. Conversely, some others processes, using sulphide ores as raw materials, are fully described by Agricola, but not mentioned by Pliny, which suggests that they were discovered between the 1st c. and the 16th c. However, they also include a final stage that consists in boiling a solution enriched with metal sulphates to concentrate it and reach saturation.

Finally, it appears reasonable to consider that *vitriol* making always involves concentrated but unsaturated solutions of metal sulphates that are either collected in mine areas or prepared from mining ores (Karpenko and Norris, 2002). These solutions are concentrated by heating, taking advantage of the increase of metal sulphate solubility with temperature. Indeed, the solubility threshold of melanterite (respectively chalcanthite and goslarite) increases from 1.4 mol.kg^{-1} (respectively 1.3 mol.kg^{-1} and 3.4 mol.kg^{-1}) at 20 °C to 2.2 mol.kg^{-1} (respectively 2.5 mol.kg^{-1} and 4.7 mol.kg^{-1}) at 60 °C (Bullough et al., 1952; Höffler et al., 2018; Höffler and Steiger, 2018; Sippola and Kobylin, 2013). Unsaturated solutions are thus heated so as to evaporate part of the water and reach a concentration above saturation at room temperature but below saturation at high temperature. After cooling, the solutions become supersaturated and centimetric crystals of *synthesised vitriol* precipitate spontaneously within a few days. It would be tempting to associate these crystals to pure phases of melanterite bearing exclusively iron ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$), or chalcanthite bearing exclusively copper ($CuSO_4{\cdot}5H_2O$) or goslarite bearing exclusively zinc ($ZnSO_4{\cdot}7H_2O$). Yet this view would lead to major misunderstanding, since a single mineralogical phase may incorporate Fe, Zn and Cu in different proportions. This is due to the fact that hydrated metal sulphate can readily form solid solutions (Jambor et al., 2000). Melanterite for instance may incorporate exogenous ions, particularly copper and zinc, into its crystal lattice, leading to a wide variety of crystals of composition $Fe_xCu_yZn_z SO_4{\cdot}7H_2O$, where $x + y + z = 1$ (Jamieson et al., 1999; Peterson, 2003). Although poorly documented in the literature, similar behaviours may happen for chalcanthite and goslarite. The recognition of these different types of *synthesised vitriol* is not always easy: indeed, minerals of different compositions may have a similar aspect, which leads to confusion when products are identified visually, which was the case in the medieval period.

This work was undertaken to get a better insight into plausible mineralogical phases and elemental compositions of *synthesised vitriols*. It focusses on the final step of the process *i.e.* precipitation of *synthesised vitriol* crystals within concentrated solutions of metal sulphates. Such knowledge may enable to go further in the interpretations of manuscripts elemental analyses. Indeed ancient inks often include, in addition to iron, variable proportions of zinc and copper, and these two elements come from the *vitriol* used to make the ink (Aceto et al., 2017; Ghigo et al., 2020; Hahn, 2010; Kolar et al., 2006; Nehring et al., 2022; Rabin et al., 2012; Ruffini-Ronzani et al., 2020; Schopen, 2006). It is difficult to assess if their presence was intentional or not. Zinc and copper, contrary to iron, are not involved in the reactions that make the ink black. Their presence is not critical and may result from the difficulty to obtain pure products during the crystallisation of saturated solutions. It may also be due to the will to adulterate some melanterite pure in iron with less expensive metal sulphates. A previous work performed on manuscripts of the late medieval period showed that the ink contains three times more zinc than iron (Ruffini-Ronzani et al., 2020). This observation directly questions the nature of the *vitriol* used to make it: can we imagine that pure melanterite ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$) crystals were mixed up with pure goslarite ($ZnSO_4{\cdot}7H_2O$)? shall we imagine the use of a zinc bearing melanterite or an iron bearing goslarite? Could this zinc bearing melanterite or an iron bearing goslarite be obtained with a process similar to those described by Pliny or Agricola?

In order to get some deeper insight into these questions, we found interesting to explore plausible mineralogical phases and compositions of crystals produced with saturated solutions combining iron, copper and zinc sulphates. These solutions were heated to provoke water evaporation and cooled down to reach saturation and obtain precipitation. To reach conditions that are relatively close to the reality of past processes, the syntheses were performed on the IRAMAT's experimental archaeology platform, located in the Frankish silver mines open air museum (Melle, Deux-Sèvres, France). They were completed with laboratory syntheses, performed in better controlled temperature conditions, and triplicated to evaluate their reproducibility. Synthesised mineralogical phases were characterized by X-ray diffraction (XRD) and their elemental composition was measured by X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy. To avoid distortion of the XRF response due to matrix side effects and make these XRF analyses quantitative, it appeared necessary to calibrate the measurements with additional samples synthesised in the laboratory with better controlled conditions. This approach enabled to define a methodology to easily quantify measurements performed in situ on *synthesised vitriol* samples, as well as on concentrated solutions. It also gave some insight into the plausible mineralogical phases and elemental compositions of *synthesised vitriols*.

2. Materials and methods

2.1. Vitriol preparation

2.1.1. Vitriol synthesized by experimental archaeology at the IRAMAT's platform

Vitriol samples, here after referred to as *vitriol-Melle,* were synthesised from solutions rich in metals and sulphate with a process inspired from Agricola's writings. According to him, the solution "*is boiled until it becomes thick and viscous*" (Appendix A, text underlined in blue). The solutions were also heated so as to evaporate water and increase metals and sulphate concentrations. When reaching a point where the liquid takes an oily aspect, the solutions were cooled and

allowed to settle in vats containing linen strings to which the crystals will attach as they grow.

Solutions were prepared on site with available tap water (pH ≈ 7), combining iron, zinc and copper sulphates in different proportions (Table 1). Laboratory reagents were used: iron sulphate heptahydrate ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$, CAS: 7782–63-0; ACS reagent ≥ 99,0%, Aldrich), zinc sulphate heptahydrate ($ZnSO_4{\cdot}7H_2O$, CAS: 7758–99-8; ACS reagent ≥ 98,0%, Aldrich), copper sulphate pentahydrate ($CuSO_4{\cdot}5H_2O$, CAS: 7446–20-0; ACS reagent ≥ 99,0%, Aldrich). In order to evaluate if the pH of the solution has a strong impact on the crystal composition, sulfuric acid was added to two solutions (Table 1, Melle FeZn1:1_A and Melle_FeCu1:1_A) so as to reach an initial pH value between 1 and 1.5.

According to Agricola, the wooden vats used to synthetise *vitriols* were lined with lead plates (Appendix A, text underlined in green). To take this parameter into account, the syntheses were carried out in a lead tank instead of a glass container. It was made specifically for the experiment from lead plates supplied by a DIY store (Leroy Merlin) and soldered with tin/lead alloy (Fig. 1a).

Evaporation of the solutions was provoked by keeping the temperature close to 80 °C for several hours. As this targeted temperature is relatively mild compared with those used in metallurgy, a furnace, built on a remote hearth, was chosen, allowing a relatively easy monitoring of the heating (Fig. 1b-c).

Solutions combining iron, copper and zinc sulphates were prepared with three values of Fe:Cu and Fe:Zn molar ratios (3:1, 1:1 and 1:3) (Table 1). 1L of these solutions was poured in the lead tank and heated with no stirring. The fire was maintained not too strong by feeding progressively the hearth with small pieces of split wood. The temperature of the lead tank was monitored with a thermoelectrical thermometer placed in contact with it. It remained most of the time between 80 °C and 120 °C. The duration of the heating was largely dependent on outside temperature and humidity. The shortest were close to 1.5 h while the longest could reach 5 h.

When the solution took an oily aspect (which corresponded to a volume reduction of approximately 50–60 %), the lead tank was removed from the furnace and the solution was poured in a glass container to measure its volume and free the tank. Then the tank was quickly rinsed and used again for another synthesis. The solution was left cooling. Its pH was regularly checked with pH indicator papers. Crystals often appeared overnight. They were collected 1 or 2 days after the heating process and placed with some millilitres of their saturated solutions in sealed bags custom-made with an air and water tight barrier film (ESCAL NEO, Long Life for Art, Germany). They were then stored in the refrigerator at 6 °C.

Due to experimental time limitations, the syntheses were not duplicated. For simplicity, they were named after the proportions Fe:Cu and Fe:Zn used in the preparation of solution (Table 1).

2.1.2. *Vitriol synthesed in laboratory*

To complete the *vitriol-Melle* sample set, *vitriol* samples were also synthesised in laboratory conditions, following a protocol relatively close to the one used at Melle. These new samples, hereafter referred to as *vitriol-lab*, were prepared from above mentioned laboratory metal sulphates reagents.

Combinations of these reagents (Table 1) were dissolved in 200 mL of sulphuric acid solutions prepared in ultrapure water at 2.5 % (wt/wt) (H_2SO_4, CAS: 7664–93-9; purity: 95,97 %, Aldrich). This highly acidic medium was used primarily to prevent iron oxidation and precipitation of iron oxide-hydroxide. It was also found relevant since such acidic waters can be found on-site, in metal mining environments, such as in the iron Mountain (USA) or in the Rio Tinto (Spain)(Nordstrom and Alpers, 1999). Such concentrations of sulfuric acid provoke by common-ion effect some decrease of solubility but this effect is limited to a few percent (Bullough et al., 1952), and thus does not significantly modify the experimental conditions of crystal syntheses.

Solutions combining iron and copper sulphates (FeCu type solutions) were prepared with Fe:Cu molar ratios decreasing from 3:1 to 1:9 and metal molalities ranging from 0.66 mol.kg^{-1} to 0.74 mol.kg^{-1} (Table 2). The solutions were poured into a 500 mL beaker then heated at 80 °C under magnetic stirring with a sand bath which temperature was controlled manually (Fig. 2, left). Their volume was checked visually. After evaporation of approximately 55–60 % of it, the solution was more viscous and showed an oily aspect as mentioned in Agricola's writings. At this point the heating and stirring systems were turned off and the installation was left to gradually cool for a few hours until it reached ambient temperature.

Solutions combining iron and zinc sulphates (FeZn type solutions) were prepared with Fe:Zn molar ratios decreasing from 3:1 to 1:19 and metal molalities ranging from 0.75 mol.kg^{-1} to 1.16 mol.kg^{-1} (Table 1). The solutions were poured in a glass reactor and heated for a duration of

Table 1
Description of saturated solutions used for the preparation of *synthesised vitriols*. N refers to the number of syntheses done for each type of solution. Vol loss represents the percentage of volume lost during heating.

		initial molalities (mol.kg^{-1})			molar percentages					pH after	pH after
	Name	Fe	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	N	Vol loss	heating	precipitation
Melle solutions	Melle_FeCu31	0.46	0.15	–	75 %	25 %		1	53 %	2.2	2.0
	Melle_FeCu11	0.32	0.32	–	50 %	50 %		1	60 %	2.3	1.6
	Melle_FeCu11_A	0.32	0.32	–	50 %	50 %		1	64 %	1	< 1
	Melle_FeCu13	0.16	0.49	–	25 %	75 %		1	57 %	3.0	2.2
	Melle_FeZn31	0.56	–	0.18	75 %		25 %	1	52 %	2.0	1.8
	Melle_FeZn11	0.56	–	0.55	50 %		50 %	1	50 %	2.0	1.8
	Melle_FeZn11_A	0.56	–	0.55	50 %		50 %	1	59 %	1.0	<1
	Melle_FeZn13	0.27	–	0.80	25 %		75 %	1	57 %	3.5	3.0
	Melle_FeCuZn1:1:1	0.42	0.42	0.42	33 %	33 %	33 %	1	54 %	2	1,8
Laboratory solutions	FeCu3:1	0.55	0.18	–	75 %	25 %	–	3	~ 50 %	~ 0.5	~ 0.5
	FeCu1:1	0.38	0.38	–	50 %	50 %	–	3	~ 50 %	~ 0.5	~ 0.5
	FeCu1:3	0.19	0.58	–	25 %	75 %	–	3	~ 50 %	~ 0.5	~ 0.5
	FeCu1:4	0.13	0.52	–	20 %	80 %	–	1	~ 50 %	~ 0.5	~ 0.5
	FeCu1:9	0.07	0.59	–	10 %	90 %	–	1	~ 50 %	~ 0.5	~ 0.5
	FeZn3:1	0.57	–	0.19	75 %	–	25 %	3	56 % to 78 % see Table 2	~ 0.5	~ 0.5
	FeZn1:1	0.46	–	0.46	50 %	–	50 %	3	56 % to 78 % see Table 2	~ 0.5	~ 0.5
	FeZn1:3	0.26	–	0.79	25 %	–	75 %	3	56 % to 78 % see Table 2	~ 0.5	~ 0.5
	FeZn1:4	0.23	–	0.93	20 %	–	80 %	1	~ 50 %	~ 0.5	~ 0.5
	FeZn1:9	0.12	–	1.04	10 %	–	90 %	1	~ 50 %	~ 0.5	~ 0.5
	FeZn1:19	0.06	–	1.10	5 %	–	95 %	1	~ 50 %	~ 0.5	~ 0.5

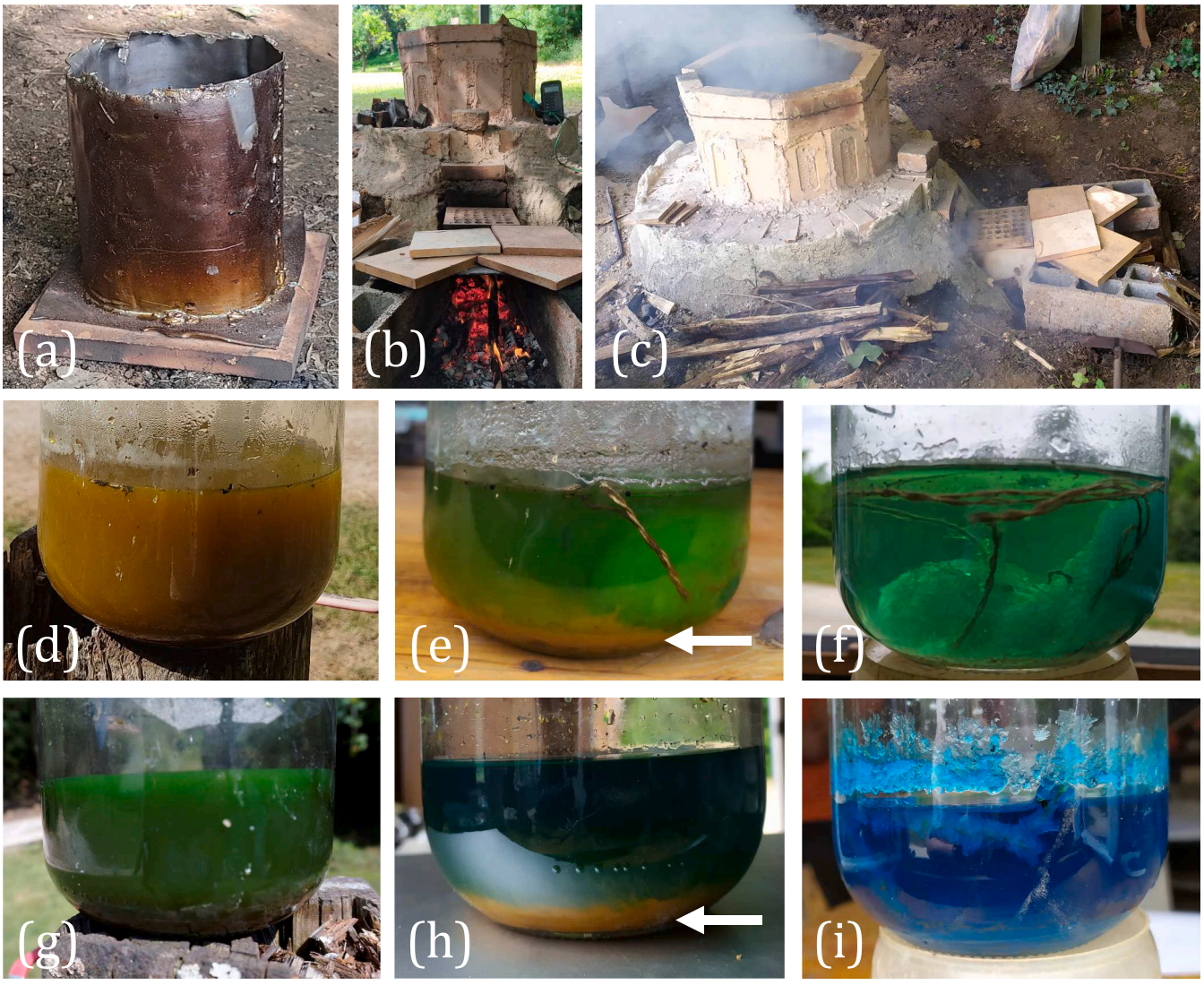


Fig. 1. Preparation of saturated solutions on the IRAMAT's experimental archaeology platform of Melle. (a) the lead tank used for the heating of the solutions; (b-c) furnace, built on a remote hearth; (d-e) Visual aspect of Melle_FeZn1:1 solutions (d) after heating and (e) after crystallisation; (f) Visual aspect of Melle_FeZn1:1_A (acidified) solution after crystallisation; (g-h) Visual aspect of Melle_FeCu1:1 solutions (g) after heating and (h) after crystallisation; (i) Visual aspect of Melle_FeCu1:1_A (acidified) solution after crystallisation; Pictures (e-h) show the formation of an orange-brown precipitate which settles to the bottom of the containers; Pictures (f-i) show that this deposit does not form when the solutions are more acidic. Solution names and compositions are available in Table 1.

Table 2
Description of FeZn *vitriol-lab* sample syntheses.

Name of solution	synthesis number	% volume reduction*	molality before precipitation (mol. kg^{-1})			mass of crystals (g)
			Fe	Zn	total	
FeZn3:1	I	68 %	1.54	0.51	2.05	21
	II	69 %	1.61	0.54	2.15	23
	III	78 %	2.38	0.79	3.18	50
FeZn1:1	I	59 %	1.21	0.40	1.61	19
	II	62 %	1.30	0.43	1.74	41
	III	66 %	1.47	0.49	1.96	41
FeZn1:3	I	56 %	1.15	0.38	1.54	18
	II	66 %	1.54	0.51	2.05	21
	III	67 %	1.59	0.53	2.12	42

*For each synthesis, the heating was lasting 1 h 40 min

1 h 40 min in a relatively similar way as FeCu solutions, yet using a thermostat, programmed at 80 °C (Fig. 2, right).

After cooling, all Fe:Cu and Fe:Zn solutions were transferred to a new glass container and left to stand. It took between 6 and 20 h for millimetric to centimetric size crystals to form (Fig. 2). The crystals were then separated from the residual solutions, quickly rinsed in ethanol, then packed in hermetic pillboxes with PTFE caps, and stored in the refrigerator at 6 °C.

Most of the syntheses were triplicated so as to evaluate their repeatability. They were named after the proportions Fe:Cu and Fe:Zn used in their preparation (see Table 2) and after syntheses' numbers (I, II, III). For instance, FeCu1:3_I corresponds to the first synthesis of FeCu solutions prepared with a Fe:Cu molar ratio of 1:3.

2.2. *Determination of mineralogical phases by micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD)*

Melanterite, chalcanthite and goslarite are prone to dehydration at room conditions when relative humidity is below 60 % (Chou et al., 2002; Chou and Seal, 2005). When this occurs, the surface of the

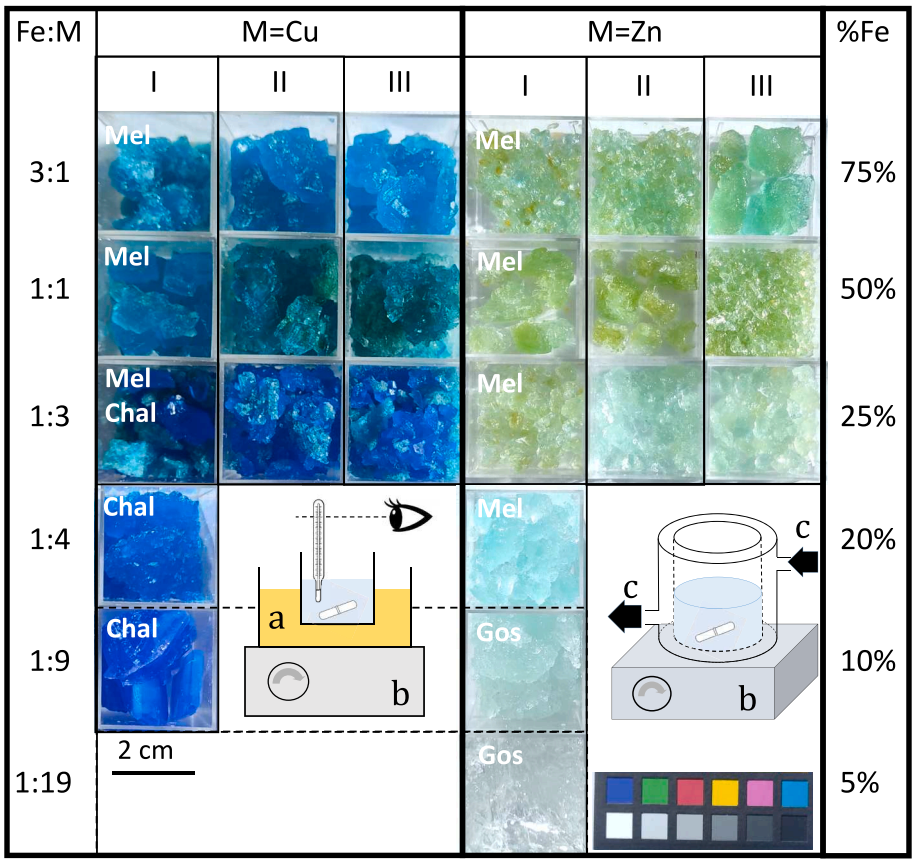


Fig. 2. *Synthesised Vitriol-lab* crystals: heating experimental setup and visual aspect. On the left, crystals prepared with mixtures of iron and copper sulphate (M = Cu) and diagram of corresponding experimental setup; on the right, crystals prepared with mixtures of iron and zinc sulphate (M = Zn) and diagram of corresponding experimental setup; (a) sand bath; (b) magnetic stirrer; (c) glass reactor under flow of a liquid at 80 °C. Fe:M molar ratios and molar percentages of Fe in solutions are respectively indicated on the left and right columns. From top to bottom: Crystals obtained with decreasing Fe:M ratios. Syntheses were triplicated (I, II, III). For instance, the top left picture represents the aspect of the first synthesised crystals (I) realized with a FeCu3:1 solution. Obtained melanterite (Mel), chalcanthite (Chal), and goslarite (Gos) phases are indicated on the picture of the first synthesis. The initial compositions of the solutions are detailed in Table 1. The volumes of FeCu type solutions were controlled visually during heating and thus reduced by approximately 55–60 %; The heating of FeZn type solutions was fixed for a given duration of 1 h 40 min (no visual control of the volume), which resulted in varying volume losses from one synthesis to another (see Table 2).

melanterite crystals turns white, a behaviour that makes dehydration easy to assess. Preliminary measurements performed on a conventional powder X-ray diffraction system evidenced that dehydration was occurring during analyses, because the environment of the analysing chamber was too warm and/or too dry. To avoid these undesirable reactions, it was decided to perform XRD analyses in transmission geometry on glass capillary tubes (internal diameter of 0.8 mm) containing individual crystals with their saturated solutions. These measurements were carried out on the analytical platform of the IMPMC (Sorbonne University), using a Molybdenum anode diffractometer (incident wavelength 0.07093 Å, Rigaku MM007HF generator), equipped with an elliptical CMF/VariMax^{TM} optics and a low noise imaging plate detector (Rigaku R-Axis IV++, 300x300mm, 10^6 photons/pixel). This configuration makes it possible to reach a beam size of 200 μm at the surface of the sample. The spectrometer's goniometer (Newport translation and rotation stages) is controlled synchronously with the X-ray source using a data acquisition programme developed by IMPMC. Data treatment for the identification of phases was performed with the EVA software (Bruker), using the PDF-4 database (ICDD).

XRD measurements were completed by Raman spectrometry measurements. This technique presents the advantage of being much quicker and easier to run than XRD while allowing a satisfactory speciation of metal sulphates (Frost, 2011; Frost et al., 2011, 2007; Rouchon et al., 2012). Indeed the Raman signal corresponding to the S-O stretching mode of sulphate groups is strong. As it depends on the environment of SO_4^{2-} groups, it can be used for speciation (see Appendix B). Measurements were performed on a spectrometer coupled with a microscope (InVia, Renishaw) using a 532 nm laser beam, an objective x50, and a maximum beam power of 2 mW. Before all measurements, Raman emission wavelengths were aligned on the silicon 520.5 nm band. Spectra were recorded with 10 accumulations, 3 s each and the *synthesised vitriol* samples were placed on a damp sponge during analyses to prevent dehydration. No alteration of the signal or of the sample was noticed during acquisition.

2.3. Determination of elemental contents by X-ray fluorescence (XRF-crystals)

XRF analyses of *synthesised vitriol* crystals, referred to as *XRF-crystals* measurements, were performed with an XRF imaging system (M6 Jetstream, Bruker) (Alfeld et al., 2013). The use of an imager capable of mapping relatively large crystals of a few centimetres large was found relevant since it enables to easily evaluate the homogeneity of the crystal composition. This point is particularly interesting because crystals corresponding to solid solutions can have heterogeneous compositions that are difficult to access without establishing an elementary mapping of their surfaces. In addition, the apparatus makes it possible to realize, at ambient conditions (no vacuum), in situ analyses with a satisfactory resolution of 100 μm. No specific preparation of the crystal was necessary before analysis. The main caution to take was to place the crystals

on a damp sponge to avoid dehydration during measurements.

The X-ray beam was produced with a rhodium anode. Following the provider's recommendations, the anode was powered at 600 μA and 50 kV. The beam was extracted through a 100 μm thick beryllium window and focussed with polycapillary optics. Emitted X-rays were detected with a 60 mm^2 SDD detector cooled by Pelletier effect. The best-looking crystals scanned on their recto, verso and sometimes also on their sides using the following parameters: 12 mm working distance between the sample and the detector, 100 μm diameter beam, steps of 100 μm in both directions, 500 ms per pixel.

Data were processed with the associated program developed by Bruker. It produces a picture in which each pixel is associated with an XRF spectrum. The program fits the X-ray peaks with gaussians and integrates the area under the K_α energy peaks of Fe, Cu and Zn in a region of interest. To avoid overlapping the Cu K_β and Zn K_α signals, the regions of interest were limited to 87 % of the width of gaussian peaks centred at their maximum intensity. Extracted data related to the metal M, referred to as A_M, correspond to the areas calculated in these regions, expressed in counts per seconds (cps), after subtraction of the Bremsstrahlung.

It was observed that the areas of metal M K_α lines could sometime vary on the whole surface of the sample, but remained uniform at the scale of 1 mm (below 2 % variation). In what follows, we will therefore consider as individual measurements A_M the average areas of 100 pixels covering a surface of 1 mm^2. Finally, from 12 to 27 individual measurements could be recorded on each selected crystals, depending on their size.

3. Results

3.1. Calibration of XRF-crystal analyses

3.1.1. Preliminary testing

XRF analyses are often intended to be quantitative, but the accuracy of the results is largely correlated with the data treatment and calibration method (Potts and Sargent, 2022). When an element is present in all samples at a given concentration, a semi-quantitative evaluation of the other elements may sometime be achieved by XRF measurements considering K_α lines ratios. Yet this approach does not always provide reliable measurements, especially when the composition drastically changes from one sample to another thus inducing strong matrix effects. In the present work, sulphur may have been considered as a "stable" element from one sample to another, but this option was abandoned since preliminary tests showed that the signal of this light element was too largely impacted by variations in metal compositions to consider sulphur as a reference element.

To calibrate *XRF-crystal* measurements, we took advantage of the water solubility of *synthesised vitriols*. The most homogeneous *vitriol-lab* samples were dissolved at a concentration range between 10 and 150 $mmol.L^{-1}$ in a 2.5 % (wt/wt) sulphuric acid solution and the resulting solutions were themselves characterized.

Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Inductively Coupled Plasma (ICP) may have been considered for the dosage of the solutions. However, they require very low concentration solutions (in the ppm range for AAS and ppb range for ICP). The analysis of relatively concentrated solutions (10–150 mmol.L) would thus involve important dilution factors (from 1,000 to 1,000,000), which may induce additional experimental errors.

To limit dilution errors, the elemental compositions of the solutions were measured by XRF spectroscopy (Pashkova and Revenko, 2015). They will be referred to as *XRF-solution* measurements. Despite the use of moderated concentrations, matrix effects were also occurring in the solutions and affecting sometimes up to 30 % of the signal. *XRF-solution* measurements were thus calibrated following a protocol, fully described in Appendix C.

3.1.2. The calibration of XRF-crystal measurements

Crystals with the most homogeneous *XRF-crystal* response were selected, dissolved and *XRF-solution* analyses (Appendix C) were performed to quantify the concentration C_M of the metal M present in the solutions (expressed in mole per litre). These concentrations were then used to calculate the molar percentages P_M of metal M, initially present in *synthesised vitriol* crystals via Eq. (1).

$$P_{Fe} = \frac{C_{Fe}.100}{C_{Fe} + C_{Cu} + C_{Zn}} \quad (1)$$

$$P_{Cu} = \frac{C_{Cu}.100}{C_{Fe} + C_{Cu} + C_{Zn}}$$

$$P_{Zn} = \frac{C_{Zn}.100}{C_{Fe} + C_{Cu} + C_{Zn}}$$

The first trials showed that the K_α line area A_M of each metal M, defined by *XRF-crystal* measurements could greatly fluctuate from one sample to another, even if these samples had similar elemental compositions. This was due to the fact that the orientation of the lattice differs from one sample to another. Moreover, the crystal surface is not perfectly flat which induced variations in its orientation with respect to the incident beam. All these fluctuations disappeared when the percentages a_M of K_α line areas A_M are considered with Eq. (2).

$$a_{Fe} = \frac{A_{Fe}.100}{A_{Fe} + A_{Cu} + A_{Zn}} \quad (2)$$

$$a_{Cu} = \frac{A_{Cu}.100}{A_{Fe} + A_{Cu} + A_{Zn}}$$

$$a_{Zn} = \frac{A_{Zn}.100}{A_{Fe} + A_{Cu} + A_{Zn}}$$

Molar percentages P_M determined with *XRF-solution* measurements were then crosschecked with the percentages a_M determined by *XRF-crystals* measurements.

On FeCu type crystals, prepared from solutions of iron and copper sulphates, the data could be linearly interpolated with a slope value of 1.01, meaning that the percentages a_{Fe} and a_{Cu} give a reliable indication of the molar percentages P_{Fe} and P_{Cu} (Fig. 3a).

On FeZn type crystals, prepared from solutions of iron and zinc sulphates, M_{Fe} values were relatively close, but not similar to a_{Fe} meaning that a_{Fe} could only be taken as a rough approximation of P_{Fe}. A second order polynomial fit gave a more accurate estimation of the correlation between these two parameters (Fig. 3b). The molar percentage P_{Fe} was also deduced from a_{Fe} values considering Eq. (3).

$$P_{Fe} = -0.24a_{Fe}^2 + 1.24a_{Fe} \quad (3)$$

Calibrating *XRF-crystal* measurement of FeZnCu type crystals with a similar approach would necessitate the synthesis of a much larger numbers of crystals, which was not possible within the time allocated to this work. Measuring, after dissolution, metal proportions by *XRF-solution-Jet* or *XRF-solution-Eps* remains possible. Such approach will lead to accurate quantitative results but destroys at least part of the sample.

If the sample is to be preserved, a semi-quantitative estimation can be achieved, considering the percentages a_M of K_α line areas (such as in the case of Fe-Zn and Fe-Cu type crystals). This is illustrated Table 3 with three samples obtained from a solution combining Fe, Cu and Zn sulphates (Table 1, Melle_FeCuZn1:1:1). The determination of their molar percentages P_M by *XRF-solution* measurements (after dissolution) gave values that remain relatively close to the percentages a_M calculated from *XRF-crystals* measurements.

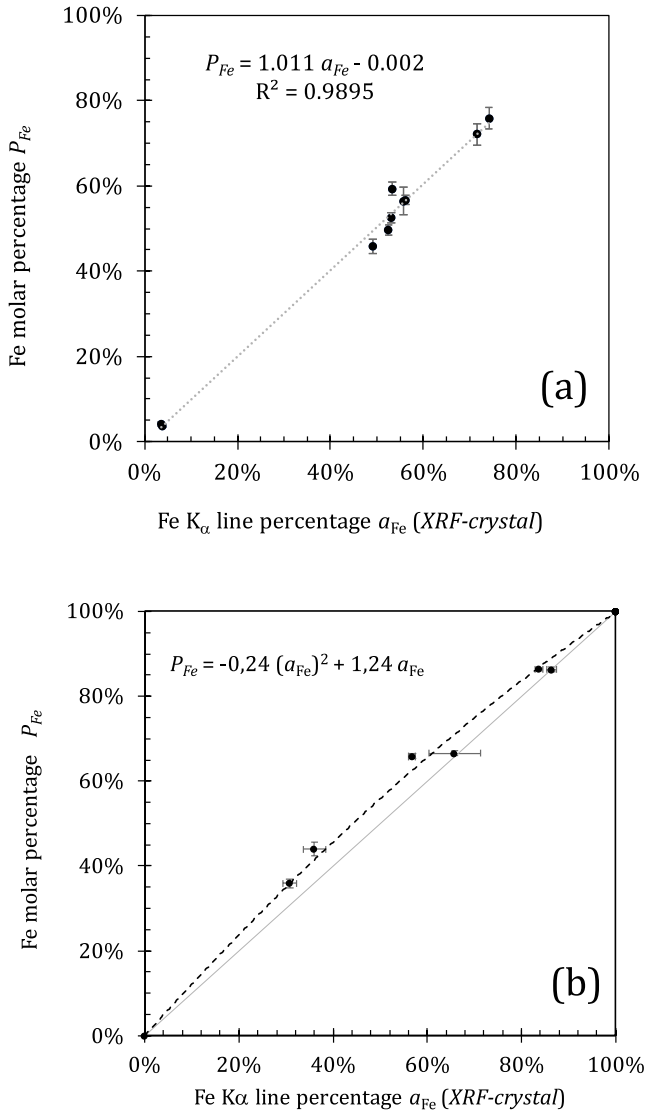


Fig. 3. Calibration of *XRF-crystal* measurements to determine the molar percentage of Fe in the crystals combining (a) iron and copper and (b) iron and zinc.

Table 3
Analysis of three *synthesised vitriol* crystals taken from the Melle_FeCuZn1:1:1 synthesis. They contain zinc and copper in addition to iron. Comparison between the percentages a_M calculated from *XRF-crystal* data (equation (2)) and the molar proportions P_M measured by *XRF-solution* analyses after dissolution of the samples. Data related to the synthesis are available on Table 1.

		IRON	ZINC	COPPER
Sample 1	a_M	46 %	21 %	33 %
	P_M	50 %	21 %	29 %
Sample2	a_M	45 %	21 %	34 %
	P_M	49 %	24 %	27 %
Sample 3	a_M	42 %	26 %	32 %
	P_M	50 %	22 %	28 %

3.2. Visual aspect and mineralogical phases

3.2.1. Iron oxidation when solutions are not acidified

Solutions made in acidic conditions with iron, copper and zinc sulphates are transparent and show varying hues, from green to blue. This is the case of laboratory solutions and of two solutions, prepared at Melle, with a pH close to 1 (Fig. 1f–i and Table 1, Melle_FeCu1:1_A and Melle_FeZn1:1_A). This aspect was expected as laboratory reagents of melanterite ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$), chalcanthite ($CuSO_4{\cdot}5H_2O$) and goslarite ($ZnSO_4{\cdot}7H_2O$) are respectively green, blue and white.

When the solutions were not acidified, which was the case of most solutions prepared at Melle, they become turbid and more or less brownish during preparation and heating (Fig. 1d–g). This behaviour is related to iron oxidation and precipitation of brown to orange iron oxide hydroxides. When the solution is left to stand, these precipitates settle to the bottom of the container (Fig. 1e–h, white arrows). All these reactions provoke a decrease of pH and pH values below 2 are sometimes noticed at the end of the syntheses (Table 1).

This oxidation of iron has also some impact on the colour of the final products. It was indeed observed that crystals obtained with acidic solutions show purer hues. This is in particular the case of samples Melle_FeCu1:1_A which colour is clearly blue while samples Melle_FeCu1:1 turn toward a more greenish hue (Fig. 4). Similarly, samples Melle_FeZn1:1_A show a turquoise hue while samples Melle_FeZn1:1 have warmer greenish hues (Fig. 5).

It sometimes happened that residual solution rich in iron oxide hydroxides was trapped in the crystal, forming an inclusion. This is particularly the case of Melle_FeCu3:1 samples (Fig. 4, top right picture). Yet most of the time, the brownish hue seems to be belonging to the crystal itself, probably because the crystal has grown around small particles of iron oxide hydroxides.

3.2.2. A great range of colour for melanterite crystals

XRD (Fig. 6) and Raman spectrometry (Appendix B) evidence that many of the syntheses led to melanterite formation, even when exogeneous ions are present in great quantity. However, the hue of these melanterite crystals varies strongly from one synthesis to another, even when a similar solution was used. For instance, laboratory samples, made with a better control of temperature (Fig. 2) and in high acidic conditions, were not perfectly reproducible. Crystals obtained with syntheses I, II, and III often show some variations in their colour and size. We think that this point is related to the final molalities of the solutions after heating, which is directly dependent on the volume reduction of the solution.

In this respect, the FeZn sample set is characteristic. During the first syntheses (FeZn1:1_I and FeZn1:3_I), a duration of 1 h 40 min was enough to evaporate between 55 % and 60 % of the volume (Table 2). This duration was also fixed for the following syntheses, but led to a greater evaporation (reduction over 60 % and up to 78 % of volume, see Table 2), probably because it was also depending on the varying indoor environment (no humidity monitoring in the air conditioning system) and on the setting of the fume hood under which the bath was placed. As a result, the colour of the crystals obtained with a more advanced evaporation was closer to the turquoise hue (Fig. 2). This can be seen for example on the synthesis FeZn3:1_III (volume reduction 78 %) that gave large crystals with a turquoise hue while syntheses FeZn3:1_I and FeZn3:1_II (volume reduction 68–69 %) gave crystals with a brown-green colour. Similarly, syntheses FeZn1:3_II and FeZn1:3_III (volume reduction 66–67 %) gave crystals with a turquoise hue while syntheses FeZn3:1_I (volume reduction 56 %) gave brown-green crystals.

3.2.3. Vitriol does not necessarily correspond to melanterite

XRD (Fig. 6) and Raman analyses (Appendix B) evidenced that melanterite forms predominantly but not exclusively: the Melle_FeCu_1:3 *vitriol* for instance exclusively corresponds to chalcanthite, while the equivalent syntheses performed in laboratory conditions led to co-precipitation of dark blue crystals of chalcanthite and light blue crystals of melanterite (Figs. 2, 4, 5).

To evaluate if chalcanthite could be obtained without melanterite and if goslarite could be produced, additional samples were made in

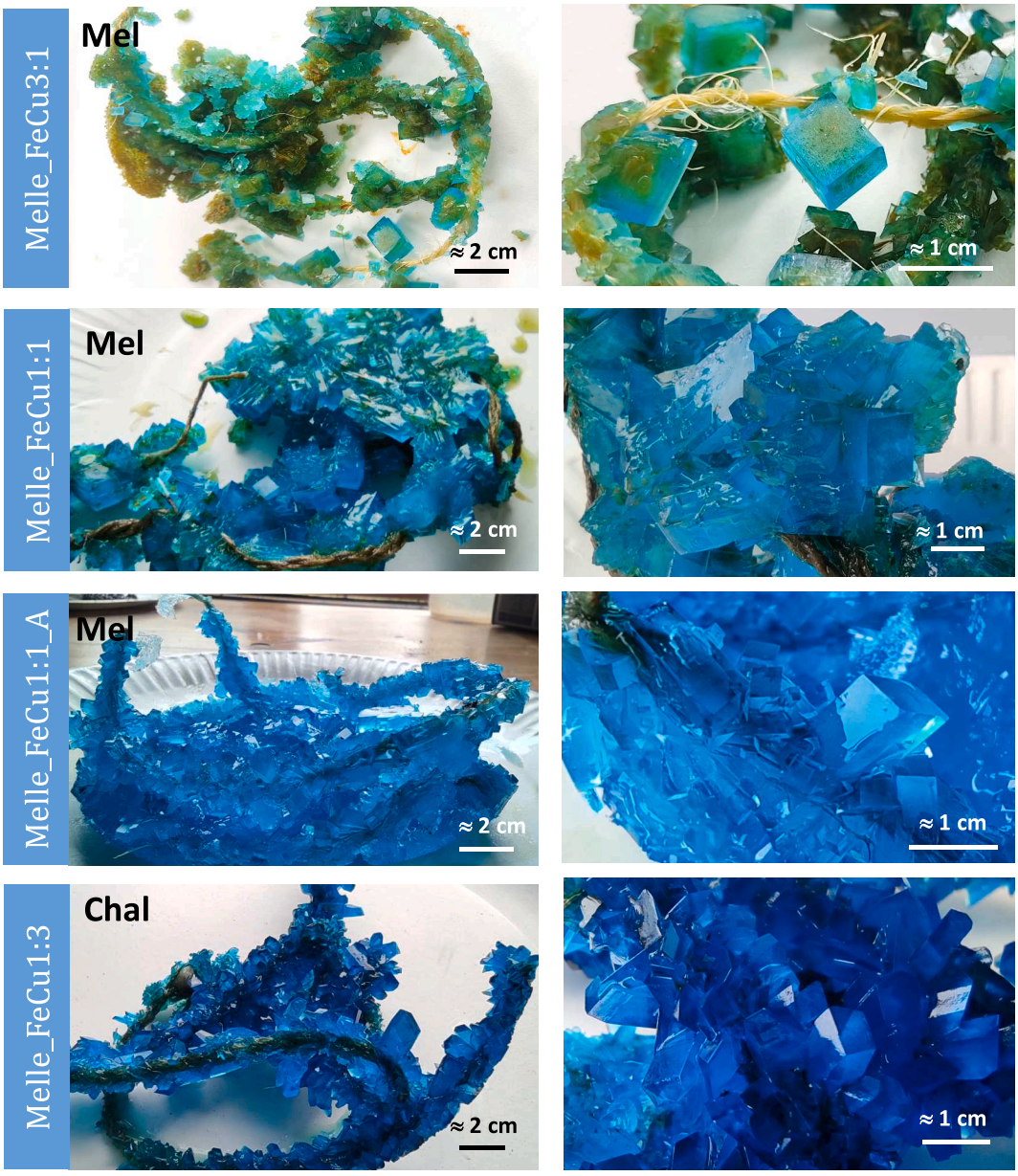


Fig. 4. Aspect and mineralogical phase of *synthesised vitriol* prepared on the Melle platform with solutions containing iron and copper sulphate. From top to bottom: Crystals obtained from Melle_FeCu3:1, Melle_FeCu1:1, Melle_FeCu1:1_A, and Melle_FeCu1:3 solutions. Obtained phases are indicated on the left pictures: melanterite (Mel) and chalcanthite (Chal). See Table 1 for solution description.

laboratory conditions from solutions containing higher proportions of copper and zinc (Table 1 and Fig. 2, FeCu1:4, FeCu1:9, FeZn1:4, FeZn1:9, FeZn1:19). FeCu1:4 and FeCu1:9 solutions gave exclusively chalcanthite crystals while melanterite was obtained with FeZn1:4 solutions, and goslarite with FeZn1:9 and FeZn1:19 solutions.

3.3. Elemental composition of synthesised vitriol crystals

XRF-crystal measurements were performed on samples taken from each synthesis (3 to 9 samples per synthesis). As *vitriol-Melle* crystals were made from a solution heated in a tank made of lead, the presence of lead in the crystal was researched, but not found. This absence makes sense since lead ions are much larger than iron, copper or zinc, which is not favourable to their incorporation into the crystal lattice. Moreover, the solubility of lead sulphate is low, meaning that lead, if it was present, was not dissolved but more probably precipitated on the inner surface of the tank, thus contributing to the formation of a passivation layer. We also came to the conclusion that lead had no significant impact on *synthesised vitriols* and was more probably used to ensure waterproofing while limiting the deterioration of the wood caused by the acidity of the solutions.

Considering the calibration curves represented Fig. 3, elemental compositions in iron, copper and zinc were determined by *XRF-crystal* measurements of *synthesised vitriols*. Despite above-mentioned colour variations observed from one sample to another, the composition of the crystals appeared rather homogeneous and mostly dependent on the composition of the initial solutions.

These results, crosschecked with the identification of crystalline phases by Raman and XRD measurements are represented Fig. 7. They confirm that melanterite can incorporate great amounts of exogeneous metals, such as copper and zinc.

Interestingly, these two metals are not incorporated in similar proportions. Considering FeCu solutions, when iron is predominant (Cu < 50 % on Fig. 7a), copper is incorporated in the lattice in similar

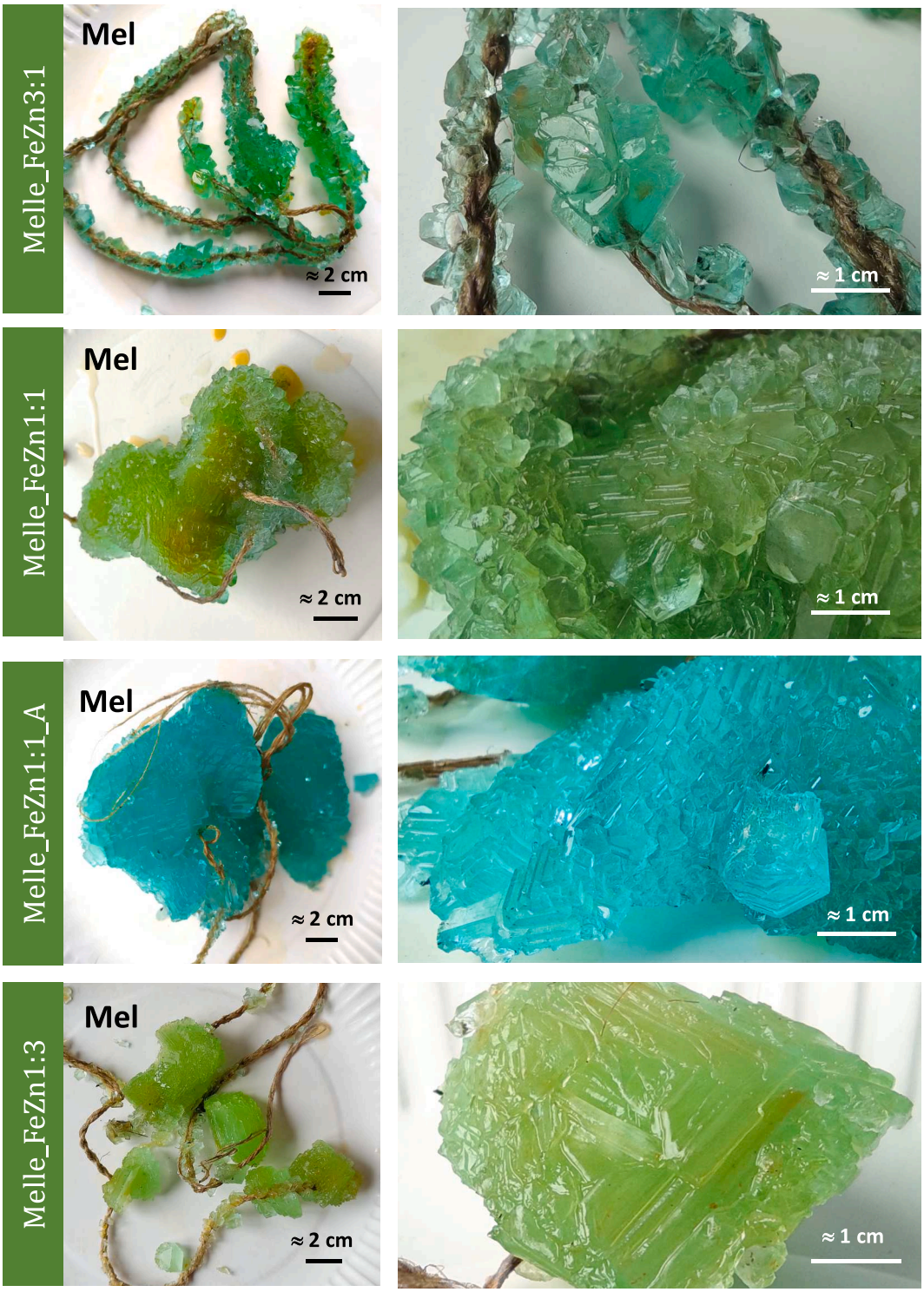


Fig. 5. Pictures of *synthesised vitriol* crystals prepared on the Melle platform with solutions containing iron and zinc sulphate. From top to bottom: Crystals obtained from Melle_FeZn3:1, Melle_FeZn1:1, Melle_FeZn1:1_A, and Melle_FeZn1:3 solutions. All solutions led to precipitation of melanterite (Mel) only. See Table 1 for solution description.

proportions as it is present in the solution. On the other hand, when copper predominates in the solution (50 %<Cu < 80 % on Fig. 6a), its molar percentage in melanterite is limited to 50 %. This can be explained by the fact that (i) the melanterite lattice presents two types of metal sites, usually referred to as M_1 and M_2 and (ii) copper can only access M_1 type sites (Peterson, 2003). During melanterite precipitation, iron is removed from the solution in greater quantity than copper, leading finally to an excess of copper that precipitates under the form of chalcanthite. Solutions made with great excess of copper (Cu > 80 % on Fig. 7a) led exclusively to precipitation of chalcanthite incorporating only limited amounts of iron (<5%).

Fig. 7b shows that the zinc percentage of melanterite crystals is always lower than the percentage of zinc present in solutions. This suggests that incorporation of zinc in the crystalline lattice is more difficult than copper. Paradoxically, the melanterite lattice can incorporate zinc in greater quantities since melanterite crystals containing 72 % Zn was

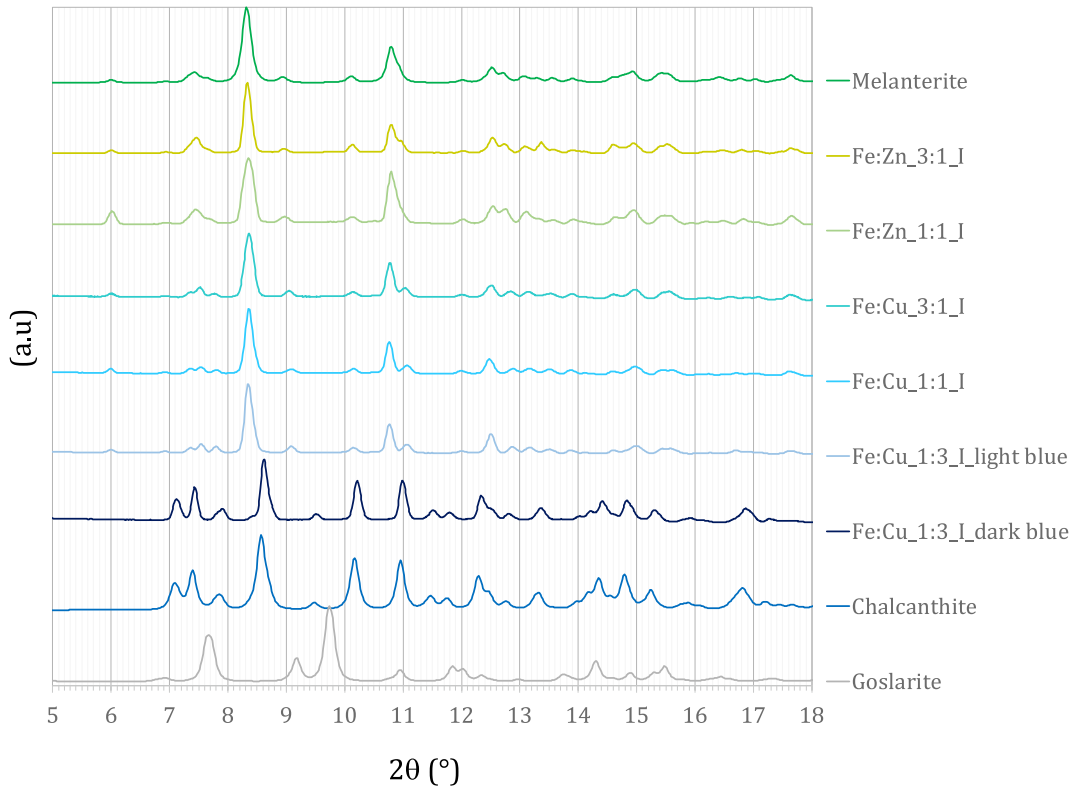


Fig. 6. XRD spectra of laboratory *synthesised vitriols*. Reference patterns come from the American Mineralogist Crystal Structure Database: melanterite [96–500-045], chalcanthite [96–900-8254] and goslarite [96–100-0000].

formed from a solution containing 80 % Zn (Fig. 7b, arrow). This attests of the occurrence of zinc melanterite, *i.e.* a melanterite containing more zinc than iron. When zinc is present in great excess in solution (>80 %), goslarite finally forms. Yet this phase includes only a limited percentage of iron (<10 %).

Occurrence of zinc melanterite has already been mentioned in context of Acid Mine Drainage (Jamieson et al., 1999) where melanterites with large amounts of zinc were found. 55 % (resp. 35 %) is usually considered as the maximum molar percentage of zinc (resp. iron) that melanterite (resp. goslarite) could incorporate (Jambor et al., 2000). These values should be reconsidered as zinc melanterite containing up to 72 % zinc, was synthesised in our work. We moreover could not obtain goslarite with more than 10 % iron. These discrepancies are probably due to the different conditions of the syntheses, and in particular to the heating step of our protocol.

3.4. *Plausible compositions of synthesised vitriols used to make medieval writing inks*

This work provides a better context for what *synthesised vitriols* might have looked like in the past and the different compositions it might have had. It is often stated that “green vitriol” corresponds to melanterite and “blue vitriol” to chalcanthite. This work shows that copper bearing melanterite appears blue (Figs. 2 and 4) and iron bearing goslarite appears light green (Fig. 2). It also shows that melanterites of similar elemental compositions may have different colours depending on the pH of the solutions used to make them (see for instance Fig. 4 samples Melle_FeCu1:1 and Melle_FeCu1:1_A or Fig. 5, samples Melle_FeZn1:1 and Melle_FeZn1:1_A). *Synthesised vitriols* cannot be distinguished so easily by their colour. As a consequence, the visual evaluation of the ’quality’ of a *synthesised vitriol* was probably leading to many confusions.

Elemental measurements performed on the inks of ancient manuscripts show varying amounts of copper and zinc, sometimes in much greater quantity than iron. As the colour of iron gall inks is due to the presence of the iron-gall precipitate, one might imagine that an iron-rich *vitriol* would be preferred for making inks. Yet this cannot be taken for given as the iron-gall precipitate has a deep colour and small quantities of iron can produce a deep black ink. In our experiments, all crystals, whatever their colour, contain iron, and can probably be used to make inks with a satisfactory black colour. Finally, these considerations suggest that the presence of copper and zinc was not necessarily desired, and perhaps not even identified, at the time the inks were made.

The way in which solutions used to make *vitriols* were formerly produced was out of the scope of this work but would certainly be interesting to explore. Nevertheless, the composition of the solutions obviously reflects that of the ores present on the manufacturing site. The presence of zinc in *synthesised vitriols* indicates that the manufacturing site contains veins of sphalerite or pyrite with zinc impurities. Similarly, the presence of copper indicates the presence, on the production site, of chalcopyrite, or pyrite with copper impurities. Within this work, no melanterite containing exclusively iron could be obtained when the solutions contained also copper or zinc. Therefore, the absence these elements in a *synthesised vitriol* means that these elements were also absent from the solution used to make it, either because the original ore did not contain them, or because the mining processes made it possible to purify the solutions.

This work intended to explore to which extend melanterite could include copper and zinc in its lattice, so as to be more conclusive about the mineralogical composition or origin of *vitriols*. It appears that *synthesised vitriols* can correspond to different mineralogical phases and have various elemental compositions with high proportions of copper and zinc. This assessment means that we unfortunately cannot consider the copper, zinc and iron percentages to distinguish *synthesised vitriols* from *native vitriols* collected in mines.

It was however found that chalcanthite could incorporate minor quantities of iron only (<5%) whereas melanterite could replace 50 % max iron by copper. It means that an ink that contains more copper than iron cannot be made with pure melanterite crystals, but with several

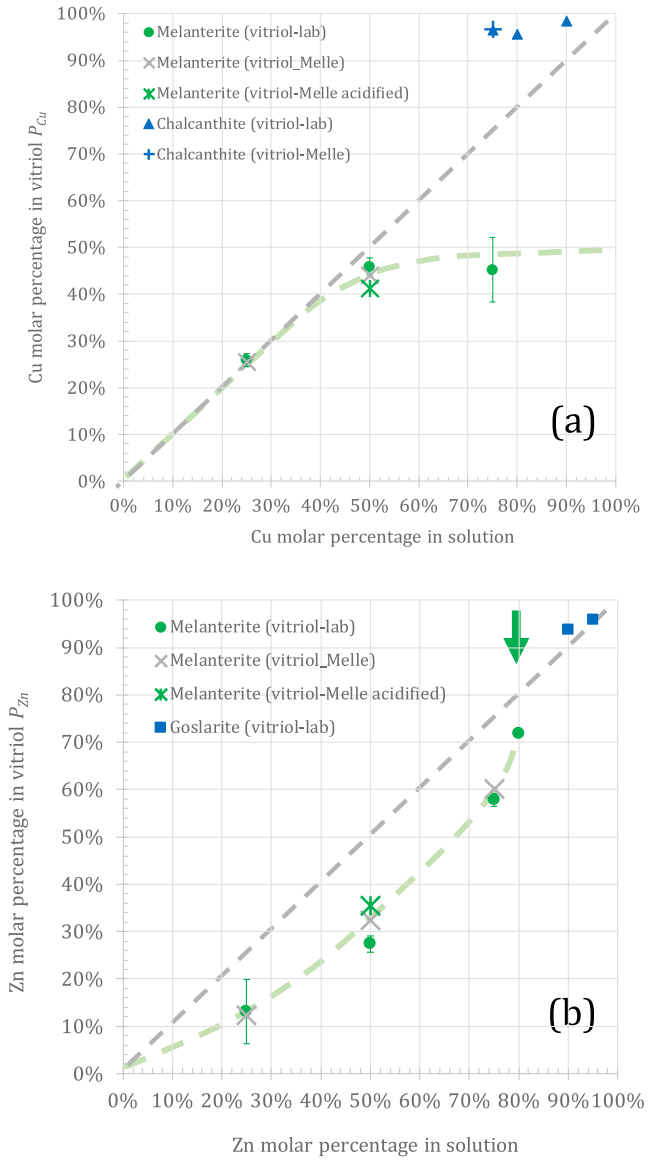


Fig. 7. Molar percentages of (a) copper and (b) zinc in *synthesised vitriol* crystals versus molar percentages of (a) copper in FeCu solutions and (b) zinc in FeZn solutions. ● Melanterite crystals synthesised in laboratory conditions (each points correspond to the average of 8–9 samples); × Melanterite crystals synthesised at Melle without acidification of the solutions (each point corresponds to the average of 3 samples); ✱ Melanterite crystals synthesised at Melle with acidified solutions (each point corresponds to the average of 3 samples); ▲ Chalcanthite crystals synthesised in laboratory conditions (each points correspond to the average of 3 samples); ✚ Chalcanthite crystals synthesised at Melle without acidification of the solutions (each point corresponds to the average of 3 samples); ■ Goslarite crystals synthesised in laboratory conditions (each points correspond to the average of 3 samples).

mineralogical phases. It might correspond to a mixture of chalcanthite bearing some iron and melanterite bearing 50 % copper. These two types of crystals could be obtained within the same synthesis (see Fig. 2, FeCu_1:3).

Goslarite could also incorporate only minor quantities of iron (<10 %), whereas melanterite could replace major quantities of iron by zinc (up to 80 %). Thus, the simplest scenario to explain high levels of zinc observed in some manuscripts such as those of the Chartres medieval city (up to three times more zinc than iron) (Ruffini-Ronzani et al., 2020) is to consider that the inks were not made with a mixture of melanterite and goslarite, but with zinc melanterite, whose appearance is similar to the crystals Melle_FeZn_1:3 (Fig. 5) or to the laboratory crystals FeZn_1:3 (Fig. 2).

4. Conclusion

Within this work, *Vitriol* samples were synthesised on the IRAMAT's experimental archaeology platform and in laboratory conditions from supersaturated solutions incorporating iron, copper or zinc sulphate. Their mineralogical phases were characterized by XRD highlighting major formation of melanterite and minor occurrence of chalcanthite and goslarite. Their elemental composition was quantified thanks to a calibration approach developed on metal sulphate solutions and on solid crystals.

These measurements were cross checked with the visual appearance of the crystals and give some clues for the interpretation of elemental analyses performed on medieval manuscripts. It first indicates that the colour of the crystal is not correlated to its mineralogical phase: melanterite can appear blue when it contains copper, and goslarite may appear green when it contains iron. It confirms that *synthesised vitriol* is most of the time melanterite. These melanterite crystals can incorporate great quantities of copper and zinc (max 50 % copper and 80 % zinc) which makes them difficult to distinguish from native *vitriols*. Thus, the presence of reasonable amounts of copper and zinc in inks is perfectly compatible with the use of pure melanterite, whether native or synthestized. In case these elements are present in great quantities (>50 % Cu or > 80 % Zn), we have to imagine the use of something else than pure melanterite crystals.

The quantification approach defined in this work does not only serve the community involved in the study of medieval know-hows. It could also be useful for the analysis of solid solutions of metal sulphates, formed in the context of mining activities and today preserved as mineralogical specimens in natural history collections. The development of portable X-ray fluorescence equipment over the last 20 years means that field applications of this approach can be envisaged for in situ analyses of acid mine drainage products occurring around metal sulphide deposits.

CRediT authorship contribution statement

Clément Vuillard: Investigation, Methodology. **Marie Radepont:** Validation. **Florian Téreygeol:** Resources, Supervision. **Céline Remazeilles:** Supervision, Validation. **Véronique Rouchon:** Conceptualization, Project administration, Supervision, Writing – original draft, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgment

This work is part of a PhD work that was supported by the French Council of Research (CNRS, 80Prime, ViMA project, Call 2020 for interdisciplinary program fellowships). We thank Oulfa Belhadj for her active help during XRF measurements and Hemmamuthé Goudiaby for his know-how on lead welding. We are also thankful to Sylvain Pont and Benoit Baptiste, who were of great help for the XRD measurements performed on the analytical platform of the IMPMC laboratory (UMR 7590, Sorbonne Université, CNRS, MNHN, IRD).

Appendix A-C. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2024.104460.

References

Aceto, M., Agostino, A., Fenoglio, G., Capra, V., Demaria, E., Cancian, P., 2017. Characterisation of the different hands in the composition of a 14th century breviary by means of portable XRF analysis and complementary techniques: different hands in a 14th-century breviary by means of XRF analysis. X-Ray Spectrom. 46, 259–270. https://doi.org/10.1002/xrs.2768.

Alfeld, M., Pedroso, J.V., Hommes, M. van E., van der Snickt, G., Tauber, G., Blaas, J., Haschke, M., Erler, K., Dik, J., Janssens, K., 2013. A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 28, 760–767.

Agricola and Hoover & Hoover (Trans.), 1950. De Re Metallica (1556), ed. Dover Publications, New York, NY.

Bullough, W., Canning, T.A., Strawbridge, M.I., 1952. The solubility of ferrous sulphate in aqueous solutions of sulphuric acid. Journal of Applied Chemistry 2, 703–707. https://doi.org/10.1002/jctb.5010021207.

Burgaud, C., Rouchon, V., Refait, P., Wattiaux, A., 2008. Mossbauer spectrometry applied to the study of laboratory samples made of iron gall ink. Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process. 92, 257–262. https://doi.org/10.1007/s00339-008-4503-5.

Burgaud, C., Rouchon, V., Wattiaux, A., Bleton, J., Sabot, R., Refait, P., 2010. Determination of the FE(II)/FE(III) ratio in iron gall inks by potentiometry a preliminary study. J. Electroanal. Chem. 650, 16–23. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.09.015.

Chou, I.M., Seal, R.R., 2005. Determination of goslarite-bianchite equilibria by the humidity-buffer technique at 0.1 MPa. Chem. Geol. 215, 517–523. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2004.06.047.

Chou, I.M., Seal, R.R., Hemingway, B.S., 2002. Determination of melanterite-rozenite and chalcanthite-bonattite equilibria by humidity measurements at 0.1 MPa. Am. Miner. 87, 108–114.

Frost, R.L., 2011. A raman spectroscopic study of copiapites Fe2+Fe3+(SO4)6(OH)2.20H2O: environmental implications. J. Raman Spectrosc. 42, 1130–1134.

Frost, R.L., Weier, M., Martinez-Frias, J., Rull, F., Reddy, B.J., 2007. Sulphate efflorescent minerals from el jaroso ravine, sierra almagrera - an SEM and raman spectroscopic study. Spectrochim. Acta. Part A 66, 177–183. https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.01.054.

Frost, R.L., Palmer, S.J., Cejka, J., Sejkora, J., Plasil, J., Jebava, I., Keeffe, E.C., 2011. A raman spectroscopic study of M(2+)M(3+) sulfate minerals, romerite Fe(2+)Fe(2)(3+) (SO(4))(4)center dot 14H(2)O and botryogen Mg(2+)Fe(3+) (SO(4))(2)(OH) center dot 7H(2)O. J. Raman Spectrosc. 42, 825–830. https://doi.org/10.1002/jrs.2782.

Ghigo, T., Rabin, I., Buzi, P., 2020. Black egyptian inks in late antiquity: new insights on their manufacture and use. Archaeol Anthropol Sci 12, 70. https://doi.org/10.1007/s12520-019-00977-3.

Hahn, O., 2010. Analyses of iron gall and carbon inks by means of X-ray fluorescence analysis: a non-destructive approach in the field of archaeometry and conservation science. Restaurator 31. https://doi.org/10.1515/rest.2010.003.

Höffler, F., Müller, I., Steiger, M., 2018. Thermodynamic properties of ZnSO4(aq) and phase equilibria in the ZnSO4–H2O system from 268K to 373K. The Journal of Chemical Thermodynamics 116, 279–288. https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.09.012.

Höffler, F., Steiger, M., 2018. Thermodynamic properties of CuSO4(aq) from 268 K to 377 K and phase equilibria in the CuSO4–H2O system. Monatsh Chem 149, 369–379. https://doi.org/10.1007/s00706-017-2068-8.

Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 2000. Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation. In: Jambor, J.L., Nordstrom, D.K., Alpers, C.N. (Eds.), Sulfate Minerals : Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Mineralogical Society of America, pp. 302–350.

Jamieson, H.E., Alpers, C.N., Nordstrom, D.K., Peterson, R.C., 1999. Substitution of zinc and other metals in iron-sulfate minerals at Iron Mountain. In: California, in: Mining and the Environment II. Presented at the Sudbury'99. Laurentian University, pp. 231–241.

Karpenko, V., Norris, J.A., 2002. Vitriol in the history of chemistry. Chemické Listy 96, 997–1005.

Kipton, H., Powell, J., Taylor, M.C., 1982. Interactions of iron(II) and iron(III) with gallic acid and its homologues : a potentiometric and spectrophotometric study. Austral. J. Chem. 35, 739–756.

Kolar, J., Stolfa, A., Strilic, M., Pompe, M., Pihlar, B., Budnar, M., Simcic, J., Reissland, B., 2006. Historical iron gall ink containing documents - properties affecting their condition. Anal. Chim. Acta 555, 167–174. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.073.

Krekel, C., 1999. The chemistry of historical iron gall inks. International Journal of Forensic Document Examiners 5, 54–58.

Krekel, C., Burmester, A., Haller, U., 2005. Kurtzmitteilungen aus dem Münchner Taxenprojekt. Restauro 8, 562–565.

Nehring, G., Gordon, N., Rabin, I., 2022. Distinguishing between seemingly identical inks using scanning μXRF and heat maps. Journal of Cultural Heritage 57, 142–148. https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.07.007.

Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain superfund site. California. Proc. Natl. Acad. Sci. u.s.a. 96, 3455–3462. https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3455.

Pashkova, G.V., Revenko, A.G., 2015. A review of application of Total reflection X-ray fluorescence spectrometry to water analysis. Applied Spectroscopy Reviews 50, 443–472.

Peterson, R.C., 2003. The relationship between cu content and distortion of the atomic structure of melanterite from the Richmond mine, Iron Mountain, California. The Canadian Mineralogist 41, 937–949. https://doi.org/10.2113/gscanmin.41.4.937.

Pliny the Elder. Bostock, Riley (Trans), 1857. In: Bohn, G.H. (Ed.). London.

Ponce, A., Brostoff, L.B., Gibbons, S.K., Zavalij, P., Viragh, C., Hooper, J., Alnemrat, S., Gaskell, K.J., Eichhorn, B., 2016. Elucidation of the FE(III) gallate structure in historical iron gall ink. Anal. Chem. 88, 5152–5158. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00088.

Potts, P.J., Sargent, M., 2022. In situ measurements using hand-held XRF spectrometers: a tutorial review. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 37, 1928–1947.

Rabin, I., Schütz, R., Kohl, A., Wolff, T., Tagle, R., Pentzien, S., Hahn, O., Emmel, S., 2012. Identification and classification of historical writing inks in spectroscopy: a methodological overview. Comparative Oriental Manuscript Studies Newsletter 3, 26–30.

Rouchon, V., Badet, H., Belhadj, O., Bonnerot, O., Lavédrine, B., Michard, J.G., Miska, S., 2012. Raman and FTIR spectroscopy applied to the conservation report of paleontological collections : identification of raman and FTIR signatures of several iron sulfate species such as ferrinatrite and sideronatrite. J. Raman Spectrosc. 43, 1265–1274. https://doi.org/10.1002/jrs.4041.

Ruffini-Ronzani, N., Bougard, F., Chastang, P., Belhadj, O., Denion, G., Heu-Thao, S., Robinet, L., Rouchon, V., 2020. Encre, Parchemin Et Papier à Chartres Au XIVe Siècle Les Matériaux De L'écrit Au Prisme Des Sciences Expérimentales 175, 183–214.

Schopen, A., 2006. Tinten und tuschen des arabisch-islamischen mittelalters: dokumentation - analyse - rekonstruktion. Abhandlungen der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, Vandenhoeck-Ruprecht.

Sippola, H., Kobylin, P., 2013. Practical thermodynamic model for acidic sulfate solutions, in: Enabling Materials Resource Sustainability. Presented at the REWAS 2013, The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 155–156.

Stijnman, A., 2005. In: Art of the past : Sources and Reconstruction, pp. 125–134.

Vaughan, D.J., 2006. Sulfide mineralogy and geochemistry, reviews in mineralogy and geochemistry. Mineral society of America.

Wunderlich, C.H., Weber, R., Bergerhoff, G., 1991. Uber eisengallustinte. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie 598 (599), 371–376.

Zerdoun Bat-Yehouda, M., 1983. Les encres noires au moyen age (jusqu'à 1600). CNRS, Paris.

Résumé :

Du Moyen Age au XVIIIième s. on appelait *vitriols* les sulfates de métaux divalents. Ce sont des composés cristallins, plus ou moins hydratés et aptes à incorporer des métaux exogènes dans leur réseau. Ces composés ont été largement utilisés pour soigner les plaies, teindre les tissus et les cuirs, voire aussi fabriquer des encres d'écriture. Ils ont laissé peu de traces matérielles qui puissent permettre de retracer leur histoire, à l'exception des encres des manuscrits anciens. Les éléments métalliques qui y sont présents relèvent des *vitriols* utilisés pour les fabriquer. Que dire alors des différentes compositions en métaux mesurées sur des manuscrits médiévaux ? sont-elles le fruit du hasard ou au contraire significatives de pratiques particulières ? ce travail de thèse a été entrepris pour apporter des éléments de réponse à ces questions, en explorant l'étendue des compositions possibles que l'on peut obtenir à travers la synthèse de *vitriols*.

Un premier volet de ce travail a été de synthétiser des *vitriols* en s'inspirant des témoignages d'auteurs anciens tels que Pline l'Ancien (*Naturalis Historia*, I^{er}s.) et G. Agricola (*De Re Metallica*, XVI^{ième}s.). Ces synthèses ont été, pour certaines, réalisées dans un contexte de laboratoire, et pour d'autres, dans un chaudron en plomb, sur la plateforme d'archéologie expérimentale des mines des rois Francs (Melle, Deux-Sèvres). Des solutions de sulfates de fer, zinc et cuivre sont chauffées à 80°C de manière à évaporer une partie du solvant et atteindre une concentration supérieure au seuil de saturation à température ambiante. Lorsque les solutions sont refroidies, le *vitriol* précipite en un ou deux jours. Les structures cristallographiques des *vitriols* obtenus sont alors caractérisées par diffraction des rayons X. Pour éviter la déshydratation des phases cristallines pendant l'analyse, il a été nécessaire d'opérer en capillaire en immergeant les échantillons broyés dans leur solution saturée.

Pour quantifier la composition élémentaire des *vitriols*, en fer, zinc et cuivre, des mesures de fluorescence des rayons X (FRX) ont été réalisées par un imageur FRX (Jetstream, Bruker). L'appareil, capable de cartographier la surface des échantillons avec une résolution de 100 µm, a permis d'évaluer l'homogénéité des cristaux produits. Un travail de calibration a été réalisé pour rendre les mesures, quantitatives, en s'aidant d'un appareil de fluorescence X de référence (Epsilon 3, Panalytical) et d'un spectromètre d'absorption atomique.

La grande majorité des *vitriols* produits correspondent à de la mélanterite incorporant cuivre et zinc en proportions très diverses, jusqu'à 50% pour le cuivre et 80% pour le zinc. Le plomb, qui parfois apparait dans les encres des manuscrits anciens, n'est pas détecté dans les *vitriols* produits avec chaudron en plomb en contexte d'archéologie expérimentale. En revanche, il est présent dans les composés riches en oxydes/hydroxydes de fer qui se déposent au fond du chaudron. Il n'est pas inconcevable que certaines encres aient pu être fabriquées à partir de ces dépôts.

Un second volet de ce travail a été d'évaluer si un logiciel de calcul thermodynamique prédictif tel que Chess (centre de géoscience des Mines ParisTech) était à même de modéliser la composition des *vitriols*. Les paramètres pris en compte par ce logiciel ont été optimisés pour rendre compte du comportement des solutions lorsqu'un seul métal est présent. En revanche, il s'est avéré difficile de modéliser le comportement de solutions saturées incorporant plusieurs métaux.

Un dernier volet de ce travail porte sur les phénomènes de déshydratation de mélanterites riches en ions exogènes tels que le cuivre ou le zinc. Ce travail, qui repose sur l'examen de spécimens altérés de la galerie de minéralogie et sur les échantillons de laboratoire, montre que la spectrométrie Raman est un outil de choix pour suivre cette déshydratation de manière non invasive.