

## Proposition de sujet de thèse

### Les Vitriols au Moyen Âge : entre physico-chimie des procédés et archéologie expérimentale

#### **Le contexte**

Les sulfates métalliques constituent une très large famille de composés physico-chimiques, connus et utilisés en pharmacopée depuis l'antiquité pour leurs propriétés astringentes. En témoignent moult applications citées par Pline d'Ancien. Ils ont également joué un rôle majeur dans l'industrie de la teinturerie et du tannage des cuirs. Lorsqu'ils contiennent une certaine proportion de fer, ce sont également des ingrédients essentiels à la fabrication des encres d'écriture, du haut Moyen Âge, jusqu'au XXe siècle [Stijnman 2006]. Selon les périodes, différentes appellations leurs ont été données: le terme *atramentum sutorium*, que l'on retrouve dans Pline d'Ancien et qui pourrait être littéralement traduit par « le produit qui sert à noircir le cuir » [Zerdoun Bat-Yehouda 1983], a largement été véhiculé au Moyen Âge, sous différentes déclinaisons (*atramentum*, *atrament*, *arrement*, etc.) donnant lieu, par ailleurs, à de nombreuses confusions avec les termes employés en vieux français pour désigner les encres d'écriture. D'autres termes, tels que « vitriol », « couperose », leur ont succédé à la fin du Moyen Âge jusqu'au XVIIIe siècle.

On peut rencontrer des néoformations de sulfates métalliques dans les galeries de mines contenant des veines de sulfures métalliques mais, compte tenu des besoins de la société, ils ont, dès l'antiquité, été préparés, en périphérie des zones minières. Les textes techniques antiques, médiévaux et modernes consacrés à la production des vitriols (*l'Histoire naturelle* de Pline l'Ancien, la *Schedula* du moine Théophile, le *De natura fossilum* de Georgius Agricola, le *De la Pirotechnia* de Vannochio Biringucci, etc.) ne sont pas facilement accessibles, car ils emploient un vocabulaire spécialisé, parfois vernaculaire, rendant difficile leur interprétation pour le lecteur moderne. De plus, les procédés ont largement évolué [Karpenko 2002]. En plus de l'utilisation des eaux de résurgences décrite par Pline, ont été mises en place des techniques de fabrication qui procèdent de l'oxydation de minerai brut riche en sulfures métalliques. Quelle que soit l'origine des sulfates, ces processus utilisent généralement une étape de chauffe de solutions saturées, suivie d'une décantation au cours de laquelle précipitent les sels. Les minerais, tout comme les eaux de résurgence, contenant différents métaux en proportions variables, des phénomènes de co-précipitation ont lieu entre différentes phases, ce qui peut conduire à une grande variété de minéraux possibles. De plus, les sulfates métalliques constituent des systèmes complexes, susceptible d'évoluer en conditions ambiante, comme la mélanterite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) qui se déshydrate spontanément en rozénite ( $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en dessous de 60% d'humidité relative [Chou 2002]. De plus, la mélanterite, la goslarite et la boothite ( $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) sont des phases partiellement miscibles, si bien qu'une concrétion de sulfate de fer (sorte de stalactite) peut contenir une certaine proportion de zinc, de cuivre, ou d'autres métaux sans que ce soit notable à l'œil [Perterson 2003]. Les travaux de recherche menés depuis les années 80 autour des drainages miniers acides et de l'exploration de la planète Mars ont largement contribué à une meilleure connaissance des différentes phases

cristallines combinant sulfates et métaux [Jambor et al 2000, Rosso et al 2006]. Toutefois, les conditions de formation de ces phases dans un contexte archéologique où l'homme cherche à les fabriquer avec les moyens anciens, n'ont, à notre connaissance, jamais été explorées.

### **Le sujet**

Un premier volet de la thèse, piloté principalement par le LaSIE et le CRC, concerne l'étude des phénomènes de **saturation des solutions salines** dans un contexte de laboratoire de manière à définir les diagrammes d'équilibres des différentes phases précipitées. Ce travail, mené avec une approche de géochimie combinera expérimentation et simulations numériques. D'une part le(la) doctorant(e) devra réaliser des synthèses des différentes phases solides concernées, notamment à partir de réactifs sulfatés, en jouant non seulement sur les **concentrations en cations métalliques** et sur le **pH** des solutions, mais aussi sur la température qui, dans un contexte de fabrication, couvre un domaine bien supérieur à celui qui concerne les drainages miniers acides. Les précipités formés seront étudiés à la fois fraîchement formés et après une durée variable car le système solide pourrait impliquer des phases métastables qui évoluent dans le temps. Une période de latence permettra alors au système expérimental d'atteindre son état d'équilibre [Azoulay et al, 2012]. Une fois prélevés de la solution, les cristaux seront exposés à différentes conditions de température et d'humidité et leur évolution sera étudiée. Il s'agira en particulier d'évaluer si la déshydratation des phases hydratées est sensible aux proportions des cations présents. De manière générale, les phases formées seront caractérisées par micro-spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et diffraction des rayons X. Les teneurs en cations seront dosées par spectroscopie de fluorescence X. Conjointement, les espèces restées en solution, significatives du système étudié, seront également analysées, par exemple, par spectroscopie d'absorption atomique. Le pH et le potentiel redox seront systématiquement mesurés, ce dernier pouvant être utile à la caractérisation d'une solution qui combine ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . En effet, une attention sera portée sur la nature ferreuse ou ferrique du fer dans les sulfates de fer et autres composés du fer d'intérêt. Les données acquises expérimentalement seront essentielles pour établir les constantes et diagrammes thermodynamiques associés aux systèmes étudiés combinant fer, zinc, cuivre et manganèse. En effet, elles serviront de données d'entrée pour réaliser une simulation numérique à l'aide du logiciel libre PHREEQC [USGS], que le(la) doctorant(e) devra apprendre à manipuler. Cet outil, très employé en géochimie, est particulièrement adapté aux processus de spéciation [De Windt et al, 2005]. Il est capable de modéliser de nombreuses réactions chimiques (précipitation-dissolution, oxydo-réduction) et de proposer des diagrammes d'équilibre. Son utilisation repose sur une base de données thermodynamiques des espèces chimiques qui peut être amendée librement par l'utilisateur si des données utiles manquent ou sont erronées. Cela permet de compléter le calcul numérique et d'affiner la simulation, voire d'établir de nouvelles données encore inexistantes (enthalpies libres de formation, constante de solubilité, etc.) [Azoulay et al, 2012]. Cette démarche associe donc techniques de laboratoire et techniques numérique qui seront combinées pour fournir un ensemble de données concordantes et cohérentes caractéristiques du système étudié.

Un second volet de la thèse, piloté principalement par le CRC et le NIMBE-LAPA, sera dédié à la reproduction des procédés anciens de fabrication des vitriols. Le(la) doctorant(e)

devra, **avec l'aide d'historiens des textes**, utiliser les textes anciens comme base de l'expérience. Ce type d'approche, basée sur l'expérimentation archéométrique [Dillmann 2009, Fors 2016] est rendue possible grâce aux travaux menés, en archéologie minière, depuis maintenant près de 50 ans, qui ont permis de localiser un nombre important de sites miniers en France [Collectif 1997]. Plusieurs ont fait l'objet de recherches et des chronologies fiables sont disponibles couvrant les périodes antique et médiévale. Certains de ces réseaux souterrains sont accessibles et les plus appropriés seront sélectionnés. Dans le cas des sulfates de fer, les exploitations minières à cibler sont plus particulièrement celles liées, paradoxalement, à l'exploitation des gisements de minerais non ferreux et sulfureux (dont chalcopryrite, galène). En effet, les minerais de fer exploités anciennement pour produire fer, acier et fonte sont exclusivement des carbonates et des oxydes, si bien qu'il faut en priorité rechercher la production de vitriol dans les gisements qui correspondent à des gossans, qui sont des formations d'oxydes de fer chatoyant les amas sulfurés. Ces amas, qui n'ont pas fait l'objet d'exploitations, contribuent largement à la néoformation de sulfates que l'on rencontre sur les parois des mines. Ils peuvent également avoir servi de matériel pour la production de sulfates en périphérie de l'activité principale de la mine. La mise à disposition de la plateforme expérimentale conventionnée de Melle (Deux-Sèvres) [Téreygeol 2011, Verly et al. 2019] offre un lieu propice aux expérimentations qui utiliseront des prélèvements de minerais et/ou d'eaux de résurgence comme matériel d'étude. La composition physico-chimique et minéralogique du matériel utilisé et des produits obtenus sera caractérisée par différentes techniques spectrométriques (DRX, ICP-AES, Mössbauer, Raman, absorption atomique, etc.).

A travers cette **double approche d'étude de solutions salines saturées en conditions de laboratoire et d'archéologie expérimentale**, la thèse cherchera donc à apporter les connaissances physico-chimiques fondamentales nécessaires à une meilleure compréhension des procédés de fabrication. Elle permettra de mieux interpréter les textes anciens qui comportent de nombreuses ambiguïtés au regard de la chimie actuelle. Elle donnera également un éclairage complémentaire à des mesures élémentaires réalisées dans un projet connexe sur les encres d'écriture de manuscrits médiévaux, fabriquées à partir de vitriols. L'ensemble apportera des connaissances fondamentales essentielles pour retracer l'Histoire de l'industrie du vitriol au Moyen Age et qui pourront également être réutilisées dans un contexte plus actuel, celui des drainages miniers acides.

Cette thèse sera réalisée entre Paris et La Rochelle, l'étudiant étant hébergé au Centre de Recherche sur la Conservation (CRC, Muséum national d'Histoire naturelle), et au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE, Université de La Rochelle). Les opérations ressortant de l'archéologie expérimentale seront conduites sur la plateforme expérimentale de Melle (Deux-Sèvres) conventionnée avec le CNRS.

#### **Contacts :**

Véronique Rouchon (CRC) : veronique.rouchon@mnhn.fr

Céline Remazeilles (LaSIE) : celine.remazeilles@univ-lr.fr

Florian Téreygeol (Nimbe) : florian.tereygeol@cea.fr

#### **Bibliographie**

- I. Azoulay, C. Rémazeilles, Ph. Refait "Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media", Corrosion Science 58, 2012, pp. 229-236
- C. Balarew, V. Karaivanova, « Change in the Crystal Structure of Zinc(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, 1975, p. 1101-1110.

- M. Chou, R. R. Seal, B. S. Hemingway, « Determination of Melanterite-rozenite and Chalcantite-bonattite equilibria by humidity measurements at 0.1 MPa », *American Mineralogist*, 2002, 87, p. 108-114.
- [Collectif] La recherche archéologique en France : Bilan 1990-1994 et programmation du Conseil national de la recherche archéologique, 1997, 462 p
- L. De Windt, J. van der Lee, J.-M. Schmitt, « Modélisation en géochimie des eaux. Concepts et applications aux problèmes d'environnement » Techniques de L'ingénieur, ref AF6530 v1, 2005.
- Ph. Dillmann, Pour une expérimentation archéométrique, réflexion sur une approche spécifique de reconstitution de la chaîne opératoire du fer, *Les nouvelles de l'Archéologie*, 116, 2009, p. 8-12.
- H. Fors, L.M. Principe, O. Sibum, From the library to the laboratory and back again: experiment as a tool for historians of science, *Ambix*, 63 (2), 2016, p. 85-97.
- J. L. Jambor, D. K. Nordstrom, C. N. Alpers, *Sulfate Minerals. Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance*, Washington, 2000 (Reviews in mineralogy and geochemistry, 40).
- V. Karpenko, J. A. Norris, « Vitriol in the History of Chemistry », *Chemické Listy*, 96, 2002, p. 997-1005.
- R. C. Perterson, « The relationship between Cu Content and distortion in the atomic structure of melanterite from the Richmond mine, Iron Mountain, California », *The Canadian Mineralogist*, 41, 2003, p. 937-949.
- K.M. Rosso, D. J. Vaughan "Reactivity of Sulfide Mineral Surfaces", in : *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*, Ed. D.J. Vaughan, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 2006, vol 61. p. 557-607.
- N. Ruffini-Ronzani, O. Belhadj, F. Bougard, P. Chastang, G. Denion, L. Robinet, V. Rouchon « Encre, parchemin et papier à Chartres au XI<sup>e</sup> siècle. Les matériaux de l'écrit au prisme des sciences expérimentales », *Bibliothèque de l'École des chartes, soumis*.
- Stijnman, « Iron Gall Inks in History : Ingredients and Production ». *Iron Gall Inks : on Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation*, dir. J. Kolar, M. Strlic, National and University Library, Ljubjana, 2006, p. 25-68.
- F. Téreygeol, dir. *Comprendre les savoir-faire métallurgiques antiques et médiévaux : l'expérimentation archéologique et archéométrique sur la plate-forme expérimentale de Melle*, Éditions Errance, Paris, 2012. 246 p
- [USGS] PHREEQC, <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>, US Geological Survey
- G. Verly, F. Rademakers, F. Téreygeol (eds.), *Studies in experimental archaeometallurgy: methodological approaches from non-ferrous metallurgies*, Monographies Instrumentum, n°60, Editions Mergoïl, 2019, 205 p.
- M. Zerdoun Bat-Yehouda, *Les encres noires au Moyen Âge (jusqu'à 1600)*, Éditions du CNRS, Paris, 1983.