

Métaux et métallurgie de l'Antiquité au Moyen Âge

Résumé On considère généralement que la métallurgie est une branche de l'industrie n'ayant avec la chimie que de vagues rapports. Cependant, la chimie joue dans la métallurgie un rôle essentiel. Elle constitue en effet le fondement de tous les procédés d'extraction et de transformation des métaux⁽¹⁾. Nous nous intéresserons dans cet article aux métaux connus depuis l'Antiquité, à l'origine de leur nom, à leur(s) minerais et à l'évolution de leur préparation de l'Antiquité jusqu'au Moyen Âge. Quels sont les procédés utilisés, les transformations chimiques sur lesquelles ils reposent ? Nous aborderons également la combinaison de certains d'entre eux pour donner des alliages : bronzes, laiton, électrum.

Mots-clés Métaux, origine noms, minerais, métallurgie, alliages.

Abstract Metals and metallurgy from Antiquity to the Middle Ages

Metallurgy is generally considered to be a branch of industry with only vague relations with chemistry. However, chemistry plays an essential role in metallurgy. It is indeed the foundation of all metal extraction and transformation processes. We will focus in this paper on metals known since Antiquity, at the origin of their name, their ore(s) and the evolution of their preparation from Antiquity to the Middle Ages. What are the processes used, the chemical transformations on which they are based? We will also discuss the combination of some of them to give alloys: bronzes, brass, electrum.

Keywords Metals, origin names, ores, metallurgy allo.

Chez les anciens, la notion de métal manquait de clarté. Le mot (métal) est lié au mot grec *metallon* qui se réfère explicitement à : recherche de métaux, exploitation minière et mine [1] (p. 12) ; [2], (p. 10). Halleux signale (p. 28) que le mot *metallon* a tardé très longtemps à prendre le sens général de métal. Les premiers métaux collectés par l'homme étaient des métaux natifs (cuivre, or, plus rarement l'argent et le fer météorique) qui se présentent en tant que tels dans la nature. Pendant longtemps, ils n'ont pas été reconnus comme un type spécial de pierre, mais simplement traités comme le type commun de matières premières utilisées à l'époque, à savoir la pierre, l'os ou le bois [3]. Aristote a vu dans six métaux (l'or, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain et le plomb) un groupe cohérent de corps, qu'il a appelé « les minéraux » constitués, selon sa théorie des éléments, de terre et d'eau dans des proportions variables [1] (p. 65). La présence de l'élément eau (en puissance mais pas en acte) explique que beaucoup de métaux soient fusibles. Les métaux malléables mais non fusibles contiennent plus de terre que d'eau. Quant au mercure, qu'Aristote nomme « argent liquide », il souligne son aspect perpétuellement liquide et pour expliquer cet aspect surprenant, il doit supposer qu'il est fait d'eau et d'air. Lucrèce attribue l'invention du cuivre, de l'or, de l'argent, du fer et du plomb à un incendie de forêt, fortuit ou intentionnel [1] (p. 84) : « Les hommes de ce temps virent ruisseler l'or et l'argent, le cuivre et le plomb qui se réunissaient dans les creux de la terre et gardaient, une fois refroidis, l'empreinte du creux dont ils provenaient. Alors ils eurent l'idée que les métaux, fondus au feu, étaient capables de se couler dans toutes les figures et les formes d'objets possibles. On utilisa d'abord l'argent et l'or, puis on les trouva trop mous et on utilisa le cuivre et le bronze ». Enfin, les savants arabes approfondiront la nature et les propriétés des métaux et introduiront un système où le mercure est à la base de la fusibilité, de l'éclat métallique et de la malléabilité, le soufre à la base de la combustibilité, c'est-à-dire de l'oxydabilité.



Figure 1 - La fabrication d'une épée en Bronze [4].

Historiquement, les métaux sont apparus dans un certain ordre qui a donné leur nom aux périodes où leur usage est prédominant. Nous aurons ainsi, l'âge du cuivre ou chalcolithique (vers -4 000), l'âge du bronze puis l'âge du fer. Pendant une grande partie du Néolithique, la métallurgie du cuivre cohabite avec les industries lithiques et osseuses, le cuivre pur étant un métal trop mou pour pouvoir s'imposer dans l'outillage et dans l'armement. La métallurgie du bronze (alliage de cuivre et d'étain), qui va bouleverser les sociétés qui la maîtrisent, apparaît vers 3 000 av. J.-C. en Anatolie, et parvient en Europe de l'Ouest et en Chine vers 2 000 av. J.-C. Son apparition marque la fin du Néolithique. L'âge du bronze est divisé en trois périodes : l'âge du bronze ancien, de -2 200 à -1 600 ; l'âge du bronze moyen, de -1 600 à -1 400 ; et l'âge du bronze final, de -1 400 à -800.



Figure 2 - Les symboles associés aux métaux par les alchimistes.

L'âge du fer, qui correspond à la seconde partie de la Protohistoire, s'étend de 800 avant notre ère à la fin du premier siècle de notre ère. L'âge du fer est découpé en deux périodes : le premier âge du fer (-800 à -450) ou période de Hallstatt (du nom d'un important site autrichien), le second âge du fer (-450 au changement d'ère) ou période de la Tène (du nom d'un habitat et de nécropoles fouillés en Suisse). Le premier âge du fer se répand en Europe dans la première moitié du premier millénaire avant J.-C. Des armes (épées, pointes de lance, couteaux) et des harnais de chevaux, apparaissent dans les sépultures témoignant de l'émergence d'une aristocratie guerrière, et donc d'une différenciation sociale plus marquée. Le second âge du fer s'amorce à partir de -500 ans et généralise l'usage du fer dans la vie quotidienne (par exemple : clous, outils agricoles, etc.), apparition du char (deux roues) et du chariot (quatre roues) dans les tombes. Cependant, les limites chronologiques de l'âge du fer varient considérablement selon l'aire culturelle et géographique considérée. Par exemple le fer apparaît en Égypte et dans le Péloponnèse vers l'an -1100, puis en Syrie vers -900, en Étrurie, en Catalogne et en Gaule transalpine vers -600.

Les métaux connus dans l'Antiquité

Les sept métaux connus dans l'Antiquité sont l'or (utilisé depuis -6000), le cuivre (-4200), l'argent (-4000), le plomb (-3500), l'étain (-1750), le fer (-1500) et le mercure (-750). Ces métaux sont connus des civilisations antiques : Mésopotamiens, Égyptiens, Grecs et Romains. Les anciens ont relié certains métaux aux planètes et aux dieux. Dans la Haute Antiquité, la préparation et le travail des métaux sont placés sous la protection du dieu Phtal (Héphaïstos, Vulcain). Marcelin Berthelot (1827-1907) [5] suppose qu'il faut faire remonter la parenté mystique entre les planètes et les métaux aux Babyloniens. Il s'agit d'abord d'une simple correspondance astrologique, mais on en arrive bientôt à l'idée que les métaux croissent dans la terre sous l'influence des astres, conception qui est particulièrement claire dans le commentaire de Proclus (412-485) au Timée de Platon, qui affirme [1] (p. 97) : « Or, argent, chacun des métaux, comme chacune des autres choses, naissent dans le sol sous l'action des dieux célestes et de l'effluence d'en haut. Il est sûr du moins que, à ce que l'on dit, l'or appartient au Soleil, l'argent à la Lune, le plomb à Saturne, le fer à Mars. Ces métaux sont donc engendrés d'en haut, mais se forment dans la terre, ... ».

Les alchimistes ont associé au sept métaux les symboles présentés en figure 2.

Le mot *or* vient du latin *aurum*, *auri* (neutre). Le mot *argent* viendrait de *argunas* signifiant *clair, blanc, brillant* en sanskrit, *argentum* en latin, *arguros* en grec. Le mot *mercure* (messager des dieux, dieu des marchands ambulants) a été attribué

à ce métal pour rappeler sa grande mobilité, reflétée aussi par le nom populaire *vif-argent* que l'on retrouve dans plusieurs langues (*argentum vivum* en latin, *quicksilver* en anglais, *quecksilver* en allemand) [6]. Le cuivre tire son nom de l'île de Chypre dont les gisements étaient universellement connus sur le pourtour méditerranéen (l'île de Chypre s'appelle Kupros en grec, nom d'où est tirée la désignation latine *cuprum*, (*cupru* en roumain et *cobre* en espagnol). L'origine du nom du métal *fer* (*ferrum* en latin) n'est pas connue. Les Chaldéens se sont servis du mot *kastira* (du mot grec *κασσίτερος/kassiteros*) pour désigner l'étain, Pline l'Ancien définit *kassiteros* par *plumbum candidum* et en décrit toutes les propriétés [7]. Les Phéniciens, considérés comme les vrais maîtres de l'étain antique, accèdent aux mythiques « îles Cassitérides », c'est-à-dire les « îles de l'étain », par les rives méridionales de la Méditerranée, les Colonnes d'Hercule et le littoral atlantique. Plus tard, Jules César a signalé l'exploitation de minerais d'étain en Bretagne. En effet, à l'extrémité de la Bretagne, dans un endroit où existent des mines d'étain exploitées dès la plus Haute Antiquité, se trouve le cap Penestin, en celtique Pan Stain, qui ne permet pas de douter de la signification du mot *stain* en celtique, *stannum* en latin [7]. À noter que le nom d'origine latine *stannum* ou *stagnum* fut d'abord utilisé pour un mélange d'argent et de plomb. L'origine du nom plomb (du latin *plumbum* signifiant liquide argenté) est incertaine. Bien que les métallurgistes de l'Antiquité employaient les minerais de zinc (calamine ou carbonate de calcium, ou à défaut la blende) mélangés à d'autres minerais de cuivre ou d'étain pour fabriquer des bronzes ou des laitons, le zinc ne sera préparé qu'en 1695 par le chimiste Guillaume Homberg (1652-1715). Cependant ce métal fut importé d'Asie lointaine dès le XII^e siècle sous le nom d'étain des Indes. C'est Paracelse (1493-1541) qui lui donne avant 1526 le nom latin et savant *zincum* [8]. Le mot latin est le décalque du terme alémanique *zinke* ou *zinken* qui signifie « pointe acérée » ou « dent », liée à l'apparence de la matière fondue après refroidissement. Son carbonate (ZnCO₃), la calamine ou cadmie des Grecs, notre smithsonite, sert à préparer des laitons depuis l'époque d'Homère. Le minerai qui est le plus utilisé est à base de sulfure de zinc appelé sphalérite ou autrefois blende (ZnS).

Les minerais [6]

Or : depuis les temps protohistoriques on collecte l'or natif en macédoine, en Haute-Égypte, en Espagne, etc.

Argent : les Phéniciens importent de l'argent natif d'Espagne (Almeria), mais ce métal se retrouve plus souvent dans toutes les chaînes montagneuses de type alpin, sous forme d'argentite (Ag₂S) mélangée à de la galène (PbS) et de la blende (ZnS). Mercure : le cinabre HgS est le minerai principal exploité depuis la Haute Antiquité en Espagne (Almadén).

Tableau I - Les métaux à l'état natif.

		
Or	Argent	Cuivre

Tableau II - Températures voisines des points de fusion des métaux de l'Antiquité.

Cuivre	Or	Argent	Plomb	Étain	Mercure
1080 °C	1060 °C	960 °C	330 °C	230 °C	40 °C

Cuivre : connu depuis la Préhistoire. Les premiers objets métalliques, en cuivre, qui ont été découverts en Anatolie, sont datés du milieu du VIII^e millénaire avant notre ère. Outre le cuivre natif, les minerais les plus connus sont la malachite {Cu₂CO₃(OH)₂}, l'azurite {Cu₃(CO₃)₂(OH)₂}, la chalcosite (Cu₂S) et la chalcopryrite (CuFeS₂) (minerai le plus abondant).

Plomb : le plomb – relativement abondant dans la croûte terrestre, sous la forme de galène (PbS) – est l'un des métaux les plus anciennement connus et travaillés, très prisé du fait de sa métallurgie très simple et de son point de fusion peu élevé. On en a trouvé dans des pigments recouvrant des tombes ou dépouilles préhistoriques (40 000 ans av. J.-C.). C'est souvent aussi un sous-produit de mines d'argent.

Étain : la cassitérite (SnO₂) est le principal minerai.

Fer : la sidérose FeCO₃ ; la magnétite Fe₃O₄ ; l'hématite Fe₂O₃ et ses variétés hydratées sont les minéraux principaux dès l'Antiquité. Parmi les gisements les plus réputés dès cette époque il faut citer ceux de l'île d'Elbe (Pizzo Ferraio) et de Cappadoce déjà évoqués par Pline dans le tome 2 de son *Histoire Naturelle*.

La production de métaux bruts

La préparation du métal, quand il n'est pas trouvé à l'état natif, fait appel aux savoir-faire de la métallurgie extractive. Dans l'Antiquité, dans les premiers temps de la métallurgie, on trouvait et on développait des procédés par tâtonnements, des méthodes et des appareils empruntés par une branche à une autre. Ce n'est que progressivement que d'innombrables générations de mineurs et de métallurgistes ont appris à comprendre les réactions qui se produisent lors du traitement de leurs minerais et métaux, et progressivement plusieurs phases du traitement ont été séparés. La métallurgie primitive est en réalité un fouillis compliqué de réactions qui ne pouvait être reproduit qu'avec beaucoup d'habileté pratique et une observation attentive du produit et du processus, parce que les réactions n'étaient pas comprises comme elles vont être décrites dans la suite.

En dehors des métaux natifs (*tableau I*), les minerais de l'Antiquité et du Moyen Âge correspondent à des oxydes, des sulfures et des carbonates. Ces derniers sont facilement décomposés par la chaleur en dioxyde de carbone et en oxydes des métaux. C'est l'opération de calcination. De leur côté, soumis au chauffage dans un four, les sulfures réagissent

avec l'oxygène contenu dans de forts courants d'air qui montent du foyer. C'est l'opération de grillage.

Lors du chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient l'échantillon, à 100 °C : l'eau libre se vaporise ; au-dessus, l'eau liée se libère (par exemple molécules d'eau liées dans le gypse, l'argile) ; vers 550 °C : sous air ou atmosphère oxydante, la matière organique brûle donnant du dioxyde de carbone (CO₂) ou du graphite (C) ; le carbone s'oxyde lentement pour former du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone ; les carbonates se décomposent, par exemple : CaCO₃ → CaO + CO₂, les métaux s'oxydent, les sels volatils se vaporisent. Les conditions de chauffage sont donc capitales. En définitive, sous l'action du feu soumis à fort tirage, renforcé par des soufflets, actionnés à la main puis en faisant appel à l'énergie hydraulique, nos ancêtres obtiennent des oxydes à partir desquels ils élaborent les métaux bruts par une opération de réduction. Elle consiste à chauffer les oxydes métalliques en présence de grandes quantités de carbone auquel l'oxyde du métal cède son oxygène, pour se transformer selon la température de réaction en dioxyde (gaz carbonique : CO₂) ou en monoxyde (le gaz d'éclairage du début du XX^e siècle : CO). La température doit bien sûr être suffisamment élevée pour amener le métal à la fusion et permettre de le collecter dans un creuset ou un moule au bas du foyer (*voir tableau II*).

Concernant la métallurgie de l'homme préhistorique, quelques preuves trouvées dans les fonderies de l'âge du bronze indiquent que le premier four métallurgique était le feu de camp (*voir figure 1*). Le « four » consistait en une cavité hémisphérique peu profonde dans le sol dans lequel était placé le minerai sous le charbon de bois. Il est travaillé avec un souffle d'air artificiel, mais lorsqu'il est peu profond, le vent seul serait suffisant pour obtenir la température nécessaire à la réduction de l'étain, des minerais de cuivre en cuivre métallique. Au fur et à mesure que le temps passait les fours se sont améliorés. Il est possible d'atteindre ces températures dans un fourneau à creuset alimenté en charbon de bois et possédant un tirage approprié (système de tuyères et de soufflets). Le fer qui fond vers 1530 °C constitue un cas à part, car il n'est pas fusible dans un tel foyer, il devient fort heureusement pâteux dès 900 °C environ et se laisse alors forger et souder. Ainsi, tant que le réducteur correspond en pratique au charbon de bois, les seuls métaux et alliages qui peuvent être préparés par les maîtres fondeurs sont ceux dont le point de fusion ne dépasse

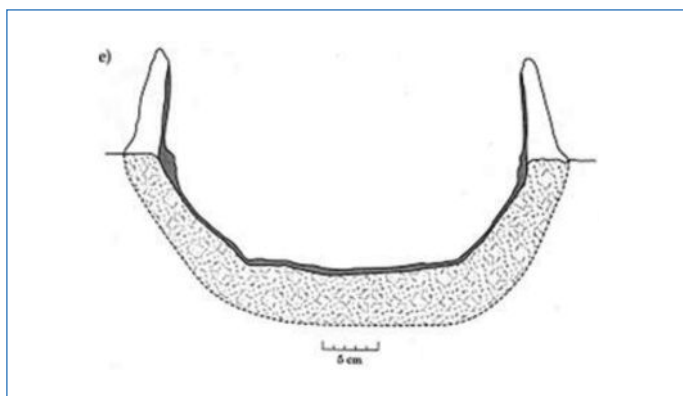


Figure 3 - La reconstruction d'un four de Shiqmim dans le désert du Néguev (d'après Golden *et al.* 2001, extrait de [9]).

pas 1100 °C, à savoir : le plomb, le cuivre, l'argent, l'or, l'étain (le zinc qui fond vers 420 °C était confondu avec l'étain) et certaines formes de fer.

Le cuivre

L'âge du cuivre (ou chalcolithique) s'étend de -3200 à -2000 suivant les régions. Comme le signalent D. Bougarit et B. Mille [9], la découverte du processus nécessaire pour extraire le cuivre des minerais a été un événement très important ayant créé les bases de la métallurgie. Les minerais trouvés dans différents sites, notamment en Espagne [10], sont des carbonates et des oxydes de cuivre, souvent associés à des sulfures secondaires de cuivre. Pour extraire le métal de ces minerais il suffit d'une température voisine de 900 °C et d'une ambiance réductrice accessible dans un feu de bois. Le monoxyde de carbone (CO) produit par la combustion va réagir avec l'oxygène présent dans les minerais pour établir l'équilibre Cu/Cu₂O. Ce type de métallurgie était réalisé dans des structures de combustion simples : des foyers simples ou bien cuvettes de petites dimensions (*figure 3*). À compter de l'âge du bronze final, soit en Europe occidentale la seconde moitié du II^e millénaire avant notre ère, et jusqu'à l'abandon du charbon comme combustible, (le premier site de production du cuivre en France est daté du début du troisième millénaire avant J.-C. Il est situé dans le district de Cabrière dans l'Hérault). Le procédé exclusif de désulfuration des minerais de cuivre est le grillage, autrement dit une réaction avec le dioxygène gazeux du type : $\text{Cu}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$. Le minerai est disposé sur une aire de combustion à ciel ouvert, en une ou peu de couches au-dessus de la couche de charbon, bénéficiant ainsi de conditions de température et d'oxydoréduction optimales pour le départ du soufre (500-700 °C, balayage naturel par l'air ambiant).

Les oxydes, en particulier de cuivre, peuvent également être des sources d'oxygène, de surcroît bien plus concentrées que l'air. Ce type d'interaction (par exemple : $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_2$), primordiale dans l'étape moderne de conversion de matte, l'étape finale du procédé qui consiste à réduire le sulfure de cuivre, généralement Cu₂S, en métal [9].

Le fer

Depuis l'époque hellénique la métallurgie du fer est désignée par le terme sidérurgie (tiré des substantifs grecs *sidēros* : fer et *ourgos*, *ourgia* : opération, action, travail. Dans les aires de la méditerranée et du croissant fertile, le processus primitif d'obtention du fer est mis au point plus de mille cinq cents ans avant notre ère par les Chalybes. Les Grecs anciens pensaient

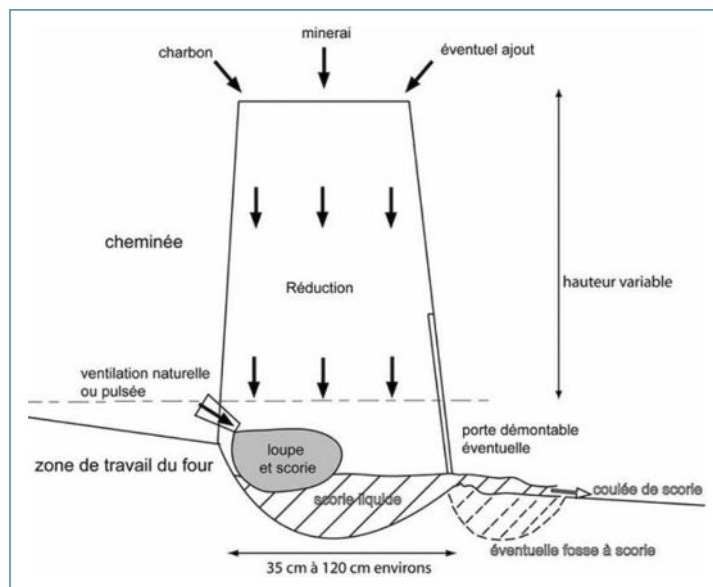
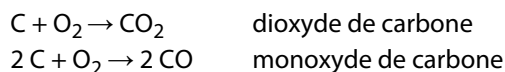


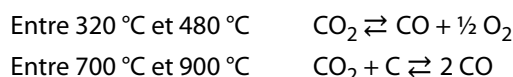
Figure 4 - Exemple d'un bas fourneau et de sa fonctionnement, four à coulée de scories [11].

que les Chalybes⁽²⁾ avaient transmis aux Hittites la métallurgie du fer (en latin, le mot *chalybus* signifiait « acier » selon Virgile ou « objet en acier » selon Sénèque). Si les Hittites réduisent leurs minerais par du charbon de bois en une loupe (un bloc de fer pâteux contenant des impuretés), en opérant au début dans un simple trou, des constructions spécifiques en pierre ou bas foyer leur permettent rapidement d'améliorer le procédé. Dans ces fourneaux qui ne dépassent guère une hauteur de 1 m environ on atteint des températures de 850 °C à 900 °C-1000 °C dans les conditions optimales (*figure 4*).

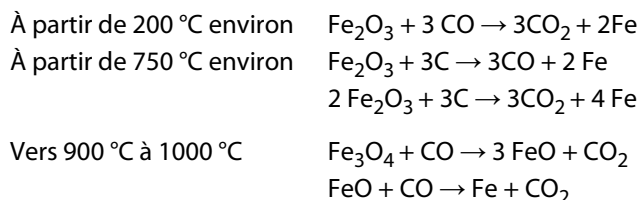
La combustion du carbone sous toutes ses formes, réalisée en l'absence de toute substance autre que l'air, aboutit à deux produits principaux gazeux selon la richesse en oxygène du milieu :



En fonction de la température on assiste à l'instauration de deux réactions équilibrées :



La formation du fer à partir de ces oxydes est conditionnée par les réactions chimiques suivantes :



Comme on peut le constater, la force agissante qui intervient dès 200 °C sur l'hématite Fe₂O₃ est le monoxyde de carbone CO, relayé vers 750 °C par le carbone lui-même. La magnétite Fe₃O₄ ne subit la réduction en métal qu'à partir de 900 °C et ne peut donc servir de minerai qu'à partir du moment où l'on sait maîtriser de telles températures. Le fer obtenu dans ces conditions correspond à une loupe de couleur rouge vif lors de sa formation, une masse spongieuse et molle, renfermant des scories de laitier fusible qui provient de la combinaison partielle du fer avec les restes de gangues (argileuse ou calcaire) adhérant au minerai. Pour expulser ces impuretés



Figure 5 - Un atelier de préparation du fer au Moyen Âge (figure extraite de [12]).

de la masse du métal, on chauffe celle-ci sous fort courant d'air dans le foyer un certain temps, apprécié par le maître de forge. On place ensuite la masse de métal sur une enclume pour la battre avec un lourd marteau, le martinet. À la suite, on fera appel à l'énergie hydraulique pour actionner les martinets (désignés par C sur la figure 5).

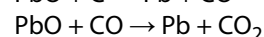
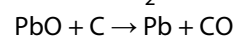
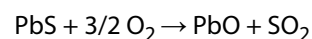
Le fer apparaît en Égypte et dans le Péloponnèse vers l'an -1100, puis en Syrie vers -900, en Étrurie, en Catalogne et en Gaule transalpine, c'est-à-dire du côté du versant ouest des Alpes vers -600. En France a été découvert près du Mans, un site sidérurgique de l'époque gauloise dont l'activité s'étend sur mille ans à partir de 400 avant notre ère. Ce site constituait un véritable complexe industriel avec des mines de fer, plus d'une centaine de fours métallurgiques, des zones de fabrication du charbon de bois, d'extraction d'argile et d'affinage du fer (figure 6).

En dehors de l'aire européenne et proche orientale, le sud de l'Inde et la Chine sont le siège d'une sidérurgie dans l'Antiquité. Par exemple, des fouilles effectuées près de Samanalawewa, à 120 km au sud de Colombo permettent d'affirmer que dès le III^e siècle avant notre ère et pendant près de 1500 ans ce site a constitué un véritable centre sidérurgique producteur d'un acier de qualité. Dans cette région soumise aux vents dominants de la mousson, les fours du centre sidérurgique situés à flanc de coteau peuvent tirer profit de cette ventilation naturelle, forte et très régulière, condition indispensable pour atteindre dans le four une température de 1400-1500 °C nécessaire à la fabrication de l'acier. Chaque creuset de fabrication, de 40 cm à 50 cm de haut et de 1,2 m à 2,4 m de long, est soigneusement orienté face au vent et dispose d'une série de tuyères qui permettent d'insuffler de l'air à sa base. Sa superstructure est agencée de façon telle qu'il se crée au-dessus du four une forte dépression qui active le tirage. De tels fours (figure 7) ont été modélisés par Kumbalathara *et al.* [14].

Autres métaux

La production du plomb commence par l'oxydation du minerai (PbS) en litharge (PbO) à une température de l'ordre de 900-1000 °C. Cela est par exemple réalisé au Moyen Âge dans un bas foyer avec le combustible (bois ou charbon) au-dessus du minerai.

Le processus d'oxydation et de réduction par le carbone peut être décrit par :



En Grèce, le plomb a été un sous-produit de la production d'argent (voir ci-dessous).

L'étain était obtenu par réduction de son minerai (la cassitérite : SnO) dans un four identique à celui de la figure 8, avec cependant une modification du processus : le combustible est placé au fond du four et le minerai au-dessus.

Quand il n'est pas obtenu à l'état natif l'argent est préparé dès l'Antiquité (2500 av. J.-C.) par coupellation. Ce procédé consiste en la séparation de l'argent du plomb par chauffage

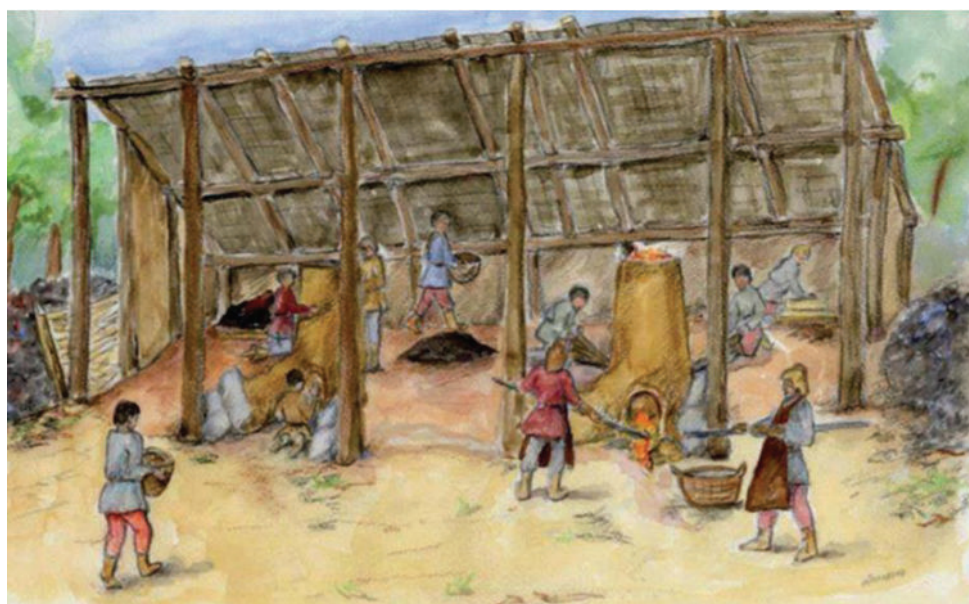


Figure 6 - Proposition de restitution de l'atelier de réduction directe gallo-romain de Roche Brune [13], © A. Sarreste.

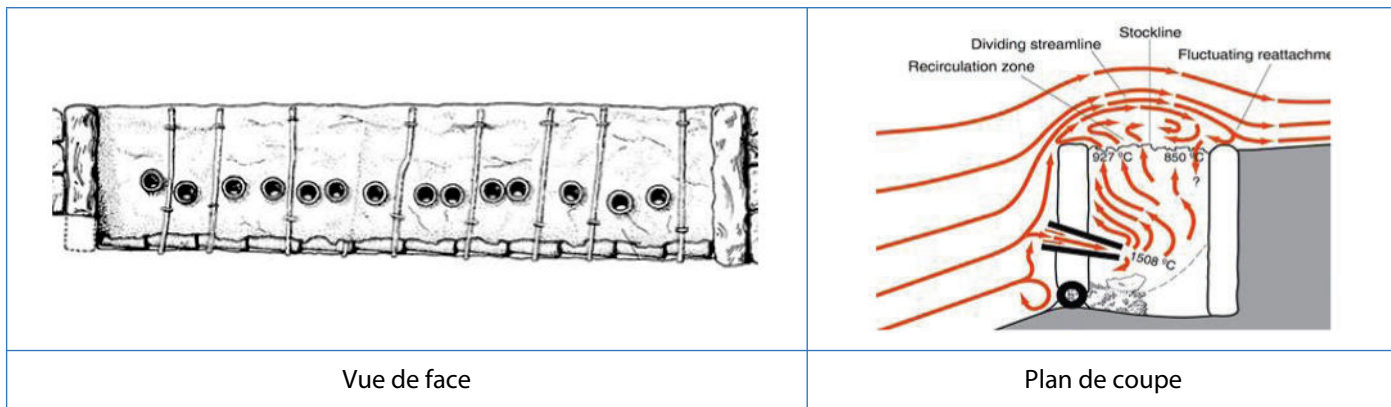


Figure 7 - Représentation des fours actionnés par le vent au Sri Lanka (extrait de [14], p. 93).

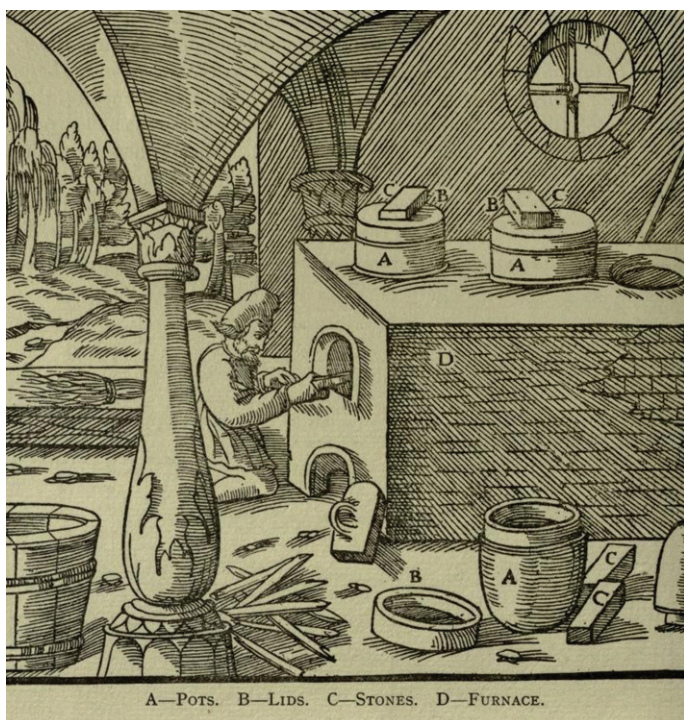


Figure 8 - Four de préparation du mercure d'après Agricola.

dans un grand courant d'air qui oxyde le plomb en litharge, entraînée par le courant d'air où formant une scorie par combinaison avec d'autres impuretés. La fin de l'oxydation se traduit par l'apparition d'un éclair d'argent. La première évidence directe de ce procédé se trouve dans les vestiges du Mont Laurion en Grèce dont les mines sont connues pour l'argent qu'elles ont produit à partir de la galène argentifère depuis le ^{xvi}^e siècle avant J.-C.

Pline l'Ancien (23 apr. J.-C. - 79 apr. J.-C.) décrit dans le livre XXXIII de son *Histoire Naturelle* [15], la préparation du mercure de la façon suivante : « On met du minium [en fait du cinabre] dans une marmite de terre, on couvre d'un plat creux, on lute avec de l'argile, puis on allume sous la marmite du feu qu'on attise sans arrêt avec des soufflets, et on recueille sur le couvert de l'argent et liquide comme l'eau [qu'il nomme plus loin hydrargyre] ». C'est le même procédé que décrit Agricola : le mercure est préparé par la décomposition du cinabre (HgS) par chauffage dans un four (figure 8). Le minerai est placé dans un pot (A) recouvert d'un couvercle (B). Les vapeurs de mercure se condensent par refroidissement sur le couvercle. Le mercure est ensuite récupéré.

Les Anciens qui connaissaient la calamine (minerai carbonaté de zinc) ne paraissent pas avoir utilisé le zinc en tant que métal isolé, encore que des bracelets de zinc aient été découverts en Grèce, dans les mines de Camaros, ce qui a permis de situer leur fabrication vers le ^{vii}^e siècle av. J.-C. Les métallurgistes de l'Antiquité employaient ses minerais mélangés à d'autres minerais de cuivre et/ou d'étain qui permettaient de fabriquer divers laitons et/ou des bronzes ou airains sophistiqués.

Les alliages des anciens

Nous avons déjà parlé du bronze (alliage de cuivre et d'étain). Il est possible de faire du bronze de deux manières. La première consiste à mélanger la cassitérite avec du cuivre et à chauffer jusqu'au point de fusion du bronze sous charbon de bois, lorsque la cassitérite est réduite en étain et absorbée par le cuivre (âge du bronze ancien). Puis viendra la méthode consistant à ajouter de l'étain métallique dans les bonnes proportions au cuivre fondu. Il résulte de la fusion de ces métaux dans un creuset au sein même des ateliers de bronziers. Contrairement au traitement du cuivre, la métallurgie du bronze s'opère principalement dans des zones dépourvues de tout gisement de cuivre ou d'étain. L'Est de la France et la région Atlantique seront parmi les principaux foyers du travail du bronze entre 1800 et 700 avant notre ère.

Un autre alliage à base de cuivre était également connu : le laiton (alliage de cuivre et de zinc). Les laitons sont connus depuis la Préhistoire et ont été développés et utilisés aussi bien en Afrique, qu'en Chine, ainsi que dans le bassin méditerranéen. Mais les vrais alliages cuivre-zinc (ou étain) n'apparaissent qu'après 220 apr. J.-C. Au Moyen Âge, l'étain était préparé par cémentation. Les fondeurs placent du minerai de zinc broyé (la calamine $ZnCO_3$), du charbon de bois pilé et des morceaux de tôle de cuivre, dans des conditions réductrices, dans un creuset servant à la fois de contenant et de réacteur (figure 9). Chauffé au-delà de 900 °C, le carbonate de zinc se décompose rapidement pour donner de l'oxyde de zinc. Au contact du carbone apporté par la poudre de charbon de bois, cet oxyde se transforme en zinc métallique sous forme gazeuse par réduction. Il pénètre peu à peu dans le cuivre et abaisse son point de fusion de sorte qu'une partie de la charge a progressivement fondu aux environs de 900-950 °C.

L'or des dépôts alluviaux, et ceux-ci ont sans aucun doute été les premiers dépôts à être travaillés, contient plus ou moins d'argent. S'il y en a beaucoup le métal est de couleur très pale. Pline l'Ancien, dans son livre *Histoire Naturelle*

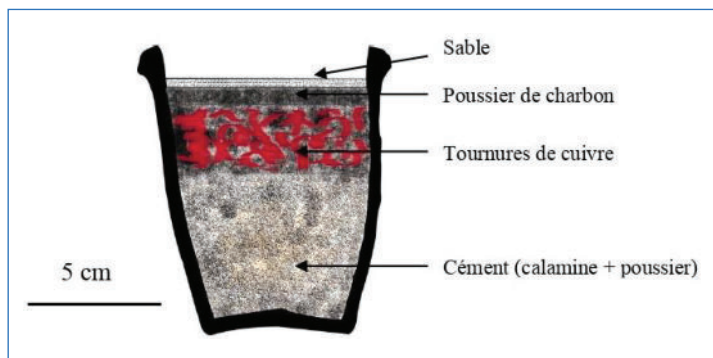


Figure 9 - Creuset utilisé pour la préparation du laiton (figure extraite de [16]).

Livre XXXIII, ([15], p. 61, ligne 80), explique que « tout or contient de l'argent en quantité variable [...] lorsque la proportion d'argent est d'un cinquième de métal, le métal s'appelle « électrum »⁽³⁾. On en trouve des paillettes dans l'or en filon. On fait aussi de l'électrum artificiel en ajoutant de l'argent à l'or. » L'analyse d'objets provenant des tombes pharaoniques révèle l'existence d'un alliage monétaire or/argent au titre 850/1000 d'or servant en bijouterie. L'électrum a été employé dans l'Antiquité pour frapper les premières monnaies. Les sources littéraires montrent que les Lydiens, fréquemment présentés comme les inventeurs de la monnaie, disposaient grâce au fleuve Pactole, d'une source d'or naturel. Des fouilles effectuées à Sardes (ancienne ville d'Asie Mineure, capitale de la Lydie, sur la rivière Pactole) ont confirmé l'existence d'une métallurgie de l'or et de l'argent. Elles ont mis au jour des installations permettant d'obtenir par coupellation de l'électrum à partir des pépites d'or locale.

2 000 ans plus tard

Aujourd'hui, la métallurgie est décrite comme la science des métaux, mais jusqu'au XVIII^e siècle, elle n'était concernée que par la pratique qui consistait dans les méthodes traditionnelles de fusion, d'oxydation, de réduction et de travail des métaux. La diffusion de ces connaissances n'a pas été égale dans le monde entier. Elle dépendait de la capacité des civilisations pour inventer de nouvelles techniques et exploiter des techniques connues. Pour compléter cette évocation des connaissances liées aux procédés métallurgiques des anciens, il faut encore noter que c'est vers -500 que se situe le passage de l'exploitation minière du chantier à ciel ouvert à la technique de l'exploitation par galeries. En outre, pendant longtemps, le plomb, l'étain, l'antimoine et le bismuth contenus dans certains minerais sont fréquemment confondus avec le métal principal de ces minerais. C'est ainsi que Pline connaît la litharge (PbO, brun) et le minium (Pb₃O₄, rouge orange),

mais les associe à l'argent plutôt qu'au plomb. En effet, la galène (PbS), qui contient toujours de l'argentite (Ag₂S) est considéré comme un minerai d'argent, bien que ce métal représente seulement un associé mineur, mais de plus grande valeur que le plomb. De même le zinc, associé au cuivre dans bon nombre d'objets à partir de -500, n'a été identifié comme métal distinct que 2000 ans plus tard.

(1) Voir C. Moureu, *La chimie et la guerre, Sciences et avenir*, 1920, Masson, p. 13, <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k90234p/f23.item>

(2) La tribu des Chalybes avaient été liée aux Hitites dans une confédération.

(3) Nom dérivé de ἤλεκτρον / *eléktrōn*, « brillant », qualificatif du Soleil et épithète d'Hypérion.

[1] R. Halleux, *Le problème des métaux dans la science antique*, 1974, Presses Universitaires de Liège, <http://books.openedition.org/pulg/950>

[2] M. Berthelot, *Les Planètes et les Métaux dans l'Alchimie Ancienne, Astronomie*, vol. 5, 1886, p. 161-171.

[3] R.J. Forbes, *Metallurgy in antiquity*, 1950, E.J. Brill, Netherlands, cité à la p. 9.

[4] Image extraite du site internet *Colchester treasure hunting and metal detecting holidays in England*, <http://www.colchestertreasurehunting.co.uk/bronzeage.html>

[5] M. Berthelot, *Les Planètes et les Métaux dans l'Alchimie Ancienne, Astronomie*, vol. 5, 1886, p. 161-171.

[6] R. Luft, *Dictionnaire des corps purs simples de la chimie*, 1997, Cultures et Techniques.

[7] G. Bapst, *Études sur l'étain dans l'Antiquité et au Moyen Âge*, 1884, Masson.

[8] R.J. Forbes, *Metallurgy in antiquity*, 1950, E.J. Brill, Netherlands, cité en p. 272.

[9] D. Bougarit, B. Mille, *Les premiers objets métalliques ont-ils été fabriqués par des métallurgistes ?*, *L'Act. Chim.*, 2007, 312-313, p. 54-60.

[10] A. Obón Zúñiga, *Le mode de production de la première métallurgie du cuivre dans le Sud-Ouest de l'Europe*, Actes de la séance de la Société préhistorique française de Paris, juin 2018.

[11] Vents et fours en paléométallurgie du fer. Du minerai à l'objet. *Rapport final, Programme collectif de Recherche*, SRA Bretagne, 2006, hal.archives-ouvertes.fr/hal-00000001.

[12] G. Agricola, *De Re Metallica*, 1556, trad. par H.C Hoover et L.H. Hoover, Dover Publication, 1950, p. 373, archive.org.

[13] F. Sarreste, *La sidérurgie antique dans le Bas Maine*, 2011, nouvelle édition, Presses universitaires François-Rabelais, aquarelle de A. Sarreste, <http://books.openedition.org/pufr/13259>

[14] A.A.K. Kumbalathara, D.D. Liyanage, S. Witharan, J.K.A.T. Rajika, M. Narayana, K.C.N. Fernando, *Simulation of ancient wind-driven iron smelting furnaces of Sri Lanka*, *Conference Paper*, April 2015.

[15] Pline l'Ancien, *Histoire naturelle*, livre XXXIII, trad. par H. Zehnacker, Les Belles Lettres, Paris, 1999, p. 91, l. 123.

[16] A. Doridot, L. Robbiola et F. Tereygeol, 2006, *Production expérimentale de laiton par cémentation en creuset ouvert, avec du minerai de zinc, selon les recettes médiévales et modernes*, *ArcheoSciences*, 30, p. 15-24, <http://journals.openedition.org/archeosciences/107>

Alain DUMON,
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

* alain.dumon@neuf.fr

Toute l'actualité de la
Société Chimique de France

et bien plus...

societechimiquedefrance.fr