

Examen de creusets de Marandet (Niger)

par R. CASTRO (1).

Il nous a été remis par le professeur Th. MONOD deux creusets anciens d'origine nigérienne, ayant manifestement servi à fondre une substance métallique, pour essai d'identification de ces métaux.

La figure 1 donne les aspects d'ensemble de ces creusets, grandeur naturelle, vus sous deux angles différents.

A la cassure, la masse des creusets paraît avoir un aspect argileux jaune brunâtre, avec vers l'intérieur une zone annulaire foncée se terminant, sur la paroi intérieure, par une pellicule noirâtre comportant des particules métalliques visibles.

Pour faire l'identification des constituants des creusets, il a été choisi l'un d'eux présentant une boursoflure intérieure au niveau de laquelle sont particulièrement visibles des particules métalliques rouge cuivre, plus ou moins irrégulièrement enrobées dans une gangue non métallique comportant des couleurs variables vert-bleu et rougeâtre.

C'est à ce niveau qu'a été réalisée une coupe polie pour examen microscopique par réflexion et analyse au microanalyseur à sonde électronique de CASTAING. Cette coupe a été assez malaisée à exécuter en raison de la friabilité de l'ensemble.

I. EXAMEN MICROSCOPIQUE.

La figure 2, au grossissement de 40 diamètres, et la figure 3, au grossissement de 100 diamètres, relatives au même point de la section polie, représentent la structure visible par réflexion à l'aplomb de la surface interne du creuset (à gauche). Nous allons les décrire en partant de la masse non altérée du creuset et en allant vers sa surface intérieure.

(1) Directeur scientifique honoraire, Société Ugine Aciers, 10, rue du Général-Foy, 75361 Paris, Cedex 08.



FIG. 1. — Aspect d'ensemble des deux creusets, grandeur naturelle.

a) Les constituants de la masse non altérée du creuset sont des grains translucides (6) plus ou moins fissurés, de dimensions allant de quelques centièmes à quelques dixièmes de millimètres, parfois davantage, enrobés dans un liant très fin (5) à structure microgrenue et très finement vacuolaire. Parfois, dans la structure de cette paroi, apparaissent des vacuoles approximativement sphériques, plus grosses, dont trois apparaissent en noir sur la figure 2. Sur la figure 3, l'agrégat fin (5) est ponctué de rares petits fragments à aspect clair en lumière réfléchi sur lesquels on reviendra plus loin.

b) On observe ensuite, sur la coupe polie, la zone annulaire de couleur plus foncée qui sépare de façon progressivement estompée la zone intérieure altérée, de la masse même du creuset. Elle n'est pas très discernable en microphotographie noir et blanc, mais on la reconnaît sur la figure 3 en (4) et elle paraît relativement homogène et peu vacuolaire. C'est déjà une zone d'altération.

c) La zone d'altération proprement dite comprend *grosso modo* une phase oxydée (3) et une phase à prépondérance métallique (1). La phase (3) est de coloration rougeâtre ou rouge brunâtre, sombre, et a manifestement l'aspect d'un oxyde métallique. Elle existe également à l'état de particules dispersées dans le constituant métallique (1). Celui-ci a un aspect rose clair et un pouvoir réflecteur élevé caractéristiques d'un métal riche en cuivre.

Vers la partie extérieure de cette couche métallique peut être observée à nouveau une phase non métallique (2); cette phase (2) est vert-bleuâtre.

A l'extrême bord intérieur on trouve enfin une même pellicule très lacunaire comportant les phases (1), (2) et (3).

II. EXAMEN A LA MICROSONDE.

Il a été ensuite fait des examens au microanalyseur à sonde électronique de CASTAING, afin d'avoir une idée plus précise de la nature et de la concentration élémentaire des constituants rencontrés. A cet effet on effectue des « traversées » en faisant décrire au pinceau électronique très délié qui constitue la sonde un trajet rectiligne sur la coupe polie de l'échantillon, trajet qui se matérialise sous la forme d'une trace noire visible par exemple dans les figures 2 et 3.

Les spectrographes X intégrateurs de la sonde, focalisés sur les raies X principales des éléments recherchés ($\text{Cu}_{K\alpha}$, $\text{Pb}_{L\alpha}$, $\text{Si}_{K\alpha}$, etc.)

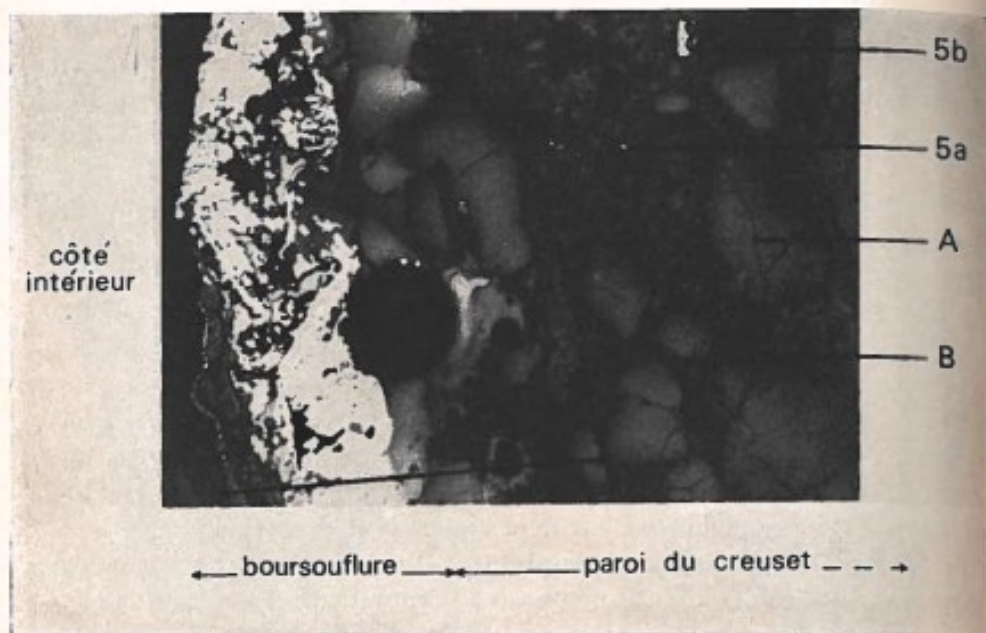


FIG. 2. — Section polie de la paroi d'un des creusets au niveau d'une boursouffure intérieure ($\times 40$).

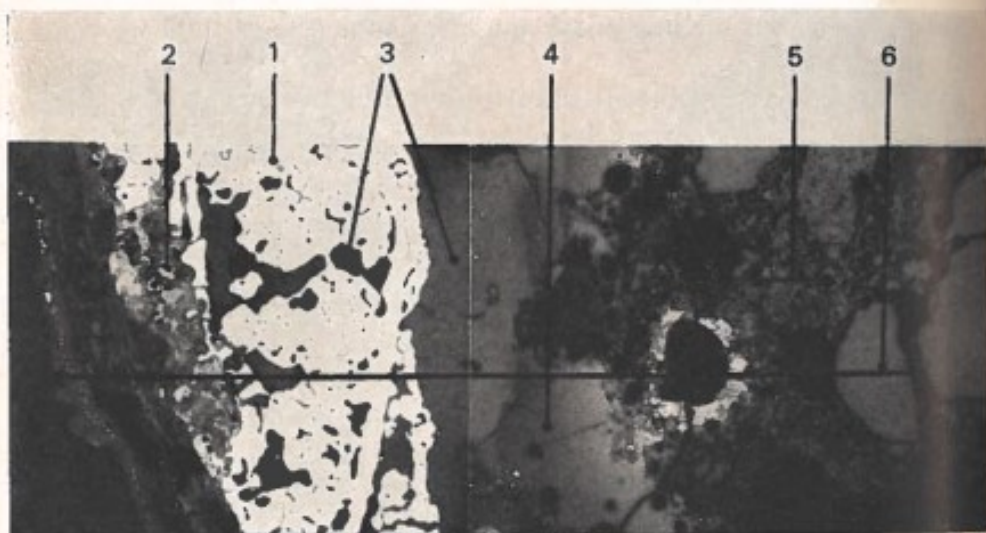


FIG. 3. — Détail du bas de la figure 2 ($\times 100$).

permettent d'avoir avec une bonne approximation, par enregistrement, de la variation des teneurs en ces différents éléments des constituants rencontrés au cours de la traversée.

a) La figure 4 montre les résultats de l'analyse de l'aluminium correspondant à la traversée matérialisée figure 3. L'aluminium étant uniquement présent dans les constituants non métalliques, on a exprimé les ordonnées en Al_2O_3 % ; les abscisses correspondent aux positions de la sonde électronique au cours de la traversée.

Cet enregistrement permet de voir que :

La phase (6) ne contient pas d'alumine

La phase (5) en contient des proportions variables

La phase (4) en contient environ 10 %

La phase (3) n'en contient que de faibles teneurs

La phase (2), non métallique, n'en contient pas.

b) Toujours pour la même traversée, l'enregistrement de la raie $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ (fig. 4) montre que celui-ci est essentiellement contenu dans le constituant métallique, qui est donc à peu près à 100 % du cuivre. La phase (2) (composé non métallique bleu-vert) en contient également des teneurs importantes. Converties en oxyde, ces teneurs avoisinent également 100 % Cu_2O .

Les fluctuations visibles à gauche de l'enregistrement correspondent à des micrograins de ce composé cuprique rencontrés par la sonde au cours de sa traversée. A l'extrême bord intérieur, la teneur en cuivre se relève nettement ; ceci correspond aux microglobules métalliques visibles sur la fig. 2 à cet endroit.

c) La détection du plomb (fig. 5) montre qu'il existe des teneurs déjà importantes dans le constituant (4), mais qu'il est contenu surtout, jusqu'à 70 %, dans le constituant (3). Ni le cuivre superficiel, ni les constituants (5) et (6) du creuset n'en contiennent des quantités sensibles.

d) Enfin, l'enregistrement du silicium, calculé ici en silice SiO_2 , correspond pour les grains (6) à de la silice presque pure (sable) et donne des concentrations également importantes dans (4) et (3).

e) Signalons enfin :

— que dans la phase (5), on trouve parfois des particules claires (voir fig. 2 : (5 a) et (5 b)) qui contiennent des quantités assez considérables de fer et de titane (environ 10 % pour (5 a)) ;

— que, toujours dans cette même phase (5), on observe parfois localement la présence de quelques % de potassium et de fer, sans qu'un constituant particulier soit visible à l'aplomb de ces anomalies analytiques.

D'une façon générale, la phase (5) est très hétérogène.

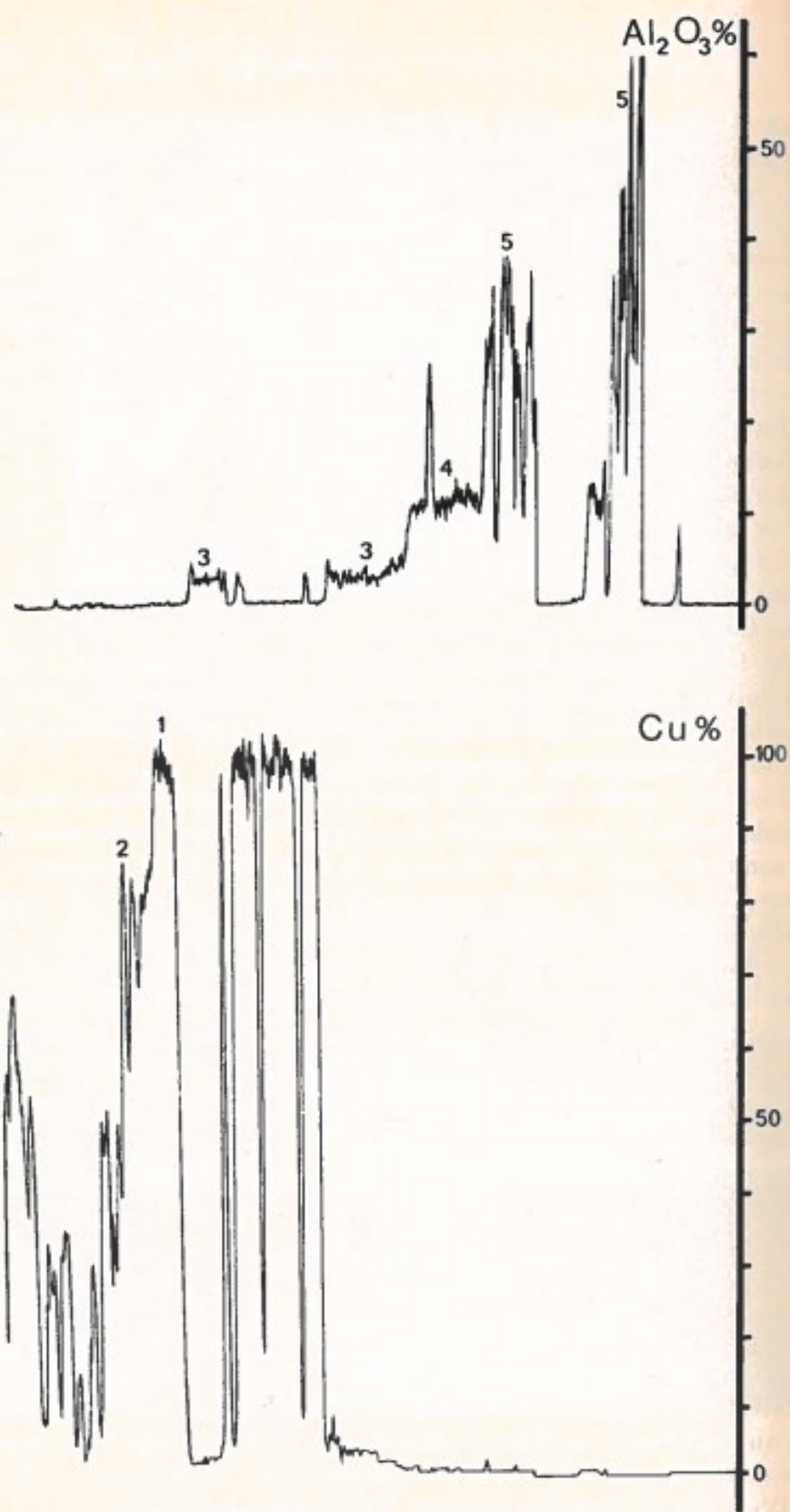


FIG. 4. — Courbes représentant les variations de teneur en alumine et en cuivre lors de la traversée matérialisée figure 3.

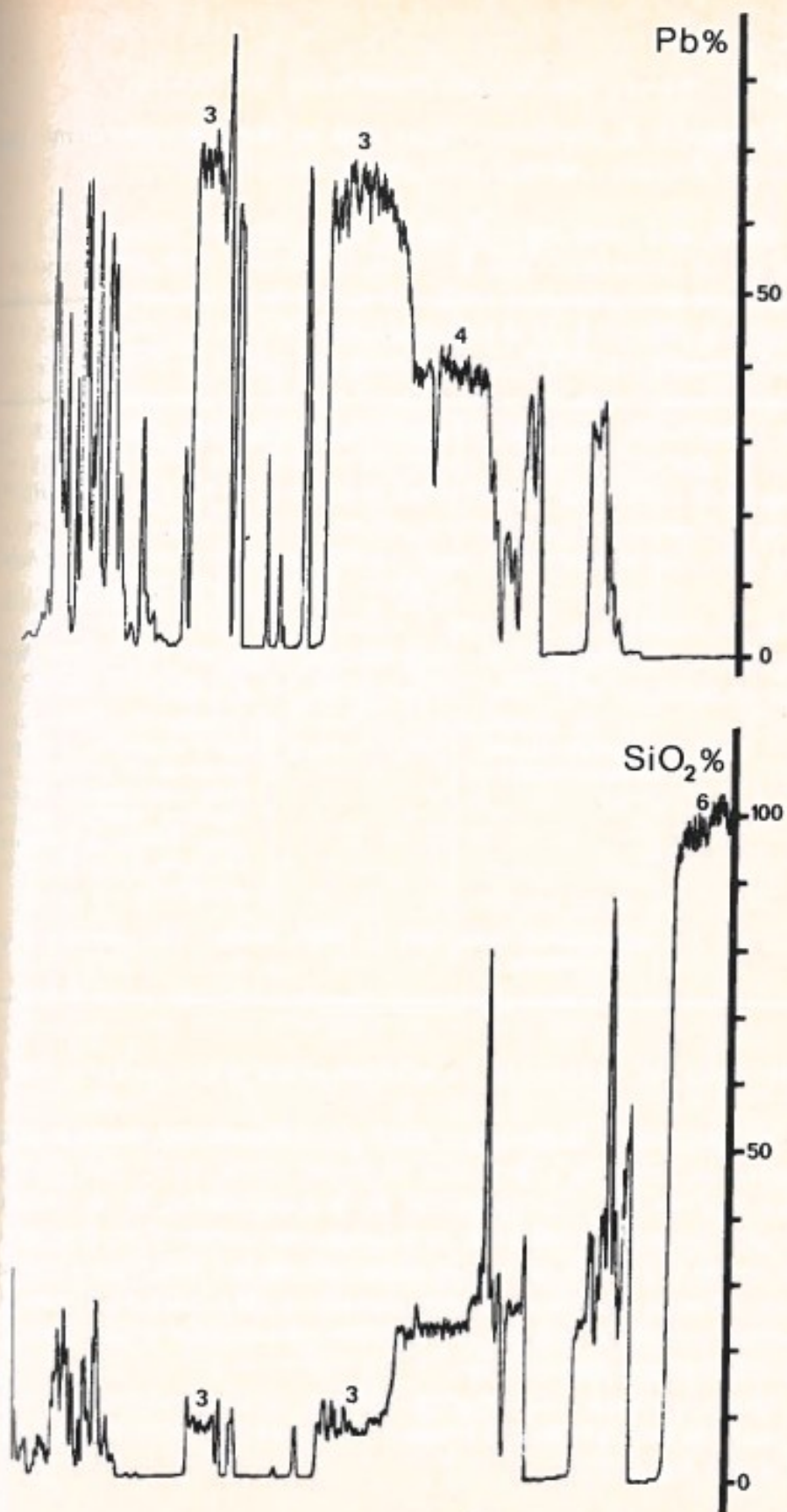


FIG. 5. — Courbes représentant les variations de teneur en plomb et en silice lors de la traversée matérialisée figure 3.

L'ensemble de ces observations peut se résumer sous forme du tableau ci-après :

TABLEAU RÉCAPITULATIF

REPÈRE DE LA PHASE	ASPECT	COMPOSITION APPROXIMATIVE	OBSERVATIONS
(1)	rose clair	Cu \approx 100 %	Phase métallique
(2)	vert bleuâtre clair	Cu ₂ O \approx 100 %	Oxydure de cuivre (peut-être carbonaté)
(3)	rouge sombre	SiO ₂ \approx 20 % Al ₂ O ₃ \approx 10 % PbO \approx 70 %	Liant argileux imprégné d'oxydes de plomb (Silicoaluminat de plomb)
(4)	rouge sombre à noirâtre	SiO ₂ \approx 35 % Al ₂ O ₃ \approx 15 % PbO \approx 50 %	Analogue au précédent (3), mais plus pauvre en plomb
(5)	agrégat poreux et microvacuolaire	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	Liant à structure trop poreuse pour pouvoir en faire une analyse quantitative, même approchée. Contient quelques 10 % de Fe et Ti et un peu de K.
(6)	grains translucides incolores	SiO ₂ \approx 100 %	Sable : silice presque pure

III. ANALYSE SPECTRALE (SPECTROGRAPHIE D'ARC QUALITATIVE).

La microsonde électronique n'est pas suffisamment sensible pour mettre en évidence la présence de traces. Nous avons, afin d'avoir une vue un peu plus complète de la composition de la couche interne du creuset, effectué un broyage au mortier d'un fragment de creuset. Lors de cette opération, les parties *métalliques* contenues dans ce fragment se sont écrasées et laminées en forme de petites paillettes, qui ont été séparées et soumises à une analyse qualitative sur spectre d'arc.

Outre le cuivre, élément prépondérant, on a trouvé des traces de plomb, de fer, de titane, d'arsenic, d'étain et d'argent. Aucune raie d'or n'a été visible.

DISCUSSION ET CONCLUSIONS.

Les creusets examinés ont essentiellement servi à la *fusion du cuivre*. Mais, fait intéressant, ils n'ont pas simplement eu un rôle de réceptacle, ils ont aussi servi à *affiner* le métal de ses impuretés, et en particulier l'ont débarrassé de son plomb. Le plomb étant plus oxydable que le cuivre lors du chauffage à l'air est passé à l'état d'oxyde, lequel s'est infiltré dans le liant argileux silicoalumineux poreux ayant servi à la confection des creusets, en donnant une sorte de « verre au plomb » fusible et compact formant la zone annulaire sombre d'altération des creusets. Le cuivre finalement obtenu, dans la mesure où les fragments restés accrochés à la paroi du creuset sont représentatifs du métal qui y a été coulé, a été plus pur après fusion qu'avant.

Les creusets ont été préparés à partir d'un mélange de sable tamisé et d'une argile silicoalumineuse, légèrement potassique, ferrifère et titanifère (cf. bauxites siliceuses). Les échantillons examinés ne paraissent pas avoir servi à la fusion de l'or.
