

Mesurer l'or et assurer sa traçabilité depuis son origine ; métrologie des poudres et de l'or fondu

Par Laurent BAILLY
 Anne-Marie DESAULTY
 Philippe LACH
 Wolfram KLOPPMANN
 et Isabelle DUHAMEL-ACHIN
 Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM)

Depuis l'Antiquité, les hommes ont toujours cherché à développer des méthodes nouvelles pour déterminer la pureté de l'or. Aujourd'hui, c'est l'analyse précise de ses impuretés qui représente un véritable enjeu scientifique. Afin de déterminer leurs signatures chimiques, plusieurs techniques analytiques existent. Ces techniques, destructives ou non destructives, permettent de procéder soit à une analyse globale, soit à une analyse *in situ* pour caractériser l'hétérogénéité de l'échantillon. En archéométrie, la signature des impuretés est utilisée pour retracer les voies de circulation des objets anciens. En exploration minière, cette signature sert à localiser les gisements primaires. Dans le cadre de la lutte contre l'exploitation et le trafic illégaux de l'or, la mise en place d'un système de traçabilité des chaînes d'approvisionnement est devenue une obligation pour les sociétés importatrices. La signature chimique des impuretés contenues dans l'or, combinée aux signatures isotopique et minéralogique, est une voie prometteuse pour assurer la traçabilité de celui-ci.

Introduction

L'or est désigné en chimie par le symbole Au, qui est formé des deux premières lettres du mot latin *aurum*, signifiant scintiller ou briller. Largement dispersé à l'état naturel, facile à repérer et à extraire lorsqu'il se présente sous forme alluvionnaire, très malléable et aisé à travailler à froid par simple martelage, l'or est utilisé depuis la Haute Antiquité, comme l'atteste sa découverte sous la forme de bijoux et de décorations tombales dans des sépultures datant de l'époque néolithique (MICHEL, 1985).

L'or est rencontré dans une grande variété de gisements, dans lesquels il se présente principalement sous la forme d'un alliage or-argent métallique (électrum ou or vert). D'autres minéraux aurifères peuvent également être présents (trente minéraux sont approuvés par l'Association internationale de minéralogie) et des substitutions dans le réseau cristallin de certains minéraux comme les sulfures sont également possibles. Initialement associés à des minéraux de gangue ou à des minéraux sulfurés valorisables dans les gisements primaires, ces grains d'or peuvent se retrouver, après altération des roches hôtes, sous forme

de grains libres dans des cours d'eau où ils s'accumulent dans des gisements dits alluvionnaires ou placers en raison de leur densité élevée (19.3) et de leur inaltérabilité (voir la Figure 1 de la page suivante). Du point de vue de la métallurgie extractive, les traitements subis par les minerais d'or vont dépendre de leur forme, de leur teneur et de leurs associations avec d'autres éléments, autant de caractéristiques qui rendent plus ou moins difficile l'extraction de ce minerai.

Depuis l'Antiquité, les hommes ont toujours cherché à développer des méthodes nouvelles pour déterminer la pureté de l'or. Aujourd'hui, c'est l'analyse précise de ses impuretés qui représente un véritable enjeu, notamment pour assurer la traçabilité dudit métal.

L'analyse de la pureté de l'or

La pureté (ou titre) de l'or est généralement exprimée en carats (à ne pas confondre avec le carat, la mesure de masse utilisée par les joailliers pour caractériser les pierres précieuses et équivalant à 0,2 g) ou en millièmes (mesure officielle française) (voir le Tableau 1 de la page suivante).

Photo © BRGM - Urbain de Cayeux

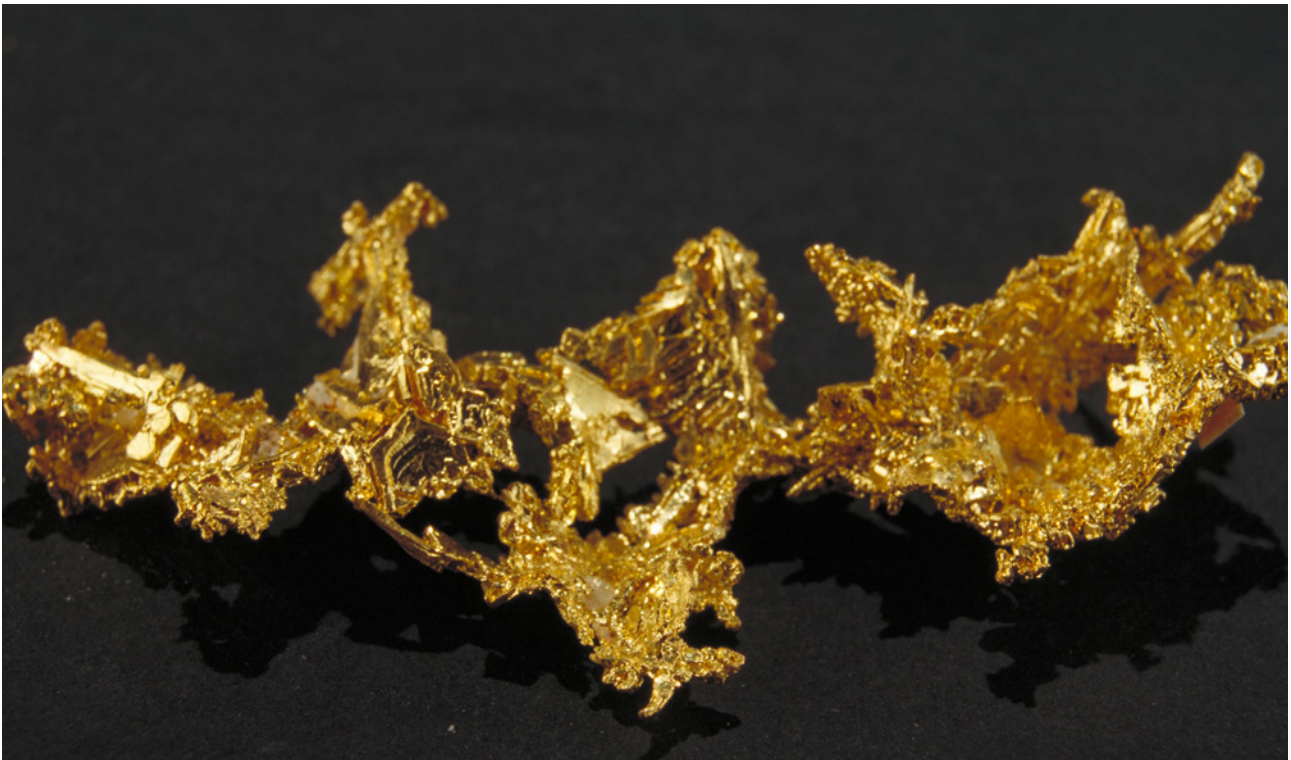


Figure 1 : Un échantillon d'or de 6 cm (Placer County, Californie, États-Unis).

Le carat des bijoutiers équivaut à 1/24 du poids total de l'alliage considéré. Un bijou en or de 24 carats est considéré comme étant en or pur. L'or 18 carats, appelé officiellement 750 millièmes, est constitué de 18 parts massiques d'or pur et de 6 parts d'un autre métal.

Le terme « or pur » est relativement peu explicite ; en effet, il est également attribué aux lingots, dont la pureté est au minimum de 99,5 %. Les techniques actuelles permettent de produire de l'or présentant une pureté de 99,999 %, aussi appelé or 5-9.

Afin de tester leur pureté, les minerais et objets en or sont « essayés », c'est-à-dire que leur teneur en or est déterminée en recourant à différentes méthodes.

L'essai d'or à la pierre de touche, un « procédé merveilleux et infaillible », selon Pline l'Ancien

L'utilisation de la pierre de touche, présente dans l'outillage de l'orfèvre depuis l'Antiquité (CAUQUET, 1991) ⁽¹⁾, reste la méthode la plus courante en bijouterie pour déterminer la pureté de l'or. Pline l'Ancien, dans sa définition de la pierre, en fait aussi mention dans un contexte minier ⁽²⁾.

Cette méthode consiste à marquer une pierre avec l'échantillon et à tester la trace d'or laissée sur la pierre avec différents acides de titrage. Si l'on applique un acide 14 carats

sur un morceau d'or de 14 carats, la trace ne change pas de couleur. En revanche, si l'on applique un acide 18 carats sur un morceau d'or 14 carats, la trace va rougir. Cette technique a l'avantage d'être très simple, mais sa précision est discutée dès le XVII^e siècle (BOIZARD, 1692).

L'essai d'or par coupellation

Cette méthode basée sur la purification de l'or est mentionnée dès l'Antiquité dans des textes grecs, puis dans des textes arabes. On en trouve également mention dans les plus anciens traités d'alchimie de l'Occident médiéval (TÉREYGEOL et THOMAS, 2003). L'utilisation de ce procédé comme méthode d'essai est décrite avec précision, en 1343, par une ordonnance de Philippe de Valois adressée aux essayeurs (HOEFER, 1842-1843). Cette technique consiste à mélanger le métal « à essayer » au plomb pour faire baisser sa température de fusion, puis à le chauffer dans une coupelle jusqu'à sa fonte (voir la Figure 2 de la page suivante). Contrairement à l'or, les autres métaux (cuivre, zinc, etc.) vont s'oxyder et être « absorbés » par le récipient contenant l'alliage en fusion. Au final, on obtient un « bouton » d'or quasi pur. Pour déterminer le titre d'or dans l'alliage de départ, il suffit que les essayeurs aient

Carats	Millièmes	Pourcentage
24	999/1 000	99,9 %
18	750/1 000	75 %
14	584/1 000	58,4 %
9	350/1 000	35 %

Tableau 1 : Tableau d'équivalence entre carats et millièmes des titres de l'or communément commercialisés en France.

(1) Plusieurs auteurs anciens ont mentionné l'utilisation de la pierre de touche : Theognis, Bacchylide, Sophocle, Hérodote, Platon, Aristote, Pline...

(2) PLINE, Histoire naturelle, XXXIII, 126 (traduction H. ZEHACKER, 1983, Paris, Les Belles-Lettres) : « ... Quand les experts, employant les pierres de touche comme une lime, ont prélevé un échantillon du filon, ils disent aussitôt combien il contient d'or, d'argent ou de cuivre, avec une marge d'erreur d'un scrupule : procédé merveilleux et infaillible ».

peser le morceau de métal avant la coupellation, puis le « bouton » après coupellation. Par une simple règle de trois, ils obtiennent alors le titre de l'or.

Dans l'industrie minière, ce procédé couplé à des techniques d'analyse modernes est toujours utilisé pour déterminer la teneur en or d'un minerai ou d'un alliage (Document SGS, 2010). Comme dans les temps anciens, l'échantillon est mélangé à un autre métal (plomb ou nickel), puis purifié par coupellation. Le « bouton » obtenu est ensuite analysé par voie humide en spectroscopie (ou spectrométrie), ou par voie sèche en analyse par activation neutronique.

L'analyse des impuretés présentes dans l'or

L'or natif est souvent allié à l'argent, au cuivre et au mercure et, dans une moindre mesure, aux éléments du groupe du platine. Outre ces métaux, l'or peut également contenir de faibles quantités (entre 10 000 et 10 mg/kg) de la plupart des éléments présents dans le tableau périodique (BOYLE, 1979). Ces éléments mineurs et traces sont présents :

- en tant qu'éléments de substitution dans le réseau cristallin de l'or : il s'agit de l'argent, du cuivre, du fer, du nickel, du mercure, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du tellure, du palladium et du platine ;
- sous forme d'inclusions minérales formées lors de la genèse de l'or : inclusions constituées, outre le soufre, d'éléments comme le fer, le cuivre, le zinc, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le tellure, le bismuth et le sélénium ;
- en tant que minéraux piégés physiquement durant le transport ou l'altération (terres rares) (HRUSCHKA *et al.*, 2016).

Tout au long de la chaîne opératoire d'extraction de l'or, les différents procédés métallurgiques utilisés vont considérablement altérer la signature initiale du minerai en modifiant les proportions entre les différents éléments chimiques. Certains éléments sont éliminés lors de la mise en œuvre des différents procédés, une élimination intervenant en particulier par volatilisation ou par séparation dans les déchets (par exemple, l'arsenic, le bismuth, etc.). D'autres sont l'objet d'ajouts (par exemple, le mercure, dans le cas du procédé d'amalgamation).

L'or affiné obtenu en fin de chaîne opératoire est d'une grande pureté, présentant une teneur en or généralement supérieure à 99,5 %. Plusieurs éléments sont toutefois toujours présents à l'état de trace dans ce produit dit pur. On trouve principalement les éléments suivants : l'argent (jusqu'à 90 mg/kg), le cuivre, le palladium, le silicium (jusqu'à 50 mg/kg), ainsi que l'arsenic et le magnésium (jusqu'à 30 mg/kg). L'or affiné contient également d'autres éléments, mais à des teneurs inférieures au mg/kg. Les bijoux créés à partir de cet or affiné sont des alliages combinant l'or avec d'autres métaux ajoutés pour faire varier sa couleur (argent, cuivre, aluminium et palladium) et augmenter sa dureté et sa durabilité (nickel et zinc).

Plusieurs techniques analytiques permettent d'identifier les impuretés contenues dans l'or. Ces techniques



Figure 2 : Un atelier d'essayeur à la fin du XVI^e siècle publié dans Thomas *et al.* (2006), d'après Lazarus Ercker (1580). Dans le fond, à droite, un four de coupellation est visible.

peuvent être destructives ou non destructives. Ce peut être soit une analyse globale, soit une analyse *in situ* destinée à caractériser l'hétérogénéité des échantillons. Dans ce paragraphe, nous allons uniquement développer les techniques permettant une analyse *in situ* à haute résolution spatiale des échantillons d'or.

Microscope électronique à balayage couplé à la spectroscopie dispersive en énergie (SEM-EDS pour Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy)

Cette technique permet une analyse qualitative et semi-quantitative. Pour connaître la composition d'un échantillon, celui-ci est bombardé par un flux d'électrons, et on analyse les rayons X émis. L'analyse est rapide, puisque tous les éléments chimiques (du bore jusqu'à l'uranium) sont détectés en même temps. Les limites de détection se situent entre 1 et 0,1 % de concentration pour les éléments de poids atomique allant de moyens à légers. Le volume de matière analysée est au minimum de $1 \mu\text{m}^3$.

Microsonde électronique (EPMA, pour Electron Probe Micro Analysis)

À l'instar du SEM-EDS, cette technique permet d'analyser une surface de quelques μm^2 en la bombardant par un flux d'électrons et en analysant les rayons X émis en retour par la matière. Comparée au SEM-EDS, elle offre de meilleures limites de détection (jusqu'à $< 100 \text{ mg/kg}$) ; les temps nécessaires à la mesure sont en revanche plus longs. Avec cette technique, il peut être procédé à une analyse quantitative en étalonnant le détecteur avec des standards d'élément pur.

Les deux méthodes précitées sont non destructives (absorption faite de la préparation de l'échantillon). Elles ont l'avantage de permettre à la fois d'effectuer une observation microscopique fine et d'analyser les compositions chimiques à haute résolution spatiale.

Plus récemment, au début des années 2000, des systèmes de contrôle automatisé des microscopes électroniques

Photo © BRGM

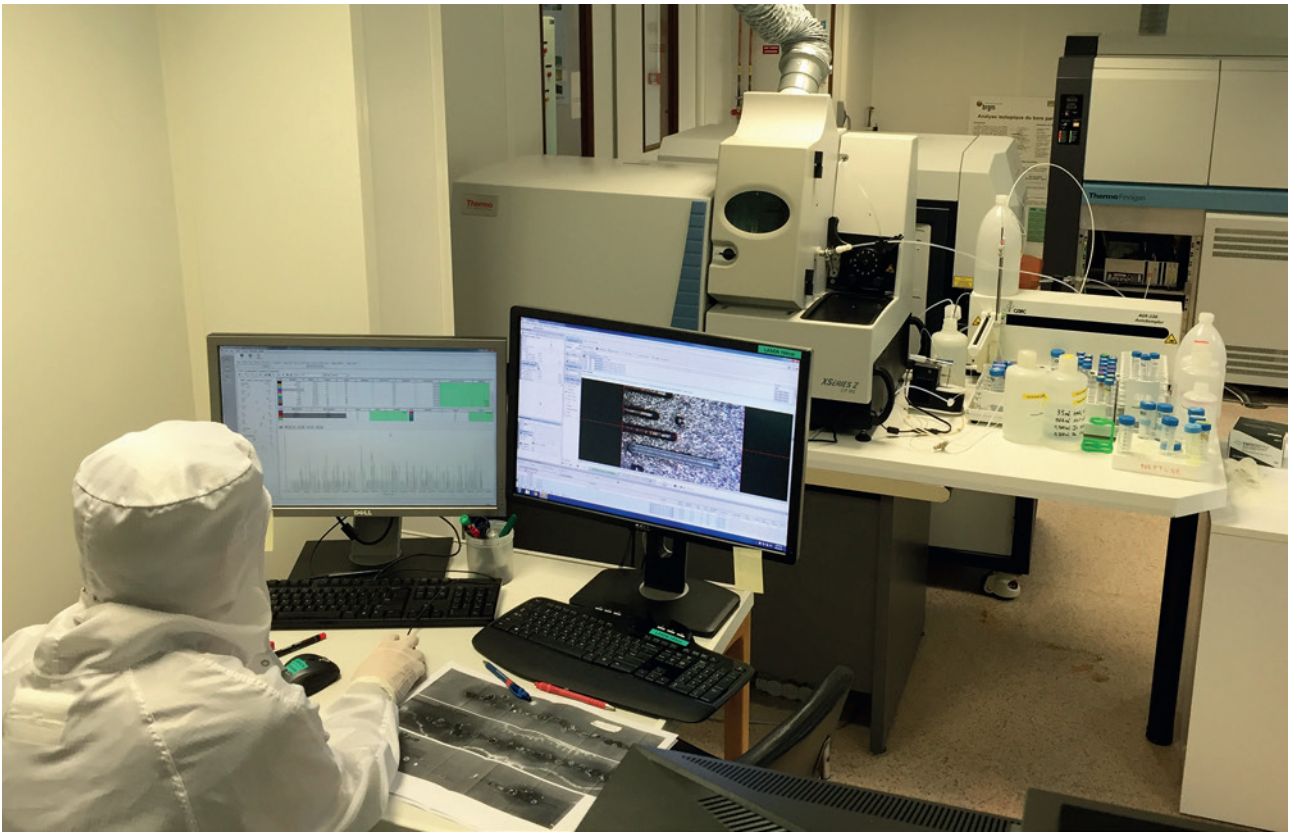


Figure 3 : Spectromètre de masse à source plasma couplé à l'ablation laser (LA-ICP-MS) utilisé dans le laboratoire du BRGM.

ont été développés, tels que QEMSCAN, MLA, Mineralogic, TIMA ou INCAMineral. Ces systèmes permettent aujourd'hui de réaliser des analyses visant à une recherche systématique de particules d'or dans des échantillons, et ce sans la présence constante de l'opérateur (GOODALL et SCALES, 2007 ; GOODALL et BUTCHER, 2012). Couplés à l'analyse d'images en haute résolution, ils permettent d'acquérir des données statistiques sur la répartition des grains d'or, la taille et la forme des particules, la nature des minéraux associés englobant l'or, etc. Cette technique s'est généralisée dans les laboratoires industriels miniers, les informations obtenues étant essentielles pour améliorer et optimiser les procédés de traitement métallurgique utilisés pour extraire l'or des minerais.

Spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS, pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy)

Une impulsion laser hautement énergétique est concentrée sur un petit point d'analyse pour former un plasma qui atomise et excite l'échantillon. La détection se fait par émission de lumière suivie d'une analyse spectrale. Cette technique permet une analyse rapide et multi-élémentaire avec des limites de détection de l'ordre d'une dizaine de mg/kg et une résolution comprise entre 1 et 10 μm . Pour obtenir une analyse quantitative, il est nécessaire de disposer de standards d'or avec une composition connue. Cette technique est quasi non destructive, étant donné la masse négligeable de matériel qui est arraché à l'échantillon. Des instruments portables ont été développés pour réaliser des mesures directement sur site. Les inconvé-

nients du LIBS sont sa faible reproductibilité et une précision analytique qui est inférieure à 10 %.

Émission X induite par particules chargées (PIXE, pour Proton Induced X-ray Emission)

Avec cette méthode, il s'agit de capter les rayons X émis par l'échantillon lorsqu'il est placé dans le faisceau d'un petit accélérateur de particules. Cette technique est non destructive. La limite de détection pour les éléments les plus légers (numéro atomique, $Z = 20-60$) se situe entre 10 et 100 mg/kg ; elle est comprise entre 100 et 600 mg/kg pour les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 75. Cependant, il est difficile d'obtenir une haute résolution spatiale avec cette technique. En outre, la détection du mercure et du platine n'est pas possible en raison du chevauchement avec les raies L de l'or. Pour procéder à la quantification, des standards d'or avec une composition connue sont nécessaires.

Spectrométrie de masse avec ionisation par plasma à couplage inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS, pour Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)

Cette technique destructive consiste à arracher physiquement de la matière à l'échantillon à l'aide d'un laser, puis à la transporter jusqu'à un ICP-MS où elle sera atomisée et ionisée pour être analysée (voir la Figure 3 de la page suivante). Les lasers actuels permettent d'échantillonner des surfaces d'environ 50 à 100 μm de diamètre, les quantités de matière détruite sont donc de l'ordre du milligramme. Les limites de détection des spectromètres les plus em-

ployés s'échelonnent entre 0,05 et 1 mg/kg pour les éléments les plus lourds (platine, palladium, argent, etc.) et sont proches de 10 mg/kg pour les éléments légers les plus difficiles à analyser comme le fer. La réalisation de mesures quantitatives nécessite d'utiliser des standards d'or de composition connue pour calibrer la réponse de l'instrument et pouvoir ainsi recalculer les concentrations.

Application : la traçabilité de l'or

Les techniques analytiques précitées, en particulier les analyses *in situ*, sont couramment employées pour identifier la signature chimique de différents composés aurifères. En archéométrie, ces signatures sont utilisées pour retracer les voies de circulation des pièces de monnaie, des bijoux et des objets anciens en or (BROSTOFF *et al.*, 2009 ; GUERRA et CALLIGARO, 2004 ; NOCETE *et al.*, 2018). En exploration minière, la signature des grains d'or alluviaux sert à localiser leur source et à cibler les gisements primaires (ANTWEILER et CAMPBELL, 1977 ; CHAPMAN *et al.*, 2002 ; CHAPMAN and MORTENSEN, 2006 ; McINNES *et al.*, 2008).

Plus récemment, ces signatures chimiques, qui peuvent être combinées à des signatures isotopiques et minéralogiques, sont utilisées dans le but d'identifier et de certifier la provenance de minerais et produits contenant de l'or. En effet, la transparence et l'intégrité des chaînes d'approvisionnement en métaux sont devenues des enjeux majeurs du commerce international. Dans le cadre de la lutte contre l'exploitation et le trafic illégaux de métaux, des initiatives internationales récentes ont instauré l'obligation pour les sociétés importatrices de mettre en place un système de traçabilité de ces métaux tout au long de la chaîne d'approvisionnement. À ce jour, il y a trois principales façons de s'assurer de la traçabilité d'un minerai dans le cadre de la mise en œuvre des processus de diligence raisonnable. En effet, au système de vérification des chaînes de responsabilités s'ajoutent le marquage chimique et le traçage géochimique qui utilisent les signatures naturelles des minerais bruts ou traités ; ce sont des voies prometteuses du fait qu'elles sont très difficilement contournables.

En 2015, un projet financé par le WWF (pour World Wide Fund for Nature) a été mené par le BRGM sur la problématique de la traçabilité de l'or de Guyane (AUGÉ *et al.*, 2015). Ce projet a mis en évidence qu'une approche couplant à la fois l'étude morphoscopique des grains d'or et la détermination de leur teneur en éléments traces métalliques et de la composition de leurs inclusions permet d'identifier de manière satisfaisante la nature et l'origine géographique de différents concentrés aurifères. Une autre étude menée par Roberts *et al.* (2016) a montré qu'il était possible de distinguer l'or légal de l'or illégal à partir de leurs teneurs respectives en plomb, en arsenic, en antimoine, en étain, en sélénium et en tellure. Les différences dans les compositions sont dues aux procédés d'extraction qui sont différents d'une filière à l'autre.

Les études relatives à la traçabilité de l'or qui s'appuient sur des outils géochimiques sont encore peu nombreuses

(AUGÉ *et al.*, 2015 ; DIXON, 2014 ; HRUSCHKA *et al.*, 2016 ; SCHMIDERER, 2008). Elles ouvrent cependant des perspectives intéressantes quant à l'utilisation des impuretés contenues dans l'or pour assurer la traçabilité de celui-ci.

Références bibliographiques

ANTWEILER J. C. & CAMPBELL W. L. (1977), "Application of gold compositional analyses to mineral exploration in the United States", *Dev. Econ. Geol.* 9, pp. 17-29.

AUGÉ T., BAILLY L., BOURBON P., GUERROT C. & VIPREY L. (2015), « Faisabilité technique d'une traçabilité physico-chimique de l'or de Guyane », Rapport final BRGM, RC-64880-FR.

BOIZARD J. (1692), *Traité des monoyes, de leurs circonstances et dépendances*, Paris, éd. A. Clairand et Jean-Yves Kind, Documents d'histoire monétaire, 2000.

BOYLE R. W. (1979), "The geochemistry of gold and its deposits (together with a chapter on geochemical prospecting for the element)", *Geol. Surv. Bull.* 280.

BROSTOFF L. B., GONZÁLEZ J. J., JETT P. & RUSSO R. E. (2009), "Trace element fingerprinting of ancient Chinese gold with femtosecond laser ablation-inductively coupled mass spectrometry", *J. Archaeol. Sci.* 36, pp. 461-466.

CAUUEY B. (1991), « L'exploitation de l'or en Limousin, des Gaulois aux Gallo-Romains », in *Annales du Midi – Revue archéologique, historique et philologique de la France méridionale*, « De l'or limousin aux houillères du Gard : mines et mineurs du Midi de l'Antiquité à nos jours », pp. 149-181.

CHAPMAN R., LEAKE B. & STYLES M. (2002), "Microchemical characterization of alluvial gold grains as an exploration tool", *Gold Bull.* 35, pp. 53-65.

CHAPMAN R. J. & MORTENSEN J. K. (2006), "Application of microchemical characterization of placer gold grains to exploration for epithermal gold mineralization in regions of poor exposure", *J. Geochemical Explor.* 91, pp. 1-26.

DIXON R. (2014), "Provenance of illicit gold with emphasis on the Witwatersrand basin", PhD dissertation, University of Pretoria, South Africa.

GOODALL W. R. & BUTCHER A. R. (2012), "The use of QEMSCAN in practical gold deportment studies", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 121:4, pp. 199-204.

GOODALL W. R. & SCALES P. J. (2007), "An overview of the advantages and disadvantages of the determination of gold mineralogy by automated mineralogy", *Miner. Eng.* 20, pp. 506-517.

GUERRA M. F. & CALLIGARO T. (2004), "Gold traces to trace gold", *J. Archaeol. Sci.* 31, pp. 1199-1208.

HOEFER F. (1842), *Histoire de la chimie depuis les temps les plus reculés jusqu'à notre époque*, Paris, Firmin Did. ed.

HRUSCHKA F., MELCHER F. & KAIN-BÜCKNER B. (2016), "Analytical Tools to Constrain the Origin of Gold from Conflict-affected and High-Risk Areas: Scoping Study based on the DR Congo", BGR report, Leoben.

McINNES M., GREENOUGH J. D., FRYER B. J. & WELLS R. (2008), "Trace elements in native gold by solution ICP-MS and their use in mineral exploration: A British Columbia example", *Appl. Geochemistry* 23, pp. 1076-1085.

MICHEL R. (1985), « Métallurgie de l'or », *Tech. de l'ingénieur* M2384 V1, pp. 1-14.

NOCETE F., SÁEZ R., NAVARRO A. D., SAN MARTIN C. & GIL-IBARGUCHI J. I. (2018), "The gold of the Carambolo Treasure: New data on its origin by elemental (LA-ICP-MS) and lead isotope (MC-ICP-MS) analysis", *J. Archaeol. Sci.* 92, pp. 87-102.

ROBERTS R. J., DIXON R. D. & MERKLE R. K. W. (2016), "Distinguishing Between Legally and Illegally Produced Gold in South Africa", *J. Forensic Sci.* 61, pp. 230-236.

SCHMIDERER A. (2008), "Geochemische Charakterisierung von Goldvorkommen in Europa", PhD dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

SGS Minerals Services (2010), « Analyses de métaux précieux et autres analyses ».

TÉREYGEOL F. & THOMAS N. (2003), « La coupellation des alliages cuivre-argent : approche expérimentale de l'essai d'argent par voie sèche », *Rev. d'Archéométrie* 27, pp. 171-181.

THOMAS N., MARTINÓN-TORRES M., GOY C. & REHREN T. (2006), « La fouille archéologique du quartier Velotte à Montbéliard : nouvelles données sur des opérations de chimie oubliées », *Bull. la Société d'émulation Montbéliard* 155, pp. 441-465.