

Altération naturelle d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne

Cécile Le Carlier de Veslud, Christian Le Carlier de Veslud, Alain Ploquin,
Jean-Jacques Royer

► To cite this version:

Cécile Le Carlier de Veslud, Christian Le Carlier de Veslud, Alain Ploquin, Jean-Jacques Royer.
Altération naturelle d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne.
Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II, 2000, 330, pp.179-184. hal-02356280

HAL Id: hal-02356280

<https://hal-univ-rennes1.archives-ouvertes.fr/hal-02356280>

Submitted on 2 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Rubrique : Géomatériaux - minéralogie

L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne : un analogue de déchets vitrifiés

Natural weathering of archaeo-metallurgical slags : an analog for present day vitrified wastes.

Altération naturelle de scories paléométallurgiques

Cécile Mahé-Le Carlier*, Christian Le Carlier de Veslud**, Alain Ploquin***, Jean-Jacques Royer****

- * CRPG-CNRS 15 rue Notre Dame des Pauvres BP 20 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy
Cedex Tel : 03-83-59-42-24 Fax : 03-83-51-17-98
e-mail : cmahe@crpg.cnrs-nancy.fr

- ** CRPG-CNRS 15 rue Notre Dame des Pauvres BP 20 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy
Cedex
LIAD-ENSG Rue du doyen Marcel Roubault BP 40 54 500 Vandoeuvre-les-Nancy
tel: 03 83 59 64 27 Fax: 03 83 59 64 60
e-mail : carlier@ensg.u-nancy.fr

- *** CRPG-CNRS 15 rue Notre Dame des Pauvres BP 20 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy
Cedex Tel : 03-83-59-42-45 Fax : 03-83-51-17-98
e-mail : ploquin@crpg.cnrs-nancy.fr

- **** CRPG-CNRS 15 rue Notre Dame des Pauvres BP 20 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy
Cedex
LIAD-ENSG Rue du doyen Marcel Roubault BP 40 54 500 Vandoeuvre-les-Nancy
tel: 03 83 59 64 28 Fax: 03 83 59 64 60
e-mail : royer@ensg.u-nancy.fr

résumé - L'étude de l'altération naturelle de scories vitreuses de la métallurgie ancienne (100 à 4000 ans) suggère un même mécanisme global, débutant par l'extraction sélective des cations modificateurs du réseau vitreux (dont Pb et Ba) et conduisant à une élévation du pH de la solution altérante provoquant ainsi la dissolution du verre. Certains éléments restent sur place pouvant conduire à la formation d'hydroxydes (Al, Fe). Pb peut se localiser ensuite dans des hydroxydes de fer. Ba peut précipiter sous forme de sulfate. Les vitesses d'altération moyenne varient entre 20 à 180 $\mu\text{m}/1000$ ans.

Abstract - The study of the natural alteration of ancient vitreous slags (100 to 4000 years) suggests a same global mechanism. In a first stage, the weathering consists of a selective extraction of the modifier cations of glass (including Pb and Ba). This phenomenon is associated with an increase of the solution pH, inducing the glass dissolution. The elements with a weak limit of solubility remain in place and can form hydroxides (Al, Fe). Pb and Ba are extracted of weathered glass. Pb is located in Fe-hydroxides, Ba may form sulfides. The rate of alteration varies from 20 to 180 $\mu\text{m}/1000$ years.

Mots clés : scorie paléométallurgique, laitier, verre, altération, déchets

Keywords : archaeological slag, laitier, glass, alteration, wastes

Abridged English Version - I. INTRODUCTION. - Vitrification is an increasingly utilized procedure to stabilize nuclear and municipal solid wastes [Le Boulch and al. 1997] [Mahé - Le Carlier and al. 1999]. It is important to predict the long term durability of these so-called vitrified wastes. The elaboration of computer models [Fritz 1975] based on the knowledge of different types of glass alteration [Advocat and al. 1991] [Crovisier and al. 1990] can forecast the successive geochemical events. The results of such geochemical models can be tested by comparison to the alteration of natural analogs [Crovisier and al. 1992] [Magonthier and Petit 1992] or to anthropic analogs [Macquet and Thomassin 1992] [Mahé- Le Carlier 1997] [Sterpenich 1998]. We propose new analogs corresponding to several hundreds of years : archaeo-metallurgical slags. Their compositions are close to those of present time vitrified wastes, and may present high content for some pollutant elements.

II. METHODS. - Archaeo-metallurgical slags were produced during smelting and working of ore. Their compositions (mineralogy, structure) vary widely by the mere fact of their different ores and processing methods. The chemical composition of some of these slags have been reported in a database, named PALSID, accounting for about 2500 samples. Among these samples, two types of slags are presented in this study, according to the following criteria : major vitreous matrix, chemical compositions close to those of present day industrial wastes. One type of slag, named "laitier" [Mahé-Le Carlier 1997], often presents vitrified flow surfaces which may have been weathered in a natural environment. There are different types of deposits varying from open air stacks to underground conditions. Typical chemical compositions of these glasses are given in table 1. These slags have very low polluting element content, for this reason, a second type of slags, named "polymetallic", (metallurgy of lead, silver, copper, etc...), presenting high polluting element content (Pb, Zn, Ba or Cu) has also been studied. These polluting elements are concentrated, either in the vitreous matrix, or in sulfide or metals alloy prills, presenting interesting similarities with industrial wastes [Mahé-Le

Carlier 1997]. Specimens were consolidated by cyanolite glue, and after sawing, were included in epoxy resin. Microprobe profiles (fig.4) and X-ray pictures were obtained on their polished sections. The oxydation state of iron has been obtained by atomic spectroscopy, titration method and EELS.

III. RESULTS AND DISCUSSION. - The prills have disappeared from the sample surface. They appears to be dissolved quickly and their content are released in the surrounding environment. The study is then focused on the alteration of the vitreous matrix. The altered zones of buried or stacked in surface slags have been investigated in cracks or at the surface of samples (fig. 1). The results show that, despite the wide variability of selected samples from the point of view of chemical composition (table 1) as well as deposition conditions, the process of alteration seems to be the same for all slags. Three steps are suggested. At first (zone 1 near the unaltered glass, fig. 2), the network modifier elements (Ca, Mg, Mn Pb and Ba) are preferentially extracted by a probably exchange with the protons of the solution, in an acid environment which leads to an increase of the pH of the solution. The skeleton of the residual glass is mostly composed of Si. Fe^{2+} is oxydised to Fe^{3+} (fig. 3) and remains in place like other elements with Al. Later, the increase of the pH toward a neutral to moderatly basic environment, involves the acceleration of the silica release phenomenon by a probable mechanism of breaking strong links of the residual glass by hydroxyl ions of solution, begun in the first step, and produces the dissolution of the glass skeleton while elements like Fe^{3+} , Al, Ti or P remain in place (zone 2). In a confined environment, such as in cracks, neoformed phases (probably hydroxides (Al, Fe) in comparison with Magonthier and petit (1992) results) appear (zone 3). In polymetallic slags, Pb might be incorporated partially in Fe oxides (fig. 1b) while Ba may form sulfates [Mahé-Le Carlier 1997] (fig. 1c). No neoformed clay, able to trap elements like Ca or Mg in solution, has been observed.

Slags in buried deposits present only the first step of alteration. Alteration zones from the surface of slags in open air stacks show two steps. The three steps are present only in cracks, for the open air stored slags. The studies of natural analogs [Crovisier and al. 1992, Jercinovic and al. 1990] suggest that more advanced steps could be led to form clays and zeolites, not present here. In Our study, the presence of «oxy-hydroxydes» traduces the very first stages of alteration.

A rate of alteration can be estimated from the thickness of the best preserved altered layers. The obtained values, from 20 to 180 $\mu\text{m}/1000$ years, are higher than those obtained for basaltic glasses [Crovisier and al. 1983, Colombel 1996, Grambow and al. 1985], which can be explained by more severe conditions of alteration leading to a peeling of the altered layer from the glass and increasing its contacts with the leaching solution, and by a lower silicium content.

IV. CONCLUSION. - The alteration of archaeo-metallurgical slags in the natural environment presents similar mechanisms despite of the wide variability of samples from the point of view of chemical composition and deposition conditions. This mechanisms are similar to these observed by others authors (Crovisier and al. 1990, Advocat and al. 1991), associated with an evolution of altered zones in three steps, mainly linked to an evolution of the leaching solution, from a moderately acide toward a neutral or basic envrionment. The large analogy between these slags and present day vitrified wastes is very useful in predicting the long term behavior of these wastes. It leads to proposing alteration mechanisms, determining alteration rates and to characterizing the behavior of some pollutant elements.

I. INTRODUCTION. - La vitrification est un procédé de plus en plus utilisé pour la stabilisation des déchets ménagers ou industriels [Le Boulch et al. 1997] [Mahé - Le Carlier et al. 1999]. Il est donc important de connaître le comportement à moyen et long terme de ces déchets vitrifiés, autrement appelés "vitrifiat". Les tests de lixiviation

permettent d'appréhender les mécanismes d'altération des matrices vitreuses [Advocat et al. 1991] [Crovisier et al. 1990] et l'élaboration de modèles de calculs géochimiques [Fritz 1975] permet la prévision du comportement à long terme de ces matériaux. Cependant ces derniers ne reproduisent jamais exactement le milieu naturel. L'étude d'analogues naturels [Crovisier et al. 1992] [Magonthier et Petit 1992] ou anthropiques [Macquet et Thomassin 1992] [Mahé - Le Carlier 1997] [Sterpenich 1998] est un moyen d'apprécier le comportement à l'altération dans des conditions naturelles et de valider les calculs prévisionnels. Nous proposons de nouveaux analogues, les scories paléométallurgiques, correspondant à des périodes de temps allant de 100 à 4000 ans, période de temps intermédiaire entre celle des tests de laboratoire et celle des analogues naturels volcaniques. Leurs compositions sont proches de celles des déchets vitrifiés actuels et peuvent présenter de fortes teneurs en certains éléments polluants.

II. MATÉRIEL ET MÉTHODES. - Les scories de la métallurgie ancienne correspondent aux déchets obtenus lors des différentes phases de transformation d'un minerai en métal (réduction, décarburation, forgeage...). Les compositions chimiques des déchets de la métallurgie ancienne sont regroupées dans une base de données nommée PALSID (environ 2500 échantillons). Parmi la large gamme de compositions, nous avons sélectionné un certain nombre de spécimens selon les critères suivants : matrice vitreuse dominante, composition proche de celles de déchets vitrifiés actuels (tableau 1). Deux types de scories ont ainsi été étudiés. Un premier type de scories de réduction de minerais de fer, appelé "laitier" [Mahé-Le Carlier 1997] présente, pour certains spécimens, des surfaces de coulées vitreuses qui se sont altérées au contact du milieu naturel. Les modes de dépôt de ces laitiers sont divers allant du dépôt en surface (en amas ou étalés dans les champs) à l'enfouissement sous des colluvions. Les matrices vitreuses présentent une large gamme de composition chimique (tableau 1). Le fer présent dans le verre est très majoritairement divalent (tableau 1). Ces scories sont pauvres en éléments lourds, c'est pourquoi, un second type de scories provenant de

métallurgies des polymétalliques (plomb argentifère, cuivre etc...) ont été étudiées. Celles-ci peuvent présenter de fortes teneurs en certains éléments polluants (Pb, Zn, Cu ou Ba) dans la matrice vitreuse (tab. 1, Ste Marie aux Mines). Ces éléments polluants se localisent soit dans la matrice vitreuse, soit dans des billes de sulfures ou d'alliages métalliques, ce qui est également le cas de certains déchets vitrifiés actuels [Mahé-Le Carlier 1997].

Les échantillons prélevés sont consolidés par de la colle à la cyanolite avant sciage puis les morceaux obtenus sont inclus dans la résine et polis. Des profils à la microsonde électronique et des images X (SX-50 Cameca, Univ. Poincaré Nancy I) ont été réalisés au travers des zones. L'état d'oxydation du fer a été étudié par absorption atomique pour Fe^{3+} et par volumétrie pour Fe^{2+} (SARM, CRPG-CNRS Nancy) et par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (CM20 Philips, Univ. Poincaré Nancy I).

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION. - L'observation des surfaces de scories anciennes montre que les billes de sulfures et d'alliages métalliques ne sont plus présentes. Il s'agit là de phases instables dans les conditions physico-chimiques du milieu naturel, elles doivent disparaître très rapidement par dissolution et oxydation. Les éléments polluants piégés dans ces phases sont alors susceptibles de passer dans le milieu environnant. Le reste de l'étude se focalise sur la matrice vitreuse et le devenir des éléments polluants qu'elle contient.

Les zones d'altération des scories enfouies ou déposées en surface ont été observées à la surface des échantillons (fig. 1) ou dans des fissures. Les fissures peuvent résulter d'une fracturation de la scorie lors du refroidissement, après écoulement hors du four (Mahé et al. 1995). Les variations des conditions climatiques peuvent également engendrer une modification des interfaces par la réouverture de certaines fractures ou la création de microfissures perpendiculairement ou parallèlement au front d'altération. A partir des spécimens sélectionnés et malgré leur hétérogénéité, un mécanisme global pour l'altération est proposé ainsi que l'évaluation des vitesses d'altération. L'ensemble des

scories déposées en surface montre une même tendance évolutive de la concentration de certains éléments dans la couche d'altération, selon trois étapes représentés sur les profils par trois zones (fig. 2).

Zone 1. Zone d'altération proche du verre sain. - Les cations formateurs de réseau (principalement Si, Al) marquent un enrichissement relatif alors que les cations modificateurs (Ca, Mg, Mn, Pb et Ba) sont très fortement appauvris dès le front d'altération. Ceci suggère qu'il est resté sur place un verre résiduel concentrant les cations formateurs. Ce verre est constitué essentiellement par de la silice bien qu'une faible quantité de celle-ci soit extraite, visible sur les images X (fig. 1a). De plus, ces résultats suggèrent une extraction préférentielle des éléments modificateurs de réseau qui pourrait résulter d'un phénomène d'interdiffusion entre les cations modificateurs du verre et les ions H^+ ou H_3O^+ de la solution en milieu acide. Les micro-analyses par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (fig. 3) montrent que dans les zones altérées en conditions oxydantes, une majorité du fer divalent dans le verre s'oxyde en Fe^{3+} dès le front d'altération. Eick et al. (1996) observent un comportement semblable lors de l'altération de basaltes lunaires. Dans les zones d'altération en conditions réductrices, le fer reste sous sa forme divalente. Fe^{3+} , qui possède une faible limite de solubilité, reste sur place comme d'autres éléments tel que Al.

Zone 2. Zone d'altération plus éloignée du verre sain. - La teneur en silicium chute fortement, alors que d'autres éléments tels Al et Fe^{3+} marquent un enrichissement relatif (fig. 2), progressif et continu. Un comportement similaire observé en laboratoire sur des essais d'altération en milieu confiné de verres basaltiques [Crovisier et al. 1990] et nucléaires [Advocat et al. 1991] a été interprété comme traduisant une dissolution du verre par un mécanisme de rupture des liaisons fortes du verre par des ions hydroxyles de la solution. Ceci serait attribuable à une élévation du pH vers un milieu neutre voire faiblement basique résultant probablement d'un phénomène d'interdiffusion.

Zone 3. Zone d'altération localisée dans les fissures. - Dans certaines zones, correspondant particulièrement aux fractures, des phases néoformées, amorphes à l'échelle des rayons X, ont été observées. Les résultats de la littérature, pour un cas similaire (Magonthier et Petit, 1992), suggèrent qu'il pourrait s'agir d'hydroxydes (Al, Fe). Le colmatage des fissures, fréquemment observé, a probablement diminué la perméabilité de celles-ci, conduisant à un milieu plus confiné, permettant la précipitation de ces phases. Dans le cas des scories polymétalliques, Pb peut se concentrer dans les «oxy-hydroxydes» de fer à raison de quelques pourcents (fig. 1b) [Mahé-Le Carlier 1997]. Les cations modificateurs tels que Ca et Mg sont évacués de l'ensemble de la zone d'altération, la faible teneur en silice disponible en solution ne permettant pas la création de phases néoformées susceptibles de les piéger (Crovisier et al. 1992). Du fait des conditions de dépôt diverses, d'autres phases néoformées sont apparues. Ainsi, Ba peut précipiter assez facilement, sans doute sous forme de sulfate (fig. 1c), le S étant disponible dans le milieu suite à la déstabilisation des sulfures.

La présence d'une zone enrichie relativement en silice (zone 1) sur l'ensemble des zones d'altération suggère que l'attaque a débuté en conditions acides. Par la suite, l'évolution du processus d'altération dépend des conditions de dépôt. Les zones d'altération situées en surface de coulée d'échantillons enfouies sous des colluvions, présentent une altération correspondant à la zone 1, voire plus rarement à la zone 2. Les zones d'altération situées en surface de coulée de spécimens déposés en surface présentent les deux premières zones d'altération. Dans les fissures de ces derniers échantillons, le confinement conduit à la précipitation de phases néoformées (zone 3) dont la nature est directement liée au chimisme de la scorie hôte. Néanmoins, les fissures peuvent se réouvrir au cours du temps et servir de drains, permettant le renouvellement des solutions altérantes, ainsi que l'évacuation des espèces mises en solution. L'étude d'analogues naturels [Crovisier et al. 1992] [Jercinovic et al. 1990] suggère que des stades plus avancés pourraient conduire à la formation d'argile ou de zéolites, non

décelées ici. Dans notre étude, les phases néoformées, principalement des oxyhydroxydes, traduisent alors les tous premiers stades de l'altération.

Une vitesse moyenne d'altération peut être estimée d'après le rapport "épaisseur de la couche altérée/temps d'altération". Celle-ci a été calculée sur un ensemble d'échantillons présentant encore leur surface de coulée originelle. Pour les zones situées en surface, cela donne des valeurs allant de 20 à 180 $\mu\text{m}/1000$ ans. Elles sont plus élevées que celles obtenues à partir de l'étude de l'altération des basaltes, soit une vitesse initiale de 30 $\mu\text{m}/1000$ ans puis une vitesse à long terme de 2 à 4 $\mu\text{m}/1000$ ans (Crovisier et al. 1983, Colombel 1996, Grambow et al. 1985). Ceci est dû à la combinaison de deux facteurs aggravants. En premier lieu, l'alternance gel/dégel peut conduire à décoller la couche altérée du verre sain laissant ce dernier régulièrement en contact avec la solution altérante, comme ceci a été observé sur la plupart des échantillons stockés en surface. En second lieu, les compositions chimiques des verres des scories présentent généralement des teneurs en silice plus faibles que celle des analogues naturels conduisant à une plus grande fragilité chimique.

IV. CONCLUSION. - L'altération de scories vitreuses de la métallurgie ancienne dans le milieu naturel présente globalement des mécanismes semblables bien que les modes de dépôt et leur chimisme soient différents. Ces mécanismes sont tout à fait comparables à ceux observés par d'autres auteurs (Crovisier et al. 1990, Advocat et al. 1991), avec une évolution des zones d'altération en milieu oxydant en trois parties liée principalement à une évolution de la solution altérante depuis un milieu faiblement acide vers un milieu neutre voire basique. La grande analogie de composition entre les déchets de la métallurgie ancienne et certains déchets vitrifiés actuels est d'un grand intérêt pour étudier le devenir de ces derniers pour des périodes de temps de quelques centaines d'années, car elle permet de proposer des mécanismes d'altération des matrices vitreuses, d'estimer les vitesses moyennes d'altération et de caractériser le comportement de certains éléments polluants.

REMERCIEMENTS

Cette étude a bénéficié du soutien de l'ADEME et de nombreux collègues archéologues et de leurs institutions.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADVOCAT T., CROVISIER J.L., VERNAZ E. (1991) Corrosion du verre nucléaire R7T7 à 90°C : passage d'une dissolution sélective à congruente par élévation du pH, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 313, 407-412.

COLOMBEL P. (1996) Etude du comportement à long terme de vitrifiats de REFIOM. Thèse Poitiers 310p.

CROVISIER J.L., THOMASSIN J.H., JUTEAU T., EBERHART J.P. TOURAY J.C., BAILLIF P. (1983) Experimental seawater basaltic glass at 50°C: Study of early developed phases by electron microscopy and X-ray photoelectron. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 47, 377-387.

CROVISIER J.L., ATASSI H., DAUX V., EBERHART J.P. (1990) Hydrolyse d'un verre basaltique à 60°C. Dissolution sélective puis congruente par élévation de pH, *C.R. Acad. Sci. Paris* t 310, série II, p 941-946.

CROVISIER J.L., HONNOREZ J., FRITZ B., PETIT J.C. (1992) Dissolution of subglacial volcanic glasses from Iceland: laboratory study and modelling, *Applied Geochemistry*, Suppl. Issue n°1, 55-81.

EICK M.J., GROSSL P.R., GOLDEN D.C., SPARKS D.L., MING D.W. (1996) Dissolution kinetics of a lunar simulant at 25°C : the effect of pH and organic acids, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60, 157-170.

FRITZ B. (1975), Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Sci. Géol. Mém. Strasbourg*, 41, 1975, 152p.

- GRAMBOW B., JERCINOVIC M.J., EWING R.C., BYERS C.D. (1985) Weathered basalt glass: a natural analogue for the effects of reaction progress on nuclear waste glass alteration, *in* Scientific Basis for Nuclear Waste Management IX (ed L.O. Werme), 263-272, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 50, Pittsburgh, Pennsylvania.
- JERCINOVIC M.J., KEIL K., SMITH M.R., SCMITT R.A. (1990) Alteration of basaltic glasses from north-central British Columbia, Canada. *Geochimica Cosmochimica acta*, 54, 2679-2696.
- LE BOULCH D., KRAUS F., BENSE P., HUVELIN B., (1997) Propriétés d'un vitrifiat de REFIOM, *In: Procédés de Solidification et de Stabilisation des Déchets*, Nancy, 28 novembre-1^{er} décembre 1995, J.M. Cases, F. Thomas eds., 510-514.
- MACQUET C., THOMASSIN J.H. (1992) Archeological glasses as modelling of the behavior of buried nuclear waste glass. *Applied Clay science*, 7, 17-31.
- MAGONTHIER M.C., PETIT J.C. (1992) Rhyolitic glasses as natural analogues of nuclear waste glasses: behaviour of an Icelandic glass upon natural aqueous corrosion, *Applied Geochemistry, Suppl. Issue*, 1, 83-93.
- MAHÉ-LE CARLIER C. (1997) Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle et expérimentale. Thèse INPL Nancy, 337p.
- MAHE C., LE CARLIER DE VESLUD C., ARNOLD M. (1995) Contraintes internes dans des scories paléométallurgiques : Quantification par photoélasticimétrie et par modélisation. *In : Procédés de solidification et de Stabilisation des Déchets*, 28 novembre-1^{er} décembre 1995, Nancy, J.M. Cases, F. Thomas eds, p 412-417.
- MAHE-LE CARLIER C., PLOQUIN A., ROYER J.J., (1999) Caractérisation minéralogique et chimique des vitrifiats de REFIOM: importance de la localisation des éléments polluants, *DECHETS - Sciences et techniques*, n° 14, p 5-9.
- STERPENICH J. (1998) Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement. Thèse Nancy I, 450p.

	Ludres	Oul- ce14	Oul- ce11	RGV	Lapp- CE1	SL-CE12	Bord.	St M-ech 3	Vit.	Vit.
SiO2	34,95	56,83	55,54	55,31	61,28	48,22	55,02	54,41		
Al2O3	13,98	7,17	4,26	10,51	3,42	7,45	6,82	8,37		
FeO	10,26	11,34	9,80	2,26	1,26	5,72	2,52	17,40		
Fe2O3	0,94	0,63	1,29	0,30	0,20	0,70	0,53	1,81		
MnO	0,77	1,89	0,98	0,34	3,27	2,60	11,56	1,57		
MgO	2,10	2,71	2,64	0,99	5,72	11,04	8,41	2,92		
CaO	31,09	15,69	22,77	24,68	24,06	21,45	11,41	9,38		
Na2O	0,48	0,06	0,14	0,25	0,33	0,11	0,29	0,44		
K2O	1,44	3,34	1,44	2,84	0,51	1,89	2,04	2,58		
TiO2	0,57	0,43	0,51	0,56	0,02	0,42	0,26	0,42		
P2O5	3,50	0,25	0,23	0,07	0,00	0,21	0,07	0,40		
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-		
PbO	-	-	-	-	-	-	-	-		
Sb2O3	-	-	-	-	-	-	-	-		
Total	100,08	99,52	99,60	98,11	100,07	99,81	99,93	99,70		

Tab. 1. - Analyses chimiques du verre sain de quelques scories. Oulc : site de Oulches (Berry) III-IV^{ème} siècle après J.C. - RGV : Rogéville (Lorraine) XVI^{ème} s. - Lapp : Lapphytan (Suède) XVI^{ème} s. - SL : Savignac-Lédrier (Dordogne) XIX^{ème} s. - Bord. : Bordogna (Alpes) XVI^{ème} s. - St-M : Ste Marie aux Mines (Vosges) XVI^{ème} s. - Vit. : Vitriifiés de REFIOM. "-" : valeurs en dessous du seuil de détection.

Tab. 1. - Chemical analysis of the unaltered glass of some slags. Oulc : Oulches site (Berry) III-IVth after J.C. - RGV : Rogéville (Lorraine) XVIth. - Lapp : Lapphytan (Sweden) XVIth. - SL : Savignac-Lédrier (Dordogne) XIXth. Bord. : Bordogna (Alpes) XVIth s. - St-M : Ste Marie aux Mines (Vosges) XVIth s. - Vit. Vitriified wastes named "Vitriifiés de REFIOM". "-" : under detection value.

Fig. 1 - Zone altérée en surface de différentes scories (Photo en rétrodiffusée -BSE- et images X): A - Oulches (Berry - III-IV^{ème} siècle), B- Ste Marie aux Mines (Vosges - XVI^{ème} siècle), C- L'Argentièrre-la-Bessée (Alpes - XVI^{ème} siècle)

Fig.1 - Altered zone on the surface of different slags (Backscattered image -BSE- and X-ray images) : A - Oulches (Berry - III-IVth), B - Ste Marie aux Mines (Vosges - XVIth), C - Argentièrre-la-Bessée (Alpes - XVIth)

Fig. 2 - Profils chimiques réalisés au travers des zones d'altération au moyen de la microsonde électronique. A. - Site de Oulches (Berry) III-IV^{ème} siècles après J.C., échantillon OULC-CE11. Profil à travers une fissure à l'intérieur de la scorie; B. - Site de Ste Marie aux Mines (Vosges) XVI^{ème} siècle. Profil en surface d'un échantillon enfoui dans le sol.

Fig. 2.- Chemical profiles across altered glass using electron microprobe analysis. A. - Oulches site (Berry) III-IVth centuries after J.C., OULC-CE11 sample. Profil across a crack in the slag; B. - Ste Marie aux Mines site (Vosges) XVIth. Profil through the surface of a sample in a buried deposit.

Fig. 3. - Spectres EELS (Spectroscopie par perte d'énergie des électrons) du verre sain et altéré d'une scorie de Ludres (tableau 1). Les pics sont représentatifs des niveaux d'énergie L2 et L3 dans les atomes (correspondant aux transitions de $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ à $3d$). La position du pic L3 tend à évoluer vers des énergies plus hautes lorsque la valence de l'élément augmente. I (L3/L2) est caractéristique de l'état d'oxydation de l'élément. Les spectres des échantillons sont comparés à ceux de matériaux standards (FeO et Fe₂O₃) où la valence de l'élément est connue. Le verre sain présente un spectre similaire à celui de FeO indiquant une valence 2+ tandis que le verre altéré a un spectre semblable à celui de Fe₂O₃ indiquant une valence 3+.

Fig. 3. - EELS spectra (Electron Energy Loss Spectroscopy) of unaltered and weathered glass (Ludres slag, table 1). Peaks L3 and L2 correspond to transitions from $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ to $3d$. The L3 peak position tends to shift to higher energy as the formal valence of the element is increased. I (L3/L2) is characteristic of the element oxidation state. Samples spectra are compared with standard material spectra (FeO and Fe₂O₃) for which

the element valence is known. The unaltered glass spectrum is similar to the FeO one, indicating a 2+ valence, whereas the weathered glass spectrum is similar to the Fe₂O₃ one indicating a 3+ valence.

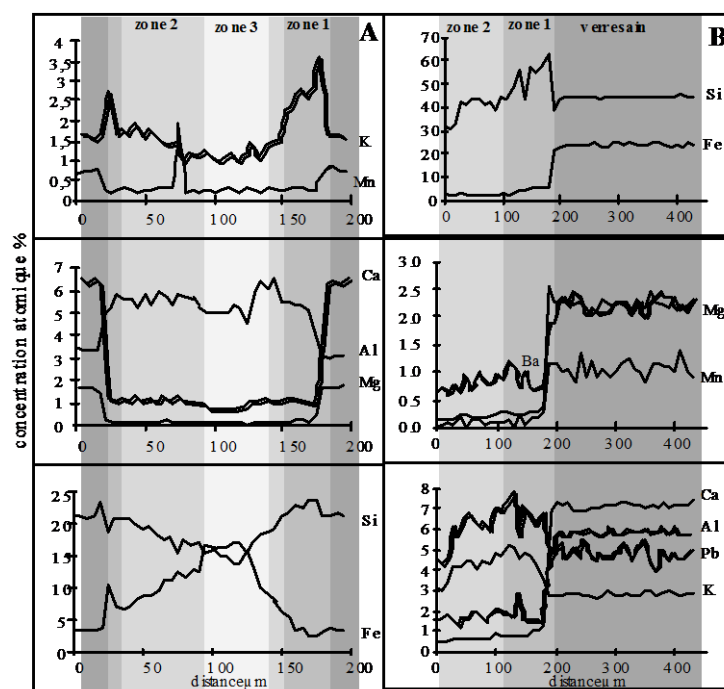


Figure 2