



**HAL**  
open science

## Les scories de la métallurgie ancienne : des analogues pour la prévision du vieillissement des déchets actuels

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

### ► To cite this version:

Cécile Le Carlier de Veslud, Alain Ploquin, Jean-Jacques Royer, Christian Le Carlier de Veslud. Les scories de la métallurgie ancienne : des analogues pour la prévision du vieillissement des déchets actuels. Revue de la Société de l'industrie minérale, 1999. hal-02356553

**HAL Id: hal-02356553**

**<https://univ-rennes.hal.science/hal-02356553>**

Submitted on 26 Apr 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.

# LES SCORIES DE LA MÉTALLURGIE ANCIENNE : DES ANALOGUES POUR LA PRÉVISION DU VIEILLISSEMENT DES DÉCHETS ACTUELS

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

CRPG/CNRS, 15 rue Notre Dame des Pauvres, 54501 Vandoeuvre-Les-Nancy

## RÉSUMÉ

La société actuelle produit des quantités sans cesse croissantes de déchets. Ceux-ci sont une source potentielle de pollution et il est alors nécessaire de pouvoir les stabiliser et de connaître leur devenir. Une des voies principales de stabilisation est la vitrification. Afin de connaître le comportement à long terme de ces nouveaux matériaux, plusieurs voies ont été développées, dont notamment l'étude d'analogues, naturels ou anthropiques. Nous proposons dans ce travail de s'intéresser aux scories de la métallurgie ancienne, qui sont régulièrement retrouvées au cours de fouilles archéologiques et qui sont âgées de 100 à 4000 ans. La caractérisation macroscopique, minéralogique et chimique de ces matériaux et de certains déchets vitrifiés actuels (vitrifiats de REFIOM, déchets nucléaires), a montré une grande analogie de composition chimique et minéralogique entre ces déchets actuels et ces matériaux anciens. Globalement, ils sont formés de phases minérales semblables (spinelle, silicates, sulfures, alliages métalliques), noyés dans une matrice vitreuse, et contiennent pour un grand nombre de cas, des très fortes teneurs en éléments polluants. Cette matrice étant fondamentale pour la cohésion des matériaux et donc sa résistance à l'altération, l'étude s'est orientée vers la connaissance des mécanismes d'altération des verres. Les résultats obtenus ont montré une altération continue mais passant par trois stades successifs : le départ des gros cations du verre (Ca, Mg), la dissolution du squelette vitreux (départ de la silice), la précipitation de phases néoformées. Les vitesses moyennes obtenues vont de 20 à 180  $\mu\text{m}/1000$  ans montrant ainsi une bonne résistance de ces matériaux dans le milieu naturel. Les perspectives d'étude sont variées avec notamment l'étude d'un site global avec le champ proche, permettant de connaître le devenir des éléments polluants après altération d'un site durant plusieurs centaines d'années. Ces sites de métallurgie ancienne peuvent alors être considérés comme des analogues pour le vieillissement de friches industrielles.

## INTRODUCTION

Aujourd'hui, notre société produit des quantités de déchets sans cesse croissantes. Ces déchets sont d'origines diverses, ménagères, industrielles, nucléaires. Leur entreposage est une source potentielle de pollutions de l'eau, l'air ou le sol, qui font encourir des risques de toxicité affectant la santé humaine, animale et végétale. Depuis une vingtaine d'années, la France, consciente de ce problème, a mis en place un système législatif en introduisant successivement les notions de "pollueurs-payeurs" (loi du 15 juillet 1975) et de déchets ultimes (loi du 13 juillet 1992).

La notion de déchet ultime provient de la volonté de n'accepter en décharge que les déchets inévitables, dans la limite des solutions de traitements techniquement et/ou économiquement acceptables. Cependant, le jugement de la qualité du déchet stabilisé est effectué à partir de

tests n'incluant pas l'évaluation de son comportement à long terme. En effet, un déchet est admis en décharge si la fraction lixiviable, obtenue par des tests de lixiviation à court terme est inférieure à un certain seuil défini par la réglementation. Cette évaluation ne représente pas les conditions réelles du stockage. Aussi, l'évaluation des mécanismes de dispersion des polluants ainsi que l'élaboration de procédés de stabilisation et de solidification des déchets est devenu un enjeu important.

Parmi les différents procédés technologiquement réalisables, la vitrification est certainement l'une des techniques les plus efficaces : forte diminution de volume, porosité quasi nulle, bonne durabilité chimique, valorisation possible etc... Néanmoins, il se pose le problème du comportement à long terme de ces verres de stockage et donc de la mise en solution et de la dispersion éventuelle des éléments polluants. Afin de caractériser ce comportement à long terme, plusieurs approches analytiques ont été élaborées : les tests en laboratoire qui permettent d'identifier les mécanismes d'altération, les tests in-situ qui permettent de se rendre compte des phénomènes globaux ayant lieu dans la nature, mais seulement sur des temps relativement courts, la modélisation qui extrapole les données obtenues en laboratoire et permet d'estimer le comportement à long terme, et enfin l'étude des analogues "naturel" qui donne des renseignements sur les mécanismes d'altération ayant lieu dans des conditions de stockage bien particulières et présentant des cinétiques très lentes.

Le concept d'analogues "naturels" était initialement appliqué au stockage des déchets radioactifs, il peut être également étendu aux déchets ultimes stabilisés industriels et ménagers. Un analogue "naturel" est un produit de composition chimique d'égale complexité que le produit destiné à être stocké montrant des processus d'altération estimés voisins de ceux qui devraient régner dans un stockage de déchets actuels, radioactifs, industriels ou ménagers, et ce, pour des échelles de temps comparables (quelques centaines ou quelques milliers d'années à quelques centaines de milliers d'années).

L'étude présentée ici concerne la caractérisation de matériaux vitrifiés actuels et archéologiques. Ce travail a consisté à démontrer la grande analogie de compositions chimiques et minéralogiques entre ces matériaux anciens et certains déchets vitrifiés pouvant être fabriqués dans un futur proche. L'étude s'attache dans un premier temps à définir les déchets vitrifiés actuels ainsi que les scories de la métallurgie ancienne. Ensuite, sera présentée la caractérisation minéralogique et chimique de ces différents matériaux démontrant ainsi une grande analogie entre ces déchets actuels et anciens. Enfin, dans une dernière partie, il sera montré comment l'étude des scories de la métallurgie ancienne peut apporter des renseignements quant au devenir des déchets vitrifiés actuels.

## LES DÉCHETS VITRIFIÉS ACTUELS : QUE SONT-ILS?

Deux types de déchets vitrifiés ont été pris en exemple lors de cette étude : il s'agit de déchets nucléaires de catégorie A et de vitrifiats de REFIOM issus de l'incinération des déchets ménagers.

### LES DÉCHETS NUCLÉAIRES DE CATÉGORIE A

L'énergie nucléaire a une position particulièrement importante en France d'où des responsabilités à assumer pour fournir des solutions satisfaisantes quant à la gestion à long terme des déchets produits. Ces déchets sont rassemblés en trois catégories. Les déchets de

catégorie A contiennent en faible quantité des éléments radioactifs de faible durée de vie. Ils doivent être stables sur une durée de 300 ans. Les déchets de catégorie B contiennent des éléments radioactifs à durée de vie beaucoup plus importante. Ils doivent être stockés au minimum 10 000 ans. Il est prévu actuellement qu'ils soient stockés en profondeur, mais un stockage en surface, dit "entreposage", est de plus en plus envisagé dans l'optique où ils pourraient être surveillés, voire retraités. Les déchets de catégorie C contiennent les éléments radioactifs les plus irradiants et avec les durées de vie les plus longues. Ils dégagent une très forte chaleur et doivent être stockés en profondeur.

Cette étude concerne les déchets de catégorie A produits par le CEA sur ses centres de recherche. Leur origine est très variée : déchets organiques, matières combustibles, échangeurs ioniques, boues, métaux, bétons, sols pollués, résidus d'incinération. Ce sont des matières contaminées contenant un certain nombre d'isotopes radioactifs tels que :  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Lu}$ , Sr,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{106}\text{Ru}$  et  $^{103}\text{Ru}$ . Dans la plupart des cas, le résidu ultime attendu est un verre ou un vitro-cristallin. Dans le cadre de la gestion des déchets de faible et moyenne activité, le CEA (Cadarache) s'est doté d'une installation PLASMARC permettant l'incinération de déchets d'origines diverses, non triés. L'intérêt du traitement des déchets par voie plasma réside dans le fait que ce traitement conduit, en une seule étape, à la réduction en volume des déchets ainsi qu'à l'élaboration de résidus ultimes convenant bien au stockage à long terme. L'installation est composée d'un four à torche plasma à arc transféré de 150 kW. Le four est équipé d'un bol rotatif tournant dans les trois dimensions. L'équipement peut traiter 20 kg de déchets par heure.

### LES VITRIFIATS DE REFIOM

La très grande diversité des déchets municipaux conduit à ce que ceux-ci contiennent des quantités non négligeables d'éléments polluants provenant pour leur grande majorité des piles électriques (Hg, Cd, Zn et Ni), des ferrailles (Pb, Cu et Cr), des fines (Cu, Pb, Ni et Zn), des caoutchoucs (Zn) et des papiers (Pb et Cr). Ces déchets sont donc potentiellement polluants et il est indispensable alors de limiter au maximum leur caractère toxique. Ceci peut être réalisé en effectuant un tri des déchets afin de récupérer les matières recyclables et en incinérant le reste. Toutefois, l'incinération produit des déchets ultimes tels que les mâchefers et les REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères) qui concentrent les éléments polluants.

Les unités d'incinération, ou UIOM (Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères), de moyenne et grande capacité produisent environ 200 à 250 kg de mâchefers par tonne d'ordures ménagères incinérées soit 3 Mt/an en France. Les procédés d'épuration des fumées produisent 25 à 40 kg de REFIOM (Résidus d'Épuration des Fumées d'Ordures Ménagères) et boues de lavage par tonne d'ordures ménagères. Les REFIOM concentrant nombre d'éléments emportés dans les fumées durant l'incinération. C'est le cas des éléments volatils tels que Hg, Cd ou Zn, mais aussi des éléments plus lourds tel le Pb. Il y a également Cl et S en grande quantité. Une tour de lavage doit donc être installée afin de traiter les gaz avant leur rejet dans l'atmosphère. Le retraitement de ces REFIOM est un problème important quand on considère que 400 000 tonnes de résidus sont produites annuellement en France.

Trois grandes voies de traitement sont proposées afin de stabiliser les REFIOM. Ce sont la stabilisation à froid par liants hydrauliques et donc incorporation dans des ciments, la stabilisation tiède par liants thermoplastiques ou bitumes et enfin la stabilisation par

traitement thermique afin de les transformer en granulats vitrifiés, ou cristallisés. Un recyclage de ces vitrifiats est envisagé. Le procédé de traitement thermique des REFIOM par arc électrique a été développé au Laboratoire Plasma d'EDF des Renardières. La taille de ce pilote correspond à la production d'une usine d'incinération pouvant traiter 8t/h d'ordures ménagères. L'ensemble du procédé consiste à porter les cendres volantes à une température suffisante permettant l'oxydation et la fusion des matières combustibles résiduelles (imbrûlés). La plate forme d'essais est constituée d'un four basculant équipé de 2 électrodes en graphite. La puissance électrique disponible est de 900 kW (450 v/2000 ampères). Les parois du four sont garnies de réfractaires, autorisant un fonctionnement à 1800°C. Le four a une capacité de traitement de 300kg/h. Le taux de réduction du volume des déchets initiaux (REFIOM) est d'environ 6. On obtient ainsi des vitrifiats de REFIOM partiellement cristallisé.

## LES SCORIES DE LA MÉTALLURGIE ANCIENNE

Il existe deux grandes familles dans la métallurgie : la sidérurgie et les métallurgies dites "polymétalliques". Les profondes évolutions techniques de la sidérurgie depuis l'Antiquité jusqu'à nos jours sont relativement bien documentées grâce à de nombreux travaux archéologiques et historiques, ainsi qu'au dépouillage d'archives et de documents iconographiques. Par contre, les autres métallurgies sont nettement moins bien documentées, surtout dans les périodes les plus lointaines, les archives étant extrêmement rares et les travaux archéologiques sur ces types de sites n'étant qu'à leurs débuts.

## HISTORIQUE ET CHAÎNE OPÉRATOIRE DE LA SIDÉRURGIE

La sidérurgie a débuté au Moyen Orient (Iran, Mésopotamie, Anatolie et Egypte) il y a environ 4000 ans par l'utilisation du fer natif météorique et tellurique. Aux IX-VIII<sup>ème</sup> siècles avant notre ère, le fer devient d'un usage fréquent au Moyen-Orient. A partir de là, plusieurs points de vue existent quant à la propagation de cette technologie. Selon le point de vue "diffusionniste", l'influence, par l'intermédiaire des grecs et des phéniciens se fera en direction des Balkans, du sud de l'Italie, en Espagne et au centre de L'Europe par le Caucase. Vers 500 avant J.C., au Nord des Alpes, le fer devient un métal commun. Les premiers objets en fer atteignent alors seulement les îles britanniques et la Scandinavie.

Au cours des derniers siècles avant notre ère, le fer est produit sur une grande échelle dans de nombreuses régions d'Europe. C'est à la suite du développement des applications de l'énergie hydraulique aux machines qu'apparaît en Europe le haut fourneau, aux environs du XIII<sup>ème</sup> siècle. L'emploi de cette nouvelle technologie est généralisée à la fin du XVI<sup>ème</sup> siècle, malgré la survie de forges catalanes jusqu'au XIX<sup>ème</sup> siècle. Le haut fourneau introduit un changement radical. Outre le fait qu'il augmente considérablement le rendement du minerai, il permet de traiter de manière continue des volumes considérables de matières premières. Depuis le XIII<sup>ème</sup> siècle, les techniques se sont affinées : on a augmenté le rendement par une augmentation dans la taille des fours, par l'utilisation de combustibles minéraux telle que la houille, et surtout par l'introduction du coke, mais aussi par l'amélioration des techniques d'affinage de la fonte et de l'acier, etc... Au XX<sup>ème</sup> siècle, le développement du convertisseur permet d'obtenir de l'acier en grand quantité.

La chaîne opératoire de la sidérurgie débute au moment où les travaux d'extraction du minerai commencent jusqu'au moment où l'objet en fer est prêt à l'emploi. Bien sûr, les techniques ont considérablement évolué, mais les grandes étapes des deux filières types sont restées semblables. La première concerne le procédé direct, appelé ainsi puisque c'est du fer pur qui

est directement obtenu à la sortie du four de réduction. La seconde concerne le procédé indirect où la fonte sortant du haut fourneau doit être par la suite décarburée afin d'obtenir de l'acier ou du fer doux. Les premiers stades de la chaîne opératoire consiste dans l'extraction minière et dans les traitements préliminaires du minerai qui débarrassent celui-ci de sa gangue et permet ainsi un enrichissement. Vient ensuite la phase de réduction du minerai. C'est à partir de ce moment que les deux filières techniques se différencient.

Dans la filière directe, la réduction du minerai dans un bas fourneau (figure 1) est un processus continu qui dure plusieurs heures. Au fur et à mesure que la charge descend dans le fourneau, de nouvelles couches de charbon et de minerai sont rajoutées. L'évacuation de la scorie liquide est assurée par une ouverture aménagée dans la porte. A chaque fois que les soufflets montrent des difficultés d'injection d'air dans le four, la scorie sera coulée. A certains signes, l'opération est considérée comme complète et est arrêtée. On laisse ensuite le four se refroidir. L'éponge (ou massiot) sera extraite après enlèvement de la partie amovible de la porte. Les parties endommagées par la chaleur (paroi, tuyère, porte) seront réparées afin de pouvoir lancer le prochain processus de réduction. Ceci est valable pour les fours à scories écoulées à l'extérieur. Pour ceux dont les scories coulent dans une fosse sous le four, la structure d'ensemble n'est utilisée qu'une fois et le four sera abandonné après un seul processus de réduction. L'éponge de fer, bien souvent non compacte, contient encore une grande quantité de scories accolées. Elle n'est pas forgeable directement. Elle doit d'abord être nettoyée et débarrassée des restes de scories et de charbon de bois. En réchauffant l'éponge dans un bas foyer, les parties scoriacées sont liquéfiées, et par martelages successifs (cinglage), l'éponge est compactée petit à petit : les particules de fer se soudent et les scories sont évacuées. Plusieurs chauffes et martelages sont nécessaires pour obtenir une loupe compacte. Ce stade du travail est appelé "Epuration".

Dans la filière indirecte, la réduction du minerai conduit à la formation d'une gueuse de fonte, qui sera décarburée pendant la phase d'affinage en un ou plusieurs "renards de fer", selon le procédé d'affinage en fours ouverts. Il est possible de mouler la fonte directement à la sortie du haut fourneau, ou en seconde fusion. Lors de la réduction, il se forme, par ce procédé, des scories appelées "laitiers". Les hauts fourneaux ont eu, dans un premier temps, des formes polygonales qui se sont transformées assez rapidement en formes cylindriques. Les dimensions n'ont cessé de croître et l'appareil a pris très tôt la forme de deux cônes assemblés par leur base. Les hauts fourneaux anciens (XV-XVIII<sup>ème</sup> siècle) utilisaient le charbon de bois (il sera remplacé par la suite par le coke), et avaient une hauteur de 7 à 20 m en maçonnerie (figure 2). Ils produisaient de quelques tonnes à quelques dizaines de tonnes de fonte par coulée. L'énergie hydraulique était utilisée pour le fonctionnement de la soufflerie. Souvent, les fours étaient localisés sur de petits cours d'eau si bien qu'ils ne fonctionnaient qu'une partie de l'année.

L'ensemble de la charge (minerai+fondant) fond et le fer carburé, ou fonte, se sépare du résidu, ou laitier. Le laitier et la fonte, tous deux liquides, sont de densités différentes et au niveau du creuset, peuvent couler de manière séparée, le laitier surnageant au-dessus de la fonte. Le métal obtenu est un alliage fer-carbone (1,7 à 6,7% de C). Il est de ce fait très cassant et ne peut donc pas être travaillé dans une forge. L'affinage de la fonte est toujours basée sur la refusion de celle-ci dans un foyer en milieu oxydant, afin que le carbone s'oxyde et quitte le métal.

Le dernier stade de la chaîne opératoire correspond au forgeage d'objets finis. Le travail de la forge porte sur deux aspects essentiels : d'une part, il faut mettre en forme l'objet et d'autre

part, il faut donner à l'objet les propriétés physiques souhaitées en fonction de l'utilisation (dureté, élasticité, résistance à la compression, à la corrosion etc...).

### LES SCORIES DITES "POLYMÉTALLIQUES"

De tous les métaux, le cuivre est le premier dont l'homme ait su maîtriser la métallurgie. Les premiers objets en cuivre remontent à la fin du VIII<sup>e</sup> ou au début du VII<sup>e</sup> millénaire et furent fabriqués à partir de cuivre natif. Ils proviennent d'Anatolie ou du Moyen Orient. Le premier objet résultant de la transformation du minerai date du premier quart du V<sup>e</sup> millénaire. La métallurgie du plomb est un peu plus tardive, datant de la fin du IV<sup>e</sup> millénaire. L'argent apparaît à peu près à la même époque. Dès l'Antiquité, les hommes ont su extraire le métal blanc de la galène, par grillage, fusion réductrice et coupellation (oxydation sélective du mixte argent/plomb). Très tôt aussi, l'homme a su séparer l'argent du cuivre en utilisant la fusion plombeuse.

Les minerais polymétalliques sont le plus souvent constitués par des filons minéralisés au sein de masses rocheuses d'origine granitique ou métamorphique. Ces filons sont constitués de minéraux portant les métaux (carbonates, oxydes, sulfures, sulfates, silicates) noyés dans une gangue stérile. Les premiers stades de traitement du minerai correspondent au concassage, au broyage lorsque la gangue est résistante (exemple du quartz) ou les minéraux porteurs sont disséminés dans la gangue, à la décrépitation (afin de fragiliser certains minéraux de la gangue comme la barytine), et enfin au lavage. Le stade suivant correspond à la transformation chimique du minerai. Chaque type de minéraux porteurs de la minéralisation nécessite un traitement particulier. Les carbonates doivent être dans un premier temps dissociés par la chaleur en oxydes. Les oxydes sont réduits par du CO donnant du métal. En ce qui concerne les sulfures, ils doivent réagir avec les oxydes pour former le métal. Si le minerai est trop riche en sulfures, il faut le griller, c'est à dire le chauffer en atmosphère oxydante permettant la formation d'oxydes. Ces oxydes pourront alors réagir sur les sulfures en atmosphère réductrice. Il est alors nécessaire de posséder deux types d'installation : un foyer de grillage et un four dit de "réduction" permettant la dissociation des carbonates, la réduction des oxydes par le CO et l'interaction sulfures/oxydes. Les déchets obtenus à partir de ces opérations sont des scories en forme de "galette" plus ou moins circulaires. La grande homogénéité de ces déchets laisse à penser que la technique de traitement de ces minerais est depuis très longtemps au point et que ces opérations se faisaient en routine.

### UTILISATION DES SCORIES DE LA MÉTALLURGIE ANCIENNE COMME ANALOGUES POUR LES DÉCHETS VITRIFIÉS ACTUELS

Les descriptions des procédés de fabrication des déchets vitrifiés actuels et des scories de la métallurgie ancienne montrent que ces deux grands types de matériaux sont issus de l'art du feu, et passent donc tous par un stade de fusion. Afin d'estimer leur degré d'analogie, il est nécessaire d'effectuer des études de caractérisation chimique et minéralogique. Lorsque l'analogie est confirmée, l'étude de l'altération des déchets anciens peut alors donner une estimation du devenir des déchets vitrifiés fabriqués actuellement.

Après avoir rappelé les méthodes d'étude et caractérisé les différents matériaux, anciens et récents, l'étude s'oriente vers l'altération des scories de la métallurgie ancienne et sur l'apport que ceci peut apporter aux déchets vitrifiés actuels.

### CARACTÉRISATION MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DES MATÉRIAUX

## **Méthodologie**

**Chimie.** Dans un premier temps, les échantillons sont broyés à moins de 70 µm. La méthode analytique est la suivante: 100 mg de poudre d'échantillon sont fondus dans un creuset en platine avec 900 mg de métaborate de lithium et 600 mg d'acide borique. Le mélange obtenu est ensuite dissout dans de l'acide nitrique. Les solutions sont alors analysées par ICP-MS et ICP-AES. Les éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, et P) sont analysés par spectrométrie d'émission atomique couplée à une induction plasma (ICP-AES), tandis que les éléments en traces sont obtenus par spectrométrie de masse couplée à une induction plasma (ICP-MS).

**Minéralogie.** Des diffractogrammes de RX sur poudres permettent d'évaluer la nature des phases cristallines présentes (à plus de quelques pourcents) en faisant référence au fichier J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Pour l'observation microscopique par transmission et par réflexion, des lames polies d'épaisseur 30µm ont été réalisées. Celles-ci ont également servi pour les micro-analyses à la microsonde électronique (Cameca SX-50, Faculté des Sciences de Nancy) équipée de quatre spectromètres dispersifs en longueur d'onde (WDS). Les analyses sont effectuées sous une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 10 nA. Les éléments analysés sont Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, S, Cu, Ni, Co, As, Ba, Cd, Ce, Cr, Pb, Sn, Sb et Zn. Le calibrage est effectué sur standard géologique.

**Traitement et analyse des zones d'altération.** 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, Faculté des Sciences Nancy) ont été réalisés au travers des zones altérées. Les conditions analytiques et les éléments analysés sont les mêmes que précédemment.

## **Les scories de la sidérurgie ancienne**

A partir de la caractérisation macroscopique, microscopique et chimique, les scories de la sidérurgie ancienne au charbon de bois, ont été classées en trois types : les scories de type I rassemblant les laitiers et les quasi-laitiers, les scories de type III, appelées "scories denses", et spécifiques des bas fourneaux, et les scories de type II, intermédiaire entre les deux premières.

Macroscopiquement, les laitiers les plus récents étudiés ici, âgés de 100 ans environ, et peuvent être cristallisés et d'aspect pierreux (photo 1) ou en grande partie vitreux, leur teinte étant alors très variable (photo 2). Les laitiers provenant de hauts fourneaux archaïques (XVI<sup>ème</sup> siècle environ) présentent comme caractéristique d'être hétérogènes, particulièrement au niveau de l'abondance et de la taille des vacuoles, de la présence, de la taille de billes de métal, et des impuretés (photo 3). Certains laitiers trouvés sur les sites à bas fourneaux ressemblent beaucoup aux laitiers récents avec une partie cristallisée et une partie vitreuse allant du vert bouteille ou bleu turquoise. D'autres ressemblent aux laitiers de hauts fourneaux archaïques. Les quasi-laitiers siliceux se différencient des laitiers par leur couleur noire (photo 4) et leur abondance en grandes vacuoles, faisant de ces scories des matériaux très peu denses et très poreux. Les quasi-laitiers calciques sont très vitreux et présentent une porosité extrêmement faible. Les scories de type III sont des scories denses classiques de couleur noire. Leur morphologie est directement influencée par le mode de fonctionnement du four (accumulation interne, écoulement hors du four, etc...). Les scories coulées hors du four sont formées par une superposition de petits cordons de coulées de 1 à 3 cm de large (photo 5). Les scories de type II ne se différencient pas macroscopiquement des scories de

type III, sinon qu'elles sont moins denses. La différence est à peine perceptible. En fait, sauf grande expérience, la reconnaissance de ce type n'est vraiment possible que sous le microscope.

A partir d'observations en lames minces, sous microscope optique, on note des similitudes dans l'assemblage qualitatif des phases minérales pour un type de scories (tableau 1). Le fer élémentaire se concentrent très fortement dans deux types de phases : le fer métallique et la wüstite (oxyde de fer FeO). Le fer métallique se présente toujours sous forme de billes (photo 6) dans les types I et II et sous forme amiboïde (photo 7) ou en section quelconque arrondie dans le type III. La forme automorphe cubique peut être parfois présente dans le type I et III. La wüstite (photo 8) n'est jamais présente dans le type I, très rarement présente dans le type II et toujours présente dans le type III. Le spinelle (photo 9) n'est présent dans le type I qu'au niveau des quasi-laitiers, et n'a jamais été observé dans les laitiers. Il est fréquent dans les types II et III. Le spinelle fait toujours partie de la série continue hercynite-magnétite  $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . Les phases silicatées appartiennent à cinq groupes minéralogiques : les clinopyroxènes, les mélilites, les wollastonites, les olivines et les feldspaths. Ils sont tous présents dans les scories de type I. Mais dans une coulée, un seul type de phase silicatée est présent. Celle-ci forme une zonation dans la coulée de par la taille et la forme des cristaux. Au centre, ce sont des baguettes qui se forment (photo 10). Elles deviennent ensuite de plus en plus squelettiques et petites au fur et à mesure que l'on se rapproche de la bordure de coulée. Ces cristaux présentent un aspect de plume (photo 11). Les olivines et les mélilites sont présentes dans les scories de type III, les olivines se développant dans celles siliceuses, les mélilites dans celles calciques. Une phase particulière a été rencontrée dans les scories issues de la réduction de minerais oolithiques : l'apatite. C'est un phosphate riche en Ca qui se forme grâce à la grande richesse en phosphore de ce type de minerai (exemple de la Minette de Lorraine). Il se rencontre aussi bien dans les scories vitreuses de type I que dans les scories calciques de type III. Dans les trois types de scories, les phases minérales sont toujours noyées dans une matrice vitreuse.

Les scories de type I provenant de hauts fourneaux archaïques ou de bas fourneaux sont caractérisées par la présence de reliques de minerais non entièrement fondus (photo 6). Ce sont généralement des grains de quartz ( $\text{SiO}_2$ ) partiellement ou totalement transformés en globules de cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) sur lesquelles se sont développés des cristaux dendritiques de cristobalite. Entre ces globules et dendrites, des myriades de minuscules billes de fer métalliques semblent avoir été piégées.

Les scories de type I sont formées par de grosses coulées (plusieurs centimètres de diamètre) dans lesquelles une phase minérale silicatée forme une zonation. Le fer métallique a été fondu dans la masse du liquide avant de se séparer du reste du liquide silicaté. Il peut exister des restes de minerai si la température du four n'était pas suffisante et si le temps de présence dans le four n'était pas assez important.

Les scories de type III sont formées par une succession de petits cordons (1 à 2 cm de diamètres) dans lesquels plusieurs phases minérales se succèdent (oxydes puis silicates). Une zonation de taille et de forme des cristaux n'est quasiment pas visible du fait du faible diamètre des coulées. Le processus de formation du fer métallique n'est pas bien connu, sauf pour les scories issues de la réduction de la Minette de Lorraine où la réduction à l'état solide a été fossilisée grâce à la présence de fantômes d'oolithes.

Les scories de type II sont formés comme les scories de type III par une succession de petits cordons. Il n'y a donc pas de zonation. Mais la présence du fer métal uniquement sous forme

de billes et l'absence de wüstite rapproche ce type de scories du type I. On peut donc parler de scories intermédiaires entre les deux autres types.

Une sélection de compositions chimiques est donnée dans le tableau . Dans le type I, elle met en évidence une grande variation des teneurs en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$ . Le nombre d'échantillons ne permet pas d'établir un diagnostic précis sur les gammes de composition du type II. Les deux compositions, calcique et siliceuse, du type III sont données.

### **Les scories "polymétalliques"**

Les scories étudiées proviennent de trois sites différents des Vosges qui sembleraient être datés du XVI<sup>ème</sup> siècle, Sainte-Marie-aux-Mines, La-Croix-aux-Mines et le Bonhomme. Les trois minéraux porteurs de la minéralisation sont la galène argentifère, les cuivres gris argentifère et l'argent natif. Dans les filons minéralisés, d'autres minéraux tels que la marcassite, la blende, la chalcopirite, le mispickel, de taille microscopique, ont également précipité. Les minéraux de la zone d'altération sont des hydroxydes de fer (goethite et lépidocrocite) ou de carbonates de cuivre (malachite et azurite). La gangue de ces minerais est essentiellement constituée de quartz et de carbonates telles que la dolomite et la sidérite. La barytine est beaucoup plus rare.

Le matériel étudié est représenté par des scories vitreuses "biphasées" (photo 12). Ce sont généralement des fragments de plaques de coulée de 2 à 4 cm d'épaisseur. Ces scories se composent de deux phases qui sembleraient immiscibles, contrastées par leur couleur : l'une en position supérieure est de teinte verte à bleue et très vitreuse; l'autre, dans la partie inférieure de la coulée, de teinte noire ou grise, en sphérules dans le verre, et qui lorsqu'ils sont coalescents, forment des masses sombres continues. La partie supérieure vitreuse est recouverte en surface par une fine couche cristallisée bleue noire. La présence de dendrites (cristallisation à partir d'un liquide) de magnétite et de pyroxène indique que cette croûte n'est pas le produit de l'altération du verre, mais s'est constituée lors du refroidissement de la scorie. Les sphérules grises à noires se sont révélées être, au microscope, un assemblage de microcristaux (photo 13). Ces cristaux correspondent à de l'olivine. Dans l'ensemble de la scorie, que ce soit dans la partie cristallisée ou dans la partie vitreuse, de petites gouttelettes (photo 14) très réfléchissantes correspondent soit à des alliages métalliques, soit à des sulfures appelés "mattes". Les mattes peuvent être également de taille beaucoup plus importante et polyphasées. Les petites gouttelettes correspondent soit à du plomb métallique pouvant contenir Cu, Sb et Fe, soit à des sulfures de Pb contenant Fe, Cu, Zn et Sb. Les grosses billes, ou mattes, présentent des phases de compositions chimiques beaucoup plus variées : Pb métal, arséniures et antimoniures de Pb-Fe ou Pb-Cu-Fe, sulfures de Pb ou Pb-Cu, antimoniures de Ni, arséniures de Ni-Fe. L'ensemble de ces phases contiennent également les autres éléments polluants en plus faible teneur : Co, Zn, Ni, Pb, Cu, As, Sb.

Un exemple de composition chimique globale est donné dans le tableau 2. Au niveau des éléments majeurs, la composition entre dans la gamme de variation des scories sidérurgiques. Elles présentent en plus de très fortes teneurs en éléments polluants. Ces teneurs peuvent varier d'un échantillon à un autre du fait de la plus ou moins grande quantité de billes analysées. Mais les variations les plus importantes proviennent surtout du changement de site archéologique, les minerais utilisés n'étant pas véritablement les mêmes.

### **Les vitrifiats de REFION**

Deux types d'échantillons ont été étudiés : des échantillons vitreux et d'autres cristallisés (photo 15). Le terme "vitrifiat" employé désigne un type de matériau. Les échantillons vitreux

peuvent contenir quelques phases cristallisées, tandis que les échantillons cristallisés peuvent présenter une matrice vitreuse. Les analyses chimiques globales montrent une très nette différence de compositions entre les vitrifiats de REFION cristallisés et les échantillons vitreux. Tous les vitrifiats ont été élaborés à 1450°C dans un four à arc, sans électrode de sole. Cependant, la différence nette de composition chimique entre les vitrifiats de REFION vitreux et ceux cristallisés, montrent que, si la technique employée est la même, ces deux types de vitrifiats sont élaborés à partir de REFION de composition initiale différente. En effet, les échantillons vitreux sont beaucoup plus riches en éléments dits "polluants". Inversement, les teneurs en Cr sont plus faibles dans les échantillons vitreux.

Les échantillons vitreux (photo 16) sont composés d'une matrice vitreuse dominante dans laquelle sont noyés des cristaux automorphes de spinelles (de la solution solide gahnite  $ZnAlO_4$  - zinco-chromite  $ZnCr_2O_4$ ). Ces cristaux de spinelles concentrent donc très fortement le Cr et Zn. Le Zn et le Pb se concentrent fortement dans la matrice vitreuse jusqu'à des teneurs de 5,55% pour le Zn.

Les échantillons "cristallisés" présentent une texture homogène (photo 17) constituée de petits cristaux automorphes de spinelle dispersés dans l'ensemble de l'échantillon et pouvant être inclus dans les phases silicatées. Ils appartiennent à la solution solide (spinelle  $MgAl_2O_4$  - magnésiochromite  $MgCr_2O_4$ ) et concentrent très fortement Cr et Zn. Les spectres RX ont montré que la phase cristallisée dominante est un silicate alumino-calcique, la géhlénite (famille des mélilites) se présentant sous forme de grands cristaux à tendance dendritique. Entre ceux-ci se disposent des cristaux en forme de tablette, appartenant à la famille des sphènes, un silicate titanifère. Après cristallisation, le liquide résiduel s'est solidifié en une matrice vitreuse. Ce verre contient des inclusions arrondies, opaques en lumière transmise. Elles ne sont jamais présentes dans les dendrites. Les petites phases opaques dispersées dans le verre sont en majorité des sulfures de Cr (45,15 et 33,52 % poids), contenant du Fe (3,68) ou Fe et Zn (5,87 et 6,09 respectivement), et des sulfures de Fe contenant un peu de Cr (1,74) et Cu (1,76) et des traces de Pb (0,15), ou encore des sulfures de Fe et Cr (19,37) contenant un peu de Zn (3,65) (tableau 3). Elles peuvent être également formées par du fer métallique dont les taux de carburation vont jusqu'à la fonte. Dans le dernier cas, c'est un phosphore de fer contenant nombre de métaux toxiques tels que Co (2,14 % poids), Ni (5,55), Sn (1,83) et Sb (1,60) et à plus faible teneur du As (0,59), Cu (0,34), Zn (0,14) et Cr (0,15).

A proximité des vacuoles, des billes de diamètre millimétrique (pouvant aller jusqu'à 5 mm) à éclat métallique, sont présentes. Elles sont polyphasées : une phase majeure, une phase interstitielle à contours arrondis dans laquelle se situe une phase ronde encore plus petite, dans laquelle elle-même, se localise une minuscule phase parfaitement ronde. Les phases majeures et interstitielles des grosses billes sont des phosphures qui contiennent de très fortes teneurs en Cr (22,16 et 8,95 % poids respectivement). Elles contiennent également quelques traces de Pb (0,32 et 0,15). C'est dans la phase arrondie que se concentrent Sn et Sb (8,85 et 3,97 respectivement). La minuscule phase ronde est un sulfure de Cu et Fe qui contient à plus faible teneur tous les métaux .

### **Les verres nucléaires de catégorie A**

Les échantillons fournis par le CEA dans le cadre de cette étude ont été fabriqués avec des résidus d'incinération. Afin de démarrer la fusion, du verre à bouteille a été utilisé afin de servir de matrice, dans la proportion de 2 masses de déchets pour 1 masse de matrice. Ce sont donc des déchets très similaires à des vitrifiats de REFION, et présentent l'aspect macroscopique des vitrifiats de REFION vitreux. Afin de minimiser les contraintes d'exploitation, les tests sont conduits sur des matériaux non radioactifs mais dopés en

éléments traceurs tels que le Cs, Co et Ce. L'étude des lames minces montre que les scories CEA-CAD sont hétérogènes à l'échelle microscopique. Elles sont composées d'un verre dans lequel sont dispersées de minuscules billes polymétalliques de moins de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, composées de sulfures de Fe-Co-Ni contenant Cu, Zn, As et Sb. La composition chimique globale de la scorie est donnée dans le tableau 2. Elle entre dans la gamme de variation des compositions des scories sidérurgiques.

### ANALOGIE MINÉRALOGIQUE ET CHIMIQUE DES MATÉRIAUX

L'analogie entre les scories de la métallurgie ancienne et les déchets nucléaires de catégorie A porte uniquement sur la composition chimique de la phase vitreuse. En effet, les déchets nucléaires ne sont constitués que de verres et de toutes petites billes de sulfures. Sur la figure 3, on voit qu'il y a une très grande analogie de composition entre ces déchets nucléaires et certaines scories issues de hauts fourneaux archaïques lorrains datant du XVIème siècle environ.

Les vitrifiats de REFION présentant une texture plus complexe que les déchets nucléaires, l'analogie porte à la fois sur la composition chimique globale, sur la nature des phases cristallines présentes et sur la localisation des éléments polluants. En comparant les compositions chimiques de vitrifiats de REFION à l'ensemble des compositions de scories paléométallurgiques obtenues jusqu'à maintenant, il est remarquable que les éléments majeurs,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , présentent les mêmes gammes de teneurs (figure 3). Il semblerait que les scories paléométallurgiques soient plus riches en  $\text{FeO}$ . En ce qui concerne les éléments en traces, les scories paléosidérurgiques contiennent très peu d'éléments considérés comme nocifs. Les scories polymétalliques contiennent, quant à elles, de très fortes teneurs en Pb, Zn et Cu, et parfois en Ni. Par contre, les teneurs en Cd, Cr et Sn sont largement en dessous des teneurs présentées dans les vitrifiats de REFION. Les scories paléosidérurgiques peuvent donc être considérées comme de bons analogues des vitrifiats de REFION du point de vue de la composition chimique globale, et sont particulièrement intéressantes pour l'étude de la stabilité des matrices vitreuses, durant les processus d'altération en milieu naturel.

L'analogie se retrouve également sur le plan de la minéralogie (tableau 4), par la présence des spinelles, et de phases silicatées telles que pyroxènes et mélilitites, aussi bien dans les scories de la métallurgie ancienne que dans les vitrifiats de REFION. La phase silicatée majeure pour tout type de matériaux est le verre dans laquelle sont noyés tous les cristaux. Dans les vitrifiats de REFION ou dans les scories polymétalliques, la phase vitreuse résiduelle est enrichie en certains éléments qui rentrent peu ou pas dans les phases cristallisées, comme c'est le cas de Ba et Pb.

L'analogie particulièrement intéressante des vitrifiats de REFION avec les scories de la métallurgie ancienne, et notamment pour les scories polymétalliques, tient à la présence des billes de sulfures et alliages métalliques dans les deux types de matériaux. Dans les vitrifiats de REFION, les échantillons cristallisés contiennent de nombreuses phases sulfurées informes, ainsi que de grosses billes de phosphures, sulfures et alliages métalliques concentrant fortement des éléments polluants comme le Zn, Cr, Sn, Sb, Co, Ni, As et Cu. Dans les scories polymétalliques, la présence de billes composées de sulfures et d'alliages métalliques concentrant des métaux lourds est confirmée. Ce sont en particulier des sulfures de Pb (galène) de Fe (pyrite) et de Fe-Cu (chalcopyrite), et nombres de sulfures, d'arséniures et d'antimoniures de Ni, Cu et Fe.

## MÉCANISMES ET VITESSE D'ALTÉRATION DES SCORIES DE LA MÉTALLURGIE ANCIENNE : IMPLICATION AUX DÉCHETS VITRIFIÉS ACTUELS

Nous venons de voir qu'il existait une réelle analogie entre certains déchets vitrifiés actuels et les scories de la métallurgie ancienne. L'étude de l'altération de ces scories anciennes peut apporter des précisions sur le devenir des déchets vitrifiés fabriqués actuellement. Bien que les conditions de stockage ne doivent pas être les mêmes, il est tout de même intéressant d'aborder ce genre d'études dans le cas de dépôts accidentels et sauvages dans la nature.

L'intérêt que présentent les scories de la métallurgie ancienne consiste en la grande variabilité de composition chimique, de mode de dépôt et d'âge. Ainsi, les scories ont été prélevées : en surface, en amas : ce sont les "ferriers", en surface, dans les champs, définis comme "ferriers étalés", dans les rivières, en enfouissement, généralement sous les colluvions, servant de matériel de construction de bâtiments. Les zones d'altération peuvent être localisées sur la scorie (figure 6) en surface de l'échantillon, le long de grande fissure se prolongeant dans l'échantillon, autour de vacuole. L'âge des scories varient de 100 à 4000 ans.

Nous nous sommes intéressés à l'altération de la matrice vitreuse, car c'est elle qui conditionne la cohésion de l'ensemble du matériau. Si celle-ci vient à être détruite, alors les autres phases minérales peuvent être dispersées dans le milieu environnant et seront eux-mêmes détruits beaucoup plus rapidement.

Nous avons tenté d'insérer l'ensemble des observations faites sur les scories de la métallurgie ancienne dans un mécanisme global d'altération. La difficulté réside dans le fait que les conditions d'altération (principalement, composition des fluides, confinement du milieu, perméabilité des fissures) sont inconnues. Les différentes étapes de l'altération de ces verres sont visibles sur les profils des différents éléments chimiques, réalisés au moyen de la microsonde électronique.

Dans un premier temps (zone 1, figure 5), la solution altérante présente dans les fractures provoque en priorité le départ des cations modificateurs de réseau (Na, K, Ba, Ca, Mg, Mn,  $\text{Fe}^{2+}$ ) par une altération de type acide. Ce premier stade peut donc être considéré comme le résultat d'une interdiffusion entre les cations modificateurs du verre et les protons (ou ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) de la solution. L'interdiffusion conduit alors à une alcalinisation de la solution qui conduit à la dissolution du squelette vitreux résiduel (zone 2, figure 5). Le devenir des éléments mis en solution est variable. Le fer  $\text{Fe}^{2+}$  libéré, s'oxyde dès le front d'altération en  $\text{Fe}^{3+}$ . Al,  $\text{Fe}^{3+}$  et Mn, dont la limite de solubilité est basse, surtout au voisinage des pH neutres, précipitent rapidement (zone 3, figure 5). D'autres éléments tels que Ca et Mg sont évacués de la zone d'altération car la faible teneur en Si ne permet pas la création de structure susceptible de les piéger. Compte tenu des observations, il est probable que la perméabilité des fissures tende à diminuer, conduisant à un milieu plus confiné. Il est cependant difficile de dire si le milieu reste confiné de façon permanente. En effet, les variations de conditions climatiques peuvent provoquer des modifications des interfaces par la réouverture de certaines fractures ou la création de microfissures perpendiculairement au front d'altération.

Les vitesses d'altération moyenne obtenue en mesurant l'épaisseur de la couche altérée par rapport à l'âge de la scorie, vont de 20 à 180  $\mu\text{m}/1000$  ans. Ce sont des vitesses plus élevées que celles obtenues pour les roches naturelles (basaltes, rhyolites). Ceci est principalement dû à la composition chimique de la matrice vitreuse qui est généralement moins riche en silice

(élément de base du squelette vitreux) dans les scories de la métallurgie ancienne. Néanmoins, ces vitesses peuvent être considérées comme faible, et vont conduire à une altération lente des matériaux et donc à un relargage régulier et modéré des éléments polluants contenu dans ceux-ci. Il faut cependant nuancer cette observation, car comme nous l'avons vu plus haut, beaucoup d'éléments polluants se concentrent dans des billes de sulfures et d'alliages métalliques, qui ne sont pas stables dans les conditions oxydantes de surface. Ces billes seront rapidement altérées si elles viennent en contact avec l'eau environnant. Piégées dans le verre, elles ne seront pas oxydées.

## NOUVELLES PERSPECTIVES : LES DÉPÔTS DE SCORIES DE LA MÉTALLURGIE ANCIENNE : DES ANALOGUES POUR LES FRICHES INDUSTRIELLES

L'étude présentée dans les paragraphes précédents a montré la grande analogie qu'il pouvait exister entre les scories de la métallurgie ancienne et certains déchets vitrifiés actuels. Celle réalisée sur les zones altérées des scories de la métallurgie ancienne, a montré que ce type de matériaux présentaient une bonne résistance face aux diverses agressions du milieu naturel. Mais ce travail s'est limité aux seuls matériaux.

Une étude plus globale peut être envisagée si l'on considère l'ensemble d'un site, c'est à dire en prenant en compte les matériaux (comme précédemment) et également le champ proche. Ceci est réalisable uniquement sur les sites de métallurgie des polymétalliques, car l'intérêt de l'étude est de pouvoir cerner le comportement des éléments polluants sur plusieurs centaines d'années.

En effet, localiser les éléments polluants dans les matériaux de base (déchets vitrifiés) est le tout premier travail à effectuer. Ensuite, il est nécessaire de connaître les mécanismes d'altération afin de connaître le devenir de ces éléments. Souvent, ceux-ci sont dispersés dans le milieu environnant. Il est alors nécessaire de savoir ce qu'ils sont devenus : Ont-ils été totalement dissouts dans l'eau? se sont-ils concentrés dans la pédosphère pour être éventuellement consommés par la végétation? L'étude globale d'un site âgé de plusieurs centaines d'années, devrait permettre alors de connaître le devenir de sites pollués actuels dont aucun retraitement n'est prévu actuellement.

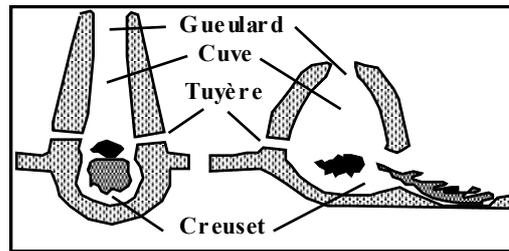


Fig. 1 : Coupes schématiques de deux des principaux types de bas fourneaux

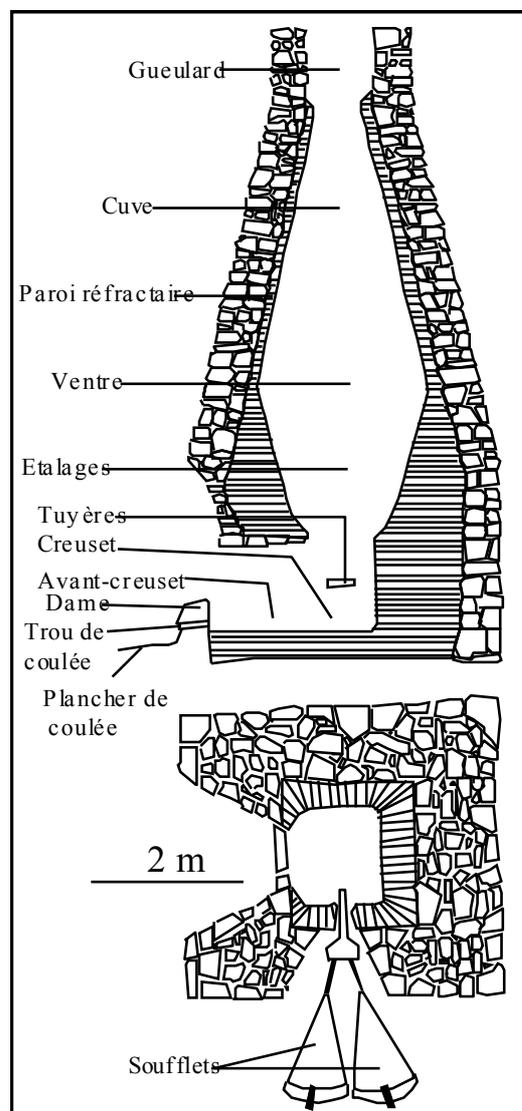


Figure 2 : Schéma d'un haut fourneau au charbon de bois (XVII-XVIII<sup>ème</sup> siècle)

T I	laitiers quasi- laitiers	*billes de fer, fer automorphe *wüstite absente *pyroxène Al, wollastonite, feldspath *reliques de minerais *spinelle, olivine ou mélilite dans quasi-laitier
T II	scories mi-lourdes	*billes de fer *wüstite très rare (ou localisée) *souvent spinelle *olivine
T III	scories denses	*fer amiboïde, automorphe *wüstite omniprésente *souvent spinelle *olivine ou mélilite

Tableau 1 : Caractères minéralogiques principaux des trois types reconnus

	T I -1-	T I -2-	T I -3-	T I -4-	T I -5-	T I -6-	T I -7-	T II -8-	T III -9-	T III -10-
SiO <sub>2</sub>	55,32	50,93	49,68	61,25	55,41	38,28	38,30	31,93	23,61	24,35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,53	15,13	10,48	3,46	10,27	13,35	13,93	8,57	4,82	10,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,04t	9,91	2,16		13,18			54,06	72,02	41,90
FeO				1,76		7,25t	39,17	-	-	-
MnO	0,86	0,88	0,26	5,63	0,50	0,90	0,72	4,82	1,12	0,44
MgO	11,00	6,75	1,29	23,28	0,80	1,99	0,51	0,78	0,48	1,58
CaO	18,14	11,24	29,42	3,64	17,59	32,73	4,13	2,20	2,41	17,39
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,31	0,31	0,34	0,11	0,35	0,18	0,03	0,05	0,17
K <sub>2</sub> O	1,82	1,40	2,40	0,47	1,93	1,32	0,58	1,21	0,69	0,83
TiO <sub>2</sub>	0,44	0,67	0,63	0,06	0,82	0,69	0,88	0,33	0,25	0,50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,07	0,31	0,00	0,21	-	-	0,45	0,40	2,72
PF	0,43	1,87	1,90		-1,60			-5,19	-5,87	-1,97
total	99,77	99,16	98,84	99,94	99,22	96,86	98,40	99,19	99,98	98,87

Tableau 2: Exemples d'analyses chimiques des différents types de scories paléosidérurgiques en % poids oxydes. -1-laitier de haut fourneau récent de Savignac-Lédrier; -2-3-4- laitier de haut fourneau archaïque de Savignac-Lédrier, de Rogéville et de Lapphytan; -5- laitier de bas fourneau de Oulches; -6-quasi-laitier calcique de bas fourneau de Frouard; -7-quasi-laitier siliceux de Bellaires III; -8- scorie de type II de Oulches; -9- scorie de type III siliceuse de Oulches; -10-scorie de type III calcique de Frouard. "-" non dosé.

REFIOM		SCORIES PALEOSIDERURGIQUES	
<b>OXYDES</b>			
<b>spinelle s.s. gahnite</b> $MgAl_2O_4 <-----> ZnAl_2O_4$ <b>spinelle s.s. magnésiochromite</b> $MgAl_2O_4 <-----> MgCr_2O_4$		<b>magnétite hercynite</b> $Fe_3O_4 <-----> FeAl_2O_4$	
<b>SILICATES</b>			
- <b>pyroxènes alumineux</b> $(Ca, Mg, Fe)_2 Si_2O_6$ avec Si $<----->$ Al ou Fe			
<b>- méilites géhlénite</b> $Ca_2 Al_2 SiO_7$ avec Al $<->$ Zn		<b>1/3 géhlénite</b> $Ca_2 Al_2 SiO_7$ <b>1/3 Fe-géhlénite</b> $Ca_2 Fe_2 SiAlO_7$ <b>1/3 Fe-Akermanite</b> $Ca_2 FeSi_2O_7$	
- <b>verre</b> Il est présent dans les deux cas et agit en tant que matrice dans laquelle sont inclus les cristaux et billes de métal			
<b>SULFURES ET BILLES DE METAL</b>			
Ils concentrent les métaux lourds: Fe-Cu-Ni-Zn-Pb-Sb-As			
- Ils sont présents dans les REFIOM vitrifiés et dans les scories polymétalliques - Dans les scories paléosidérurgiques: uniquement des billes de fer			

Tableau 4 : Synthèse des analogies minéralogiques entre les vitrifiats de REFIOM et les scories de la métallurgie ancienne

% poids	vitrifiat REFIOM cristallisé	vitrifiat REFIOM cristallisé	vitrifiat REFIOM vitreux	scorie polymétallique	déchet nucléaire catg. A
SiO <sub>2</sub>	30,74	31,20	40,74	47,56	49,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,16	20,88	19,92	6,16	11,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,33	0,36	4,74	27,30	1,77
MnO	0,09	0,09	0,09	1,13	0,06
MgO	3,84	3,83	1,63	3,02	1,81
CaO	36,23	37,73	24,17	7,70	28,87
Na <sub>2</sub> O	1,10	1,08	1,75	0,49	2,62
K <sub>2</sub> O	0,07	0,05	1,61	2,70	0,87
TiO <sub>2</sub>	2,74	2,53	1,14	0,30	1,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,48	0,71	0,69	0,76	1,73
PF	0,00	0,67	-0,03	-1,88	-0,15
total	98,78	99,13	96,45	95,24	99,5

ppm					
As	2,66	-	42	136	5,49
Ba	1772	1573	1642	18053	702,50
Cd	2,13	1,42	20,6	3,53	-
Ce	52,23	47,6	100,5	38,95	427,35
Cr	8349	4831	3363	42,8	417,50
Cu	224	63,1	1161	1334	189,00
Ni	10,3	6,69	107	111	54,10
Pb	0,37	-	5165	44520	35,95
Sb	7,16	-	849	770	13,20
Sn	31,6	-	3269	770	46,9
Co			29,9	126	257,00
Cs			1,13	10,51	42,58
Zn	1587	320	42687	4687	1455,50

Tableau 3 : Exemple de composition chimique globale de vitrifiats de REFIOM, d'une scorie polymétallique des Vosges et d'un déchet nucléaire de catégorie A. (-) valeurs en dessous du seuil de détection.

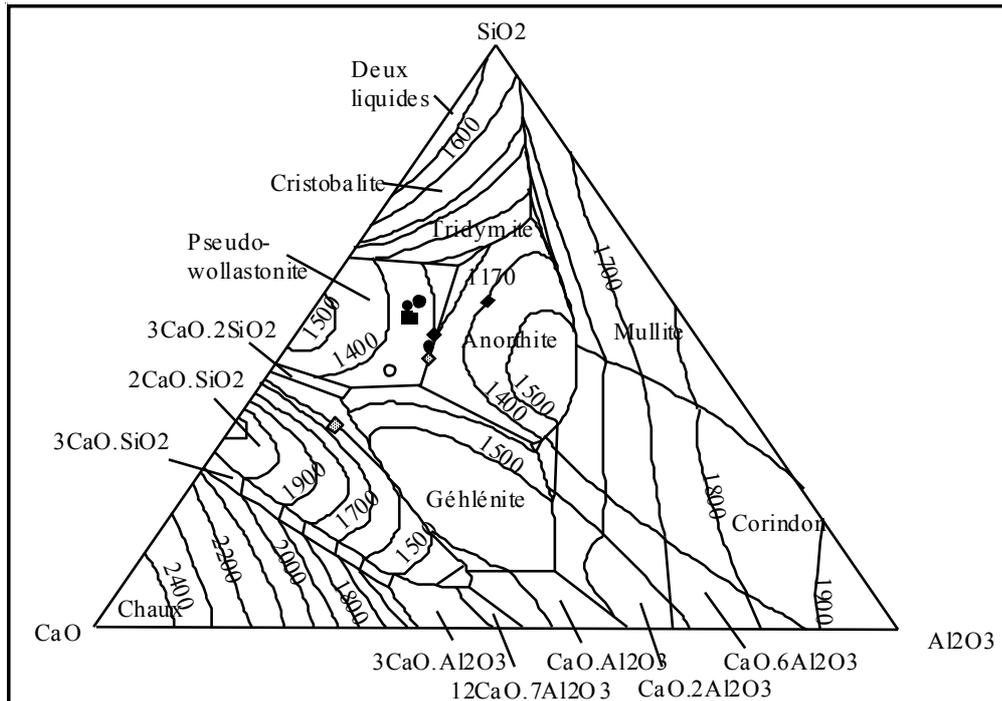


Figure 3 : Localisation des analyses chimiques des verres du CEA CAD (carrés noirs), des vitrifiats de REFIOM vitreux (losanges noirs), des vitrifiats de REFIOM cristallisés (losanges blancs), des scories paléosidérurgiques de Rogéville et de Sexey-aux-Forges (ronds noirs) et de Frouard (rond blanc), dans le diagramme  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

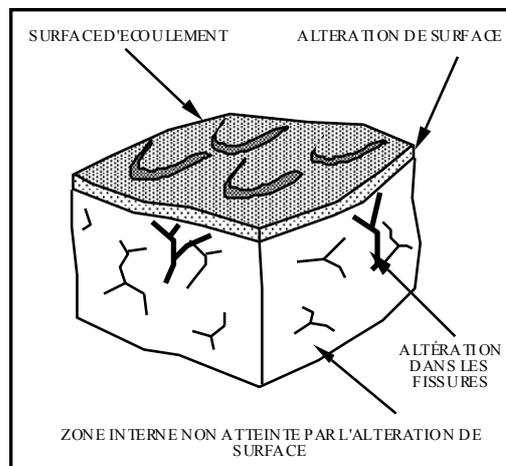


Figure 4 : Localisation des zones d'altération naturelle observées sur les scories paléométallurgiques

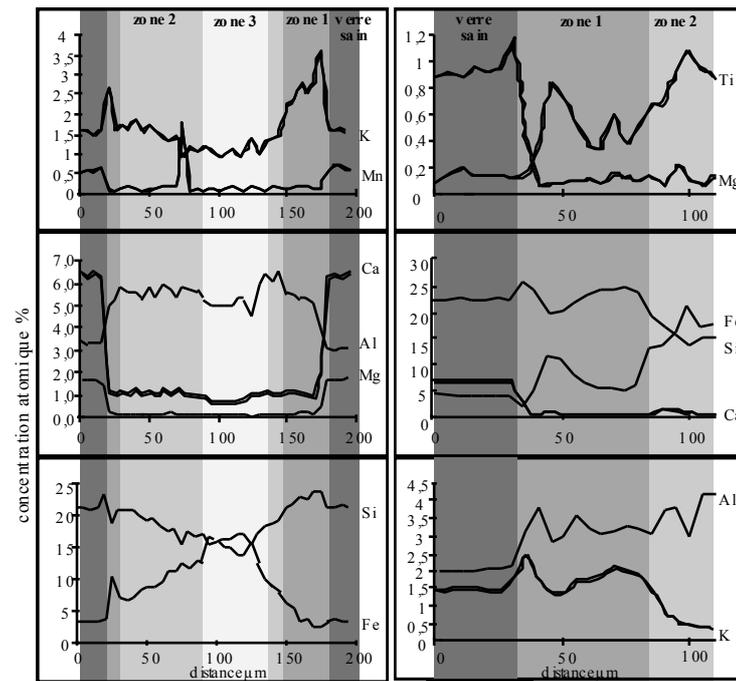


Figure 5 : Profils chimiques de différents éléments au travers de zones de verres altérés. Laitier de bas fourneau du site de Oulches (Berry, IV<sup>e</sup> siècle après J.C.).