

UNE NOUVELLE FAMILLE D'ANALOGUES POUR LES DÉCHETS VITRIFIÉS ACTUELS: LES SCORIES DE LA MÉTALLURGIE ANCIENNE

*Mahé-Le Carlier C., A. Ploquin, J.J. Royer, Le
Carlier de Veslud C.*

CRPG / CNRS - NANCY

1- INTRODUCTION

2- MATÉRIEL ET MÉTHODE

3- CARACTÉRISATION DES SCORIES DE LA MÉTALLURGIE ANCIENNE

3-1- Les scories de la sidérurgie ancienne.

3-2- Les scories issues de la réduction de la galène argentifère.

4- ANALOGIE AVEC CERTAINS DÉCHETS VITRIFIÉS ACTUELS

5- ALTÉRATION DE LA MATRICE VITREUSE DES SCORIES

5-1- Mécanismes et vitesses d'altération

5-2- Comportement de certains éléments polluants

6- CONCLUSION

1- INTRODUCTION

La société actuelle produit des quantités sans cesse croissante 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 (vitrifiés de REFIOM, déchets nucléaires), a montré une grande analogie de composition chimique et minéralogique entre ces déchets actuels et ces matériaux anciens[1].

2- MATÉRIEL ET MÉTHODE

Deux types de scories des métallurgies anciennes ont été étudiés. Les premières sont issues de la sidérurgie, et possèdent une matrice vitreuse de composition chimique très voisine de certains déchets vitrifiés actuels. Malheureusement, elles ne contiennent pas d'éléments polluants en teneur suffisante pour être étudiés. D'autres scories, issues de la réduction de la galène argentifère ont alors été choisies afin d'étudier l'altération de leur matrice vitreuse et le comportement d'éléments polluants tels que Zn, Pb, As, Sb etc... insérés dans celle-ci.

Pour les analyses chimiques globales, 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). L'observation microscopique nécessite des lames polies d'épaisseur 30µm. Celles-ci ont également servi pour les micro-analyses à la microsonde électronique (Cameca SX-50, Faculté des Sciences de Nancy). L'étude des zones altérées consiste en la réalisation de profils chimiques au moyen de la microsonde électronique sur sections polies.

3-CARACTÉRISATION DES SCORIES DE LA MÉTALLURGIE ANCIENNE

3-1- Les scories de la sidérurgie ancienne.

A partir de la caractérisation macroscopique, microscopique et chimique, trois grands types de scories ont pu être identifiés. Le type I est représenté par des scories appelées laitiers et quasi-laitiers (tableau 1). Ces scories présentent généralement une surface de coulée vitreuse et une partie centrale cristallisée. Leurs compositions chimiques sont variables mais toujours riches en silice (de 30 à 60% pds d'oxyde) et présentent souvent de fortes teneurs en Al₂O₃ et CaO. Les scories les plus anciennes proviennent de fours de faibles dimensions (des bas fourneaux de 1 à 2 m de hauteur) et sont les plus riches en fer (environ 35%pds d'oxyde). Celles âgées de 100 ans proviennent de haut fourneaux et le fer y est presque totalement exclus. Les deux autres types de scories sont plus riches en fer (de 35 à 80%pds d'oxyde) et présentent des surfaces de coulée formées par des oxydes de fer, ce qui protège la matrice vitreuse sous-jacente de l'altération. L'étude de l'altération naturelle des scories n'a donc été effectuée que sur les scories de type I.

Tableau 1 : Composition chimique globale de scories de la sidérurgie ancienne (n°1 à 7), d'une scorie polymétallique (n° 8) et de vitrifiats de REFIOM (n° 9 et 10). (-) : en dessous du seuil de détection

	Oulc- ce10	Oulc- ce14	Oulc- ce11	RGV	Lapp- CE1	SL4	Art.	St M- ech 3	Vit.	Vit.
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	51,97	56,83	55,54	55,31	61,25	51,60	45,38	54,41	30,74	40,74
Al ₂ O ₃	13,95	7,17	4,26	10,51	3,46	7,21	3,22	8,37	21,16	19,92
FeO	12,86	11,15	9,34	2,56	1,76	5,12	5,91	17,40	1,33	4,74
MnO	0,30	1,89	0,98	0,34	3,64	0,74	27,3	1,57	0,09	0,09
MgO	0,61	2,71	2,64	0,99	5,63	12,68	2,10	2,92	3,84	1,63
CaO	17,39	15,69	22,77	24,68	23,28	20,52	13,20	9,38	36,23	24,17
Na ₂ O	0,05	0,06	0,14	0,25	0,34	0,08	0,28	0,44	1,10	1,75
K ₂ O	1,34	3,34	1,44	2,84	0,47	0,74	1,62	2,58	0,07	1,61
TiO ₂	0,83	0,43	0,51	0,56	0,06	0,27	0,13	0,42	2,74	1,14

P2O5	0,30	0,25	0,23	0,07	0,00	0,27	0,23	0,40	1,48	0,69
Total	99,60	99,52	97,85	98,11	99,89	99,23	99,37	99,51	98,78	96,48
CuO	-	-	-	-	-	-	-	1452	224	1161
PbO	-	-	-	-	-	-	-	6997	0,37	5165
ZnO	-	-	-	-	-	-	-	2961	1587	42687
BaO	-	-	-	-	-	-	-	5090	1772	1642

3-2- Les scories issues de la réduction de la galène argentifère.

Un seul type de scories polymétalliques a été étudié. Elles présentent un aspect biphasée avec une partie supérieure de coulée vitreuse de couleur bleu turquoise et une partie inférieure noire. La composition chimique globale est assez proche de celles des scories de la sidérurgie ancienne de type I (tableau 1), bien que les teneurs en fer soient plus élevées en général. Dans l'ensemble de la scorie, se trouvent dispersées des billes de sulfures et alliages métalliques concentrant très fortement les éléments polluants tels que Pb, Zn, Co, Ni, Cu etc... La partie vitreuse présente également de fortes teneurs en éléments polluants dont notamment Pb (pouvant aller jusqu'à 5% pds d'oxyde), Zn (jusqu'à 1% pds d'oxyde) et Ba (0.5% pds d'oxyde).

4- ANALOGIE AVEC CERTAINS DÉCHETS VITRIFIÉS ACTUELS

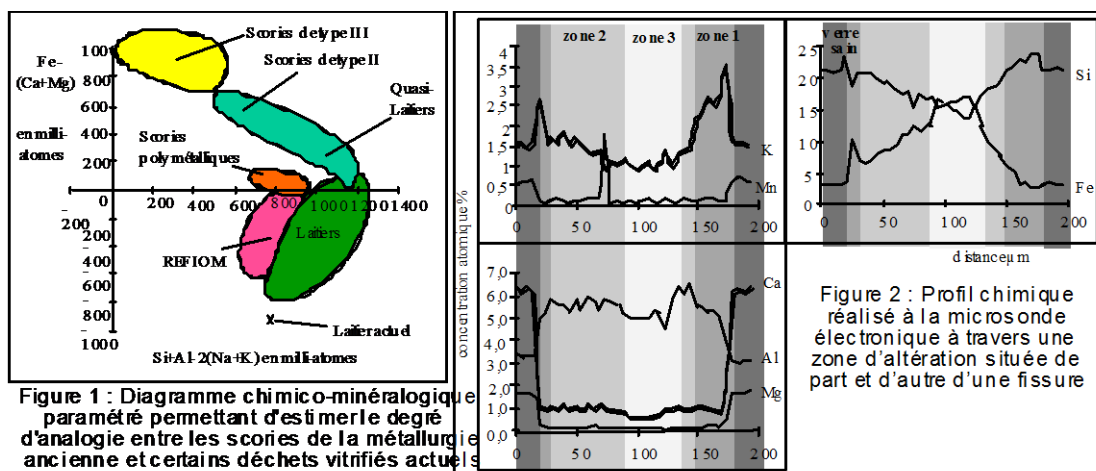
L'analogie entre les vitrifiats de REFIOM et les scories de la métallurgie ancienne porte à la fois sur la composition chimique globale, sur la texture globale des matériaux, sur la nature des phases cristallines présentes et sur la localisation des éléments polluants. En comparant les compositions chimiques (tableau 1), il est remarquable que les éléments majeurs, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O et K₂O, présentent les mêmes gammes de variations des teneurs. Cependant, certaines scories paléométallurgiques sont plus riches en FeO (figure 1). La texture des déchets, anciens et actuels, est la même, c'est à dire qu'ils présentent toujours une surface de coulée vitreuse. La cristallisation, lorsqu'elle a lieu, n'est que partielle, les cristaux se retrouvant englobés dans une matrice vitreuse. On peut voir d'ors et déjà l'importance que peut avoir la plus ou moins grande stabilité chimique de cette matrice sur la cohésion et l'altération de l'ensemble du matériau. L'analogie se retrouve également sur le plan de la minéralogie, par la présence des spinelles, et de phases silicatées telles que pyroxènes et méililites, aussi bien dans les scories de la métallurgie ancienne que dans les vitrifiats de REFIOM. L'analogie particulièrement intéressante des vitrifiats de REFIOM avec les scories de la métallurgie ancienne, et particulièrement les scories polymétalliques, tient à la présence des billes de sulfures et alliages métalliques dans les deux types de matériaux. Dans les vitrifiats de REFIOM, 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 [2]. Dans les scories polymétalliques, la présence de billes composées de sulfures et d'alliages métalliques concentrant des métaux lourds est observée. 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.

5- ALTÉRATION DE LA MATRICE VITREUSE DES SCORIES

5-1- Mécanismes et vitesses d'altération

Les zones d'altération des scories enfouies ou déposées en surface ont été observées à la surface des échantillons ou dans des fissures. A partir des spécimens sélectionnés et malgré leur hétérogénéité, un mécanisme global d'altération est proposé ainsi qu'une évaluation des vitesses d'altération [3].

Dans un premier temps (zone 1, figure 2), au contact du verre sain, les cations modificateurs de réseau (Ca, Mg, Mn et Fe^{2+}) sont extraits dès le front d'altération par un phénomène d'interdiffusion entre ceux-ci et les ions H^+ ou H_3O^+ de la solution en milieu acide. Restant sur place, le squelette du verre est constitué essentiellement par de la silice bien qu'une faible quantité soit tout de même extraite. Le fer, présent sous la forme divalente dans le verre, s'oxyde en Fe^{3+} dès le front d'altération. Fe^{3+} qui possède une faible limite de solubilité reste sur place comme d'autres éléments tels que Al ou Ti. Pendant la seconde étape (zone 2, figure 2), l'appauvrissement relatif en silice indique une dissolution du verre par un mécanisme de rupture des liaisons fortes de celui-ci par des ions hydroxyles de la solution. Ceci est attribuable à une élévation du pH vers un milieu neutre voire faiblement basique résultant du phénomène d'interdiffusion. Dans certaines zones (zone 3, figure 2), en particulier dans les fractures, des phases néoformées de type hydroxydes (Al, Fe) ou oxydes (Mn, Ti) ont été identifiées.



Pour l'ensemble des échantillons étudiés, les zones d'altération situées en surface de coulée d'échantillons enfouies sous des colluvions présentent une altération correspondant uniquement à la première phase. Les zones d'altération situées en surface de coulée de spécimens déposés en surface ne présentent que les deux premières zones d'altération. Dans les fissures de ces derniers échantillons, le confinement conduit à la précipitation de phases néoformées dont la nature est directement liée au chimisme de la scorie hôte. Néanmoins, les fissures peuvent servir de drains, permettant le renouvellement des solutions altérantes, ainsi que l'évacuation des espèces mises en solution. La présence de ces phases conduit à dire que les scories étudiées dans ce travail ne présentent actuellement que les premiers stades de l'altération. Les stades plus avancés conduiraient à la formation d'argiles ou de zéolites [4] non décelées ici.

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 $\mu m/1000$ ans. Bien que ces vitesses soient supérieures à celles des roches naturelles telles que les basaltes [5] [6], elles restent tout de même relativement modérées.

5-2- Comportement de certains éléments polluants

L'étude du comportement des éléments polluants dans les scories paléométallurgiques lors des processus d'altération est une aide appréciable pour prévoir le devenir de ceux-ci dans les déchets vitrifiés fabriqués actuellement. Dans ce cadre d'étude, l'observation s'est focalisée sur les éléments situés dans la matrice vitreuse. Les billes de sulfures et d'alliages métalliques n'étant pas stables dans les conditions physico-chimiques du milieu naturel, elles disparaissent de la surface des scories très rapidement par dissolution et oxydation. En ce qui concerne les zones vitreuses altérées, Pb, Ba et Zn sont lixiviés dès le front d'altération. Par la suite, et selon les conditions de dépôt, leur devenir diffère. Zn peut précipiter sous forme d'hydroxydes. Ba semble précipiter assez facilement sous forme de sulfate. Dans le cas des scories déposées en surface, Pb se concentre dans les hydroxydes de fer à raison de quelques pourcents. D'autres éléments tels que As, Sb et Cu semblent se concentrer dans le verre résiduel. Dans l'état actuel, il est difficile de conclure sur le devenir de ces derniers éléments lorsque ce verre résiduel est dissous, surtout dans les premiers stades de l'altération, avant apparition de phases susceptibles de les piéger.

6- CONCLUSION

L'étude pétrographique et chimique des scories de la métallurgie ancienne ainsi que des vitrifiats de REFIOM, a mis en évidence la grande analogie entre ces matériaux anciens et actuels. Cette analogie porte sur la composition chimique ainsi que sur la texture du matériau présentant une matrice vitreuse dans laquelle peuvent être présents des phases cristallisées silicatées et des phases réduites tels que les sulfures, phosphures et alliages métalliques, concentrant fortement les éléments polluants. L'étude de l'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne a montré que les phases réduites étaient altérées très rapidement relachant la totalité des éléments polluants contenus en leur sein, et que l'altération de la matrice vitreuse progressait avec une vitesse modérée de 20 à 180 $\mu\text{m}/1000\text{ans}$. Les scories de la métallurgie ancienne peuvent donc être considérées comme de bons analogues de certains déchets vitrifiés actuels et leur étude permet d'appréhender le devenir de ces déchets que l'on veut le plus inertes possible.

[1] 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.

[2] MAHÉ-LE CARLIER C., PLOQUIN A., ROYER J.J. Caractérisation minéralogique et chimique de vitrifiats de REFIOM : importance de la localisation des éléments polluants, soumis en 1998 à "Déchets : Sciences et Techniques".

[3] MAHÉ-LE CARLIER C., LE CARLIER DE VESLUD C., PLOQUIN A., ROYER J.J. L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne : un analogue de déchets vitrifiés, soumis en 1998 aux "Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris".

[4] 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.

[5] 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.

[6] 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.