



**HAL**  
open science

# Origine et devenir des déchets issus de la paléo-métallurgie du fer en Bourgogne Franche-Comté

Adnane Amnai

► **To cite this version:**

Adnane Amnai. Origine et devenir des déchets issus de la paléo-métallurgie du fer en Bourgogne Franche-Comté. Sciences de la Terre. Université Bourgogne Franche-Comté, 2022. Français. NNT : 2022UBFCD006 . tel-04127180

**HAL Id: tel-04127180**

**<https://theses.hal.science/tel-04127180v1>**

Submitted on 13 Jun 2023

**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.

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE  
FRANCHE-COMTE  
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE**

**Ecole doctorale n° 554  
École doctorale environnements-santé (ES)  
Doctorat de Structure et évolution de la terre**

**Par  
Adnane AMNAI**

**Origine et devenir des déchets issus de la paléométallurgie du fer en  
Bourgogne Franche-Comté**

**Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 04/03/2022  
Composition du Jury :**

M., Sizaret, Stanislas	Professeur	Université de Orléans	Président
Mme, Courtin-Nomade, Alexandra	Professeur	Université Paris-Saclay	Rapporteur
M., Deneele, Dimitri	Directeur de Recherche	Université Gustave Eiffel	Rapporteur
Mme, de Vaufleury, Annette	Maître de Conférences	Université de Franche Comté	Examinatrice
M., Dubois, Michel	Professeur	Université de Lille	Examineur
Mme, Buatier, Martine	Professeur	Université Franche Comté	Directrice de thèse
M., Choulet, Flavien	Maître de Conférence	Université Franche Comté	Co-encadrant de thèse
M., Gimbert, Frédéric	Maître de Conférences	Université Franche Comté	Co-encadrant de thèse



ÉCOLE DOCTORALE  
Environnements - Santé  
Bourgogne | Franche-Comté

**Titre : Origine et devenir des déchets issus de la paléoméallurgie du fer en Bourgogne Franche-Comté**

**Mots clés : Sidérurgie, Scorie, Altération, Risque écologique**

Résumé : Cette thèse est consacrée à l'étude de l'altération des déchets issus de la paléoméallurgie du fer en Bourgogne Franche Comté. L'objectif est de mettre en évidence les potentiels transferts de contaminants métalliques dans l'environnement. Deux districts (Puisaye et Berthelange) ont été sélectionnés car ils permettent de travailler sur de grandes quantités de scories accumulées sous forme de ferriers et laissées à l'air libre depuis plusieurs centaines d'années. Les analyses chimiques des sols sur ces ferriers ont montré que les sols actuels présentent des fortes concentrations en Fe, Mn, Ni, Zn, Co et Cu. Ces concentrations dépassent fréquemment les limites autorisées en France. Parmi ces éléments, le Mn semble l'élément le plus disponible pour l'environnement, car ce dernier est distribué entre quatre fractions du sol. On le retrouve ainsi faiblement lié aux fractions échangeables et oxydables et fortement lié aux fractions réductibles et résiduelles. On observe le même type de fractionnement pour Cu et Co, avec cependant plus d'affinités avec la matière organique. Par contre, Fe, Ni et Zn sont préférentiellement liés aux phases résiduelles et ainsi moins disponibles environnementalement. La deuxième partie de ce travail a porté sur la caractérisation des phases minéralogiques des scories afin d'identifier les phases primaires et secondaires porteuses des deux principaux métaux présents dans ces scories (Fe et Mn). Les analyses minéralogiques effectuées par DRX, Microscopie Optique et Microscopie Electronique à Balayage ont montré que les scories de Berthelange et de Puisaye sont majoritairement des scories denses qui contiennent des cristaux de fayalite, spinelle, quartz, wustite au sein d'une phase plus ou

Le manganèse est distribué entre les fayalites (18,26 %) et les spinelles (1,33 %), mais est également présent dans la matrice vitreuse (6,86%). Les fayalites des scories de Berthelange sont plus riches en Mn que celles de Puisaye. Les observations microscopiques sur les micro fragments de scories incorporés dans les sols des deux districts montrent que la matrice vitreuse s'altère plus vite que les phases cristallines. Cette altération commence par la fragmentation des grains de scories par des mécanismes physiques liés probablement aux processus de gel-dégel conduisant à la création de microfissures à partir des bordures de grains de scories. Ces microfissures permettent la circulation de l'eau et de l'air qui peuvent modifier les conditions physico-chimiques. Ces modifications entraînent une dissolution partielle des phases porteuses des métaux et le relargage de ces derniers dans les écosystèmes. Les métaux peuvent ensuite reprécipiter au sein de différentes phases cristallines notamment sous formes d'oxy-hydroxydes de Fe et d'Al. Les résultats obtenus à l'aide des techniques de micro-Diffraction des rayons X et de la spectrométrie micro-Raman montrent la formation des nouvelles phases sur les bordures et dans les fissures des scories; Il s'agit principalement de goéthite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou de maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Les différentes observations et analyses de ces phases secondaires suggèrent un lien important entre le Mn et ces oxy-hydroxydes de fer mais aussi des silico-aluminates de fer. Ces données confirment les résultats obtenus sur les sols et sur le fractionnement du Mn, qui présentent à la fois des fortes liaisons avec les fractions réductibles, échangeables et résiduelles.

moins amorphe. Les phases cristallines et amorphes analysées qualitativement par MEB-EDS et Microsonde Electronique montrent une variabilité des compositions selon les districts mais aussi au sein d'un même district.

**Title : Origin and evolution of waste from iron paleometallurgy Bourgogne Franche-Comte**

**Keywords : Paleometallurgy, Slags, Weathering, Environmental availability, Ecological risk**

**Abstract:** This thesis is devoted to the study of alteration of wastes from iron paleo-metallurgy in Bourgogne Franche Comté, and its impact to the diffusion of metallic contaminants in the environment. Two study sites were chosen, the Puisaye and Berthelange districts, which have large quantities Chemical analyses of the soils located on top of the slag heap display high concentrations of Fe, Mn, Ni, Zn, Co and Cu. These concentrations exceed the authorised limits in France except for Cu. In addition, Mn seems to be the most environmentally available element. Indeed it is distributed among the four soil fractions, weakly bound to the exchangeable and oxidisable fractions and strongly bound to the reducible and residual fractions. The same type of fractionation is observed for copper and cobalt, but with more binding to organic matter. On the other hand, the results showed that Fe, Ni and Zn are preferentially bound to the residual phases. They are less environmentally available. The second part of the thesis is focused on the characterisation of the mineralogical phases of the slag in order to identify the main and secondary Fe and Mn-bearing phases. Mineralogical analyses carried out by XRD, Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy showed that the Berthelange and Puisaye slags contain well-crystallised phases in the form of fayalite, spinel, quartz and wustite within a more or less amorphous phase, the glassy matrix, which contains small crystals that are difficult to identify. In addition, the crystalline and amorphous phases were analysed qualitatively by SEM-EDS and quantitatively by Electron Microprobe.

The results show that the detected spinels are distributed between the Hercynite  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  and Mangétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  poles; we also note the presence in the Berthelange slag of compositions that tend towards the galaxite pole  $(\text{Mn, Mg})(\text{Al, Fe})_2\text{O}_4$ . Fayalites also contain Mn in substitution of Fe. The fayalites in the Berthelange slag are richer in Mn than those in Puisaye. Microscopic observations of micro-fragments of slag incorporated in the soils of both districts show that the glassy matrix alters faster than the crystalline phases. This alteration starts with the fragmentation of the slag grains by physical and/or climatic attacks (sol-gel) leading to the creation of microcracks at the edges of the slag grains. These microcracks allow the circulation of water and air as well as microorganisms that can modify the physico-chemical conditions, producing either the partial solubilisation of the metal-bearing phases and the direct release of the latter into the ecosystems, or a co-precipitation of different crystalline phases in the form of Fe/Al oxyhydroxide. Micro-Diffraction and Micro-Raman results show the formation of new phases on the edges and in the cracks, such as goethite  $\text{FeO}(\text{OH})$ , hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  or maghemite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . SEM-EDS and SEM-FEG results showed a strong binding of Mn to iron oxyhydroxydes and iron silico-aluminates. The presence of these phases, next to the silicate phases, confirms the first results on the fractionation of Mn and its strong binding to the reducible, exchangeable and residual fractions.

## Table des matières

Remerciement .....	7
Valorisation scientifique durant la thèse .....	8
Liste des figures: .....	9
Listes des tableaux :.....	16
<b>Chapitre I: Introduction générale .....</b>	<b>18</b>
1. Contexte général .....	18
2. Processus d'altération des scories .....	20
2.1. Paramètres de contrôle des mécanismes d'altération des scories: .....	23
2.2. Précipitation des phases secondaires .....	25
3. Problématique de la thèse :.....	28
4. Objectifs de la thèse :.....	29
<b>Chapitre II : Matériels et méthodes .....</b>	<b>31</b>
Introduction .....	31
1. Secteurs d'études : .....	31
1-1. Le district de Puisaye :.....	32
1-2. Le district de Berthelange : .....	36
2. Échantillonnage :.....	38
2-1. Stratégie d'échantillonnage :.....	38
2-2. Caractéristiques des sols prélevés.....	41
2-3. Caractéristiques macroscopiques des scories présentes sur le site :.....	42
3. Disponibilité environnementale et répartition des métaux dans les sols de surface:.....	46
3-4. Extraction séquentielle : .....	47
4. Minéralogie et morphologie des phases primaires et secondaires dans les scories et les sols : .....	49
4-1 : Diffraction des rayons X :.....	51
4-2. Microscopie optique :.....	52
4-3. Microscopie électronique à Balayage (MEB-FEI/FEG/EDS) .....	52
4-4. La Microsonde Électronique de Castaing.....	56
4-5. La Micro-diffraction ( $\mu$ XRD).....	57
4-6. Micro-spectroscopie Raman ( $\mu$ Raman) .....	59
<b>Chapitre III: Caractérisation chimique, minéralogique et morphologique des anciennes scories issues de la réduction directe du fer .....</b>	<b>62</b>
Introduction .....	62
1. Résultats : .....	63
1.1. Composition chimique des scories : .....	63
1.2. Typologie des scories:.....	64
1.3. Minéralogie des scories: .....	69

1-4. Texture et morphologie des phases primaires des scories : .....	72
1-5. Composition chimique des phases primaires des scories : .....	92
<b>2. Discussion .....</b>	<b>99</b>
2.1. Comparaison entre les scories de Berthelange/Puisaye avec d'autres scories : .....	99
2.2. Hypothèses sur les modes de formation des phases primaires dans les scories : .....	101
2.3. Origine et distribution du manganèse dans les scories : .....	104
<b>Chapitre IV : Transformation minéralogique et texturales des phases primaires des scories et néoformation des phases secondaires.....</b>	<b>106</b>
Introduction .....	106
<b>1. Résultats .....</b>	<b>107</b>
1.1. Transformation minéralogique et texturales des phases primaires.....	107
1.2. Néoformation de phases secondaires dans les scories et dans les sols.....	114
<b>2. Discussion .....</b>	<b>129</b>
2.1. Réactivité des scories vitreuses Vs scories denses.....	129
2.2. Comportement du Fe au cours de l'altération des scories.....	131
2.3. Comportement du Mn au cours de l'altération des scories .....	134
Conclusion .....	135
<b>Chapitre V: Article: Impact of ancient iron smelting wastes on current soils: Legacy contamination, environmental availability and fractionation of metals .....</b>	<b>137</b>
Abstract .....	137
Introduction .....	138
<b>1. Materials and methods.....</b>	<b>140</b>
1.1. Study area .....	140
1.2. Bulk sample analyses.....	141
1.3. Environmental availability and distribution of metals in soils.....	143
1.4. Assessment of potential ecological risk.....	146
1.5. Statistical analysis.....	146
<b>2. Results.....</b>	<b>147</b>
2.1. Chemical and mineralogical composition of slags .....	147
2.2. Soil contamination and characteristics.....	150
2.3. Metal environmental availability and fractionation in soils.....	153
2.4. Slag heap profile F9.....	158
<b>3. Discussion .....</b>	<b>162</b>
3.1. Origin of contamination.....	162
3.2. Distribution of metals between soil fractions .....	164
3.3. Assessment of potential ecological risk.....	166
<b>4. Conclusions.....</b>	<b>169</b>

<b>Chapitre VI : Processus d'altération des scories et fractionnement des métaux dans le sol : .....</b>	<b>170</b>
<b>Première étape : Altération physique des scories .....</b>	<b>170</b>
<b>Deuxième étape : Dissolution de la matrice vitreuse .....</b>	<b>171</b>
<b>Troisième étape : Dissolution des phases cristallines .....</b>	<b>173</b>
<b>Quatrième étape : Précipitation des phases secondaires: .....</b>	<b>176</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>179</b>
<b>Références .....</b>	<b>183</b>

# Remerciement

Je remercie énormément toutes les personnes qu'i m'ont accompagnées durant ma thèse, précisément ma directrice Madame le professeur Martine Buatier et mes deux encadrants Dr. Flavien Choulet et Dr. Frédéric Gimbert, pour leurs soutiens permanents, leurs disponibilités ponctuelles et leurs conseils pertinents tout au long de ce projet de thèse.

Je remercie les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail de recherche ; Pr. Courtin-Nomade Alexandra, Dr. Deneele Dimitri, Pr. Sizaret Stanislas, Dr. Michel Dubois et Dr. Annette De Vaufleury. Vos conseils et vos évaluations m'ont bien permis d'améliorer le contenu de ce manuscrit.

Je remercie également la région de Bourgogne Franche Comté pour le financement de ce projet de thèse. Dr. Gudrun Bornette et Dr. Francis Raoul, pour leurs accueils dans le laboratoire Chrono-Environnement, avec un grand merci pour les doctorants, les stagiaires, les techniciens, les ingénieurs et les chercheurs avec lesquels, j'ai eu des moments de discussion et des échanges toujours intéressants. Sans oublier les services de gestion qui m'ont toujours aidé dans les démarches administratives.

Je remercie infiniment tous les collaborateurs à ce projet de recherche, notamment, Marion Berranger (IRAMAT-LMC), Delphine Nef et Philippe Dillman (CEA-Saclay), pour leurs collaborations et leurs explications concernant mon sujet de thèse.

Je remercie mes parents, ma famille et mes amis pour leurs encouragements et leurs confiances indéfectibles sur mes stratégies de choix. Enfin, j'ai une pensée spéciale pour ma copine, Muguet qui m'a accompagné et soutenu pendant ma thèse.



## Valorisation scientifique durant la thèse

- Article: Amnai, A., Radola, D., Choulet, F., Buatier, M., Gimbert, F., 2021.

Impact of ancient iron smelting wastes on current soils: legacy contamination, environmental availability and fractionation of metals. Science of the Total Environment. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2021.145929](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145929)

- Présentation à la Journée des Doctorants (JDD-2017-Poster) :

Origine et devenir des déchets issus de la palléométalurgie du fer en Bourgogne Franche Comté.

- Présentation orale à la Journée des Jeunes Chercheurs de la région de Bourgogne Franche Comté (2018) :

Origine et devenir des déchets issus de la palléométalurgie du fer en Bourgogne Franche Comté.

- Présentation au colloque internationale TRAMINE-2018 à Chambéry (Poster) :

Heritage of ancient metallurgy in Bourgogne-Franche Comte: Current contamination of soils and environmental availability of metals.

- Présentation orale à la Journée des Doctorants (JDD-2019) :

Héritage de la paléo-métallurgie du fer dans la région de BFC : Contamination actuelle, disponibilité environnementale et fractionnement des métaux.

- Présentation orale au séminaire ACTION INNOVANTE MINE :

Mine d'hier, pollutions d'aujourd'hui : Origine et devenir des déchets issus de la paléométalurgie du fer dans la région de Bourgogne Franche Comté.

## Liste des figures:

**Figure I-1 :** Processus de la métallurgie de fer dans le bas fourneau

**Figure I-2 :** Exploitation du grand ferrier de Tannerre-en-Puisaye au début du XXe siècle : chantier belge, mai 1916

**Figure I-3 :** Représentation de l'hydrolyse du quartz. 1, 2, 3 : Adsorptions de l'eau H-O-H sur la surface du minéral suivies de la rupture des liaisons Si-O. 4 : Relargage en solution d'un ion  $\text{Si}^{4+}$  sous forme d'acide orthosilicique  $\text{H}_4\text{SiO}_4$

**Figure II-1 :** Carte montrant les distributions spatiales et temporelles des ferriers dans la région Bourgogne-Franche-Comté (d'après [Berranger, 2018](#)). Les zones orange représentent les dépôts ferreux superficiels, qui se sont formés par altération continentale au cours de l'ère tertiaire ([Rosenthal, 1990](#)). Les deux districts étudiés sont soulignés par des ellipses en pointillés gras

**Figure II-2 :** Carte de distribution des ferriers anciens répertoriés en Puisaye (d'après [Berranger, 2018](#)). A : Situation de la Puisaye sur la carte de France, B : District de Puisaye. C : Position de la commune d'Aillant sur Tholon. D : Zone de prélèvement.

**Figure II-3 :** A : Carte de localisation de zone d'étude « Bois des ferriers ». B : Zoom sur la zone de ferriers et position des ferriers étudiés et des stations de référence. C : Photo montrant l'aspect actuel des ferriers qui présentent des traces de réemploi des scories au cours du temps. Toutes les datations réalisées sur les scories de tous les ferriers sélectionnés pour cette étude concernent principalement la période Haute Empire Romaine, exactement entre  $80 \pm 30$  AD et  $140 \pm 30$  AD (D'après [Berranger, 2018](#)).

**Figure II-4 :** Coupe à travers le ferrier (F9) montrant les différentes unités stratigraphiques. Celles-ci diffèrent de par leur couleur, leur composition et la nature des scories qu'elles contiennent. Elles ont fait l'objet de datation (D'après [Berranger, 2018](#)).

**Figure II-5 :** Carte géologique du district de Puisaye

**Figure II-6 :** A : Carte de distribution des sites de réduction du district de Berthelange (cercles bruns), avec les sites étudiés (étoiles orange ou noires). B, C et D : Cartes de détail montrant la localisation des sites étudiés dans différentes parties du district de Berthelange (D'après [Berranger, 2017 et 2018](#)).

**Figure II-7 :** Carte géologiques du district de Berthelange et localisation des ferriers dans ce district (D'après <https://infoterre.brgm.fr/page/cartes-geologiques>).

**Figure II-8 :** Schéma simplifié de la stratégie d'échantillonnage en partant du ferrier (F3) (A), pour un prélèvement des sols de surface sur ferrier (B), suivie d'un fractionnement en deux fractions. Fraction supérieure à 2 mm (C) et une inférieure à 2 mm (D). (E, F, G, H) représentent la destination des échantillons après leurs prélèvements.

**Figure II-9 :** Caractéristiques macroscopiques des sols de surfaces : A : Sol de surface du ferrier F2 : Sol rougeâtre composé d'un mélange très hétérogène de microparticules de différentes tailles. B : Sol de surface du ferrier A22 : Sol fin grisâtre et noirâtre dû à sa teneur élevée en matière organique.

**Figure II-10 :** Caractéristiques macroscopiques des scories provenant des ferriers du Bois des Ferriers (district de Puisaye) ([Beranger, 2018-2019](#)). A et B : Scories denses. C et D : Scories vitreuses. E et F : Scories denses bulleuses et compactes en provenance de district de Berthelange.

**Figure II-11 :** Schéma représentatif de la méthodologie suivie pour la caractérisation physico-chimique des échantillons.

**Figure II-12 :** Schéma simplifié des étapes de la procédure d'extraction séquentielle (BCR).

**Figure II-13 :** Illustration de l'ensemble des étapes suivies pour la préparation des échantillons soit en poudre, en section polie ou lames minces pour leurs caractérisations minéralogiques et chimiques.

**Figure II-14 :** Principe de fonctionnement du MEB

**Figure II-15 :** Mode d'acquisition des spectres et des cartes chimiques élémentaires (MEB-EDS). Détection et localisation de nanoparticules Fe et Mn dans les scories. Cartographie et analyse ponctuelle des micro-scories. L'image bicolore combine la distribution spatiale du Fe (en vert) et du Mn (en rouge).

**Figure II-16 :** A : Générateur de rayons-X à anode tournante. B : Détecteur DRX. C : Cercles de diffraction. D : Diffractogramme des Rayons X

**Figure II-17 :** A : Principe de la micro-Raman. B : illustration de l'effet de Raman. C : Spectres Raman de référence pour la fayalite (R070157), hématite (R040024), magnétite (R060191) et goethite (R050142).

**Fig. III-1 :** Images au microscope optique en lumière réfléchie des scories denses : A-B : Scorie dense du ferrier F9 du district de Puisaye : Des fayalites (gris clair) orientées aléatoirement forment des cristaux trapus ; on note la présence d'un liseré plus ou moins continu constitué de magnétite (blanc). C-D : Scorie dense du ferrier F9 du district de Puisaye : Les lattes de fayalite (gris clair) allongées sont associées avec des lattes plus fines orientées parallèlement dans une matrice vitreuse contenant des billes micrométriques de fer métallique (blanc). E-F : Scorie dense du ferrier F9 du district de Puisaye : De grosses lattes de fayalites (gris claire) ont cristallisé dans une matrice vitreuse (gris sombre) contenant des wustites (gris blanc) sous forme de petites étoiles et des spinelles (gris clair) sous forme dendritique. G-H : Scorie dense provenant du ferrier A9 du district de Berthelange : Des dendrites de wustite (gris blanc) sont présentes, ainsi que des dendrites de spinelles (gris ; on note également la présence de fines dendrites de wustite en association symplectites avec des cristaux de fayalite.

**Figure III-2 :** Image en Microscopie Optique par lumière réfléchie des scories vitreuses. A-B : Scorie vitreuse du Ferrier F2 du district de Puisaye : Cette scorie est essentiellement vitreuse et contient des billes nanométriques de fer métal (blanc). C-D : Scorie vitreuse du Ferrier F3 du district de Puisaye : Cette scorie présente du quartz au sein de la matrice vitreuse. E-F : Scorie vitreuse du Ferrier F6 du district de Puisaye : Cette scorie partiellement vitreuse présente des lattes de fayalites (gris claire), en faible quantité comparé à une scorie dense. G-H : Scorie vitreuse du Ferrier D20 du district de Berthelange : Cette scorie partiellement vitreuse contient des billes micrométriques à millimétriques de fer métal (blanc) partiellement transformées oxydes de fer (gris claire).

**Figure III-3 :** Diffractogrammes des rayons X des scories provenant des districts de Puisaye et de Berthelange.

**Figure. III-4 :** A : Image MEB-BSE d'une scorie du ferrier A9 à Berthelange. B-C-D-E : Spectres EDS de la fayalite, de la matrice, du spinelle et de la wustite.

**Figure. III-5 :** A : Image MEB-BSE de scorie de ferrier F9 à Puisaye. B, C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire par EDS de : Si, Fe, Al, Ca, Mn, O, et Ti, respectivement. Fayalite (Fa), fer métal (Fe), matrice vitreuse (gl).

**Figure. III-6 :** Images en microscopie optique et par MEB-BSE de scories denses de Type 1 du Ferrier F9 (district de Puisaye). A, B et C : Assemblage 1 : les fayalites sous forme de longues lattes plus ou moins squelettiques (gris claire), cristallisent dans une matrice vitreuse (gris sombre) riches en lattes très fines de fayalite qui cristallisent parallèlement. D, E et F : Assemblage 2 : ce dernier ressemble à l'assemblage 1 mais avec la présence du fer métal (blanc) sous forme de billes nano à micrométriques.

**Figure. III-7 :** A-B : Image MEB-BSE de scories denses de type 1 du ferrier A9 à Berthelange. C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire par EDS de Si, Al, K, Fe, Ca et O, respectivement. Fayalite (Fa), fer métal (Fe), matrice vitreuse (gl), Wustite (Wu), Leucite (Lct).

**Figure. III-8 :** Images MEB-BSE des scories denses de type 2. A-B : Scorie dense du ferrier D20 à Berthelange : Assemblage 1 : Les fayalites (gris clair) cristallisent sous forme de lattes de 20 à 50  $\mu\text{m}$  et des très fines dendrites de wustite (blanc) se développent sur des fayalites, au sein d'un fond vitreux. C-D : Scorie dense du ferrier A9 à Berthelange : Assemblage 2 : En plus

des fayalites (gris clair) sous forme de latte de taille entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ , la wustite (blanc) est présente en gros cristaux à tendance globulaire, parfois plus trapus et d'orientations diverses ; le fer métal (blanc) est dispersé en petites parcelles arrondies, informes ou dendritiques. On note aussi la présence de texture myrmékitique composée de grains fins de wustite et de leucite. E-F : Scorie dense du ferrier D20 à Berthelange : Assemblage 3 : La limite entre deux zones de cristallisation différente, (scorie de type 2 au contact d'une scorie de type 1), est soulignée par un liseré plus ou moins continu constitué de magnétite (blanc) avec des amas denses de wustite primaire (blanc) en gros globules ou grosse dendrites trapues, associées à des cristaux de fayalite (gris claire). G-H : Scorie dense du ferrier D20 à Berthelange : Assemblage 4 : On note la cristallisation symplectique de wustite (blanc) et de fayalite (gris) ; des dendrites de wustite libres (blanc) sont aussi présentes. Fayalite (Fa), fer métal (Fe), matrice vitreuse (gl), Wustite (Wu), Leucite (Lct), Magnétite (Mag).

**Figure. III-9:** A : Image MEB-BSE de scorie dense de type 3 du ferrier F9 à Puisaye. B, C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire du : Al, Si, Fe, Mn, K, Ca et O, respectivement. Fayalite (Fa), Matrice vitreuse (gl), Spinelle (Sp), Leucite (Lct).

**Figure. III-10 :** Images MEB-BSE des scories denses de type 3 du ferrier F9 à Puisaye. A-B: Assemblage 1 : On observe des lattes de fayalite (gris clair) et des petits cristaux polygonaux de spinelle (gris moyen) au sein de la matrice vitreuse (gris sombre). C-D : Assemblage 2 : Les cristaux de fayalite (gris clair) à tendance squelettiques allongée sont dans une matrice vitreuse (gris) riche en dendrites de spinelles (gris claire). E-F : Assemblage 3 : Les cristaux de fayalite (gris clair) sous forme de latte cristallisent dans une matrice vitreuse (gris) riche en spinelle dendritique (gris moyen). Des lattes plus fines de fayalite (gris clair) sont aussi visibles, tout comme des agrégats à texture myrmékitique contenant de la leucite. E-G : Les fayalites (gris clair) sous forme de latte cristallisent dans une matrice vitreuse riche en gerbes de leucite (gris clair). On note la présence de charbon (tache noire). E-H: Les cristaux de fayalite sous forme de latte cristallisent dans une matrice vitreuse riche en spinelle sous forme de grosse croix.

**Figure. III-11 :** A : Image MEB-BSE de scorie dense de type 4 du ferrier D20 à Berthelange. B, C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire du : Fe, Al, Si, k, Ca, Mn et O, respectivement.

**Figure. III-12 :** Images MEB-BSE des scories denses de type 4. A-B : Assemblage 1 : Scorie dense de type 4 du ferrier A9 à Berthelange. : On note la cristallisation ponctuelle de fines dendrites de wustite (blanc) au voisinage des spinelles uniformes (gris) et des fayalites (gris claire) sous forme de lattes allongées et de fines lattes. L'ensemble est sur un fond vitreux (gris sombre). C-D : Assemblage 2 : Scorie dense du ferrier D20 à Berthelange : On peut remarquer la cristallisation symplectique de wustite et de fayalite (gris claire + blanc) dans une matrice vitreuse (gris sombre) riche en dendrites isolées de spinelle (gris) et de wustite (blanc).

**Figure. III-13:** A : Image MEB-BSE d'une scorie vitreuse de type 1 du ferrier F2 à Puisaye. B, C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire du : k, Si, Al, Mn, Fe, Ca et O, respectivement.

**Figure. III-14 :** A-B : Image MEB-BSE d'une scorie vitreuse de type 1 du ferrier F2 à Puisaye. C : Assemblage 1 : La matrice vitreuse (gris) est riche en billes micrométriques de fer métal (blanc). D : Assemblage 2 : Le quartz (gris foncé) sous forme de cristaux dendritiques assemblés ou isolés ainsi que le fer métal de forme irrégulier sont présents dans une matrice vitreuse.

**Figure. III-15 :** Images MEB-BSE des scories vitreuses de type 2 : A-B : Scorie du ferrier F2 à Puisaye : Assemblage 1 : La scorie est partiellement vitreuse, et contient des fines lattes de fayalites. C->D : Scorie du ferrier F2 à Puisaye : Assemblage 2 : Le fer se présente sous la forme de petites parcelles anguleuses avec des dendrites de wustite. E->F : Scorie vitreuse de Type 2 du ferrier A9 à Berthelange : Assemblage 3 : Des billes nanométriques de fer métal ainsi

que des plages de métal plus grandes et des filaments ont cristallisé dans une matrice partiellement vitreuse contenant des grains fins de fayalite.

**Figure. III-16 :** A-B : Scorie dense de type 1 assemblage 1 des scories denses, les croix rouges correspondent à la localisation des analyses RAMAN. C : Spectre micro-Raman des fayalites (En noir : spectre de référence [RRUFF ID: R100104](#), en rouge : spectres des fayalites analysées dans cette étude)

**Figure. III-17 :** Diagramme ternaire des % en Fe-Mn-Mg des fayalites des scories provenant des ferriers A9 et D20 du district de Berthelange et du ferrier F9 du district de Puisaye.

**Figure. III-18 :** Diagramme ternaire de classification des spinelles.

**Figure. III-19 :** Image MEB-BSE : A-B : Scorie dense du ferrier F9 à Puisaye. C : Spectres Raman de la matrice vitreuse d'une scorie dense. D-E : Scorie vitreuse du ferrier F2 à Puisaye. F : Spectres Raman de la matrice vitreuse d'une scorie vitreuse. Les Croix bleues correspondent aux analyses effectuées sur la matrice des scories denses, alors que les croix vertes correspondent aux analyses sur la matrice des scories vitreuses.

**Figure. III-20 :** Diagramme de la composition chimique (% d'oxydes) de la matrice vitreuse des scories denses et vitreuses du ferrier A9, D20 du district de Berthelange et du ferrier F9 du district de Puisaye.

**Figure. IV-1 :** Image MEB-BSE des scories vitreuses de type 2 : A : Micro fragment de scorie en provenance du ferrier F2 au district de Puisaye. B : Zoom qui montre la dissolution de la matrice vitreuse. Cette matrice contient des fines dendrites de wustite de taille entre 15 et 25  $\mu\text{m}$  gris clair. La zone de la dissolution partielle est en contact directe avec un liseré très fine de taille entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  de couleur blanc claire, ce liseré sépare la zone de la dissolution et le sol.

**Figure. IV-2 :** A : Micro fragment de scorie vitreuse de type 2 en provenance du ferrier F2 à Puisaye. B : Zoom sur une zone qui montre la dissolution partielle de matrice vitreuse ce qui laisse en place des formations secondaires de textures grenus observés surtout sur les bordures de la scorie. La dissolution partielle de matrice vitreuse conduit à la formation des microfissures qui se propagent depuis les bordures de la scorie vers le cœur et les pores.

**Figure. IV-3 :** B : Zoom sur micro-fragment de scorie dense qui illustre une corrosion postérieure du fer métal (Fe) par rapport à la dissolution matrice vitreuse (M.V) et antérieure par rapport aux fayalites (Fa).

**Figure. IV-4 :** A : Image MEB-BSE d'un micro fragment de scorie dense de type 1 en provenance du ferrier F2 au district de Puisaye. B : Zoom sur la bordure gauche de la scorie. C : Illustration de la dissolution partielle de la matrice vitreuse (M.V) dans le cas des scories denses, cette dissolution est observable sous forme d'une porosité créée inter ou intra minéraux. Dans certains cas, des phases secondaires peuvent précipiter sous forme d'un mélange entre la matrice vitreuse dissoute et les microcristaux de fayalite altérés (Flèche vert).

**Figure. IV-5 :** A-B : Image MEB-BSE qui illustre le contact direct d'un microcristal de fayalite, les spectres EDS montre que sur les points 1, 2, 3 et 4 la fayalite contient de moins en moins du Fe et de Si, à partir du point 5 ces deux éléments disparaissent progressivement et d'autres éléments apparaissent comme par exemple, Al, C, P et le S. Sur les deux points 8 et 9 analysés ; Fe et Si existe sous la limite de détection de l'appareil et l'image MEB-BSE (B) montre que le microcristal a subi une succession de contraintes, ce qui a laissé des traces sur sa morphologie comme des fissures, des pores et des fragmentations surtout au bordures. C : Spectres EDS de la fayalite observée en dissolution.

**Figure. IV-6:** Image MEB-BSE : A : Micro fragment de scorie dense de type 1, B : Zoom sur la bordure altérée du micro fragment de scorie. C : Spectres  $\mu$ -Raman illustrent l'évolution du comportement des lattes de fayalites depuis le cœur de la scorie jusqu'au bordure de la scorie altérée. D : Zoom sur les pics caractéristiques de la fayalite ( $816\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ ), ce zoom montre

l'élargissement des pics caractéristiques de la fayalite et la disparition du pic vers  $904\text{ cm}^{-1}$  (point 8 et 9) qu'est lié à l'existence du Mn dans la structure des fayalites.

**Figure. IV-7 :** Image MEB-BSE : A : Micro-fragment de scorie dense de type 2 provenant du ferrier A22 du district de Berthelange. B : Zoom sur la zone d'altération qui illustre les modifications morphologiques des dendrites de wustite (Flèches orange).

**Figure. IV-8 :** Image MEB-BSE : A : Scorie dense de type 3. B : Zoom sur la zone d'altération qui illustre les modifications morphologiques des cristaux de spinelles (Flèches orange).

**Figure. IV-9 :** A : Illustration d'un micro-fragment de scorie qui présente des signes d'altérations aux bordures, le micro-fragment de scorie est connecté avec une partie de la paroi du four. Cette partie est riche en Si, Al avec quelque contraste en Fe et Mn (B-C-D-E). La bande formée aux alentours de la scorie caractérisée par une couleur grise est très riche en oxyde de fer (B-F). A part les zones de la scorie qui contiennent encore une partie des fayalites et de la matrice vitreuse non altérée complètement, la zone 2 à droite de la scorie contient une quantité remarquable du Mn (D) avec une texture différente, cette zone sera plus développée dans la partie consacrée à la précipitation du Mn.

**Figure. IV-10 :** A : Image MEB-BSE qui illustre la dissolution partielle de la matrice vitreuse (M.V) inter et entre les cristaux de fayalites (Fa). Cette matrice vitreuse contient aussi des micro-dendrites de wustite. B : Spectre EDS de la fayalite. C : Spectre EDS qui montre la formation des phases secondaires dans les pores de la scorie après la dissolution de la matrice vitreuse et des fayalites. Ces phases secondaires contiennent principalement des oxydes de fer (FeOx) avec des traces Al, Si, Ca et Ti.

**Figure. IV-11 :** A-B-D-E : Image MEB-BSE qui illustre la précipitation des phases secondaires. C-F : Spectre EDS sur les points d'analyses 1 et 2 qui représentent des oxydes de fer.

**Figure IV-12 :** A/Image au microscopie optique d'une zone d'un microfragment de scorie dense altéré. B : Spectre de  $\mu$ XRD de 4 zone sur le cliché A dont on détecte les fayalites\*, les maghemites (x), les magnétites ( $\alpha$ ) et les et les goethites (+).

**Figure. IV-13 :** A : Image MEB d'une scorie dense altérée. B : spectres  $\mu$ -Raman qui montrent les relations texturales entre les phases minéralogiques ; à part les deux points 1 (Fayalite) et 2 (Matrice vitreuse), tous les autres points d'analyses représentent des phases secondaires qui sont soudées entre eux, comme sur les 3, 5, qui sont identifiées comme de la goethite avec leurs couleurs grisâtres remarquable dans la plupart des scories. Cette goethite contourne la magnétite (points 4 et 7) qui a une couleur grise claire à grise blanc et elle propage depuis la bordure jusqu'au cœur de la scorie. Les deux derniers points d'analyse 8 et 9 montrent un co-précipitation de la goethite et de l'hématite.

**Figure. IV-14 :** A-B : Images au microscopie optique qui montrent la précipitation des phases secondaires de couleur grise dans les fissures de la scorie. C-D : Spectres  $\mu$ -Raman obtenus sur une série d'analyse pour identifier la minéralogie des phases secondaires et leurs connexions avec les phases primaires de la scorie. Sur le point 1, par exemple, on identifie de la fayalite et à partir du point 2, on est sur des oxyhydroxydes de fer identifiés comme de la Goethite, de l'Hématite et de la magnétite. Il faut noter aussi que sur certains points d'analyses, qui y ont visés des zones de contact entre le système fayalite-matrice vitreuse-Goethite (Point 9 et 10), les spectres  $\mu$ -Raman ont signalé la présence des bandes caractéristiques de ce système même avec un plus de magnétite sur le point 10.

**Figure. IV-15 :** Image MEB-BSE et des spectres EDS qui illustrent l'altération des scories vitreuses et la précipitation des oxydes de fer sous des couches micrométriques. Zone 1 : Matrice vitreuse, Zone 2 : Front d'altération, Zone 3 : Couches d'oxyde de fer, Zone 4 : Contact avec le sol.

**Figure. IV-16 :** Image MEB-BSE : A : Scorie vitreuse altérée. B : Zoom sur la zone d'altération. C : Spectres  $\mu$ -Raman qui montre la précipitation de la magnétite au bordure de la scorie après la dissolution partielle de la matrice vitreuse.

**Figure. IV-17:** A: Images MEB-BSE qui montre un zoom sur la côté droite de la Fig. 17-A. B : Image MEB-BSE sur une zone où le Mn est bien présent sous formes de grains micrométriques de taille entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ , ces grains ont des formes cubiques. C : Spectres d'analyses EDS sur les micro-grains cubiques riches en Mn, la plupart des spectres ont montré que le Mn est adsorbé sur des oxydes de Fe et/ou Al point 1 et 2.

**Figure. IV-18 :** A et B : Image MEB-BSE ; le cliché B montre que le Mn précipite sous forme de nanoparticules qui ne dépassent les 100 nm et se rassemblent entre pour donner naissance à des structures qui rassemblent à des flocons de neige. Les cartographies chimiques EDS montrent que ces nanoparticules sont constituées principalement du Fe et Mn (C-E). Par contre Si et Al se concentrent plus dans le sol (D-F), soit dans le quartz détritique ou dans des petits micro fragment de scorie vitreuse non altéré (flèche orange (A)).

**Figure. IV-19 :** A : Image MEB-BSE d'un microcristal de fayalite de morphologie différente, sur sa taille qui fait entre 30  $\mu\text{m}$  de largeur et 60  $\mu\text{m}$  en longueur, sa texture à l'intérieur appelée Fain est plus sombre et des traces de dégradation lui diffère de l'extérieure Faex qui se caractérise par une morphologie plus lisse. Les cartographies chimiques montrent que le Fe et le Mn (B-D) restent piégés dans le microcristal de fayalite sauf que la Si (C) et Al (E) migrent vers le sol et contournent les grains de quartz détritique et les argiles.

**Figure. IV-20: A-B :** Image MEB-BSE d'un microcristal de fayalite isolé dans le sol : Les deux figures montrent bien que la fayalite subit une fragmentation qui conduit à la modification de la morphologie et la texture de la fayalite. Les spectres EDS à droite de la figure montrent que sur les deux points 1 et 2, on détecte des fayalites.

**Figure. IV-21 :** Image MEB-BSE et cartographie chimique: Les phases secondaires et les couches d'altération formées après la dissolution de la matrice vitreuse sont riches en oxyde de fer (B-O). La couche de forme argileuse qui sépare les couches d'altération des phases secondaires est riche en Mn, Fe et un peu de Si (B-C-D). L'Al et Si (C-E) peuvent existe déjà dans le sol sous forme de quartz ou d'argile.

**Figure. IV-22 :** A : Image MEB-BSE d'un sol non contaminé dans le district de Berthelange. B, C, D, E, F : Cartographie chimique (EDS) du Fe, Si, Mn, Al et O, respectivement.

**Figure. IV-23 :** Image MEB-BSE et cartographie chimique EDS d'une zone riche en Mn. Cette zone a été ciblée grâce à des cartos EDS à grande grossissement, qui ont permet de repérer le fragment figurant sur le cliché A : Ce fragment de taille micrométriques entre 50  $\mu\text{m}$  en largeur et un peu plus en longueur a été situé dans le sol à proximité d'une scorie partiellement altérée, il a une texture filamenteuse avec une couleur blanche qui contient quelques grains de formes arrondis de couleur grise et de taille allant de 5  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ . Les cartographies chimiques ont montré que le Mn est lié aux Fe et Al dans ce fragment (B-D-E), les micro-grains observés de couleur grise ne contiennent que de la Si avec des traces d'Al (C-E).

**Figure. IV-24 :** A : Image MEB-BSE qui montre un zoom sur le fragment riche en Mn. B : Spectre EDS sur deux points d'analyses. Cette figure nous montre que le Mn précipite sous forme de très fine lattes et voiles nanométriques mélangées avec des nanoparticules arrondies et parfois anguleuses, les spectres EDS montrent que le Mn précipite sous une phase secondaire riche en silicate d'aluminium avec des traces de Fe.

**Figure. IV-25 :** A : Image MEB-BSE qui illustre la précipitation du Mn sous forme de concrétion ou d'agrégat agglomérer riche en Fe et Al (B-E) ces deux éléments semblent jouer le rôle de liant entre les cristaux de quartz riche en Si (C).

**Figure. IV-26** Schéma explicatif de la différence de comportement à l'altération entre les scories vitreuses et les scories denses

**Figure. IV-27 :** Diagramme de Pourbaix du Fe.

**Figure. V-1.** Map of the study area (A: Bourgogne Franche Comté region) Location of samples from B: Puisaye and from D: Berthelange. Slagheap picture (C: Slagheap F1 from Puisaye and E: Slagheap A9 from Berthelange)

**Figure V. A-1:** X-ray diffraction patterns of composite samples of slag powder from Puisaye and Berthelange

**Figure. V-2.** Backscattered scanning electron photomicrographs of slags from A) station F9 at the Puisaye site and B) station D20 at the Berthelange site. Fay (fayalite), Wus (wustite), Sp (spinel), Qtz (quartz) and gl (glass). Zone A: Skeletal laths and crystals of olivine (light grey) within a combination of glass (grey) and wustite inclusions (lighter grey); spinel occurs as euhedral crystals (grey) and quartz partly fills the slag porosity (dark grey). Zone B: oriented and elongated laths of fayalite (light grey), dendritic iron oxides in the form of stars (white) and glass (grey) from slag samples mounted in resin (darker background).

**Figure V-3.** Extraction yields of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn (mean  $\pm$  SD) after the three steps of sequential extractions for the eight stations of Puisaye and seven stations of Berthelange (n = 3 replicates per station).

**Figure V-4.** Bulk chemistry and characteristics of stratigraphic units in the depth profile of slag heap F9 (Puisaye): US 601: 0.4 (m); US 604: 0.97 (m); US 605: 1.13 (m); US 612:1.32 (m); US 606: 1.45 (m); US 613:1.66 (m); US 607:1.86 (m).

**Figure. VI-1 :** Représentation schématique des processus d'altération des scories vitreuses : A : Scorie vitreuse saine. B : Scorie vitreuse qui a subi une altération physique illustré par l'apparition des fissures produisant une fragmentation de la scorie. C : Altération chimique traduit par la dissolution partielle de la matrice vitreuse et la libération des métaux vers le sol. D : Scorie vitreuse altérée et précipitation des phases secondaires. M.O : Matière organique, Fs : Fissure.

**Figure. VI-2 :** Représentation schématique processus d'altération des scories denses : A : Scorie dense sain. B : Scorie dense qui a subi une altération physique illustré par l'apparition des fissures et des vacuoles avec le début d'une dissolution partielle de matrice vitreuse. C : Altération chimique traduit par la dissolution partielle de la matrice vitreuse et les phases primaires au bordure de la scorie. D : Scorie dense altérée et précipitation des phases secondaires

**Figure. VI-3 :** Relation entre l'altération des scories et le fractionnement du Fe et Mn dans le sol: A : Graphique explicatif de la liaison entre ferrier, scorie et sol. B : Scorie dense **altérée**. C : Scorie vitreuse altérée. D : Fraction du Fe et Mn dans le sol du ferrier D20 situé dans le district de Berthelange.



## Listes des tableaux :

**Tableau II-1** : Ensemble des analyses effectuées sur les échantillons prélevés sur les deux districts de Puisaye et Berthelange. (+) : Sol, (\*) : Scorie.

**Tableau II-2** : Paramètres d'obtention des spectres et des cartes chimiques sous les différents MEB utilisées dans cette thèse

**Tableau II-3** : Les informations d'acquisition utilisées dans la microsonde électronique selon les étalons mentionnés dans la colonne de calibration.

**Tableau III-1** : Comparaison des gammes de teneurs des éléments majeurs ( $\mu\text{g/g}$ ) dans les scories de réduction des deux districts de Puisaye et Berthelange.

**Tableau III-2** : Comparaison des gammes de teneurs des éléments en trace ( $\mu\text{g/g}$ ) dans les scories de réduction des deux districts de Puisaye et Berthelange

**Tableau III-3** : Distribution des différents types de scories observées par ferriers et par districts.

**Tableau III-4** : Inventaire des compositions des scories selon les types et les assemblages observés dans les deux districts de Puisaye et Berthelange

**Tableau III-5** : Composition en poids atomique des fayalites

**Tableau III-6** : Composition chimique des fayalites en (% poids d'oxydes) obtenue par la microsonde électronique

**Tableau III-7** : Composition chimique des spinelles en (% d'oxydes) obtenue par microsonde électronique

**Tableau III-8** : Composition en poids atomique des spinelles

**Tableau III-9** : Composition chimique de la matrice vitreuse (% d'oxydes) des scories denses et vitreuses des ferriers A9, D20 et F9, obtenue par microsonde électronique.

**Tableau III-10** : Comparaison entre les types de scories de Puisaye et de Berthelange par rapport à d'autres scories

**Table VI-1**: Total concentration ( $\mu\text{g/g}$ ) of elements investigated in the collected slag samples. SD: Standard deviation

**Table VI-2**. Total concentration ( $\mu\text{g/g}$ ) of target elements in the soil samples collected and main physicochemical characteristics (pH, organic matter (OM) and clay fraction in %).

**Table VI-A1**. Contamination factors ( $C_f^i$ ) and degree ( $C_d$ ) calculated as the sum of the  $C_f$  of each of considered metals.  $C_{d(\text{site})}$  is the ratio between the sum of  $C_{d(\text{station})}$  and the number of stations

**Table VI-3**. Mineralogy of soils from Berthelange and Puisaye districts, obtained by means of XRD: (+++: major phase; ++: minor phase; +: trace phase).

**Table VI-4**. Concentration of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn (mean  $\pm$  SD) ( $\mu\text{g/g}$ ) in single extractions of soils from stations of Puisaye and Berthelange (n = 3 replicates per station). < LoQ: lower than limit of quantification.

**Table VI-5**. Risk assessment codes (RAC) obtained by the yield of the extraction of the exchangeable fraction for the selected samples of Puisaye and Berthelange.

**Table VI-6**. Influence of extractable concentration on total metal content of soils from Berthelange and Puisaye Districts using multiple linear regressions. Only the best models are presented. Statistical significance is indicated by  $^{\circ}$ p-value < 0.1; \*p-value < 0.05; \*\*p-value < 0.01; \*\*\*p-value < 0.001. Tot: Total. Oxi: Oxidisable. Red: Reducible. Res: Residual.

**Table VI-7**. Influence of various parameters on extracted metal content of soils from Berthelange and Puisaye Districts using multiple linear regressions. Only the best models are presented. All variables were  $\log_{10}(x+1)$  transformed, except pH. Statistical significance is indicated by  $^{\circ}$ p-value < 0.1; \*p-value < 0.05; \*\*p-value < 0.01; \*\*\*p-value < 0.001; ns: no significant regression. Tot: Total. Exch: Exchangeable. Oxi: Oxidisable. Red: Reducible. Res: Residual.

**Table VI-A2**: Mineralogy in slags heap F9 in depth (from 0.20 to 2 (m)) from Puisaye. (+++:

major phase; ++: minor phase; +: Trace phase).

**Table VI-A3:** Single extraction concentrations ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn (mean  $\pm$  SD) in the depth profile of the slag heap F9 from Puisaye.(n = 3 replicates per station). < LoQ: lower than limit of quantification.

# Chapitre I: Introduction générale

## 1. Contexte général

Pendant des milliers d'années, la découverte et l'utilisation des ressources minérales ont accompagné le développement des sociétés humaines (*Nriagu, 1996; Tylecotte, 1987*). En effet, le développement de l'agriculture est étroitement lié à la fabrication d'outils en cuivre, en bronze et surtout en fer (*Tylecote, 1987 ; Craddock, 1995*). Plus récemment, le développement des industries de haute technologie a nécessité une diversification de l'exploitation des ressources, notamment des métaux rares et stratégiques tels que l'indium et le germanium (*Gunn, 2014*). Cet élargissement de la palette de métaux s'accompagne d'une augmentation de l'inquiétude sur les pollutions des sols par les activités anthropiques associées à l'exploitation et la valorisation de ces ressources. En effet, ces développements ont induit un relargage important des composés minéraux et notamment de métaux vers les écosystèmes, sans qu'ils soient éliminés par les processus de biodégradation (*Bourrelhier et al. 1998*). Les sources de pollutions liées aux activités anthropiques sont diverses, allant de la pulvérisation sous forme de pesticide dans l'agriculture, à l'extraction minière, déchets industriels et aux dépôts atmosphériques sur les sols, sans être exhaustif. Ces déchets finissent comme rejets dans l'environnement et représentent une source continue de contamination des sols. Parmi ces déchets, nous nous sommes intéressés aux déchets de la métallurgie du fer, principalement les scories. En plus de son utilisation dans la construction, les transports et la défense, le fer représente le métal le plus produit (3,4 Gt en 2015 *USGS, 2016*) et le plus consommé dans notre société au moins depuis l'Antiquité (*Watkins et al., 1994*). L'utilisation actuelle du fer n'est réellement apparue qu'avec le développement de la métallurgie du fer au Proche et Moyen-Orient à l'âge du bronze, puis s'est répandue dans toute l'Europe à l'âge du fer (*Waldbaum, 1999 ; Wertime & Muhly, 1980*). Ensuite, le fer est devenu le métal principal avec un impact durable et profond sur les sociétés européennes et méditerranéennes (*Humphries & Rehren, 2013*). Jusqu'à la popularisation des hauts fourneaux à la fin du Moyen Âge, la métallurgie du fer, aussi appelée sidérurgie, reposait sur l'utilisation des bas fourneaux, qui permettaient la réduction directe du minerai de fer en présence de charbon de bois à une température entre 1300 et 1400 °C (*Plainer, 2000*) (**Fig.I-1**). Cette réduction directe permet de créer une masse de fer qui va ensuite être séparée de la partie non économique et composite (scories, charbon de bois, etc.) (*Piatak et al., 2004; Piatak and Seal II, 2010*).

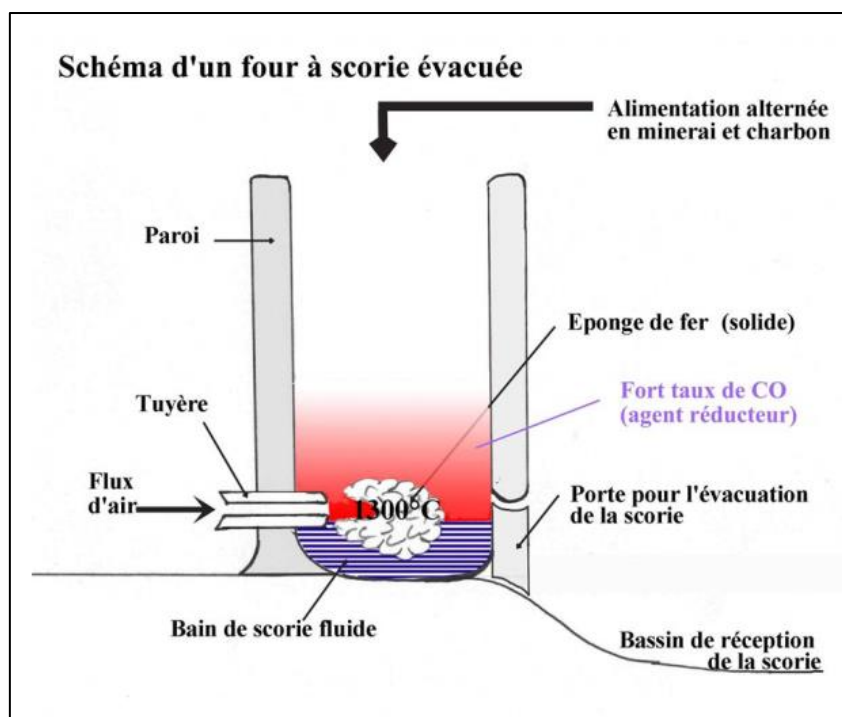


Figure I-1 : *Processus de la métallurgie de fer dans le bas fourneau (Garçon et al., 2008)*

Les produits métallurgiques (acier, fonte et scories) sont généralement les seuls témoignages archéologiques des activités minières et métallurgiques passées (Leroy et al., 2015 ; Berranger 2014 ; Disser et al., 2016 ; Mahé-Le Carlier & Ploquin, 1999 ; Dillmann & L'Héritier, 2007 ; Le Carlier et al., 2007 ; Blakelock et al., 2009 ; Roberts & Thornton, 2014 ; Leroy et al. 2014). Bien que les activités métallurgiques témoignent de l'avancement industriel des peuples antiques et médiévaux, elles sont aussi la cause de la production d'une vaste quantité de déchets qui sont accumulés au cours du temps. Ces déchets sont principalement sous formes des scories issues de la réduction directe du minerai de fer (Benoit & Fluzin, 1995, Leroy et al. 2015). Ces dernières se caractérisent par un aspect poreux et par la présence d'une phase vitreuse et des minéraux qui diffèrent par leur nature et leurs proportions (Berranger 2014 ; Disser et al. 2016). Ces amas de scories ont représenté, à travers les siècles, des sources secondaires de matières premières. Dès l'époque romaine, puis à partir du XIXe siècle, une partie de ces scories a été réutilisée comme ballast routier et ferroviaire (Motz & Geiseler, 2001), ou en complément du minerai traditionnel utilisé dans les hauts fourneaux (Dippenaar, 2005) (Fig.I-2).



*Figure I-2 : Exploitation du grand ferrier de Tannerre-en-Puisaye au début du XXe siècle : chantier belge, mai 1916 (collection J. Rapin).*

Pour comprendre les impacts potentiels de la présence des anciennes scories sur l'environnement, il est indispensable d'identifier les mécanismes de dégradation à l'origine du relargage de métaux dans les sols. Le mécanisme lié à cette dégradation et les facteurs physico-chimiques à l'origine de la dégradation des scories sidérurgiques sont encore mal connus ([Mahé-Le Carlier et al., 2000](#) ; [Michelin et al. 2015](#)). En effet, l'influence des facteurs physico-chimiques a été largement étudiée sur les scories polymétalliques (*e.g.* [Ettler et al., 2002](#); [Seigneur et al. 2006](#)) ainsi que le rôle des agents biologiques (*e.g.* [van Hullebusch et al., 2015](#)). En se basant sur ces recherches antérieures, les paragraphes suivants ont pour objectif de clarifier les processus et les paramètres qui gouvernent les mécanismes d'altération des scories.

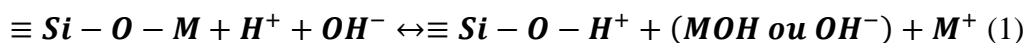
## 2. Processus d'altération des scories

Depuis plusieurs décennies, des travaux sur l'altération d'une grande variété de matériaux scoriacés ont été menés, plus particulièrement sur la phase vitrifiée dans l'objectif de stockage de matières dangereuses tels que les déchets radioactifs. En effet, la présence de verre formé dans ces scories fait de ces derniers de bons analogues pour comprendre la transformation de matériaux vitrifiés ([Sterpenich, 1998](#)). Ces travaux ont conduit à différentes théories sur les mécanismes d'altération des verres. [Guy \(1989\)](#) montre que la dissolution du réseau vitreux repose sur deux phénomènes fondamentaux : 1) le transport réactif vers l'interface ou loin de la surface de réaction, 2) les réactions de surface qui se basent sur des réactions chimiques

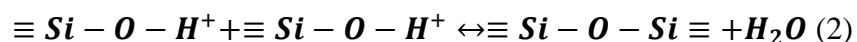
d'adsorption/désorption à la surface (surtout  $H^+$  et  $H_3O^+$ ) et la formation de complexes activés par rupture des liaisons oxygènes associées aux cations de la matrice.

Les scories polymétalliques ou sidérurgiques présentent généralement une quantité importante de phase vitreuse, et même si la nature de leurs produits d'altération peut varier, les mécanismes qui gouvernent l'altération de la matrice vitreuse sont sensiblement les mêmes. D'après la littérature, les deux phénomènes responsables de la libération des éléments du verre sont l'hydratation du verre associée à la lixiviation des éléments modificateurs (*Doremus, 1979 ; Geneste et al., 2006 ; Rebiscoul et al., 2007*) et l'hydrolyse du verre conduisant à la dissolution du verre et à la libération d'éléments formateurs (*Hench et Clark, 1978 ; Bunker et al., 1988 ; Criscenti et al., 2006*). De plus, des travaux antérieurs ont également identifié des réactions inverses de condensation d'espèces aqueuses ou partiellement détachés du réseau silicaté, qui peuvent conduire à la formation d'une couche de gel hydraté à la surface du verre (*Grambow, 1985 ; Vernaz et al, 2001 ; Valle et al., 2010*) et à la précipitation de phases secondaires au sein du système (*Crovisier et al., 2003 ; Frugier et al., 2008*), parfois au sein même de la couche de gel (*Gin et al., 2011*).

En effet, sur des scories à Pb-Zn, *Etter et al. (2003b)* et *Mahé-Le Carlier et al. (2000)* ont observé que leurs altérations sont initiées par la lixiviation des éléments modificateurs du réseau vitreux tels que Ca, Mg, Mn et Fe. Pour *Curtis (2003)*, cela s'explique par la réaction d'hydrolyse et la propriété nucléophile de l'eau sur l'atome de silicium, selon la réaction (1) où M est l'élément modificateur :



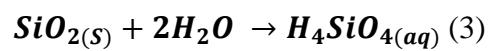
*Curtis (2003)* montre également qu'avec l'évolution des réactions d'hydratation, les liaisons  $H_2O$  se rompent avec la perte de protons (ions  $H^+$ ) pendant l'échange cationique avec les modificateurs du réseau vitreux. Cela provoque un appauvrissement en  $H^+$  accompagné par une augmentation du pH, ce qui rend l'environnement neutre à modérément basique. Par conséquent, on assiste à une accélération de la libération de silice par un mécanisme probable de rupture des liaisons fortes du verre résiduel par les ions hydroxyle de la solution altérante ( $H_2O$ ). D'après *Conradt, (2008)* et *Hamilton et al., (2001)*, la condensation-réaction entre deux groupes silanol (Si-O-H) conduit à la formation de gel de silice hydraté selon la réaction (2) :



Au contact de l'eau, les verres de silicate subissent une série de processus associés à la libération de leurs éléments constitutifs les plus solubles (*Dillman et al., 2015*). Dans un environnement naturel de type sol, trois compartiments sont mis en jeu lors de l'altération à

savoir le solide, l'air et l'eau. En plus, dans un tel environnement, les conditions redox favorisent encore plus les réactions de dissolution et d'oxydation.

Plusieurs travaux de recherche ont été consacré à l'étude de l'altération des phases amorphes. Par contre la dissolution des phases cristallines des scories reste très peu étudiée. D'après [Dehouck, \(2012\)](#) l'hydrolyse représente le mécanisme majeur menant à la dissolution partielle de l'édifice cristallin d'un minéral et au relargage en solution des éléments chimiques qui le constituent. Dans le cas du quartz, où les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont reliés entre eux par leurs sommets sous une structure de type tectosilicate (**Fig. I-3**), l'hydrolyse conduit au démantèlement de la structure et à une libération du silicium dans la solution sous la forme d'acide orthosilicique  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (3):



Ces réactions d'hydrolyse ont lieu à l'interface solide/liquide et peuvent être expliquées par la disjonction des liaisons pontantes Si-O-Si, qui conduit à la libération et à la formation de l'acide orthosilicique ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ).

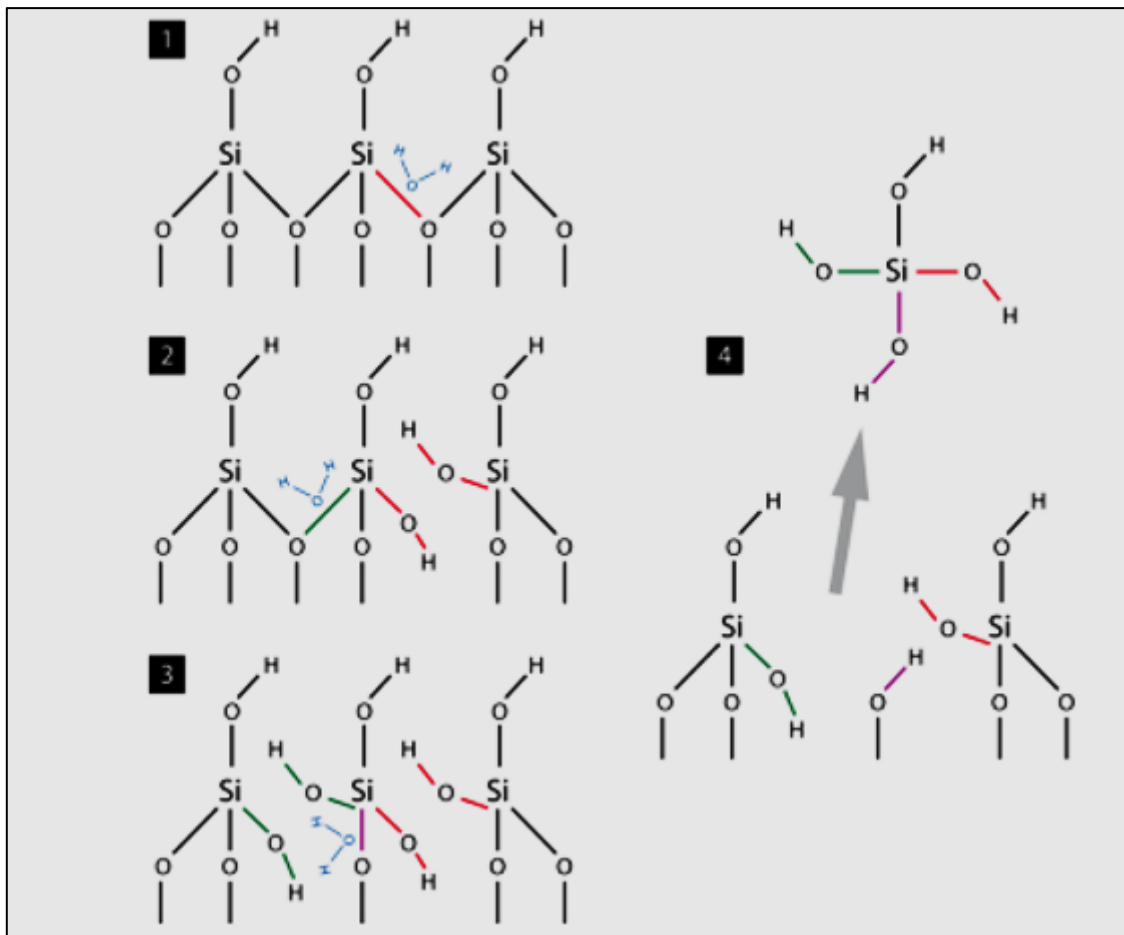
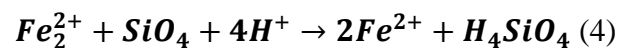
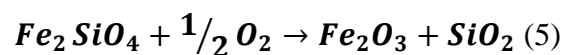


Figure I-3 : Représentation de l'hydrolyse du quartz. 1, 2, 3 : Adsorptions de l'eau H-O-H sur la surface du minéral suivies de la rupture des liaisons Si-O. 4 : Relargage en solution d'un ion  $Si^{4+}$  sous forme d'acide orthosilicique  $H_4SiO_4$  (Meunier, 2003).

L'olivine et plus particulièrement son pôle ferrifère la fayalite représente un autre exemple de minéral fréquemment rencontré dans les scories. D'après la littérature, l'olivine est considérée comme l'un des minéraux silicatés les moins stables et il occupe les premières places dans les séquences d'altération Goldich, (1938) ; Jackson, (1948) ou de stabilité Petitjohn, (1941) ; Fieldes et Swindale, (1954) ; Reiche, (1950). Le mécanisme de dissolution des fayalites dépend, dans une large mesure, de la connectivité des structures de silice et de la nature des liaisons métal-oxygène (Schott et al., 2009 ; Brantley, 2008 ; Oelkers, 2001a ; Velbel, 1999). Oelkers et al., (2018) montrent que la dissolution de la fayalite (et des olivines en général) est contrôlée par la rupture des liaisons octaédriques  $M^{2+}$ -oxygène à la surface ou près de la surface du minéral, libérant ainsi les tétraèdres  $SiO_4$  directement dans la solution. Les espèces aqueuses qui s'adsorbent sur ces liaisons accélèrent également leur destruction (Oelkers et al., 2018). Par exemple, l'adsorption de  $H^+$ ,  $H_2O$  et, dans certaines conditions, des espèces organiques aqueuses, augmentera le taux de dissolution de la fayalite (Oelkers et al., 2018). Une fois que la surface minérale est affectée par le retrait de cations, l'élimination des cations voisins est plus facile (Barman et al., 1992 ; Heaton et Engstrom, 1994). La dissolution se poursuivra selon la réaction (4) proposée par Potysz et al., (2016a) :



La réaction d'hydrolyse permettant la dissolution des phases primaires peut être accompagnée par des réactions d'oxydation associée à la circulation d'eau ou au contact avec l'atmosphère. Dans le cas des fayalites, ces dernières peuvent être oxydées suivant la réaction (5) :



## 2.1. Paramètres de contrôle des mécanismes d'altération des scories:

Plusieurs recherches sur l'altération des scories suggèrent que les principaux facteurs influençant les taux de dissolution des phases cristallines sont le pH, l'activité de l'eau, la température, l'interface solide-liquide et la capacité de complexation avec les matières organiques par le processus de chélation (Oelkers et al., 2018 ; Traynor et al., 2020 ; Crundwell, 2014 ; Potysz et al., 2018 ; Lazo et al., 2017 ; Torres et al., 2014 ; Barman et al., 1992 ; Welch et Ullman, 1993 ; Wogelius et Walther, 1992). Le pH est considéré comme un paramètre pertinent qui contrôle les réactions d'altération des scories. En effet, la dissolution



des phases cristallines et amorphes dépend, en grande partie, de la valeur du pH (*Mahé-Le Carlier, 2000*). Puisque, l'hydrolyse résulte de la dissociation de l'eau en ions  $H^+$  et  $OH^-$ , les mécanismes de dissolution sont favorisés dans les milieux acides où les protons sont plus présents ce qui influe à la fois sur la constante d'équilibre de la réaction et sur la réactivité des sites de protonation (*Bunker, 1994 ; Guy et Schott 1989 ; Advocat ;1991 ; Xiao et Lasaga 1996*). De plus, l'épaisseur des couches d'altération peut continuer à augmenter tant que les conditions acides sont maintenues. Parallèlement, la diffusion de l'eau dans le verre est relativement élevée à faible pH par rapport aux conditions alcalines (*Grambow et Müller, 2001*). D'après l'étude effectuée par *Yin, (2015)*, en maintenant un pH proche de 6 et de faibles concentrations en solution, les conditions ne sont pas favorables à la formation de phases secondaires telles que les argiles, la calcite et les carbonates. En effet, dans un pH légèrement acide et proche de la neutralité, les taux de dissolution du verre sont toujours très faibles par rapport aux valeurs extrêmes de pH (*Abraitis et al., 2000 ; Oelkers et Gislason, 2001*).

De même, la matière organique joue un rôle important dans la dissolution des phases primaires. En effet, d'après *Potysz et al., (2018)*, la complexation des métaux avec la matière organique peut contribuer à l'initiation de la libération des éléments chimiques des scories. (*Potysz et al., 2018 ; Mostofa et al., 2013 ; Guet et al., 2003 ; Gu et al., 1994 ; Bradl, 1995 ; Rashid, 1971*). Par exemple, une concentration élevée d'acides organiques dissous dans les sols peut réduire la sorption des métaux sur les surfaces minérales, ce qui augmente la mobilité des métaux (*Potysz et al., 2018 ; Chen et al., 2015 ; Najafi et Jalali, 2015 ; Schwab et al., 2008*). De plus, il faut noter que la compétition d'autres éléments (par exemple Fe) pour les sites de liaison avec la matière organique peut diminuer sa complexation avec d'autres métaux (*Breault et Colman, 1996*). Par exemple, *Tipping et al. (2002)* ont montré que Fe et Al présentent une compétition significative avec Cu et Zn pour la liaison avec la matière organique naturelle dans la gamme de pH 4-9. Vraisemblablement, les concentrations élevées de Fe dans la solution du sol pourraient avoir causé la saturation des sites de liaison par le Fe et réduit ainsi l'interaction des autres métaux avec les acides organiques dissous (*Strobel et al., 2001 ; Titeux et al., 2002 ; Van Hees et Lundström, 2000*).

De plus, la température affecte directement la vitesse des réactions chimiques. Plus la température est élevée, plus la réaction est rapide. Par conséquent, dans la plupart des cas, la vitesse de dissolution des minéraux suit la loi d'Arrhenius (*Lasaga, 1984*). La stabilité des minéraux dépend également de la température, de sorte que la température affecte la nature (et son devenir) de la phase secondaire formée lors de l'altération (*Davies et Bubela, 1973 ; Hänchen et al., 2008*).

En outre, dans les conditions naturelles, des variations de la quantité d'eau dans la zone insaturée du sol peut conduire soit à une saturation chimique, soit à un écoulement préférentiel vers les pores facilement atténuables, laissant ainsi les micropores intacts (*Drever et al., 1994*). *Oelkers et al., (2018)* montrent, à partir des expériences, que les vitesses de dissolution des phases sont ralenties lorsque la surface des phases exposées à l'eau diminue, soit en relation avec la présence de microbes, soit avec la croissance des phases secondaires sur ces surfaces. Il est probable que ces processus de limitation de la dissolution des phases primaires par réduction de leur réactivité de surface soient très importants dans les systèmes naturels (*Oelkers et al., 2018*).

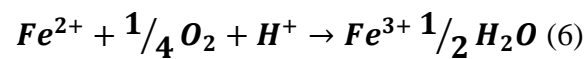
## 2.2. Précipitation des phases secondaires

D'après *Piatak et al ; (2015)*, les produits d'altération secondaires formés à partir des scories sont une indication de la réactivité du matériau et peuvent être un moyen d'empêcher la libération des éléments traces, de l'acidité ou de l'alcalinité dans l'environnement. Les phases secondaires se présentent sous forme de revêtements superficiels, d'incrustations en bordure de des cristaux ou en remplissage de vésicules (*Piatak et al ; 2015*). Les phases secondaires qui se forment à partir des scories sont les produits d'altération des phases primaires après interaction avec l'air ou l'eau. *Chiang et al., (2013)* montrent que la modification de la basicité des matériaux alcalins est accompagnée d'une altération de la minéralogie qui subit une dissolution-précipitation. Les phases secondaires classiquement décrites lors de l'altération des verres sont des phyllosilicates, des zéolites, des oxyhydroxydes, des phosphates (*Dehouck, 2012 ; Advocat et al., 1991 ; Jercinovic et al., 1990 ; Thomassin, 1984 ; Vernaz et Dussossoy, 1992*). La dissolution de la matrice conduit à la mise en solution des métaux, qui seront ensuite incorporés dans les différentes phases néoformées comme les hydroxydes de fer (essentiellement goëthite) capables de piéger de nombreux métaux dans leur réseau (*Boisset, 1995 ; Juillot, 1998 ; Manceau et al., 1996 ; Morin et al., 1999 ; Sobanska et al., 1998*). Les oxydes et hydroxydes de Fe (goëthite, hématite) ont été identifiés dans de nombreuses études comme des phases secondaires sur les scories de fer (*Svirenko et al., 2003 ; Cravotta, 2005 ; Costagliola et al., 2008 ; Navarro et al., 2010 ; Piatak et Seal, 2012*).

Les précipitations secondaires formées varient en fonction des différentes conditions environnementales (*Dehouck, 2012*). Dans des conditions oxydantes, avec un apport de CO<sub>2</sub> atmosphérique à pH 6-9, *Ettler et al., (2003a)* observent la formation d'oxydes ferriques hydratés amorphes. Selon *Ettler et al. (2005a)*, les facteurs clés influençant la précipitation des oxyhydroxydes de Fe sont 1) la dissolution effective des phases primaires contenant du Fe, des

silicates primaires, des oxydes et du verre, accompagnée d'une libération de  $Fe^{2+}$  dans la solution et 2) le temps nécessaire à l'oxydation du  $Fe^{2+}$  dissous. Dans les scories fraîches, le fer est principalement sous forme  $Fe^{2+}$  (conditions réductrices du four) (Sobanska et al., 2000). En conditions oxydantes, les mécanismes d'altération conduisent à l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique (Techer et al., 2001 ; Daux et al., 1997). En effet, le Fe(III) est plus stable en raison d'une constante de solubilité très faible alors que le Fe(II) est rapidement oxydé en Fe(III) dans les conditions oxydantes lors de l'altération de la scorie (Mahé-le-Carlier et al., 2000 ; Ettlér et al., 2004). Selon Deneele, (2002), ces transformations entre les oxydes et hydroxydes de fer peuvent être décrits suivant les réactions (6) et (7), généralisées dans la réaction (8):

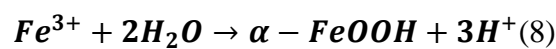
Le fer (II) peut s'oxyder en Fe(III) selon la réaction :



Les hydroxydes de fer (III) peuvent se former après des réaction d'hydratation :



Ces deux réactions peuvent être globalisées selon la réaction :



La formation de l'hydroxyde ferrique à partir de l'hydrolyse de  $Fe^{3+}$  peut générer de l'acide selon la réaction (8), ce qui peut accélérer les réactions d'altération (Piatak et al ; 2015). Dans le cas d'environnements d'altération dans les sols avec la présence d'acides organiques, la formation d'une matrice organo-minérale amorphe d'oxyhydroxydes de Fe et de  $SiO_2$  amorphe a été signalée (Ettlér et al., 2004).

Par ailleurs, des travaux antérieurs ont montrés que la formation des couches de gel hydraté à la surface du verre altérée, et la précipitation de phases secondaires parfois noyées dans la couche de gel, est dû à des réactions inverses de condensation d'espèces aqueuses ou partiellement détachées du réseau silicaté (Grambow, 1985 ; Vernaz et al., 2001 ; Valle et al., 2010 ; Crovisier et al., 2003 ; Frugier et al., 2008 ; Gin et al., 2011). Dillmann et al., 2016 ont montré que le gel de silice nouvellement formé ou les phases secondaires sur la surface de la scorie qui est adjacente à la solution peuvent également être les clés pour contrôler le taux de dissolution totale des scories, c'est-à-dire que la précipitation du gel fait une sorte de blindage qui protège le reste de la scorie d'une altération ultérieure (Hamilton et al., 2001). Cette couche altérée est généralement moins dense que le verre sain (Seigneur et al., 2008). Cela est essentiellement dû à une diminution de la teneur en Si dans la couche altérée, causée par un

renouvellement de la solution altérante. Le débit tend à maintenir la chimie du lixiviat avec des concentrations plutôt faibles. De telles conditions ne sont cependant pas favorables à la formation d'un gel protecteur et des canaux de percolation peuvent se former dans la couche altérée par la diffusion préférentielle des cations modificateurs (*Greaves et Ngai, 1995 ; Calas et al., 2003*). Ces canaux permettent de faire progresser l'altération vers l'intérieur de la scorie, malgré la présence de couches externes néoformées. L'épaisseur de la couche augmente tant que les conditions acides sont maintenues. En effet, dans de tels environnements, des dissolutions sélectives persistantes sont observées (*Vernaz et al., 2001*). Cependant, plus l'épaisseur de la couche est grande, plus les taux de libération sont faibles, car les éléments alcalins diffusent à partir du cœur de la scorie (*Eick et al., 2001*). Cela peut conduire à la réduction du taux de libération à l'endroit où la couche altérée est développée. Parallèlement, la diffusion de l'eau dans le verre est relativement élevée à faible pH par rapport aux conditions alcalines (*Grambow et Müller, 2001*).

D'autres études ont montré que dans le cas où le verre est en contact avec le fer, les processus d'altération du verre sont associés à la précipitation de phases secondaires cette fois-ci silicatées (*Inagaki et al., 1996, De Combarieu et al., 2011 ; Gin et al., 2011 ; Burger et al., 2013 ; Michelin et al., 2013a*). *Michelin et al., 2015* a montré que les silicates de fer précipités contiennent presque les mêmes fractions massiques de fer et de silicium. Cela signifie qu'en plus de la source de fer, une source abondante de silicium est nécessaire, probablement fournie par la réaction d'hydrolyse du réseau de verre. Comme ces silicates de fer sont généralement amorphes, leur identification reste difficile. Il existe peu de données de référence sur ces phases formées lors de l'altération du verre (*De Combarieu et al., 2011 ; Burger et al., 2013 ; Michelin et al., 2013a*).

Bien que les oxydes de fer sont très communs dans les scories sédérurgiques (*Heimann et al., 2000 ; Piatak et al., 2015*). Les minéraux de manganèse sont rares dans les scories de fer, mais les oxyhydroxides de fer sont connus pour pouvoir incorporer du Mn par substitution Fe-Mn, comme rapporté par *Caterina et al. (2008)* ou *Buchwald t Wivel (1998)*. D'autres éléments comme Co, Cu, Ni et Zn sont relativement faibles dans les scories de Fe. De faibles concentrations de ces métaux ont été rapportées dans les scories de Fe antérieures à 1900 (*Piatak et al., 2015*), et ce résultat peut s'expliquer par les faibles concentrations initiales de ces métaux dans les minerais de Fe (*Tylecotte, 1987*). Sur la base d'études expérimentales d'archéométaballurgie, *Crew (2000)* et *Kronz (2003)* ont montré que la réduction des minerais de fer avec du charbon de bois pouvait avoir contribué au transfert de Cu, Co et Ni du charbon de bois vers les scories. Après leurs altérations, ces métaux peuvent se transférer depuis les scories

jusqu'aux sols. Des études de spéciation effectuées par *Tongtavee et al. (2005)* ont montré que des fractions significatives de Fe ont été associées à des phases minéralogiques plus résistantes telles que les oxydes de Fe cristallins et les phases silicatées résiduelles dans des sols de prairie de Nouvelle-Zélande. En plus les composés organiques complexants dans les sols peuvent, avec les argiles, fournir des sites de liaison pour le Fe, empêchant son transfert (*Goodman, 1988 ; McBride, 1989*). Le Co et le Ni peuvent être présents dans les sols contaminés par les activités de fusion, ces éléments restent piégés dans les fragments de scories sous forme d'oxydes de Fe\Al (par exemple, le spinelle) ou sous forme d'inclusions dans les silicates en association avec le Fe (*Adamo et al., 1995 ; Tongtavee et al., 2005*). Les argiles et la M.O des sols contrôlent le transfert du Co et du Ni en limitant leur adsorption sur les oxydes et en favorisant leur complexation avec les argiles et ou la matière organique (*Wendling et al., 2009 ; Zhang et al., 2015 ; Li et al., 2004*). Pour le Mn et le Zn qui sont présents dans la matrice minéralogique des microfragments de scories, ces éléments peuvent être associée à des phases secondaires (oxi-hydroxydes) suite à des processus de dissolution (*Adriano, 2001*). Le transfert du Zn est généralement très faible dans les sols touchés par les activités de fusion (*Li et Thornton, 2001*). La plupart du Mn est sous forme d'oxydes (par exemple, MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), qui peuvent être trouvés en solution et adsorbés sur le complexe argilo-humique (*Schäfer, 2004*). Par conséquent, la teneur en argile peut être un paramètre important pour réduire la disponibilité et la diffusion du Mn. Cependant, son transfert vers les sols est particulièrement sensible au potentiel redox du sol et à la mise en place de conditions réductrices (*Walna et al., 2010*). Enfin, le Cu montre une grande affinité avec les ligands organiques dans les sols. Présent principalement sous forme ionique, les cations Cu s'associent facilement aux groupes fonctionnels des substances humiques (*McBride, 1989 ; Karaca, 2004*).

### 3. Problématique de la thèse :

Si de nombreux travaux ont focalisé leurs recherches sur la contamination des écosystèmes par les scories polymétalliques (Cd, Pb, Zn, Hg, As ...) (*Piatak et al., 2015 ; Ettler et al., 2016 ; 2009*), il n'existe que très peu de travaux sur l'impact des amas des scories sidérurgiques (ferriers) présents dans le milieu naturel depuis des siècles, sur les écosystèmes passés et présents (*Ettler et al., 2016 ; Ettler et al. 2002 ; 2009 ; Lottermoser, 2002 ; Piatak et al., 2004 ; 2015*). Dans ces ferriers, les contaminants potentiels sont faiblement toxiques par rapport à ceux rencontrés dans d'autres types de scories (ex. Cd, Pb, Hg...). Cependant leur nombre, leur volume et la surface qu'ils occupent est largement supérieur aux amas des autres types de scories. Cela s'explique par l'importance du Fe et de ses dérivés dans les applications

industrielles et dans la construction et cela depuis l'Antiquité jusqu'à aujourd'hui. De plus, les scories de réduction sont composées de minéraux (wustite, olivine, spinelle) et d'une matrice vitreuse, qui se dégradent en surface et libèrent des métaux dans le sol (*Gee et al. 1997 ; Piatak et al., 2004 ; Seignez et al. 2006*). Les mécanismes d'altération des scories métallurgiques ont suscité plusieurs recherches portant à la fois sur la valorisation industrielle (*e.g. Dippenaar, 2005*) et sur la stabilité à court et long terme, surtout pour la partie vitreuse (*Mahé-Le Carlier et al., 2000 ; Michelin et al., 2015 ; Grambow, 2006 ; Libourel et al., 2011*). Pourtant dans le cas des scories ferrières, certains contaminants métalliques potentiels comme le Mn sont incorporés préférentiellement dans les phases minérales comme les fayalites (*Mahé-Le Carlier & Ploquin, 1999 ; Petitjean et al., 2016*). Les processus de dégradation dans les sols de ces scories restent aujourd'hui très mal connus et sont peu documentés. Par conséquent, étudier le comportement du manganèse lors de cette altération nécessite d'étudier les modifications des minéraux et de connaître les paramètres physiques et chimiques qui les affectent. Il semble également très important d'identifier ces mécanismes évolutifs, car les scories, regroupées en ferriers, recouvrent des vastes zones, (exemple du district de la Puisaye, (*Piatak et al., 2012*)), et représentent un réservoir potentiel de pollution des écosystèmes.

#### 4. Objectifs de la thèse :

Le but de cette thèse est de caractériser les produits liés aux activités sidérurgiques passées et de mieux comprendre leur comportement lors d'altérations naturelles dans l'environnement. En combinant des outils minéralogiques et géochimiques (Chapitre 2), ce travail doit permettre de suivre l'évolution de certains contaminants potentiels (ex. Fe, Mn) depuis la scorie saine jusque dans les sols. Il s'agit alors de quantifier et de déterminer la spéciation des éléments métalliques contaminants dans ces différents compartiments. Les cibles étudiées sont les déchets de la sidérurgie ancienne présents dans les districts ferrifères de Berthelange et de Puisaye en région Bourgogne-Franche-Comté depuis la période antique et médiévale (Chapitre 2). Cette thèse visera également à déterminer les paramètres physico-chimiques qui ont pu contrôler l'altération de ces anciennes scories.

Trois objectifs opérationnels, correspondant aux différents chapitres de la thèse peuvent être distingués :

- 1) Le premier vise à établir une caractérisation minéralogique et géochimique des scories non altérée (**Chapitre III**); il s'agira d'obtenir des caractéristiques détaillées de la composition chimique, minérale et morphologiques des produits des activités

sidérurgiques passées, en particulier les scories. Ces données permettront d'établir une typologie de ces matériaux en fonction de leurs caractéristiques intrinsèques ;

- 2) Le deuxième est l'identification des manifestations d'altération des scories ; il portera sur la caractérisation des produits d'altération naturelle des scories depuis les stades primitifs jusqu'aux stades les plus avancés de la dégradation (**Chapitre IV**). Il s'agira non seulement d'identifier les espèces secondaires, mais également de mettre en évidence les transferts d'éléments chimiques au cours de ce processus. Ces résultats permettront de comprendre l'état de contamination actuel des sols, l'origine de cette contamination, aussi que le devenir et le transfert de ces contaminants dans les sols (**Chapitre V**).
- 3) Le troisième consiste à déterminer les paramètres de la dégradation des scories (**Chapitre VI**) ; il se focalise sur la mise en évidence des paramètres contrôlant la dégradation naturelle des scories.

# Chapitre II : Matériels et méthodes

## Introduction

La méthodologie suivie dans le cadre de cette étude s'appuie sur la pluridisciplinarité des approches (minéralogie, géochimie et écotoxicologie) et la combinaison d'observations (caractérisation des phases primaires et secondaires de scories) et d'expérimentations (évaluation de la disponibilité environnementale des métaux issus de l'altération des scories), pour mieux comprendre le transfert de métaux dans des écosystèmes terrestres historiques impactés par les sidérurgiques anciennes.

Après le prélèvement des échantillons sur le terrain, un fractionnement granulométrique a été effectué permettant de sélectionner deux grandes fractions, la première fraction des grains supérieurs à 2 mm (Scories) et la deuxième fraction des grains inférieurs à 2 mm (sol + micro-fragment de scorie). Chaque fraction a suivi un enchaînement de préparation soit pour faire des poudres, des lames minces ou des sections polies, ensuite, un processus d'analyse physico-chimique spécifique a été effectuée sur chaque fraction suivant son mode de préparation. Les poudres ont été utilisées pour des analyses chimiques, des analyses de diffraction des rayons X (DRX) et les extractions. Les sections polies et les lames minces ont été utilisées pour la caractérisation minéralogique, morphologique et texturale, via la microscopie optique, le MEB, la micro-diffraction et le micro-Raman. Les premières analyses chimiques ont été réalisées sur la fraction inférieure à 2 mm, dans le but d'évaluer la qualité des sols prélevés et de détecter les métaux contaminants (*Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Zn*) des deux sites étudiés. Ces métaux ont été ciblés par la suite, que ce soit lors des extractions sélectives ou dans les caractérisations minéralogiques et texturales. Les résultats des extractions simples et séquentielles ont été combinés avec des modèles numériques, par des régressions multilinéaires, pour évaluer l'impact des caractéristiques des sols sur la distribution et le fractionnement des métaux.

La combinaison de ces deux approches a permis de suivre l'évolution des processus d'altération, depuis le matériel de départ (scorie) jusqu'au produit final (sol contaminé), ainsi que les produits intermédiaires d'altérations.

### 1. Secteurs d'études :

Les exploitations minières et la métallurgie du fer dans la région Bourgogne Franche-Comté ont été importantes dans le passé (**Fig.1**) (*Jacob et Mangin, 1990*). Des études préliminaires ont permis de mieux cerner les périodes d'activité métallurgique (de l'Antiquité au Moyen Âge),



ainsi que le niveau de contamination des sols (*Petitjean et al., 2021*). C'est sur la base de ces résultats et de l'état de préservation des ferriers que nous avons sélectionné deux sites d'étude, l'un en Puisaye (département de l'Yonne), l'autre à Berthelange (limite Jura-Doubs) (**Fig. II-1**). Plus de 2500 stations de réduction directe du minerai de fer ont été détectées (*Pietak et al., 2012*), laissant ainsi de grandes quantités de déchets (scories) sous forme d'amas (ferriers). Un grand nombre de ces amas de scories sont encore visibles dans le paysage, même s'ils sont le plus souvent détruits au moins partiellement (seuls 25% seraient encore intacts). Les ferriers les mieux préservés se répartissent essentiellement dans des forêts actuelles constituant des conditions de conservation plus favorables. Les ferriers se présentent sous forme de monticules de tailles variables, allant de 10 à 100 m de diamètre avec des hauteurs comprises entre 1,50 m et 5 m. De très gros amas pouvant couvrir plusieurs hectares et dépasser la dizaine de mètres de haut sont également répertoriés.

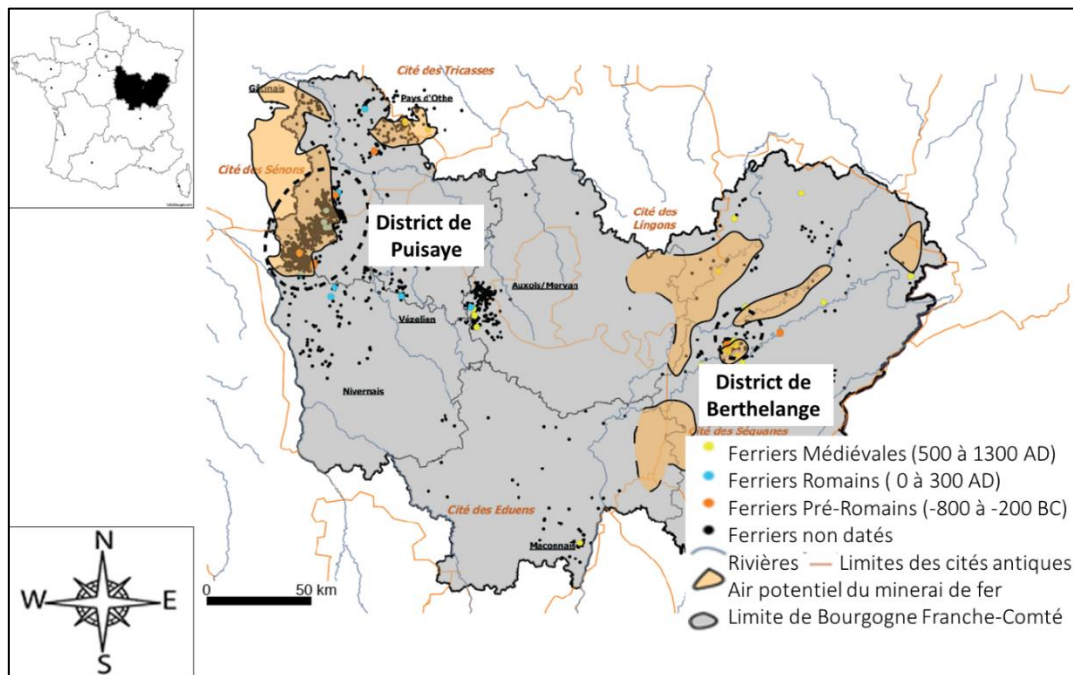


Figure II-1 : Carte montrant les distributions spatiales et temporelles des ferriers dans la région Bourgogne-Franche-Comté (d'après *Berranger, 2018*). Les zones orange représentent les dépôts ferreux superficiels, qui se sont formés par altération continentale au cours de l'ère tertiaire (*Rosenthal, 1990*). Les deux districts étudiés sont soulignés par des ellipses en pointillés gras.

## 1-1. Le district de Puisaye :

### 1-1-1. Situation géographique et le contexte archéologique :

La Puisaye est une région naturelle de bas plateaux située dans le sud-ouest du département de l'Yonne, au nord-ouest de la Nièvre et à l'extrémité sud-ouest du département du Loiret (**Fig.**

**II-1 et Fig. II-2-A).** Le district de Puisaye s'étend sur 1500 km<sup>2</sup>, il est caractérisé par une forte concentration d'anciens ferriers, reconnus depuis le XIXe siècle et le début du XXe siècle, période durant laquelle ils ont été exploités intensivement. (Bouthier, 2002) a estimé que la masse totale des scories présentes en Puisaye est d'1 million de tonnes. Plus de 2500 ferriers de réduction directe du minerai de fer ont été détectés par (Pietak et al., 2012). Pour cette étude, nous nous sommes concentrés sur un groupe de ferriers situés dans une zone forestière, à savoir le "Bois des Ferriers" dans la partie nord du district, près du village d'Aillant-sur-Tholon (Figure II-2-B-C).

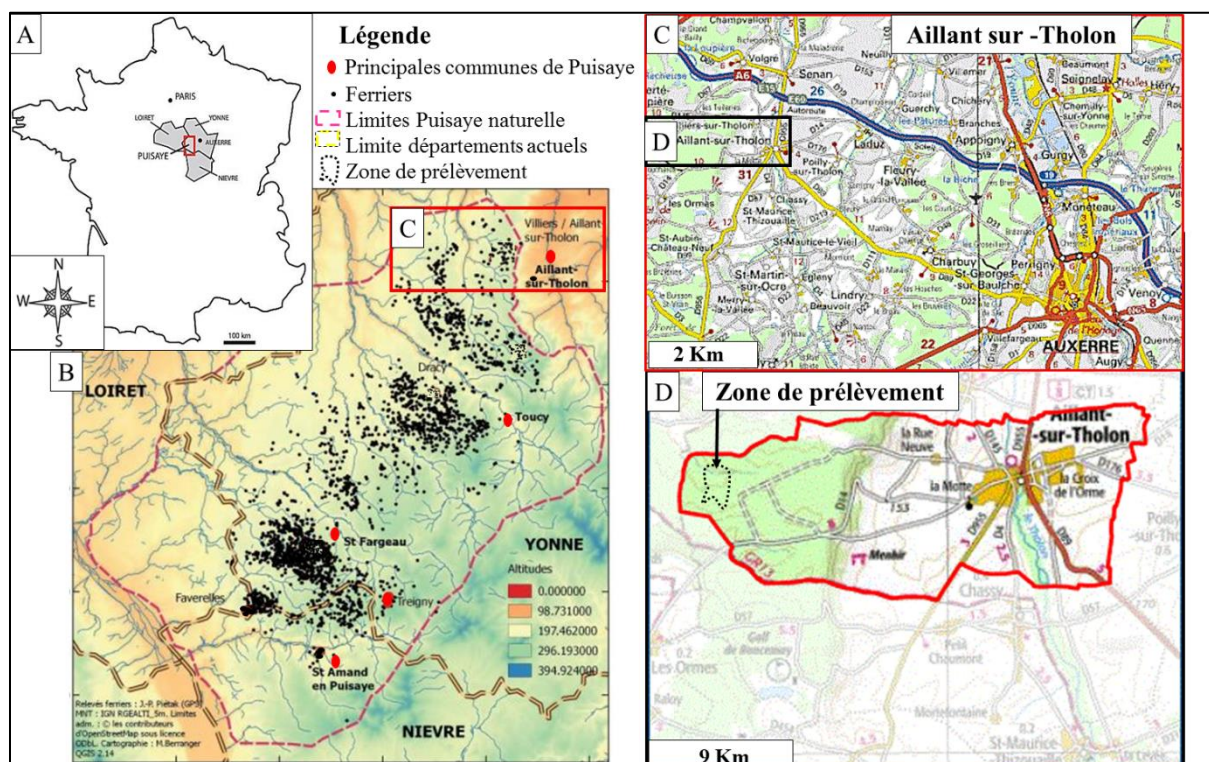


Figure II-2 : Carte de distribution des ferriers anciens répertoriés en Puisaye (d'après Berranger, 2018). A : Situation de la Puisaye sur la carte de France, B : District de Puisaye. C : Position de la commune d'Aillant sur Tholon. D : Zone de prélèvement.

La zone d'étude dans le "Bois des Ferriers" a été circonscrite à un carré irrégulier d'environ 2 km de côté qui contiennent 5 ferriers (F1, F2, F3, F6, F7, F9) et deux sols de référence (Réf 2 et Réf 10) non impactées par les activités métallurgiques (Fig. II-3-A-B). Le choix de cette zone a été pris puisqu'il représente une importante densité de ferrier avec des grandes quantités de scories et des grands volumes.

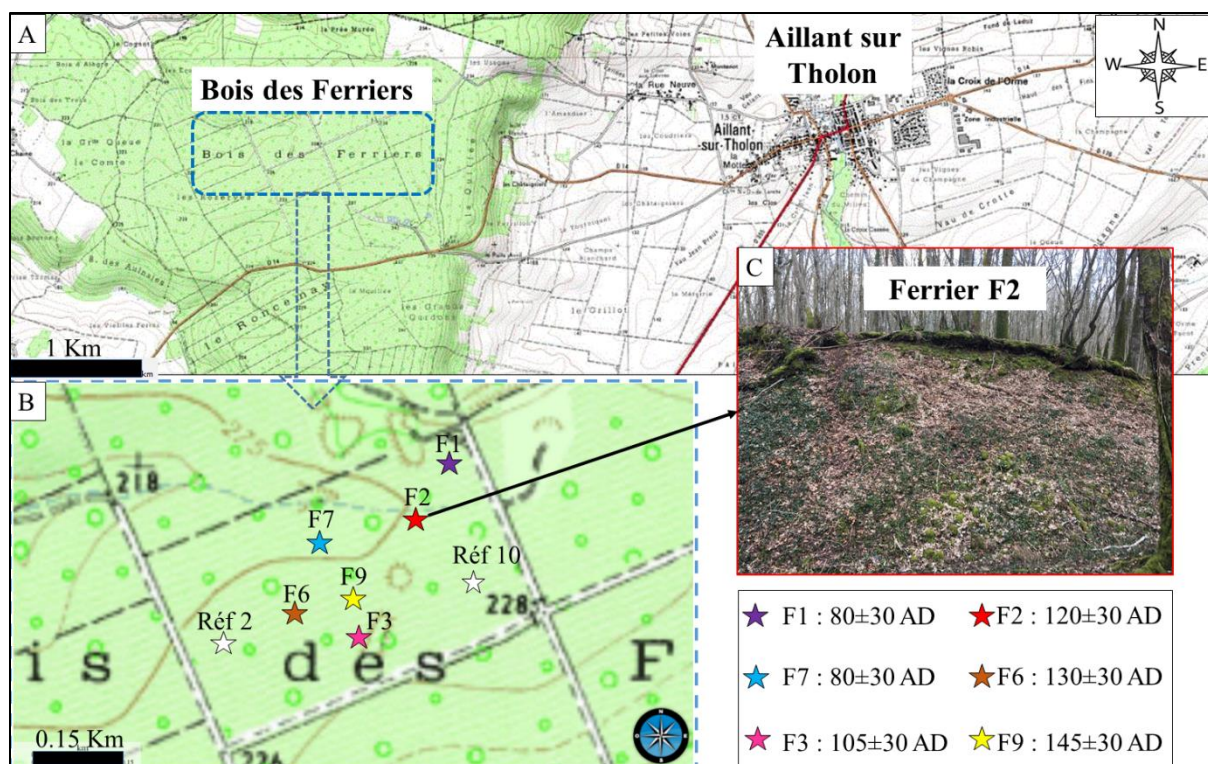
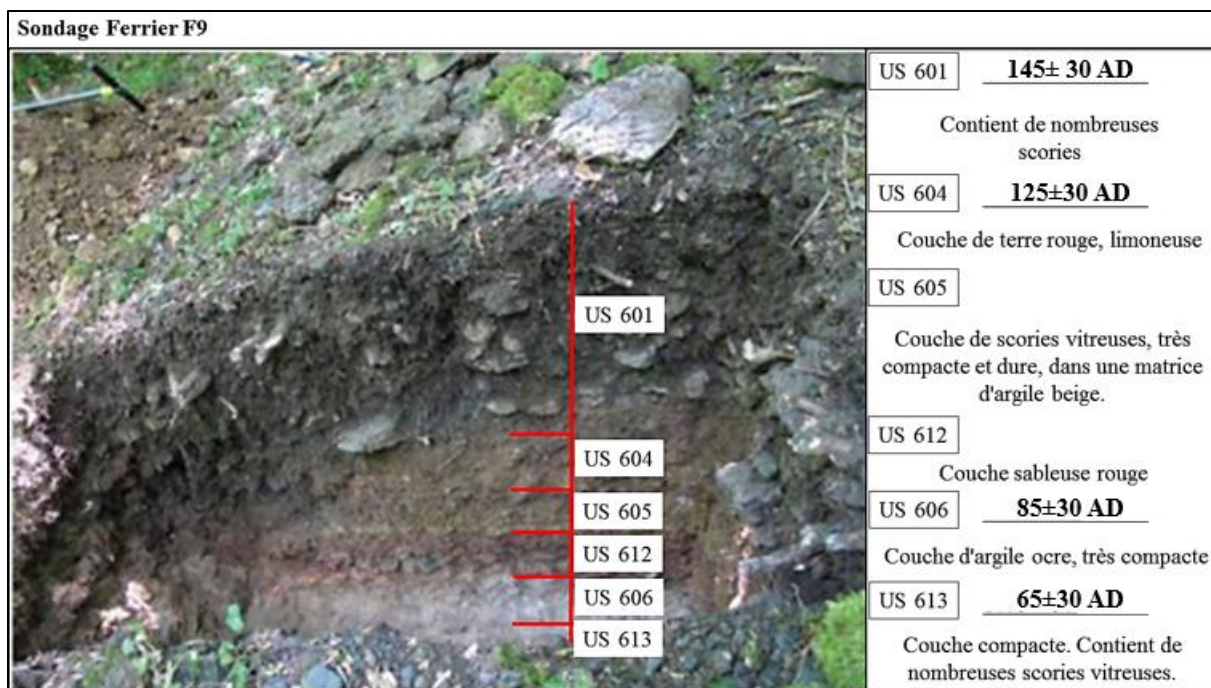


Figure II-3 : A : Carte de localisation de zone d'étude « Bois des ferriers ». B : Zoom sur la zone de ferriers et position des ferriers étudiés et des stations de référence. C : Photo montrant l'aspect actuel des ferriers qui présentent des traces de réemploi des scories au cours du temps. Toute les datations réalisées sur les scories de tous les ferriers sélectionnés pour cette étude concernent principalement la période Haute Empire Romaine, exactement entre 80±30 AD et 140±30 AD (D'après Berranger, 2018).

Au Bois des Ferriers, les éléments de datation radiocarbone disponibles concernent principalement la période Haut Empire Romain (Berranger et al. 2019), qu'il s'agisse de petits ferrier comme F9 ou de très grands amas comme F1. Les datations obtenues pour les ferriers F1 et F7 situent leurs déchets sidérurgiques dans des intervalles chronologiques similaires (80±30 AD), alors que les scories des ferriers F3, F2, F6 et F9 sont légèrement postérieurs, à savoir entre 105±30 AD et 145±30 AD.

Des datations ont été effectuées aussi sur les unités stratigraphiques (US) du ferrier F9 (Fig. II-4), Elles appartiennent à la période romaine. Elles s'étalent entre l'unité la plus récente US-601 datée en 145±30 AD, qui présente le sol de surface du ferrier F9 et contient plusieurs scories, et la plus ancienne l'US-613 datée en 65±30 AD qui contient de nombreuses scories vitreuses au-dessus du terrain naturel.



*Figure II-4 : Coupe à travers le ferrier (F9) montrant les différentes unités stratigraphiques. Celles-ci diffèrent de par leur couleur, leur composition et la nature des scories qu'elles contiennent. Elles ont fait l'objet de datation (D'après [Berranger, 2018](#)).*

### 1-1-2. Contexte géologique et pédologique :

Le district de Puisaye se situe sur un plateau dont l'altitude varie entre 200 et 240 m. Au Bois des Ferriers, l'altitude varie entre 225 et 233 m. Deux rivières creusent ce plateau, le Vrin à l'ouest et le Tholon à l'est, qui vont alimenter l'Yonne. Les deux vallées creusées par ces rivières reposent sur un terrain du crétacé inférieur. La craie avec silex avec des parties marneuses et sableuses est le constituant principale des formations du crétacé inférieur (Albien à Turonien). Des sols de type lithosols ou rendosols se sont formés sur ces couches de calcaires, permettant la culture de céréales et de plantes fourragères. Un mélange de graviers, de grès et d'argile et du silex constituent les différentes formations superficielles des plateaux. Ce mélange appelé Complexe argilo-sableux à silex (CASS) est daté de l'Eocène (Yprésien inférieur) ; il contient des formations torrentielles et des résidus de l'altération de la craie turonienne sous-jacente. Dans le Bois des Ferriers (**Fig. II-5**), des zones forestières formées sur des sols pauvres et peu cultivables occupent une bande d'orientation N-S. Localement, les formations tertiaires sont masquées par des couches superficielles quaternaires correspondant soit à un dépôt de limon, soit à des colluvions remaniées de craie du Crétacé ou de graviers du Tertiaire au niveau de la pente entre les rivières et le plateau. Il s'agit principalement de sédiments meubles constitués d'argile ou de limon.

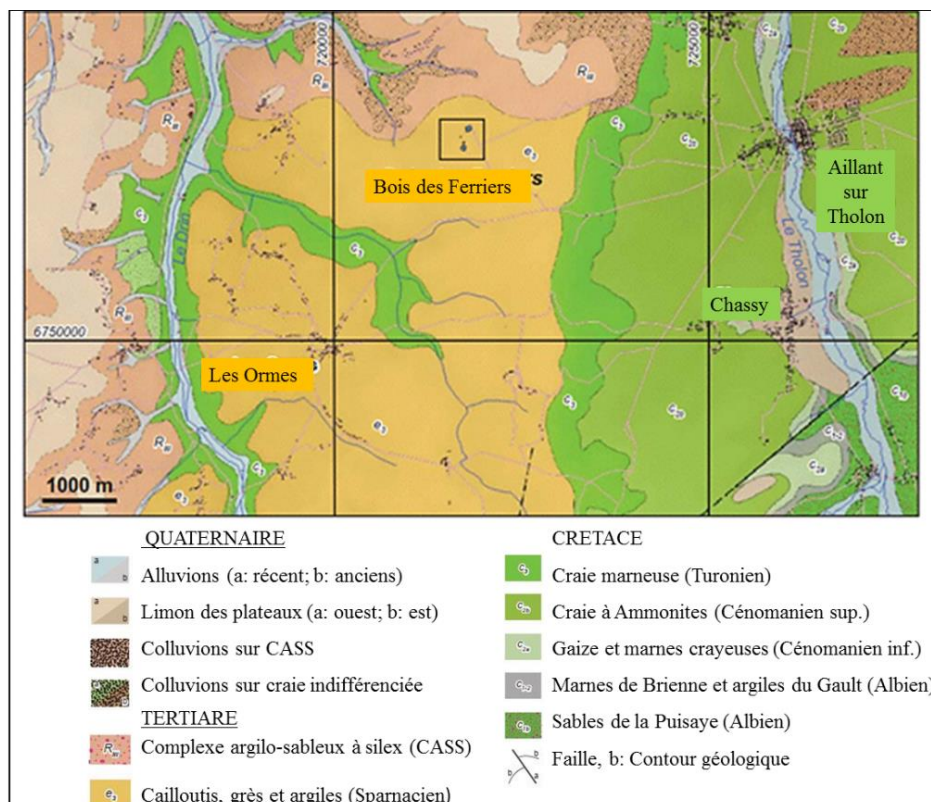


Figure II-5 : Carte géologique du district de Puisaye

## 1-2. Le district de Berthelange :

### 1-2-1. Situation géographique et le contexte archéologique :

Le district de Berthelange, qui s'étend sur 140 km<sup>2</sup>, est situé à 20 km à l'ouest de Besançon en Franche Comté (**Fig. II-6-A**). Contrairement au district de Puisaye, les ferriers prospectés à Berthelange sont plus dispersés et de plus petites tailles (ferriers de 5 à 10 m). Cinq ferriers situés dans des zones couvertes par la forêt ont été étudiés, ainsi que deux stations de référence éloignées des sites de réduction et qui représentent le fond géochimique naturel pour le district de Berthelange. Trois ferriers (L1, L2 et D20) situés respectivement à Louvatange à l'ouest (**Fig. II-6-B**) et Dampierre au Sud-ouest de Berthelange (**Fig. II-6-C**) et deux autres ferriers localisés à Antorpe (A9 et A22) au Sud-Est de Berthelange (**Fig. II-6-D**) ont fait l'objet de prélèvements.

Contrairement à ce que la typologie des sites et des déchets laissait supposer jusqu'à présent, la durée de vie de ce petit district est très étendue (entre le deuxième Âge du Fer et la fin du Moyen Âge) (*Beranger, 2017 et 2018*). Cette production n'est cependant pas continue, puisqu'une très longue interruption entre les derniers siècles avant notre ère et la fin du 4<sup>e</sup> siècle

ap. J.-C est enregistrée. Les ferriers de Dampierre D20 et de Louvatange L1 et L3 ont été datés dans une fourchette d'âge entre le Moyen Age central et le bas Moyen Age (1000 et 1500 AD) (*Forlin et Laurent 2014*). Dans la commune d'Antorpe (A9 et A22), des labours ont révélé la présence d'un habitat de la période Bas-Empire entre 180 et 500 AD, et la période mérovingienne entre 500 et 700 AD, matérialisé par quelques petits fragments de tuiles romaines et moellons ainsi que des céramiques décorées à la molette (*Berranger, 2018*). Par ailleurs, on peut parler de production concentrée uniquement pour le Bas Empire et la période mérovingienne, le Haut-Empire n'y étant pas représenté. Des datations effectuées sur des scories de réduction et de post-réduction provenant de la commune de Petit-Mercey (*Fig. II-6.-B*) (*Berranger et al, 2017*), ont révélé des âges de 564 AD et 653 AD, ce qui correspond exactement au pic de production de fer repéré dans le district de Berthelange.

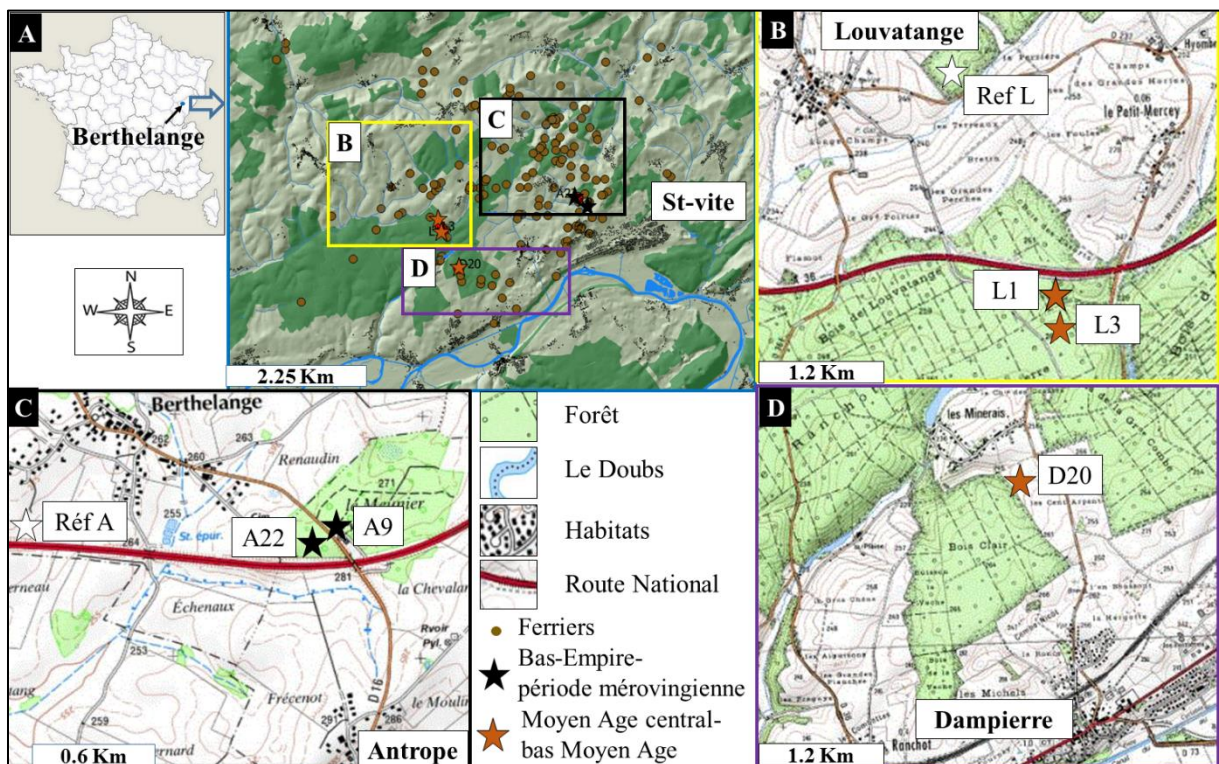


Figure II-6 : A : Carte de distribution des sites de réduction du district de Berthelange (cercles bruns), avec les sites étudiés (étoiles orange ou noires). B, C et D : Cartes de détail montrant la localisation des sites étudiés dans différentes parties du district de Berthelange (D'après *Berranger, 2017 et 2018*).

### 1-2-2. Contexte géologique et pédologique :

Le district de Berthelange s'étend sur la partie ouest du massif du Jura, des dépressions tertiaires et quaternaires, il s'agit plus exactement du Jura tabulaire, localisée à l'extérieur de l'arc jurassien (*Fig. II-7*). Les ferriers s'étalent entre deux rivières ; le Doubs et l'Ognon. Les

formations géologiques sont très hétérogènes, et diffèrent selon qu'elles appartiennent au dépôt de provenance jurassien ou vosgien. La formation de ces terrains est due aux couloirs alluviaux vosgien (Saône, Ognon et leurs affluents) qui sont très larges, peu encaissés et riches en formations alluviales. Les ferriers L1 et D20 reposent sur un terrain riche en cailloutis supérieurs de Forêt de Chaux. Pour les ferriers A9 et A22 d'Antorpe, ils reposent sur le substratum jurassique marneux (Toarcien). Le ferrier L3 à Louvatange s'étend sur une couche Toarcien moyen et supérieur avec essentiellement des formations polyphasées de marnes micacé et marne bleues et des éboulis cryoclastiques au pied des abrupts calcaires.

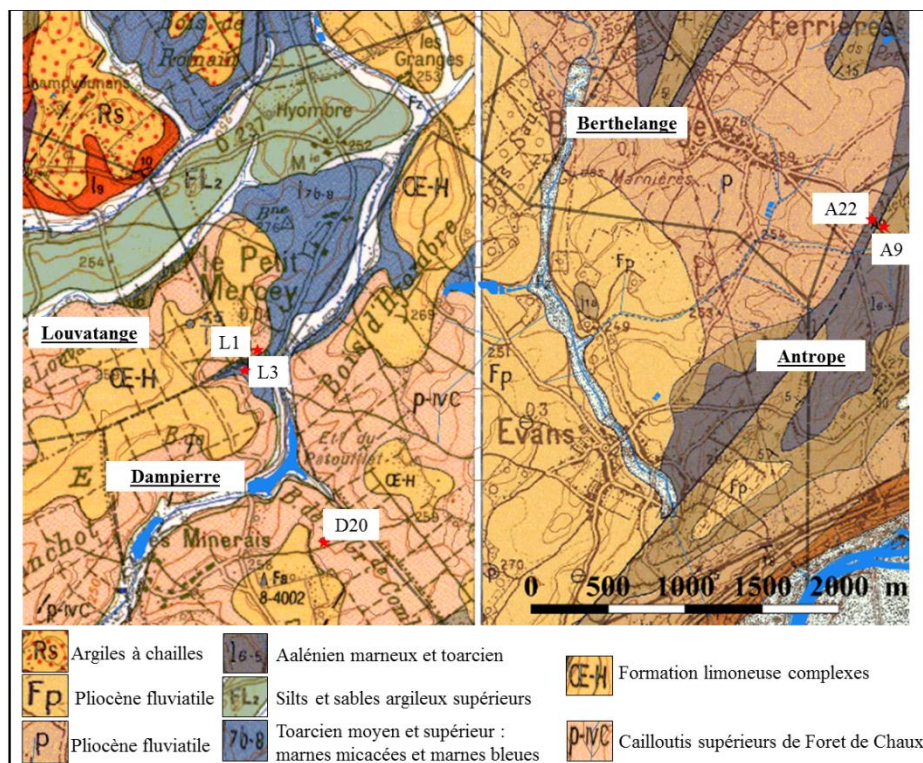


Figure II-7 : Carte géologiques du district de Berthelange et localisation des ferriers dans cette district (D'après <https://infoterre.brgm.fr/page/cartes-geologiques>).

## 2. Échantillonnage :

### 2-1. Stratégie d'échantillonnage :

Avant de procéder aux analyses des échantillons, deux approches complémentaires d'échantillonnage ont été menées : 1) l'échantillonnage des sols de surface et 2) l'échantillonnage des unités stratigraphiques (US) selon un profil vertical réalisé au sein du ferrier (F9), puisqu'il contient le maximum de concentration en Fe par rapport aux autres ferriers. Environ 0,5 kg de matériaux ont été prélevés en trois répliques, à l'aide d'une pelle, dans

la partie supérieure de chaque ferrier (30 cm) (**Fig. II-8-A-B**). Les résidus de végétation ont été retirés à l'aide d'une pince. Après séchage à 45°C, homogénéisation et tamisage à 2 mm, deux fractions sont sélectionnées, suivant leur granulométrie. Une fraction supérieure à 2 mm qui représente les scories (**Fig. II-8-C**) et une fraction inférieure à 2 mm qui représente le sol de surface ; constituée d'un mélange de composants du sol et des microfragments de scories (**Fig. II-8-D**).

Une poudre bien fine (<50µm) a été réalisée sur chaque fraction du sol, séché à 40°C puis broyé avec un mortier en agate pour les analyses en Diffraction des rayons X (DRX) et les analyses chimiques totales. Les extractions simples et séquentielles, ainsi que les mesures des caractéristiques des sols (pH, % MO, % Argile), ont été effectuées directement sur les sols de surface sans broyage.

Des lames minces et des sections polies ont été préparées à partir d'échantillons représentatifs de scories et de sols pour des observations aux microscopes optique et électronique à balayage et des analyses, minéralogiques et chimiques (**Fig. II-8-E-F-H**). Les échantillons ont été enrobés dans de la résine époxy et mise sous vide pendant 24 h puis sectionnés à l'aide d'une scie à diamants avant leur polissage.

Toutes les lames et les sections polies ont été préparées de la même façon, à l'exception de la lame mince (**Fig. II-8-G**) pour la µdiffraction, il était en effet nécessaire de pouvoir la coller et la décoller pour pouvoir faire les analyses de µdiffraction sur un film mince (50 µm). Pour ce faire, une colle thermofusible (baume de Canada) qui fond à 150 °C à l'aide d'une plaque chauffante thermostatée a été utilisée.



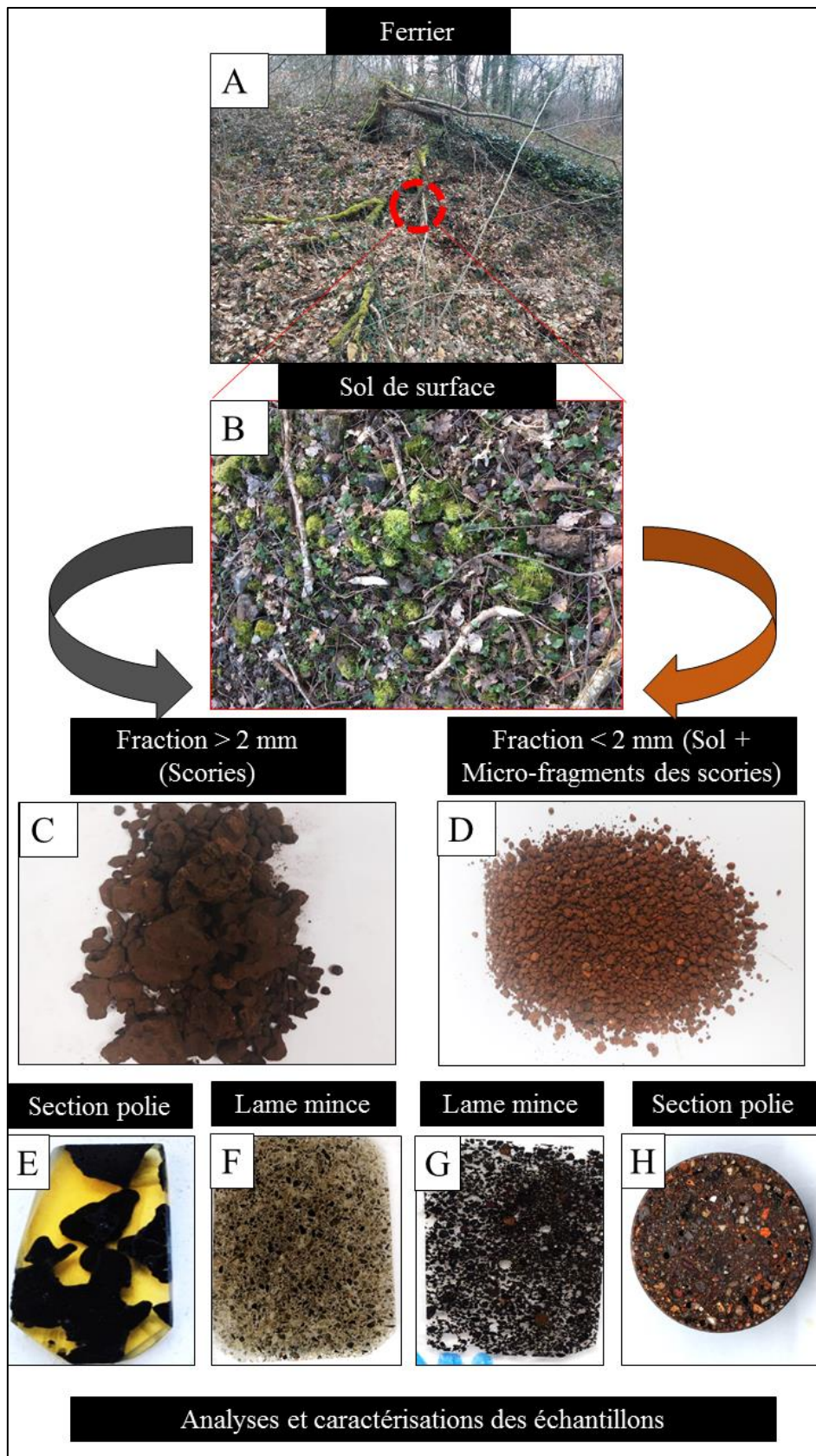


Figure II-8 : Schéma simplifié de la stratégie d'échantillonnage en partant du ferrier (F3) (A), pour un prélèvement des sols de surface sur ferrier (B), suivie d'un fractionnement en deux fractions. Fraction supérieure à 2 mm (C) et une inférieure à 2 mm (D). (E, F, G, H) représentent la destination des échantillons après leurs prélèvements.

Le ferrier F9 a été choisi en Puisaye afin de décrire la lixiviation verticale des métaux contaminants depuis le sol de surface vers le sol naturel. Environ 0,5 kg de matériaux ont été prélevés dans la partie centrale de chaque US, puis traités comme les sols de surface. Sept unités stratigraphiques du ferrier F9 ont été décrites par (Berranger, 2018) comme suit à partir du profil de profondeur, cette description a été fondée sur les observations visuelles des équipes archéologues et géologues lors du sondage et du prélèvement sur terrain ainsi qu'au laboratoire (*Fig. II-4*):

- US 601 (Décharge de scories ; 0,4-0,8 m) ;
- US 604 (Décharge du stockage de minerai résiduel ; 0,8-0,97 m) ;
- US 605 (Niveau de trafic ; 0,97-1,13 m) ;
- US 612 (Aménagement paysager ; 1,13-1,32 m) ;
- US 606 (Sol naturel rubéfié ; 1,35-1,45 m) ;
- US 613 (Niveau de trafic ; 1,45-1,66 m)
- US 607 (Sol naturel ; 1,65-1,86 m).

## 2-2. Caractéristiques des sols prélevés

Les échantillons prélevés contiennent un mélange de sol et de scories. Comme le montre la figure 8, la fraction inférieure à 2 mm est un mélange de sols et des micro fragments de scories. Les sols de surface prélevés pour cette étude peuvent être classés en deux grandes catégories (*Fig. II-9*). La première catégorie sous forme de sols rougeâtre est composée d'un mélange très hétérogène de microparticules de différentes tailles (*Fig. II-9-A*). La deuxième catégorie est un sol fin grisâtre et noirâtre dû à sa teneur élevée en matière organique (*Fig. II-9-B*).

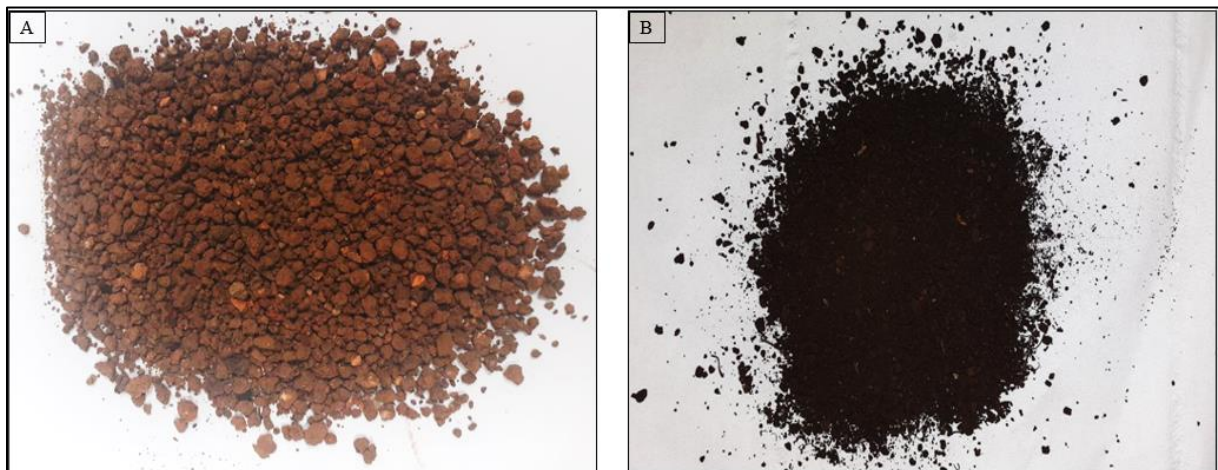


Figure II-9 : Caractéristiques macroscopiques des sols de surfaces : A : Sol de surface du ferrier F2 : Sol rougeâtre composé d'un mélange très hétérogène de microparticules de différentes tailles. B : Sol de surface du ferrier A22 : Sol fin grisâtre et noirâtre dû à sa teneur élevée en matière organique.

## 2-3. Caractéristiques macroscopiques des scories présentes sur le site :

Des études archéologiques effectuées par (*Piétak et al., 2012 ; Berranger, 2018-2019*) montrent les caractéristiques macroscopiques globales des scories prélevées (**Fig. II-10**) dans les deux districts de Puisaye et Berthelange. Généralement, ces recherches ont permis de distinguer deux grands types de scories :

Les scories denses sont des scories cristallisées, de couleur gris mat, marquées par des vides ou par des cavités. Plusieurs niveaux d'écoulements plus ou moins enchevêtrés peuvent être superposés. Ces écoulements sont parfois fragmentés, présentant des surfaces fortement hydroxydées, de couleur noire-rouge à marron foncé (**Fig. II-10-A-B-E-F**).

Les scories vitreuses présentent une matrice entièrement vitreuse, de couleur majoritairement noire, et plus rarement verdâtre et bleuâtre-verdâtre. Parfois elles peuvent être partiellement cristallisée, avec une structure bulleuse et des porosités ovoïdales dispersées dans toute les directions (**Fig. II-10-C-D**).

En général, les scories denses ou vitreuses présentent une morphologie très poreuse avec des vacuoles occupant au moins, dans certaines sections, 50% de la surface.

Les deux types de scories observées d'aspect dense ou vitreux sont présents dans les deux districts de Puisaye ou de Berthelange, avec une dominance des scories denses, poreuses, fissurées et avec des marques d'altération aux bordures des fragments dans le district de Berthelange.

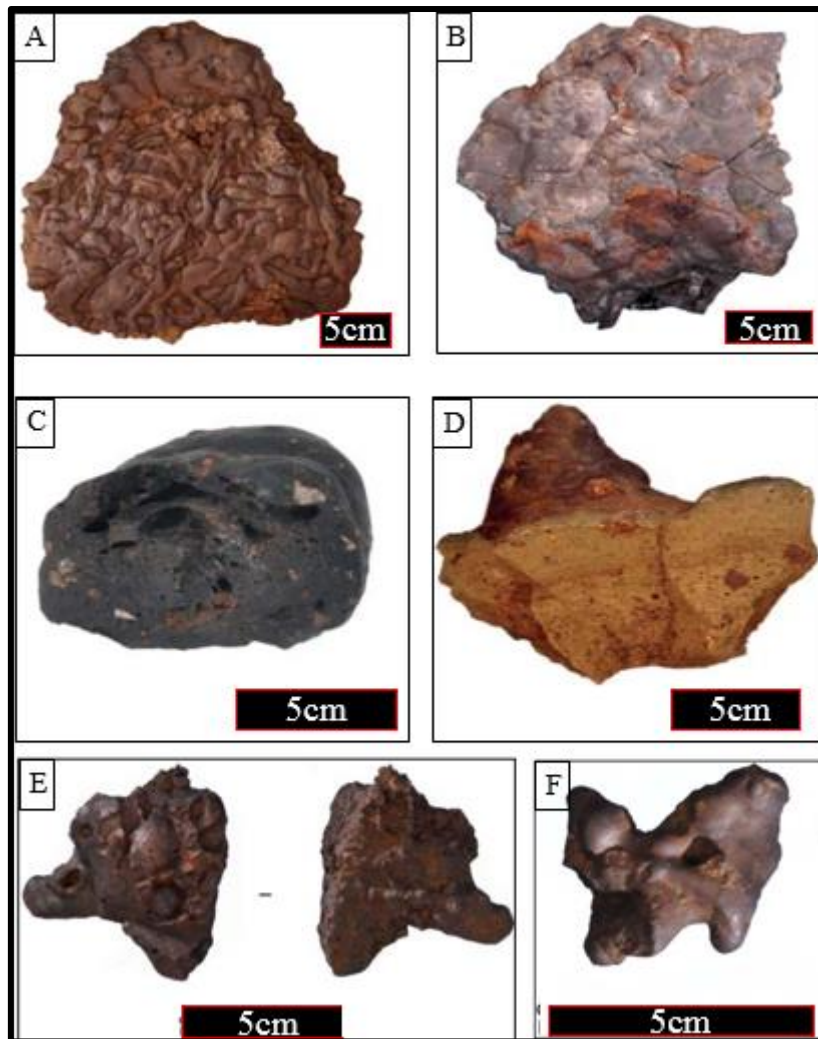


Figure 10 : Caractéristiques macroscopiques des scories provenant des ferriers du Bois des Ferriers (district de Puisaye) (Beranger, 2018-2019). A et B : Scories denses. C et D : Scories vitreuses. E et F : Scories denses bulleuses et compactes en provenance de district de Berthelange.

Finalement les échantillons prélevés, ont suivi une série de préparation et d'analyses suivant le schéma de la figure 11 afin de déterminer la chimie, la minéralogie et la texture des sols et des scories suivant leurs granulométries (fraction  $>$  ou  $<$  à 2mm). La **figure II-11** présente un schéma des analyses effectuées sur la fraction supérieure à 2mm (Scorie) à gauche et inférieures à 2mm (Sol de surface) à droite.

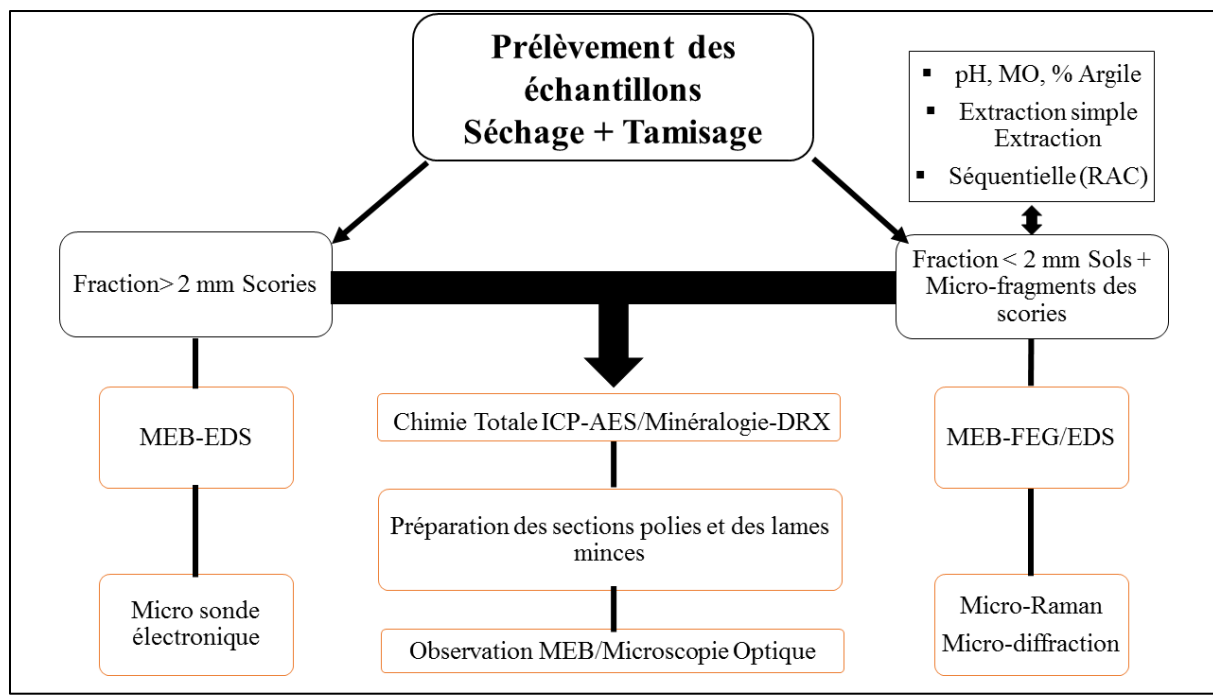


Figure II-11 : Schéma représentatif de la méthodologie suivie pour la caractérisation physico-chimique des échantillons.

Le **tableau II-1** présente une synthèse des analyses physico-chimiques effectuées sur l'ensemble des échantillons prélevés sur les ferriers, suivant leurs nature (Sol ou Scorie) et leurs provenance (District de Puisaye ou de Berthelange).

Tableau II-1 : Ensemble des analyses effectuées sur les échantillons prélevés sur les deux districts de Puisaye et Berthelange. (+) : Sol, (\*) : Scorie.

District/Ferrier		Puisaye													Berthelange							
		Ref 2	Ref 10	F7	F3	F6	F1	F2	F9	F9 604	F9 605	F9 606	F9 612	F9 613	F9 607	Ref L1	Ref A	D20	L3	L1	A9	A22
Types	Scories								*												*	
	Sols de surface	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Analyses Chimiques	ICP-AES-MS	+	+	+*	+*	+*	+*	+*	+*	+*	+*	+*	+*	+*	+	+	+*	+*	+*	+*	+*	+*
	Extrac.Simp	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Extrac.Seq	+	+	+	+	+	+	+	+						+	+	+	+	+	+	+	+
	MEB/EDS			+*	+*	+*	+*	+*	+*									+*			+*	+
	MICRO SONDE								+									*			*	
	PH	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	MO	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	% Argile	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Analyses Minéralogiques	DRX	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+*	+*	+*	+*	+*
	Microscopie Optique			+*	+*	+*	+*	+*	+*									+*			+*	+
	MEB/BSE			+*	+*	+*	+*	+*	+*									+*			+*	+
	MEB/FEG			+	+	+	+	+	+									+			+	
	MICRO RAMAN								+	+*								+*			+*	
	MICRO DRX																					+

### 3. Disponibilité environnementale et répartition des métaux dans les sols de surface:

#### 3-1. Concentration totale dans les scories et les sols :

Selon le test normatif *ISO 14 869-1 (2001)*, la teneur totale en métal des scories a été déterminée sur 0,250 g d'échantillons de scories broyées après digestion HF-HClO<sub>4</sub> (47-65%, 5-15 ml) en utilisant des récipients en PTFE sur une plaque chauffante (150 °C). On a laissé le mélange s'évaporer presque complètement et le résidu a été dissous dans l'acide nitrique dilué (HNO<sub>3</sub>) avant de procéder à une analyse par plasma inductif avec spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES). La précision et l'exactitude ont été vérifiées en utilisant un matériau de référence standard (SRM) (San Joaquin Soil NIST-SRM2709-a) avec un taux de récupération moyen de 119 ± 4%. Dans cette étude les analyses ont été effectuées sur six métaux (Fe, Mn, Cu, Co, Zn, Ni) qui ont été sélectionnés parmi les 19 éléments analysés en raison de leurs concentrations relativement élevées dans les sols (*Petitjean et al., 2016*).

La concentration totale de métaux dans les sols a été mesurée sur 0,5 g de sol sec. Après digestion acide dans l'eau régale (HNO<sub>3</sub>-HCl, 2/5 v/v) à l'aide d'un DigiPREP (Block Digestion System) et d'une filtration (DigiFILTER, 1µm), les analyses ont été effectuées par ICP-AES. La précision et l'exactitude des analyses a été vérifiée en utilisant des MRS (métaux traces - argile limeuse - 2) avec un taux de récupération moyen de 100 ± 4%.

#### 3-2. Caractéristiques physico-chimiques des sols :

Le pH du sol a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (WTW, pH/ION 3310) sur 7 g de sol séché dispersé dans 35 ml d'eau déminéralisé (1/5 ; v/v) selon (*ISO 10390, 2005*). La teneur en matière organique a été déterminée par la méthode de la perte au feu (LOI) à 550 °C (*NF-EN-15935-X31-039, 2013*). Enfin, la fraction argileuse granulométrique (< 2 µm) des sols a été récupérée, après destruction de la matière organique par le peroxyde d'hydrogène, en utilisant des techniques de sédimentation selon la loi de Stoke (*Robinson, 1922*). La fraction argileuse a ensuite été quantifiée à l'aide d'un analyseur de taille de particules par diffraction laser LS 230 (Beckman Coulter) suivant la norme (*NF-X 31-107, 2003*).

#### 3-3. Extraction simple :

Afin d'estimer les métaux potentiellement disponibles dans l'environnement actuel, des extractions simples ont été réalisées pour évaluer les fractions d'éléments métalliques associées

à différents labiles dans les sols en utilisant du  $\text{CaCl}_2$  (0,01 M), de l'EDTA (0,05 M) et du  $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{NH}_2\text{OH}$  (1 M ;  $2 \text{ g.L}^{-1}$ ). Le premier ( $\text{CaCl}_2$ ) est un sel neutre (échangeur de cations) recommandé par l'ISO (Organisation internationale de normalisation) afin d'estimer la fraction soluble et facilement échangeable dans les sols. Le second (EDTA) est un agent chélatant utilisé pour évaluer la fraction métallique faiblement liée aux composés du sol - par exemple, la matière organique, les argiles - et donc biodisponible pour certains organismes vivant dans le sol (*Pauget et al., 2011*). Le dernier ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) est couplé au chlorhydrate d'hydroxylamine afin d'estimer les fractions métalliques réductibles - y compris les oxydes - (*McAlister et Smith, 1999*).

Avant la procédure d'extraction, tous les récipients ont été lavés à l'acide ( $\text{HNO}_3$  10% puis  $\text{HCl}$  10%), puis rincés avec  $\text{H}_2\text{O}$  ultra-pur. Trois solutions ont été préparées :  $\text{CaCl}_2$  (10 mM), EDTA (50 mM) et  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (1 M) (>99%, Sigma-Aldrich) contenant  $2 \text{ g.L}^{-1}$  de chlorhydrate d'hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{HCl}$ , >99%, Sigma-Aldrich). La neutralisation à  $\text{pH}=7$  de l'EDTA et du  $\text{NH}_4\text{OAc}$  a été réalisée grâce à un hydroxyde d'ammonium (99%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Sigma-Aldrich). Les rapports sol/solution (m/v) étaient de 1/10, 1/10 et 1/25 pour le  $\text{CaCl}_2$ , l'EDTA et le  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , respectivement. Le temps d'agitation était de 2h à 10 tours/minute. Les suspensions ont ensuite été centrifugées à 3000 tr pendant 10 min et filtrées à travers un filtre à disques en acétate de cellulose de  $0,45 \mu\text{m}$  pour obtenir les extraits (*AFNOR NF-X-31-108*). Afin d'éviter la saturation de l'extractant et d'assurer une extraction complète, les résidus de sol ont été soumis à quatre extractions successives effectuées comme indiqué ci-dessus. Enfin, les concentrations en métaux ont été déterminées dans les solutions totales extraites par ICP-AES. La précision et l'exactitude ont été vérifiées en utilisant des MRS (eau certifiée) avec des taux de récupération moyens de  $94 \pm 12 \%$ .

### 3-4. Extraction séquentielle :

Des extractions séquentielles ont été effectuées afin de caractériser la répartition des éléments métalliques entre les phases porteuses dans les sols (*Leleyter et Baraud, 2005*). Les phases porteuses des métaux dans les sols ont été déterminées selon *Rauret et al. (1998)* : A) acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) pour la fraction échangeable et fixant les carbonates, B) chlorure d'hydroxylammonium ( $\text{NH}_2\text{OHCl}$ ) pour la fraction fixant les oxydes métalliques, C) peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) pour la fraction fixant les matières organiques, et D) l'eau régale ( $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$  concentrés) pour la fraction résiduelle.

Les extractions séquentielles ont été effectuées selon une procédure BCR modifiée en trois étapes (*Rauret et al., 1998*) (**Fig. II-12**). Tous les réactifs d'extraction ont été fraîchement



préparés avant l'utilisation. Les extractions séquentielles pour les 15 sols (8 stations de Puisaye et 7 stations de Berthelange) ont été effectuées en trois exemplaires, en ajoutant des matériaux de référence certifiés (eau pour les premiers extraits et sol pour la fraction résiduelle) et quatre blancs. Pour la première extraction (**A**), 40 ml d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , solution A,  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ ) ont été ajoutés à 1 mg de sol séché et agités pendant 16 h dans un agitateur rotatif, puis centrifugés à 3000 tr/min pendant 20 min. Cet extrait (**A**) a été conservé à  $4^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse. Le résidu (**A**) a été lavé avec 20 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  ultra-pur et agité pendant 15 min.

Le résidu a été récupéré par centrifugation à 3000 tpm pendant 20 min. Pour la deuxième extraction (**B**), 40 ml de chlorure d'hydroxy ammonium ( $\text{NH}_2\text{OHCl}$ , solution B,  $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ ) ont été ajoutés au résidu de l'extraction **A** et agités pendant 16 h, puis traités comme pour l'extraction A. Pour la troisième extraction (**C**), 10 ml de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , solution C,  $8,8 \text{ mol. L}^{-1}$ ) a été ajouté au résidu de l'extraction B. La digestion a été effectuée à température ambiante pendant 1 h, à  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 1 h dans un bain-marie, et finalement l'évaporation à une température plus élevée à  $<3 \text{ mL}$  a été atteinte. Dix millilitres de réactif **C** ont été ajoutés, la solution a été chauffée à  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 1 h et s'est évaporée à  $<1 \text{ mL}$ . Après refroidissement, 40 ml d'acétate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , réactif D) ont été ajoutés au résidu d'extraction C et agités pendant 16 h. L'extrait **C** a été séparé du résidu (c'est-à-dire de la fraction résiduelle) comme décrit dans l'extraction A. Le résidu d'extraction C a été digéré par l'eau régale ( $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ , 2:5, v/v). Toutes les fractions ont été analysées par ICP-AES. Le taux de recouvrement basé sur le MRS (eau certifiée) était en moyenne de  $94 \pm 3 \%$  pour les extraits. Le MRS (San Joaquin Soil NIST-SRM2709a) avait un taux de recouvrement de  $93 \pm 12 \%$  pour les résidus.

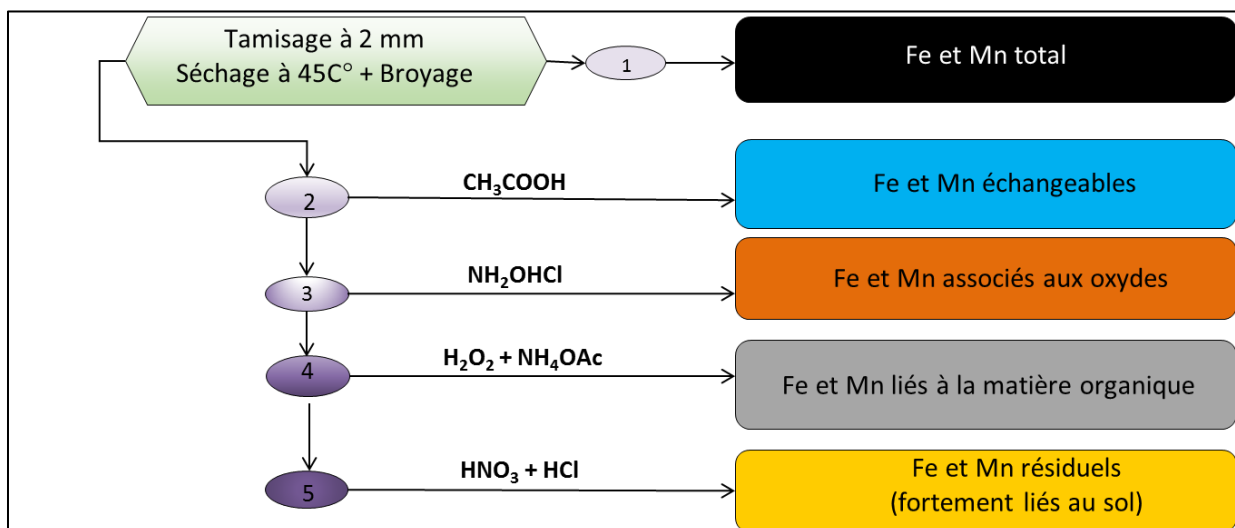


Figure II-12 : Schéma simplifié des étapes de la procédure d'extraction séquentielle (BCR).

#### 4. Minéralogie et morphologie des phases primaires et secondaires dans les scories et les sols :

Les deux fractions (sol et scories) ont été préparées séparément sous forme de poudres, sections polies ou lames minces. Le type de préparation a été choisi en fonction du type d'analyse minéralogique (DRX, MEB-EDS, Micro-Raman et Micro-Diffraction) ou morphologique (Microscopie optique, MEB-FEG) réalisé dans cette étude. La **figure II-13** montre les différentes préparations des échantillons prélevés et la finalité des analyses effectués dans cette thèse.

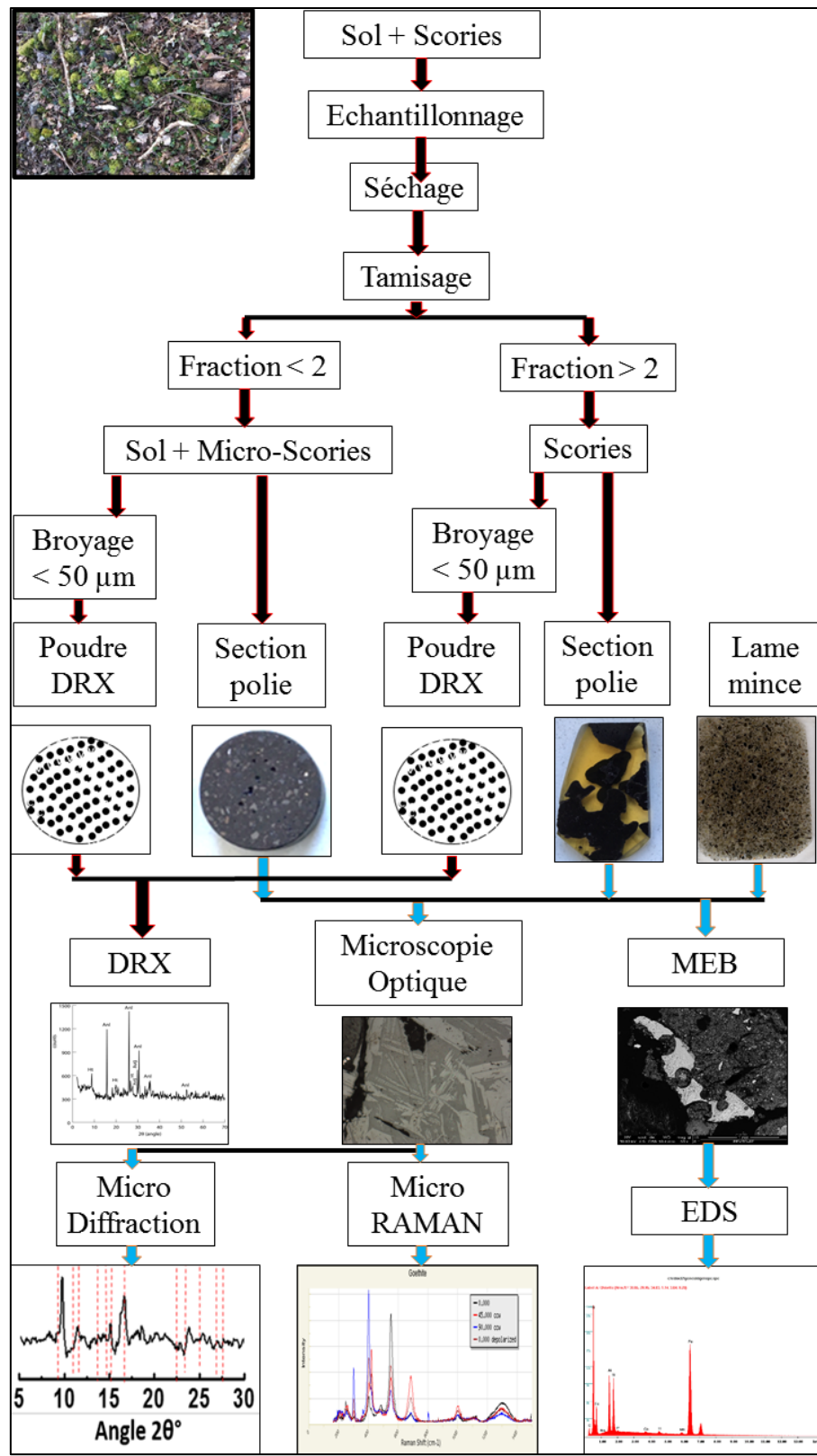


Figure II-13 : Illustration de l'ensemble des étapes suivie pour la préparation des échantillons soit en poudre, en section polie ou lames minces pour leurs caractérisations minéralogiques et chimiques.

## 4-1 : Diffraction des rayons X :

### a. Principe :

La diffraction des Rayons X (DRX) est une technique primordiale pour l'identification des phases cristallisées dans un échantillon mono ou poly-cristallin.

Le principe est le suivant : les faisceaux de rayons X produits par le tube sont dirigés vers l'échantillon (sous forme de poudre) dans lequel ils sont diffusés par les atomes. Les rayons diffusés en phase provoquent la génération d'un signal intense (rayon diffracté) dans des zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est recueilli par le détecteur, et tracé comme une courbe (diffractogramme) qui comporte des pics à des angles de diffraction bien précis. La position de ces pics est une signature de l'arrangement des atomes dans un cristal (distance entre les atomes, entre les plans intracristallins). La loi de Bragg (Eq. 1) est la corrélation empirique entre les angles de diffraction des pics et les distances entre les plans atomiques.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

Dans cette équation,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source,  $d$  est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin,  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans et  $n$  est l'ordre de la diffraction. En somme, pour une source émettrice de rayons X, le balayage selon un angle d'incidence  $\theta$  d'une préparation représentative d'un échantillon (E), permet d'accéder à tous les espacements réticulaires ( $d$ ) de l'échantillon.

### b. Instrumentation :

La caractérisation minéralogique par DRX des scories et des sols (broyés et tamisés à 50  $\mu\text{m}$ ) a été obtenue à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance Bruker équipé d'un détecteur Linx Eye (CuK $\alpha$  radiation à  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , 40 kV et 40 mA) de la plateforme d'Utinam UMR 6213. Pour identifier les phases cristallines dans les échantillons de scories et de sol, le diffractomètre a balayé l'échantillon selon un angle  $2\theta$  de  $3^\circ$  à  $60^\circ$ , avec un pas de  $0,019^\circ$  ( $2\theta$ ) et avec un temps d'analyse de 1s par pas.

L'identification des phases a été faite en utilisant le quartz présent dans les échantillons comme étalon interne dans l'orientation aléatoire de la matière en poudre. La procédure systématique d'identification de phase consiste à ordonner les distances  $d$  des pics les plus

intenses. Le logiciel EVA et la base de données (ICSD-PDF-2008) associées a été utilisée pour indexer les différentes phases.

Même s'il s'agit de la technique de base pour l'analyse des scories, la DRX présente plusieurs inconvénients, liés à la structure des minéraux. La structure cristalline des oxydes de type spinelle et des oxydes de fer cubiques est difficile à différencier avec précision. L'identification de la maghémite, de la wüstite et de la magnétite nécessite beaucoup d'expérience, même avec la procédure de recherche/mise en correspondance, en raison des différences minimales dans les positions des pics des rayons X et de l'élargissement des pics lié à la faible cristallinité et aux nombreux défauts de ces minéraux. Pour cette raison, les résultats DRX ont été couplés à des caractérisations par microscopie optique et électronique.

## 4-2. Microscopie optique :

### a. Principe :

Le microscope optique est un dispositif optique avec des lentilles dont le rôle est de fournir une visualisation grossissante de la cible observée.

### b. Instrumentation :

Des sections polies des échantillons ont été observées par microscopie à polarisation de lumière de type Nikon Zeiss à polarisation pétrographique. Le microscope Axioskop 40 est équipé d'une caméra numérique pilotée par un ordinateur dédié au traitement et à l'analyse d'images (logiciel Visilog). Les observations au microscope ont été effectuées en utilisant le mode en lumière réfléchi. L'indice de réflexion et donc la couleur des phases minérales dépend de leur densité et de leur composition chimique.,

## 4-3. Microscopie électronique à Balayage (MEB-FEI/FEG/EDS)

Des observations et analyses ont été réalisées à partir des Microscopes électroniques à balayage des plateformes de FEMTO et UTINAM de l'université de Franche-Comté, sur des échantillons préparés sous forme de lames minces ou de sections polie. Le premier type d'observation a permis une caractérisation morphologique et texturale par MEB-BSE des phases minérales repérées à l'aide du Microscopie Optique. Des analyses chimiques qualitatives ponctuelles ou sous forme de cartographie ont été réalisées à l'aide d'un détecteur EDS. Enfin, l'utilisation d'MEB-FEG a permis d'imager la microstructure des zones enrichies en métaux contaminants des sols du site d'étude. Avant de procéder aux observations et aux analyses, les

sections polies ont été recouverts d'une fine couche de carbone afin d'éviter les effets de charge. Le revêtement de carbone a été déposé en utilisant un métalliseur Leica ACE600. Une fixation par revêtement de carbone et un cordon de carbone à une pression de  $1 \times 10^{-2}$  mbar afin de produire un film de carbone avec une épaisseur constante d'environ 20 nm.

#### a. MEB-BSE

La microscopie électronique à balayage (MEB), qui utilise le principe de l'interaction électron-matière, est une technique de caractérisation permettant de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Grâce à l'utilisation d'électrons associés à des longueurs d'onde plus courtes, dans les microscopes électroniques, que celles des photons de la lumière visible, on obtient une résolution bien supérieure à celle des microscopes optiques traditionnels. Le microscope électronique à balayage permet de scanner la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons. Il en résulte plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié (**Fig. II-14**). Les électrons secondaires sont utilisés pour produire une image de la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons des rayons X rendent possible l'analyse chimique par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS).

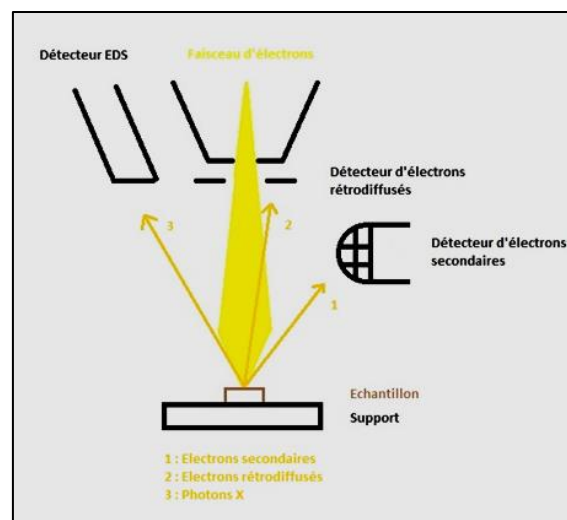


Figure II-14 : Principe de fonctionnement du MEB (<https://mea.edu.umontpellier.fr/2019/12>)

### Instrumentation :

Les sections polies métallisées ont été examinées ainsi à l'aide d'un microscope électronique à balayage (FEI Quanta 450W Thermo Fisher) équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, d'un détecteur d'électrons secondaire, et un détecteur de rayons X (EDAX APEX 2i) à dispersion d'énergie (EDS). Les images MEB-BSE ont été collectées sous vide poussé en utilisant une tension d'accélération de 30 Kv et un courant entre 5 et 6 nA. La distance de travail (WD : distance entre l'échantillon et le détecteur des électrons rétrodiffusés) doit être tjrs < 10 mm. La Résolution max de l'appareil est de 3584 x 3094 (16 bits).

### c. MEB-FEG

#### Principe :

Les canons à émission de champ (FEG) proposés aujourd'hui permettent d'atteindre les meilleures performances requises pour des applications analytiques exigeantes et une très haute résolution. Avec ces canons, les électrons sont extraits par effet tunnel d'une cathode métallique sous la forme d'une pointe très fine affectée par une tension électrique. La résolution obtenue est beaucoup plus élevée que celle obtenue avec les sources thermo-ioniques. Par conséquent, l'observation de la surface des échantillons à basse tension avec une source d'émission de FEG réduit la pénétration du faisceau et améliore ainsi la résolution.

#### Instrumentation

Des images à fort grossissement et à haute résolution des sols étudiés ont été obtenues à l'aide du *MEB FEG TESCAN* de la plateforme UTINAM et du *MEB-FEG-JEOL-6400F* de la plateforme de Femto-st. Les analyses sur le *MEB FEG TESCAN* ont été réalisées à 24 kV avec un courant de faisceau de 245.2 pA. Les analyses sur le *MEB-FEG-JEOL-6400F* ont été effectuées à 15 kV avec un courant de faisceau de 6.4 nA.

### b. MEB-EDS

#### Principe :

Les profils chimiques ont été obtenus en faisant une série de points d'analyse en ligne, et en suivant la variation de l'intensité des raies ou de la concentration des éléments présents, on peut tracer un profil de concentration de ces éléments et mettre en évidence par exemple des phénomènes de diffusions. De manière analogue, on peut balayer point par point une plage de

l'échantillon, en suivant les variations relatives de chaque élément présent. On obtient alors des cartographies de répartition des éléments, avec une carte par élément (**Fig. II-15**). Des analyses ponctuelles dans des zones judicieusement choisies permettent de préciser les éléments présents dans chaque zone (**Fig. II-15**).

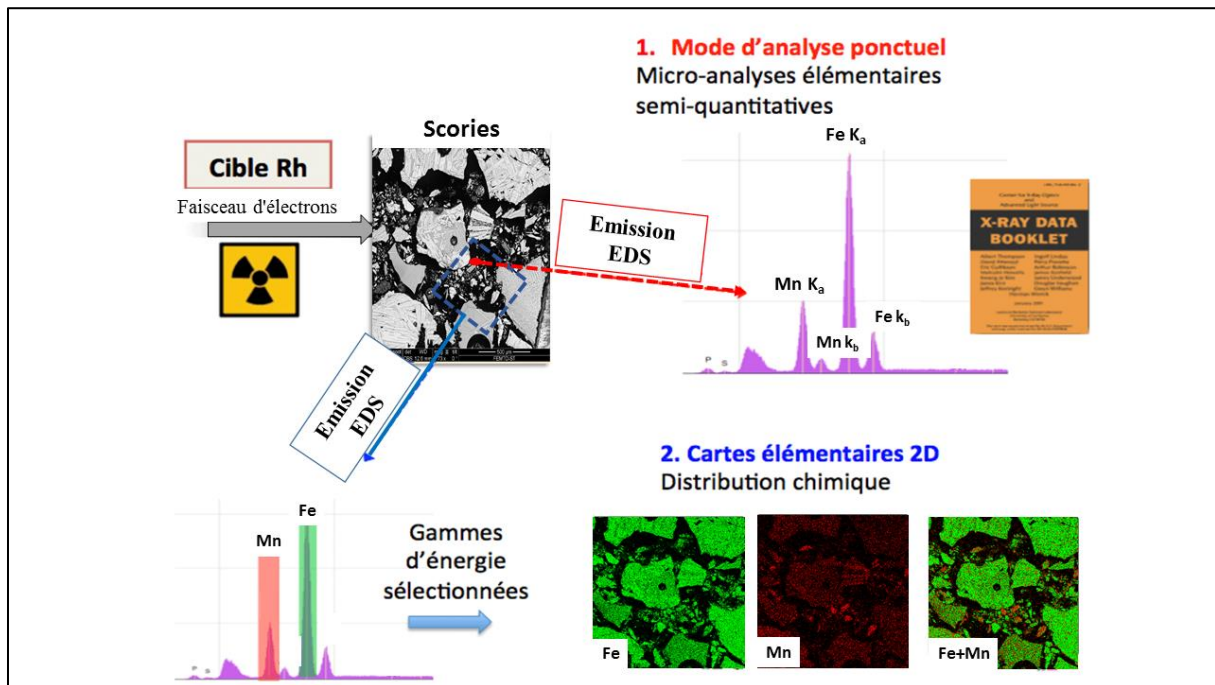


Figure II-15 : Mode d'acquisition des spectres et des cartes chimiques élémentaires (MEB-EDS). Détection et localisation de nanoparticules Fe et Mn dans les scories. Cartographie et analyse ponctuelle des micro-scories. L'image bicolore combine la distribution spatiale du Fe (en vert) et du Mn (en rouge). (Adaptée au MEB-EDS d'après <https://www.cerege.fr>)

### Instrumentation :

Les trois appareils utilisés dans cette thèse contiennent un détecteur des électrons secondaires, cela a permis d'obtenir des analyses chimiques ponctuelles et de réaliser des cartes chimiques élémentaires. Le paramétrage des différents appareils en EDS est représenté dans le **tableau II-2**, généralement le paramétrage des MEB, soit FEI ou FEG se varie en fonction du type de l'appareil utilisé, son mode de fonctionnement et la nature de l'échantillon à analyser.



Tableau II-2 : Paramètres d'obtention des spectres et des cartes chimiques sous les différents MEB utilisées dans cette thèse

Type de data	Paramètres	MEB-FEG		
		MEB-FEI QUANTA	JEOL	TESCAN
<b>Spectre</b>	Acc. Voltage (kV)	30	15	15
	Courant de faisceau (nA)	3	5	10
	Distance de travail (mm)	10	10	10
<b>Carte</b>	Acc. Voltage (kV)	30	15	
	Courant de faisceau (nA)	5	6	
	Distance de travail (mm)	10	0.1	
	Résolution (PPI)	256x256	256 x 170	
	µm/Pixel	8.3	0.02	

Les conditions d'observation ont été adaptées aux matériaux étudiés. Par exemple, l'identification des métaux a nécessité des tensions d'accélération plus élevées que d'habitude (>20 kV). D'autre part les analyses chimiques obtenues par EDS ne permet pas de quantifier les éléments détectés. Pour cette raison, des analyses complémentaires à la microsonde électronique ont été réalisées sur les phases minéralogiques identifiées par microscopie optique et MEB.

#### 4-4. La Microsonde Électronique de Castaing

##### a. Principe :

La microsonde électronique Castaing ou EPMA (Electron Probe MicroAnalyzer) peut être considérée comme un microscope électronique à balayage équipé de spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) et doté d'une régulation de courant. Il permet l'analyse chimique quantitative à l'échelle du micromètre cube des éléments entre le bore et l'uranium par comparaison avec des étalons de référence ainsi que l'acquisition de cartes élémentaires. Grâce à cette technique non destructive, des seuils de détection (de l'ordre de 100 ppm) peuvent être obtenus.

##### b. Instrumentation :

Les analyses microsonde ont été effectuées à l'Université de Lorraine avec une microsonde CAMECA SX100 équipée de cinq spectromètres à dispersion de longueur d'onde (WDS) et d'un détecteur BSE appartenant à la plateforme technique SCMEM. La microsonde a fonctionné à une tension d'accélération de 15 kV, un courant de faisceau de 12 nA, et un diamètre de faisceau allant jusqu'à 5 µm. Les analyses ont été corrigées pour tenir compte de la présence d'électrons faisceau/matrice, la dérive instrumentale et le temps mort en utilisant soit

un schéma ZAF soit un schéma PhiRho-Z-CITZAF tel que fourni avec le logiciel de l'instrument. Les matériaux de référence standard utilisés pour calibrer l'instrument pour l'analyse quantitative comprenaient des silicates, oxydes, sulfures, métaux et verres naturels et synthétiques (**Tableau II-3**). En général, la précision des analyses à la microsonde est de  $\pm 1\%$  pour les éléments majeurs et mineurs, et de ( $\pm 5-10\%$ ) pour les éléments traces.

*Tableau II-3 : Les informations d'acquisition utilisées dans la microsonde électronique selon les étalons mentionnés dans la colonne de calibration.*

Acquisition informations											
Elt.	Line	Spec	Xtal	Peak	Pk Time	Bg Off1	Bg Off2	Slope/IBg	Bg Time	Calibration	Intensity
				Time/Repeat		Range	#Channels			(cps/nA)	
Na	Ka	Sp2	TAP	46312	10	600	1.1	5		Albi_NaSp2_004	52.3
Mg	Ka	Sp2	TAP	38457	10	1200	1.15	5		Forsterite_MgSp2_001	423.6
Si	Ka	Sp4	TAP	27735	10	800	1.2	5		Albi_SiSp4_005	546.3
Al	Ka	Sp4	TAP	32458	10	800	1.15	5		Al2O3_AlSp4_040	929.2
P	Ka	Sp2	TAP	24009	10	600	1.1	5		Apatite_P Sp2_012	262.7
S	Ka	Sp1	PET	61422	10	600	1.1	5		BaSO4_S Sp1_003	46.9
K	Ka	Sp5	LPET	42748	10	600	1.1	5		Orthose_K Sp5_051	247.2
Ca	Ka	Sp1	PET	38386	10	700	1.1	5		Andradite_SiSp2_CaSp1_001	175.9
Ti	Ka	Sp5	LPET	31439	10	600	1.1	5		MnTiO3_TiSp5_005	863.3
Fe	Ka	Sp3	LIF	48076	10	600	1.1	5		Andradite_SiSp4_FeSp3_001	41.1
Mn	Ka	Sp3	LIF	52196	10	600	1.1	5		MnTiO3_MnSp3_008	64.2

#### 4-5. La Micro-diffraction ( $\mu$ XRD)

L'intérêt de la micro-diffraction X est de caractériser des échantillons de petites dimensions, ou de procéder à des analyses locales, par diffraction X. Ce développement de l'analyse structurale à l'échelle micrométrique a été mis à profit, dans le cadre de cette étude, pour l'étude des produits d'altération des scories sidérurgiques dont les épaisseurs sont de cet ordre de grandeur.

##### a. Principe :

Le principe de la micro-diffraction consiste à bombarder un échantillon cristallin par un faisceau blanc (polychromatique) de rayons X micro-focalisé, produisant ainsi un grand nombre de taches sur un détecteur. Ces taches constituent une image formée par la superposition des diagrammes de Laue correspondant à chaque grain traversé par le faisceau primaire. La réflexion de Bragg, sur les plans réticulaires (h, k, l) d'un cristale, produit des faisceaux diffractés possédant des énergies (donc des longueurs d'ondes) propres. La taille du faisceau incident est un compromis entre une petite dimension de fenêtre d'analyse et un nombre de photons suffisants pour le rendement de la manipulation, contrôlé par le temps de pose par analyse. (*Chevallier et al., 1996 ; Dillmann et al., 1997*). Pour déterminer l'énergie adaptée aux

analyses, ainsi que l'épaisseur des lames minces à préparer, la connaissance de la quantité de rayons X absorbée par la matière est nécessaire. L'énergie la plus avantageuse pour l'étude des produits d'altération des scories de fer est 14 keV pour des lames d'épaisseur de 50 micromètres. Dans ces conditions, le rendement est d'environ 15%. Il est évident que plus les lames sont minces, plus ce rendement augmente.

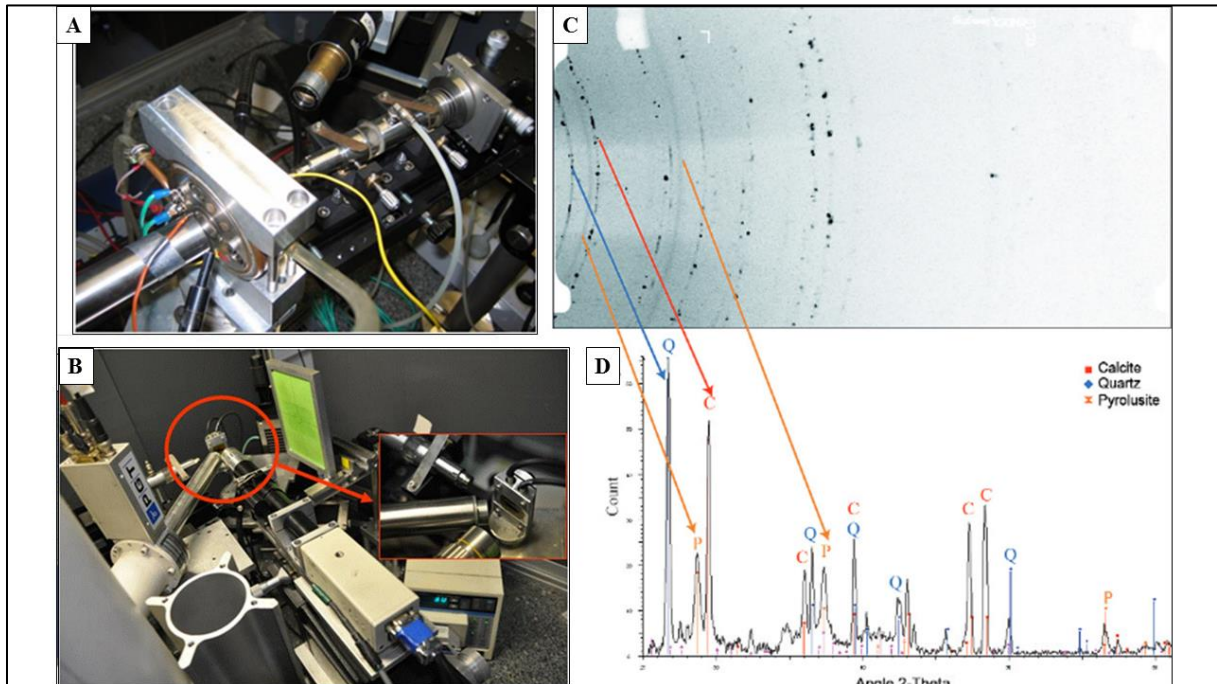


Figure II-16 : A : Générateur de rayons-X à anode tournante. B : Détecteur DRX. C : Cercles de diffraction. D : Diffractogramme des Rayons X (D'après BECK et al., 2011)

## b. Instrumentation :

Les caractérisations ont été effectuées au laboratoire LAPA/ CEA Saclay avec un diffractomètre équipé d'un générateur de rayons-X à anode tournante et d'une optique multicouche focalisant FOX 2D Mo 25-25P (Xenocs®), fournissant des rayons X monochromatiques autour du Mo  $K\alpha_{1,2}$  lignes (17.5keV) (**Fig. II-16-A**). La pureté spectrale du faisceau est supérieure à 97% et la contamination est inférieure à 0,3%. Le diamètre du faisceau de rayons X incident est de 30  $\mu\text{m}$  avec un flux estimé à environ 1 Mph/s à la position de l'échantillon. Cette taille de faisceau plus petite est obtenue en plaçant un trou d'épingle de 30  $\mu\text{m}$  de diamètre à proximité de la fenêtre de sortie des rayons X et en imaginant ainsi cette source "secondaire" à travers l'optique multicouche au lieu d'imaginer la source de rayons X initiale de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Le repérage des zones d'analyses se fait à l'aide d'un microscope optique et le faisceau frappe la surface de l'échantillon avec un angle d'incidence de 5°, produisant une tache d'une superficie d'environ  $600 \times 30 \mu\text{m}^2$ . Les taches de diffraction

sont recueillies sur un détecteur bidimensionnel de type image plate (FUJI), placé derrière l'échantillon (**Fig. II-16-B**). Ce détecteur est positionné à une distance d'environ 10 centimètres de la lame mince, ce qui permet de recueillir tous les photons diffractés suivant les directions correspondant aux valeurs  $2\theta$  des produits d'altération (oxydes et oxyhydroxydes de fer). Les cercles de diffraction montrés dans la **Figure II-16-C** sont intégrés circulairement grâce au logiciel FIT2D développé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) ([Hammersley et al., 1996](#)).

#### 4-6. Micro-spectroscopie Raman ( $\mu$ Raman)

Dans le cadre de cette étude, les analyses en micro-spectroscopie Raman ont été réalisées dans l'intérêt d'identifier précisément les phases primaires et secondaires des scories ainsi que les phases amorphes non identifiables par la micro-diffraction des Rayons X.

##### a. Principe :

La spectroscopie Raman est basée sur l'interaction de la lumière avec la matière. Elle résulte de l'excitation de l'échantillon avec un laser d'une fréquence bien supérieure à la fréquence de vibration des liaisons moléculaires de l'échantillon (**Fig-II-17-A**). Une fraction des photons est absorbée et réfléchié alors qu'une autre partie des photons, plus faible, est diffusée dans l'espace. S'il s'agit d'une diffusion élastique (diffusion de Rayleigh), la plupart des photons diffusés auront la même fréquence que le rayonnement excitateur. Par contre, la diffusion inélastique appelé Raman correspond à moins d'un millièème des photons qui sont diffusés à une fréquence différente de celle du faisceau incident. Ce type de diffusion correspond soit à une diffusion Raman Stokes qui correspond aux photons diffusés avec une fréquence  $\nu_d$  inférieure à la fréquence du rayonnement excitateur, soit une diffusion Raman anti-Stokes si  $\nu_d$  est supérieure à la fréquence du rayonnement excitateur.

##### b. Instrumentation :

D'un point de vue pratique, une installation de spectroscopie Raman comprend, une source laser focalisée sur l'échantillon à analyser grâce à un système optique, une optique de collection de la lumière diffusée, un spectromètre lié à une chaîne d'acquisition et de traitement des données, une caméra CCD permet de visualiser les échantillons positionnés sur la platine du montage (**Fig.II-17-A**).

Dans cette étude, les analyses  $\mu$ Raman ont été réalisés au laboratoire LABA/CEA/PARIS, à l'aide de l'appareil Invia de Renishaw équipé d'un laser Nd: YAG doublé (532 nm) et sous un objectif de microscope Leica x10/x50/x100, à température ambiante. Pour éviter la transformation thermique des phases analysées sur la surface des échantillons, la puissance du Laser a été fixée à 500  $\mu$ w. Les données expérimentales ont été comparées aux spectres recueillis dans une base de données composée de poudres synthétiques/commerciales obtenues en laboratoire et aux références rapportées dans la base de données du projet RRUFF (à droite de la **Figure II-17**) et dans la littérature (*Chopelas et al., 1991 ; Kolesov et al., 2004 ; Mouri et al., 2008 ; Wang et al., 2004 ; Kuebler et., 2006 ; Kramar et al., 2015 ; Wang et al., 1995 ; de Faria et al., 1997 ; Pons, 2002 ; Ohtsuka T. et al., 1986 ; Sousa et al., 2000 ; Thierry et al., 1991*).

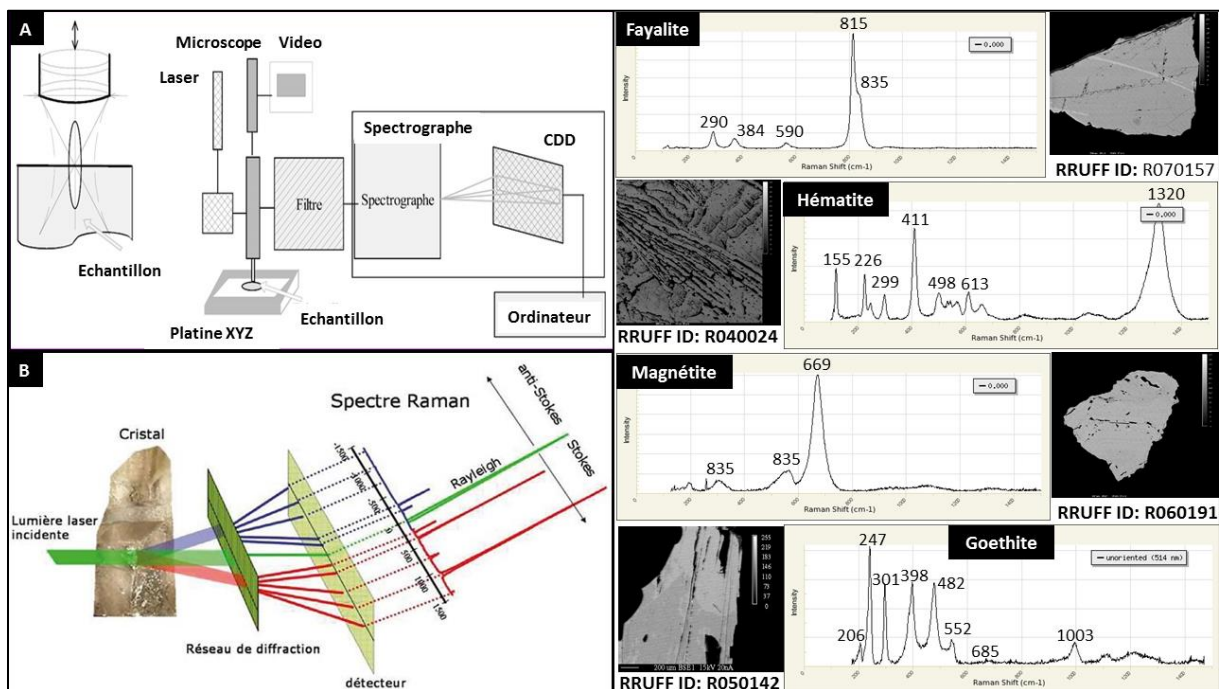


Figure II-17 : A : Principe de la micro-Raman. B : illustration de l'effet de Raman. C : Spectres Raman de référence pour la fayalite (R070157), hématite (R040024), magnétite (R060191) et goéthite (R050142). (D'après <https://rruff.info>)

### c. Identification des fayalites :

L'olivine possède un total de 36 modes de vibration Raman-actifs correspondant à  $11A_g + 11B_{1g} + 7B_{3g} + 7B_{3g}$  (*Chopelas et al., 1991*). Les spectres Raman de l'olivine type fayalite ont tous deux trois régions spectrales caractéristiques :  $<400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $400-700 \text{ cm}^{-1}$  et  $700-1100 \text{ cm}^{-1}$  (*Chopelas et al., 1991 ; Kolesov et al., 2004*). Des pics entre 700 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux modes vibratoires élastiques interne ( $A_g$ ) du groupe ionique  $\text{SiO}_4$ . Cependant,

selon *Mouri et al., 2008* ; la caractéristique dominante du spectre de la fayalite est un doublet dans cette région avec deux raies intenses près de  $858 \text{ cm}^{-1}$  et  $837 \text{ cm}^{-1}$  [ $K_1$  :  $\text{Si}_2\text{O}$  bande d'élongation asymétrique Ag  $(\text{Si}_2\text{O})_{\text{a-str}}$ ] et  $825\text{-}808 \text{ cm}^{-1}$  [ $K_2$  :  $\text{Si}_2\text{O}$  bande d'élongation symétrique Ag  $(\text{Si}_2\text{O})_{\text{s-str}}$ ]. Les pics d'intensité relatifs dans cette région sont fonction de l'orientation des cristaux de la fayalite (*Wang et al., 2004*). Les pics dans la région spectrale  $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  résultent des modes vibratoires de flexion interne des groupes ioniques  $\text{SiO}_4$ . Les pics inférieurs à  $400 \text{ cm}^{-1}$  sont attribués à des modes de réseau : mouvements de rotation et de translation du  $\text{SiO}_4$  en tant qu'unité, et mouvements de translation des cations octaédriques ( $\text{Mn}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) dans le réseau cristallin (*Chopelas et al., 1991*). Les pics dans ces deux régions sont normalement beaucoup plus faibles que ceux de la région  $700\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  (*Kuebler et al., 2006*). Ainsi, seules les positions des pics du doublet dans la région  $700\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$  ont été analysées dans cette étude pour identifier le type de l'olivine observé. L'étude de la fourchette des valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  calculée par  $W = K_1 - K_2$  a permis de déterminer le type d'olivine. La différence entre les deux valeurs est d'environ  $W = 21$  tendant vers le membre de fayalite ( $W = 21$ ) (*Kramar et al., 2015*). Ces petites différences de  $W$  des fayalites riches en Fe peuvent être attribuées à la substitution Mn/Mg-Fe puisque le  $W$  augmente systématiquement avec le pourcentage atomique du Mn ou Mg dans la formule structurale des fayalites (*Mouri et al., 2008*). La relation entre les positions du doublet le plus fort ( $K_1$  et  $K_2$ ) est également liée à la composition chimique (*Chopelas, 1991*). La fayalite a des valeurs  $K_1$  plus faibles et un  $K_2$  plus élevé que la forstérite et les valeurs du rapport  $K_2/K_1$  de 1,28 indiquent l'incorporation d'autres composants (Mg, Mn) dans les fayalites (*Wang et al., 1995*).

#### d. Oxydes et oxy-hydroxydes de fer :

De Faria et al. (*1997*), ont caractérisé les oxyhydroxydes de fer, pas seulement pour avoir des spectres standard identifiés au préalable par la diffraction des rayons X, mais aussi suivre le comportement des phases minérales suite à l'échauffement de l'échantillon par le laser. Un monocristal d'hématite par exemple a fait l'objet d'une étude réalisée par *Beattie I. R. et Gilson T. R., (1970)*, ce qui a permis d'identifier le spectre de ce composé, mais également de déterminer les modes de vibration de chaque pic. Afin d'identifier les autres oxyhydroxydes de fer nous sommes basés sur plusieurs travaux de recherches qui s'intéressent à l'identification des produits secondaires d'altération, Ces publications sont assez nombreuses et contiennent un grand nombre de données (*Pons, 2002 ; Oblonsky et Devine, 1995 ; Muralha et al., 2011 ; Ohtsuka T. et al., 1986 ; Sousa et al., 2000 ; Thibeau et al., 1978 ; Thierry et al., 1991*).

# Chapitre III: Caractérisation chimique, minéralogique et morphologique des anciennes scories issues de la réduction directe du fer

## Introduction

Pour connaître la liaison entre les métaux contaminants et les scories, ce chapitre sera consacré à l'étude de la minéralogie, la morphologie et la chimie des phases primaires des scories afin de préparer une base pour le chapitre suivant qui traitera les transformations texturales de ces phases primaires et la néoformation des nouvelles phases secondaires porteuses des contaminants.

La composition chimique des scories dépend de leurs compositions minéralogiques et des substitutions ou des échanges atomiques possibles au sein du réseau cristallin de certaines phases minérales (*Piatak et al., 2012*). Il en résulte une variabilité typologique selon les techniques ayant conduit à la formation de ces scories (*Piatak et al., 2015*) ; (*Khater, 2011*) ; (*Kapilashrami et al., 2004*). Cette hétérogénéité minéralogique et morphologique est due à une variation des paramètres physico-chimiques au cours du processus métallurgique, qui comprennent : 1) la nature des matières premières et des ajouts, 2) les variations de la température, 3) le temps de séjour dans le four et 4) les conditions d'oxydo-réduction dans le four et lors de refroidissement (*Mahé-Le Carlier et al., 1999*) ; (*Piatak et al., 2004*) ; (*Crew, 2000*). Ces conditions influencent la texture et la morphologie des phases minérales lors de la cristallisation, ce qui produit une variété texturale des scories avec des assemblages minéralogiques spécifiques. En fonction de ces assemblages, les scories vont se comporter différemment lors de l'altération supergène (*Ettler et al., 2009*; *Piatak et al., 2015*).

Ce chapitre présente une description détaillée des scories étudiées de Berthelange et de Puisaye, à partir de leur caractérisation minéralogique et chimique obtenue à partir 1) des observations en microscopie optique et électronique à balayage (MEB) et 2) d'analyses chimiques à la microsonde électronique et de spectroscopie RAMAN. Cette approche combinée permet d'établir une typologie des scories, basée sur les différents assemblages minéralogiques et texturaux des scories. Ces résultats sont essentiels pour discriminer la nature des matériaux avant leur altération.

# 1. Résultats :

## 1.1. Composition chimique des scories :

L'intérêt de cette étude est de comprendre l'origine de la contamination actuelle des sols et d'expliquer les paramètres responsables de cette contamination. Pour cette raison, on se focalisera sur les éléments chimiques suivants : (Fe, Mn, Co, Cu, Ni et Zn) qui sont susceptibles d'expliquer les contaminations en métaux des sols de surface par rapport aux sols de références. Toutefois, d'autres éléments (Ca, K, Al, Si, P, Ti, S) également présents dans les scories, peuvent favoriser la formation de certaines minéraux secondaires.

### 1.1.1 : Les éléments majeurs :

Dans les scories analysées, les constituants chimiques principaux sont le fer (Fe) et le manganèse (Mn) (*Tableau III-1*). Ces deux éléments représentent les métaux les plus abondants dans les scories des deux districts de Puisaye et de Berthelange. En outre, le calcium (Ca) et le potassium (K) sont en abondances différentes dans les scories de Puisaye et de Berthelange. Les scories de Puisaye contiennent deux fois moins de Ca et K par rapport à celles de Berthelange. Ils contiennent aussi moins de Mg, P, Na mais un peu plus de Ti.

*Tableau III-1 : Comparaison des gammes de teneurs des éléments majeurs en ( $\mu\text{g/g}$ ) dans les scories de réduction des deux districts de Puisaye et Berthelange.*

Districts		<b>Fe</b>	<b>Mn</b>	Ca	K	Mg	Ti	P	Na	Al	Si
Puisaye	Min	69139	4000	6129	3767	1983	1461	756	236	26594	34
	Max	163074	33030	9745	6091	2423	2935	1451	559	46814	111
	Moy	<b>133933</b>	<b>15522</b>	8014	4650	2248	2188	1112	373	36378	73
Berthelange	Min	144100	4882	8391	6860	3304	1719	1365	364	24583	4
	Max	176965	35056	15942	11730	4399	2225	2905	541	33854	77
	Moy	<b>156251</b>	<b>16577</b>	12255	9175	3797	1902	2184	432	28682	45

### 1.1.2. Les éléments en traces :

Parmi les dizaines d'éléments chimiques présents en quantités inférieures à 1000  $\mu\text{g/g}$ , le zinc (Zn), le cobalt (Co), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu) qui montrent des teneurs élevées dans les sols de surface sur ferrier par rapport aux sols de référence (*Tableau III-2 ; Amnai et al., 2021*). Deux autres éléments sont aussi présents, le soufre (S) et le chrome (Cr). Ils sont mesurés dans les scories de Berthelange dans des gammes de concentrations qui dépassent les 100  $\mu\text{g/g}$  (*Tableau III-2*), mais ne représente pas un risque de contamination, vu que leurs concentrations sont proches de celles des sols de référence.



Tableau III-2 : Comparaison des gammes de teneurs des éléments en trace ( $\mu\text{g/g}$ ) dans les scories de réduction des deux districts de Puisaye et Berthelange

Districts		S	Zn	Sr	Cr	Co	Ni	Pb	Cu
Puisaye	Min	106	39	36	42	10	7	13	6
	Max	249	142	154	71	55	63	36	23
	Moy	173	<b>84</b>	65	54	<b>29</b>	<b>27</b>	25	<b>12</b>
Berthelange	Min	146	24	41	90	6	4	18	8
	Max	255	74	252	158	19	9	24	27
	Moy	194	<b>50</b>	98	117	<b>13</b>	<b>7</b>	21	<b>15</b>

## 1.2. Typologie des scories:

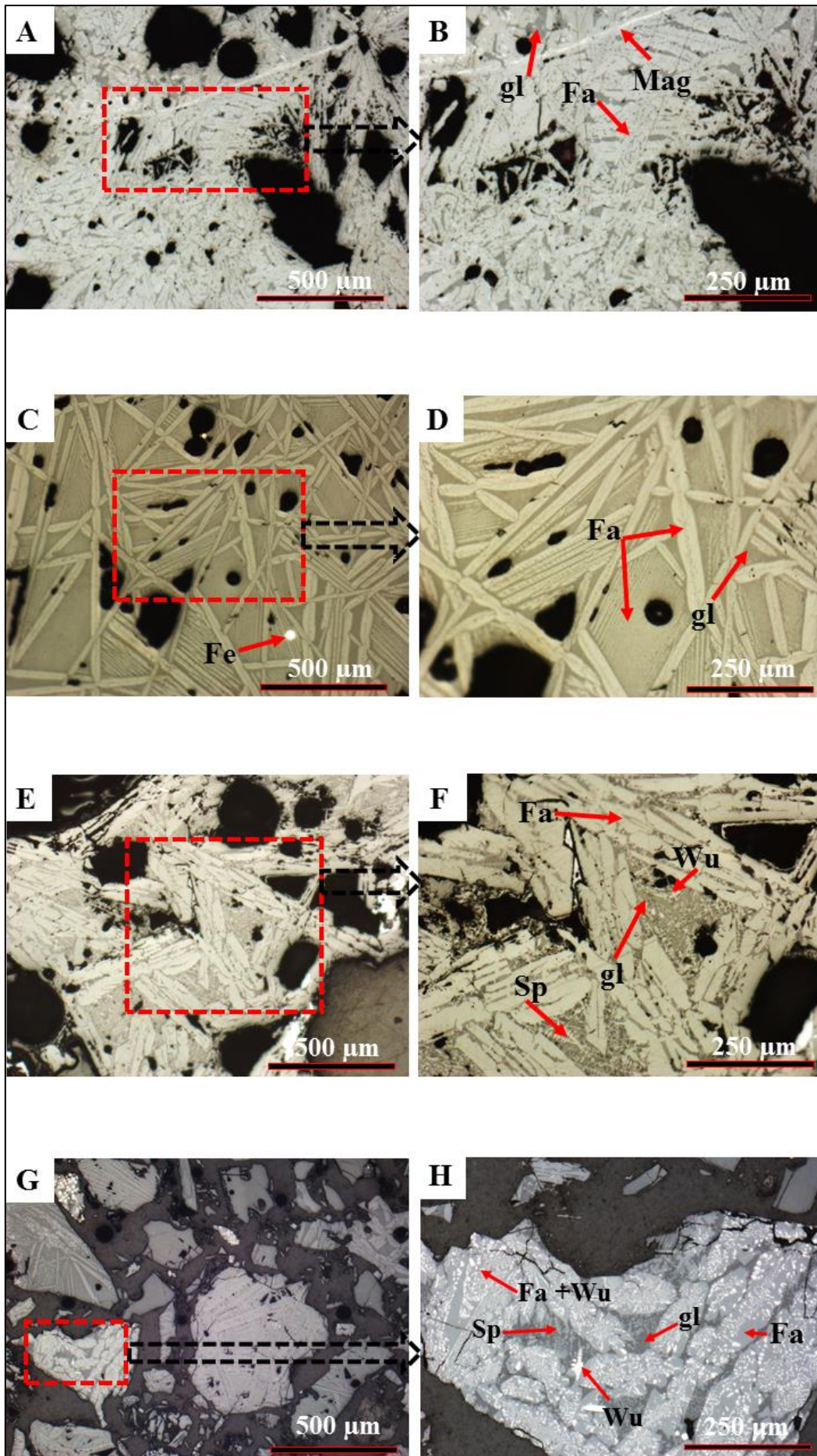
Compte tenu de la taille micrométrique des fragments de scories contenus dans les sols des ferriers des deux districts de Puisaye et de Berthelange, une classification suivant les caractéristiques macroscopiques de ces microfragments est impossible. En se basant sur la typologie utilisée par les paléometallurgistes (voir chapitre Matériel et méthodes), on peut distinguer deux grands types texturaux de scories : les scories denses et les scories vitreuses.

### 1.2.1. Les scories denses :

Les scories denses se caractérisent par une densité importante de phases minérales cristallisées. Les échantillons étudiés représentent des micro fragments de scories avec une taille entre 1 cm et 3 cm. L'identification des phases minérales dans cette partie a été faite en fonction de l'indice de réflexion de chaque phase minérale, c'est-à-dire que la couleur blanche est liée aux phases de haute réflexion, tandis que la couleur grise représente les phases de faible réflexion et cela dépend principalement du nombre atomique de chaque élément chimique constituant ces phases minérales.

En conséquence, ce type de scories est caractérisé par la présence ubiquiste de fayalites, mais également de wustite, magnétite, fer métal, spinelles au sein d'une matrice vitreuse (**Fig. III -I**). Les fayalites, dans certains cas, sont sous forme de cristaux trapus orientés de manière aléatoire (**Fig. III-1A-B**). Elles peuvent être aussi présentes sous forme de lattes bien allongées (gris clair) qui délimitent un réseau de sous-domaines suivant les températures de cristallisation aux alentours de  $1000\text{ C}^\circ$  (*Petitjean et al., 2016*). Dans chaque sous-domaine des plus petites lattes de fayalites sont orientées parallèlement et cristallisent dans une matrice vitreuse (**Fig. III-1C-D**). Dans d'autre cas, les fayalites de couleur grise peuvent être cristallisées sous formes de grosses lattes (**Fig. III-1E-F**). En plus, les fayalites peuvent cristalliser simultanément avec de la wustite pour former des structures symplectiques

(formation par l'association de fines dendrites de wustite avec des cristaux de fayalite) (**Fig. III -1G-H**). Les wustites peuvent cristalliser aussi sous forme de petite croix (**Fig. III -1E-F**) ou sous forme de dendrite avec une texture spinifex (**Fig. III-1G-H**). On observe aussi dans la présence des spinelles soit sous forme dendritique (**Fig. III-1E-F**) ou sous forme trapue (**Fig. III-1G-H**). La magnétite de couleur blanc ou gris très clair est aussi présente dans certaines scories, principalement sous forme d'un liseré plus ou moins continu ; dans certains cas, ce liseré souligne une limite entre deux zones différemment cristallisées (**Fig. III-1A-B**). Enfin, le fer métal est présent souvent dans les scories denses sous formes des billes micrométriques (**Fig. III -1C**).



*Figure III -1 : Images au microscope optique en lumière réfléchie des scories denses : A-B : Scorie dense du ferrier F9 du district de Puisaye : Des fayalites (gris clair) orientées aléatoirement forment des cristaux trapus ; on note la présence d'un liseré plus ou moins continu constitué de magnétite (blanc). C-D : Scorie dense du ferrier F9 du district de Puisaye : Les lattes de fayalite (gris clair) allongées sont associées avec des lattes plus fines orientées parallèlement dans une matrice vitreuse contenant des billes micrométriques de fer métallique (blanc). E-F : Scorie dense du ferrier F9 du district de Puisaye : De grosses lattes de fayalites (gris claire) ont cristallisé dans une matrice vitreuse (gris sombre) contenant des wustites (gris blanc) sous forme de petites étoiles et des spinelles (gris clair) sous forme dendritique. G-H : Scorie dense provenant du ferrier A9 du district de Berthelange : Des dendrites de wustite (gris blanc) sont présentes, ainsi que des dendrites de spinelles (gris ; on note également la présence de fines dendrites de wustite en association symplectites avec des cristaux de fayalite. Fa : fayalite, Wus : Wustite, Spl : Spinelle, Mag : Magnétite. gl : Matrice vitreuse.*

### 1.2.2 Les scories vitreuses :

Ces scories sont pauvres en minéraux par rapport aux scories denses, et elles ne contiennent dans la plupart des cas qu'une matrice vitreuse de couleur grise (**Fig. III -2-A-B**). . Leurs formes sont assez caractéristiques, puisqu'elles présentent des cassures régulières parfois conchoïdales avec une nature moins poreuse que les scories denses. Ce type de scorie montre régulièrement la présence de billes micrométriques de fer métal (blanc) et de fragments de quartz isolés dans la matrice vitreuse (**Fig. III -2-C-D**). Cependant, ces scories ne sont parfois que partiellement vitreuses et elles contiennent des cristaux de fayalites en formes de lattes gris clair (**Fig. III -2-E-F**). Les scories partiellement vitreuses contiennent également des billes micrométriques à millimétriques de fer métal (blanc) avec des zones concentriques d'oxydes de fer secondaire (gris clair) (**Fig. III -2-G-H**).

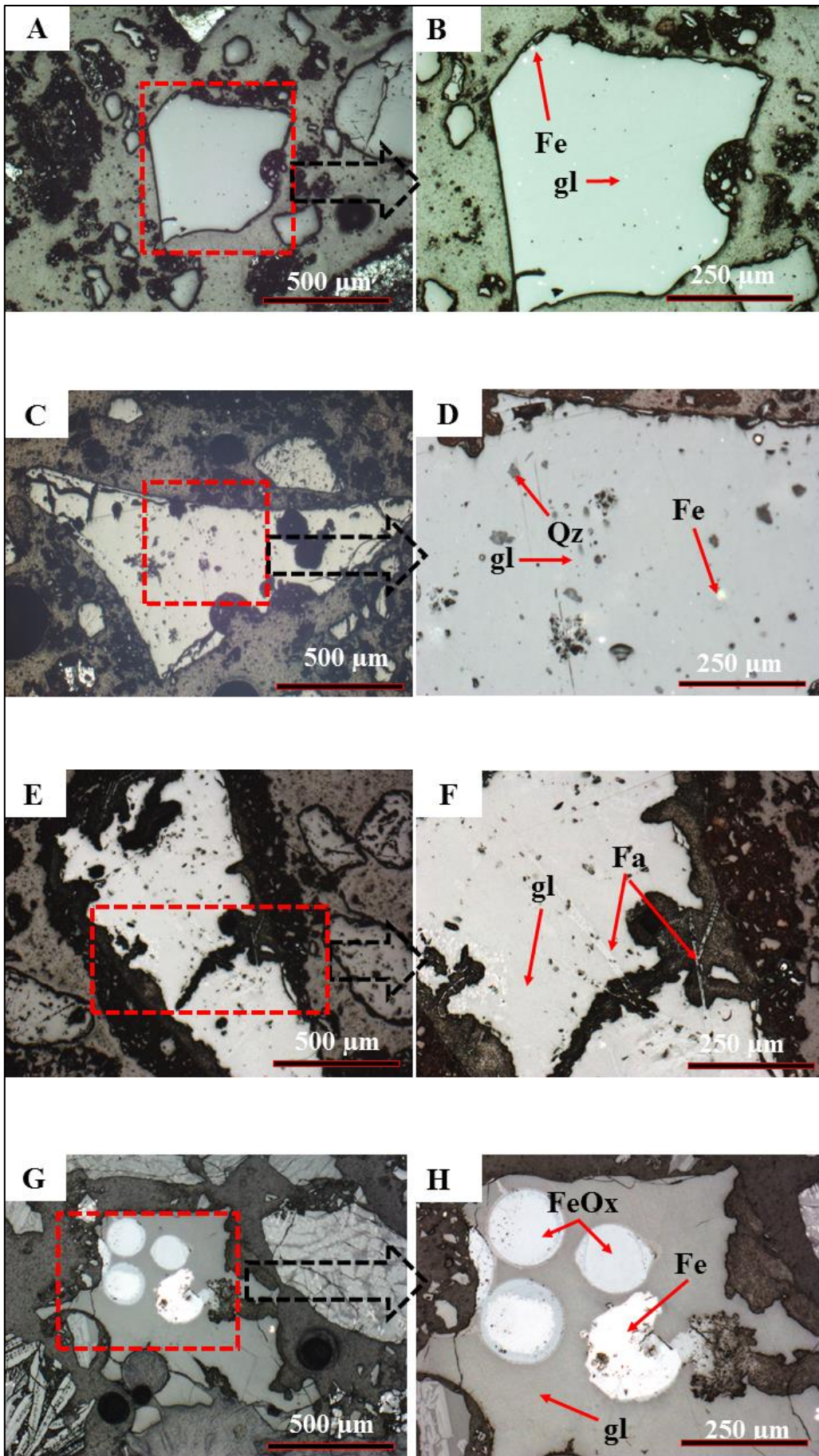


Figure III -2 : Image en Microscopie Optique par lumière réfléchi des scories vitreuses. **A-B** : Scorie vitreuse du Ferrier F2 du district de Puisaye : Cette scorie est essentiellement vitreuse et contient des billes nanométriques de fer métal (blanc). **C-D** : Scorie vitreuse du Ferrier F3 du district de Puisaye : Cette scorie présente du quartz au sein de la matrice vitreuse. **E-F** : Scorie vitreuse du Ferrier F6 du district de Puisaye : Cette scorie partiellement vitreuse présente des lattes de fayalites (gris claire), en faible quantité comparé à une scorie dense. **G-H** : Scorie vitreuse du Ferrier D20 du district de Berthelange: Cette scorie partiellement vitreuse contient des billes micrométriques à millimétriques de fer métal (blanc) partiellement transformées oxydes de fer (gris claire). Fayalite (Fa), fer métal (Fe), matrice vitreuse (gl), oxydes de fer (FeOx).

Sur la base de cette typologie, les pourcentages respectifs de scories denses et vitreuses ont été estimés pour chacun des ferriers étudiés, à partir des observations en microscopie optique des sections polies réalisées sur des fragments de scories imprégnés. Ces estimations préliminaires ne rendent sans doute pas compte de l'ensemble de l'hétérogénéité de la composition de chaque ferrier, mais on remarque cependant que les scories vitreuses sont globalement plus abondantes dans le district de Puisaye (jusqu'à 80% dans le ferrier F3), que dans le district de Berthelange. Ce dernier se caractérise par une abondance de scories denses (jusqu'à 85 % dans le ferrier D20) (**Tableau III -3**).

Tableau III-3 : Distribution des différents types de scories observées par ferriers et par districts. N.C : Non caractérisé.

Districts	Ferriers	Scories denses	Scories vitreuses
<b>Berthelange</b>	D20	60%	40%
	L3	N.C	N.C
	L1	N.C	N.C
	A9	75%	25%
	A22	85%	15%
	F7	30%	70%
<b>Puisaye</b>	F3	20%	80%
	F6	30%	70%
	F1	45%	55%
	F2	25%	75%
	F9	85%	15%

### 1.3. Minéralogie des scories:

#### 1.3.1. Identification des phases minéralogiques primaires :

Les études minéralogiques des scories ont été réalisées pour connaître les différentes phases primaires contenus dans les scories et qu'elles peuvent être des porteuses des éléments contaminants les sols et cela représentent une étape importante dans l'évaluation de leurs impact environnemental ([Puziewicz et al., 2007](#)).

a. Identification minéralogiques par Diffraction des Rayons X :

Dans les scories étudiées, la fayalite constitue la phase la plus abondante des deux districts comme en témoignent les diffractogrammes de rayons X réalisés sur des poudres de scories (**Fig. III -3**). Quartz et wustite sont les deux autres phases facilement identifiables sur les diffractogrammes.

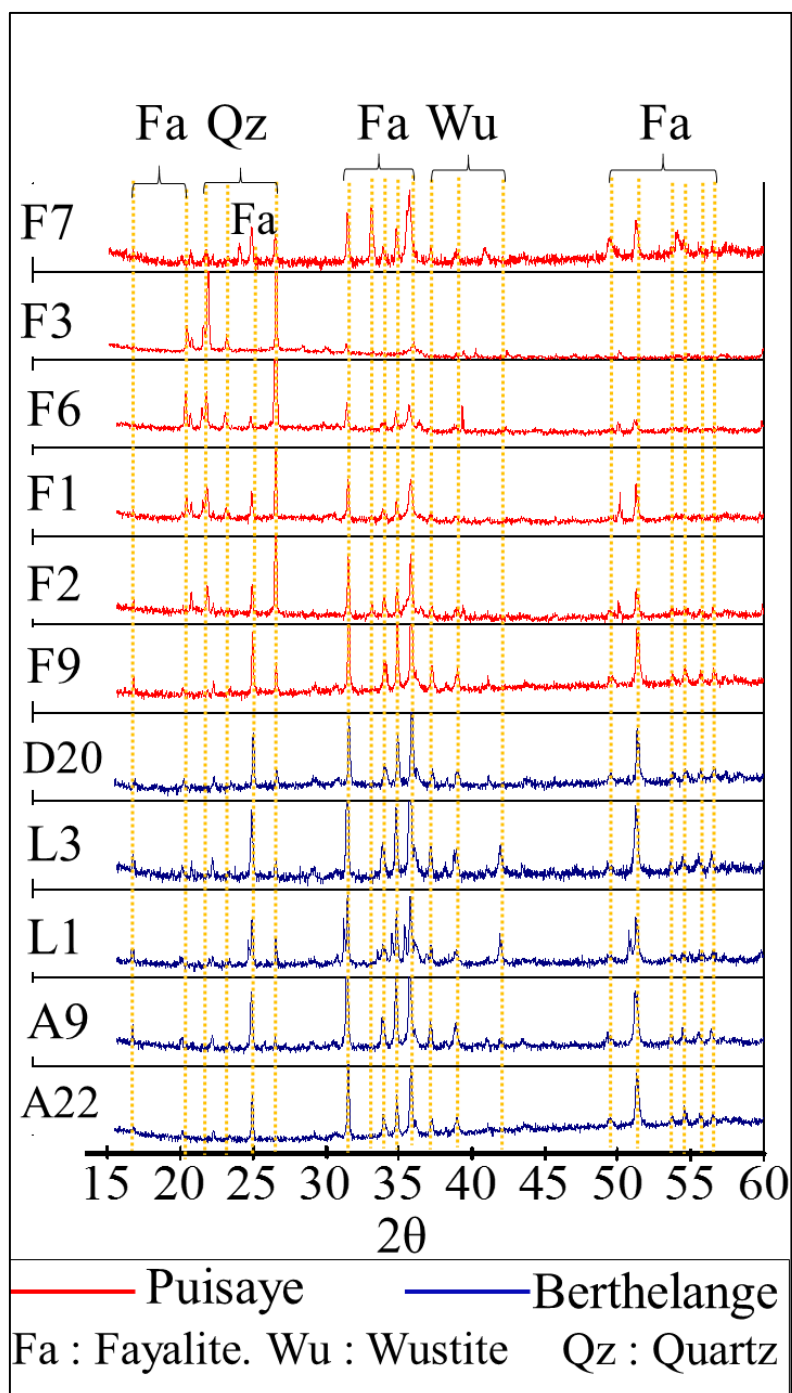
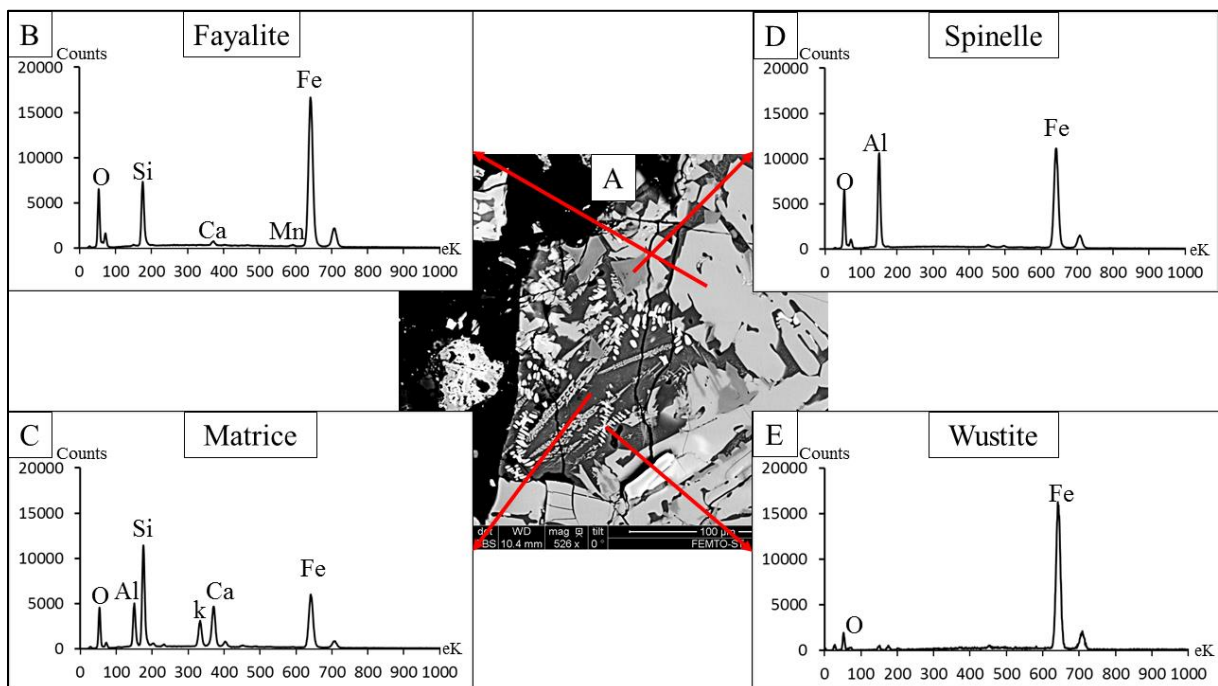


Figure III -3 : Diffractogrammes des rayons X des scories provenant des districts de Puisaye et de Berthelange.

Bien que la DRX reste la technique de base pour l'analyse des scories, cette technique ne permet pas de caractériser le cortège minéralogique complet des scories étudiées, à cause de l'orientation préférentielle des plans de diffraction et/ou des défauts du réseau cristallin, mais aussi l'impossibilité d'identifier les phases amorphes. Pour cette raison, les résultats DRX ont été couplés à des caractérisations MEB-EDS pour identifier des autres phases présentes dans les scories.

*b. Identification minéralogique par Microscopie électronique et EDS :*

La **figure III -4** montre que le fragment de scorie contient en plus des fayalites (gris claire) et des wustites (blanc) d'autres phases minéralogiques qui ne sont pas détectées en DRX. En l'occurrence, les spinelles (gris) cristallisés dans une matrice vitreuse amorphe (gris foncé) (**Fig. III -4-A**). Les fayalites contiennent principalement, du Fe, Si et O avec des traces de Mn et Ca (**Fig. III -4-B**). Les éléments présents dans la matrice vitreuse sont O, Si, Fe, Al, Ca et K (**Fig. III -4-C**). Les spinelles se caractérisent par l'absence de la Si contre une abondance de l'Al, du Fer et de l'O (**Fig. III -4-D**). Les wustites sont constituées essentiellement d'oxyde de Fe (**Fig. III-4-E**).



*Figure. III-4 : A : Image MEB-BSE d'une scorie dense du ferrier A9 à Berthelange. B-C-D-E : Spectres EDS de la fayalite, de la matrice, du spinelle et de la wustite.*



## 1-4. Texture et morphologie des phases primaires des scories :

En complément de l'inventaire minéralogique présent au sein des scories, une caractérisation détaillée de la texture et des assemblages des scories a été réalisée sur chaque type de scorie afin de suivre la variabilité cristalline des phases primaires des scories, ce qui conditionne leurs comportements à l'altération.

### 1-4-1 : Scories denses :

Les scories denses sont subdivisées en 4 types, suite aux observations effectuées par microscopie optique. Pour chaque type nous avons pu identifier plusieurs assemblages. Les scories denses contiennent la plupart du temps des fayalites cristallisées au sein d'une matrice vitreuse et la distinction entre ces 4 types est basée sur 1) la morphologie des fayalites et 2) la présence ou non d'autres phases comme la wustite, la magnétite, le spinelle et/ou le fer métallique.

#### *a. Scories denses de type 1 :*

Ce type de scorie est caractérisé par la présence de fayalite sous forme de fines lattes riches en Si, Fe et O, (**Fig. III -5-B-C-G**). Ces fayalites se cristallisent au sein d'une matrice vitreuse bien homogène qui contient du Si, Al, Ca, O avec des traces de Fe (**Fig. III -5-B-D-E-G-C**). En plus, le Mn et le Ti sont faiblement détectés, ils sont distribués d'une façon homogène entre les cristaux et la matrice vitreuse.

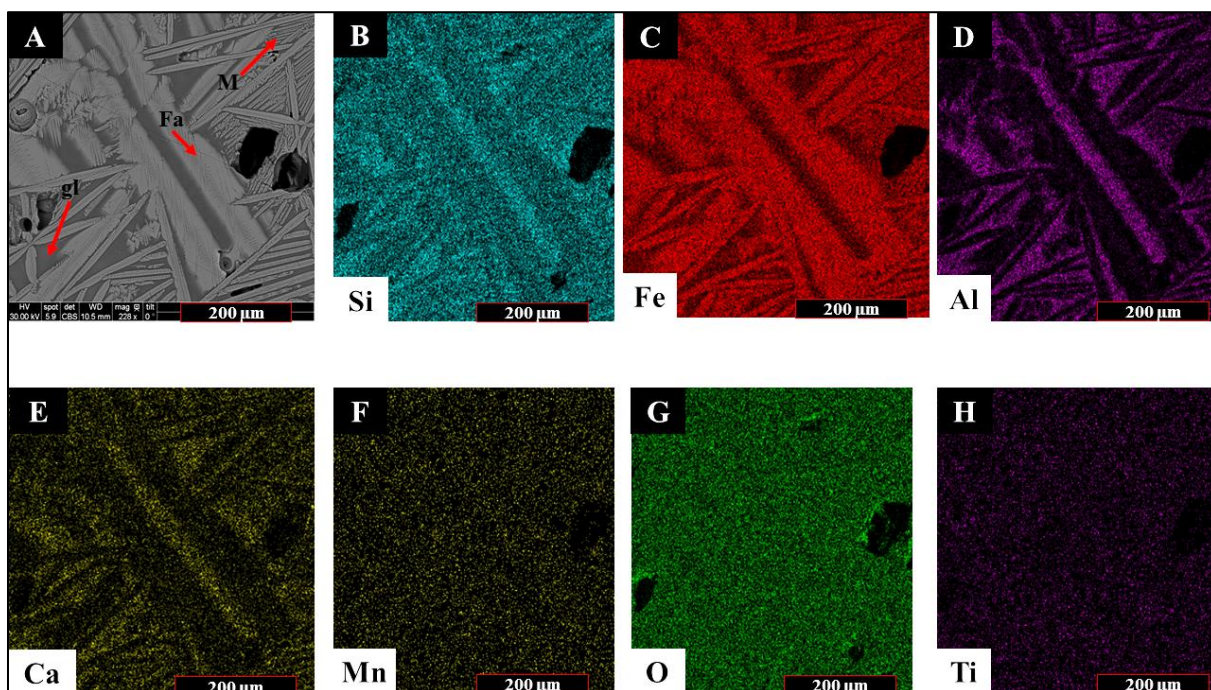


Figure. III -5 : A : Image MEB-BSE de scorie dense de ferrier F9 à Puisaye. B, C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire par EDS du : Si, Fe, Al, Ca, Mn, O, et Ti, respectivement. Fayalite (Fa), fer métal (Fe), matrice vitreuse (gl).

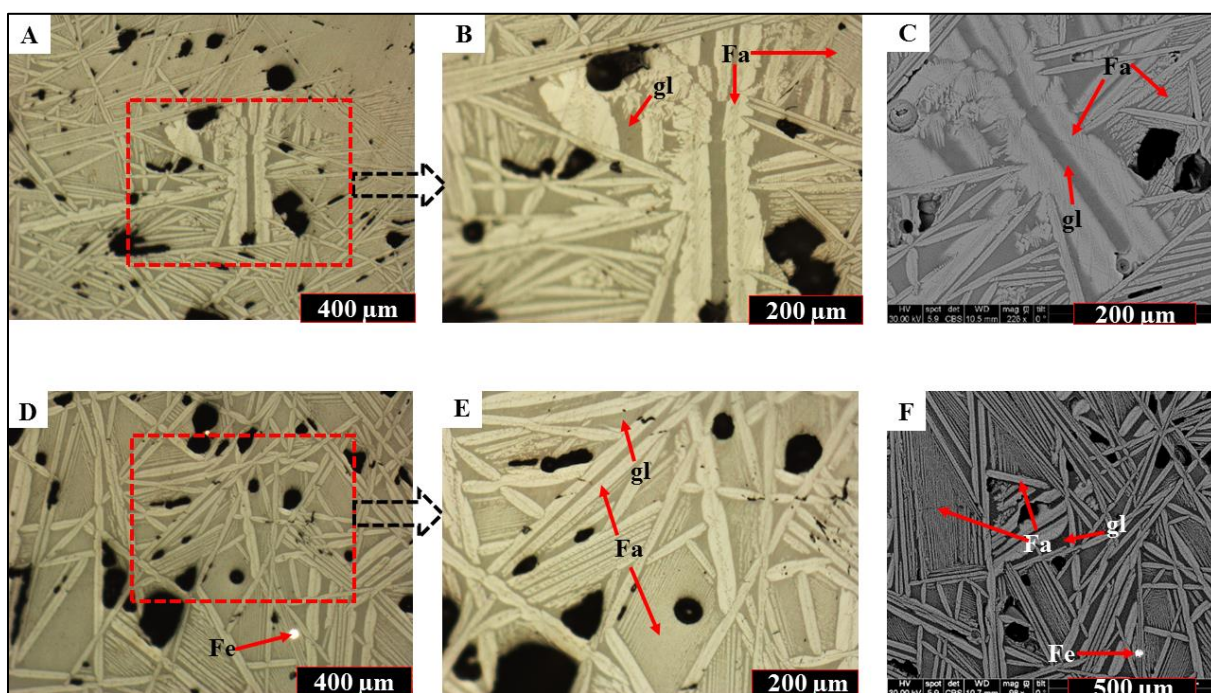


Figure. III -6 : Images en microscopie optique et par MEB-BSE de scorie dense de Type 1 du Ferrier F9 (district de Puisaye). A, B et C : Assemblage 1 : les fayalites sous forme de longues lattes plus ou moins squelettiques (gris claire), cristallisent dans une matrice vitreuse (gris sombre) riches en lattes très fines de fayalite qui cristallisent parallèlement. D, E et F : Assemblage 2 : ce dernier ressemble à l'assemblage 1 mais avec la présence du fer métal (blanc) sous forme de billes nano à micrométriques. Fayalite (Fa), fer métal (Fe), matrice vitreuse (gl).

- Assemblage 1 (*Fig. III -6-A-B-C*) : Fayalite (Fa)+ Matrice vitreuse (gl)

Cet assemblage présente une texture bien cristallisée, dans laquelle dominent des cristaux en longues lattes de fayalite (gris clair) de taille variant entre 50 et 10  $\mu\text{m}$  (gris clair) au sein d'une matrice vitreuse (grise). Cette matrice est riche en très fines lattes (0.05 à 10  $\mu\text{m}$ ) de fayalite (gris clair).

- Assemblage 2 (*Fig. III -6-D-E-F*) : Fayalite (Fa)+ Matrice vitreuse (gl) + Fer métal (Fe)

Cet assemblage ressemble minéralogiquement et morphologiquement à l'assemblage 1, mais contient également du fer métallique (blanc) sous forme de bille isolée.

*b. Scories denses de type 2 :*

Les cartographies chimiques obtenues par analyse EDS permettent de mettre en évidence la présence de fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) sous forme de cristaux trapus (*Fig. III -7-C-F-H*) et de wustite ( $\text{FeO}$ ) sous formes des gros globules à tendance dendritique (*Fig. III -7-F-H*). On note également la présence de leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) associée à de très fins globules de wustite, formant une structure globulaire avec une disposition radiale des deux phases, qui pourrait traduire une co-cristallisation (*Fig. III -7-E-F-H*). L'ensemble de ces phases se trouvent au sein d'une matrice vitreuse, riche en Si, Al, Ca avec des traces de Fe et K (*Fig. III -7-C-D-G-F-E*).

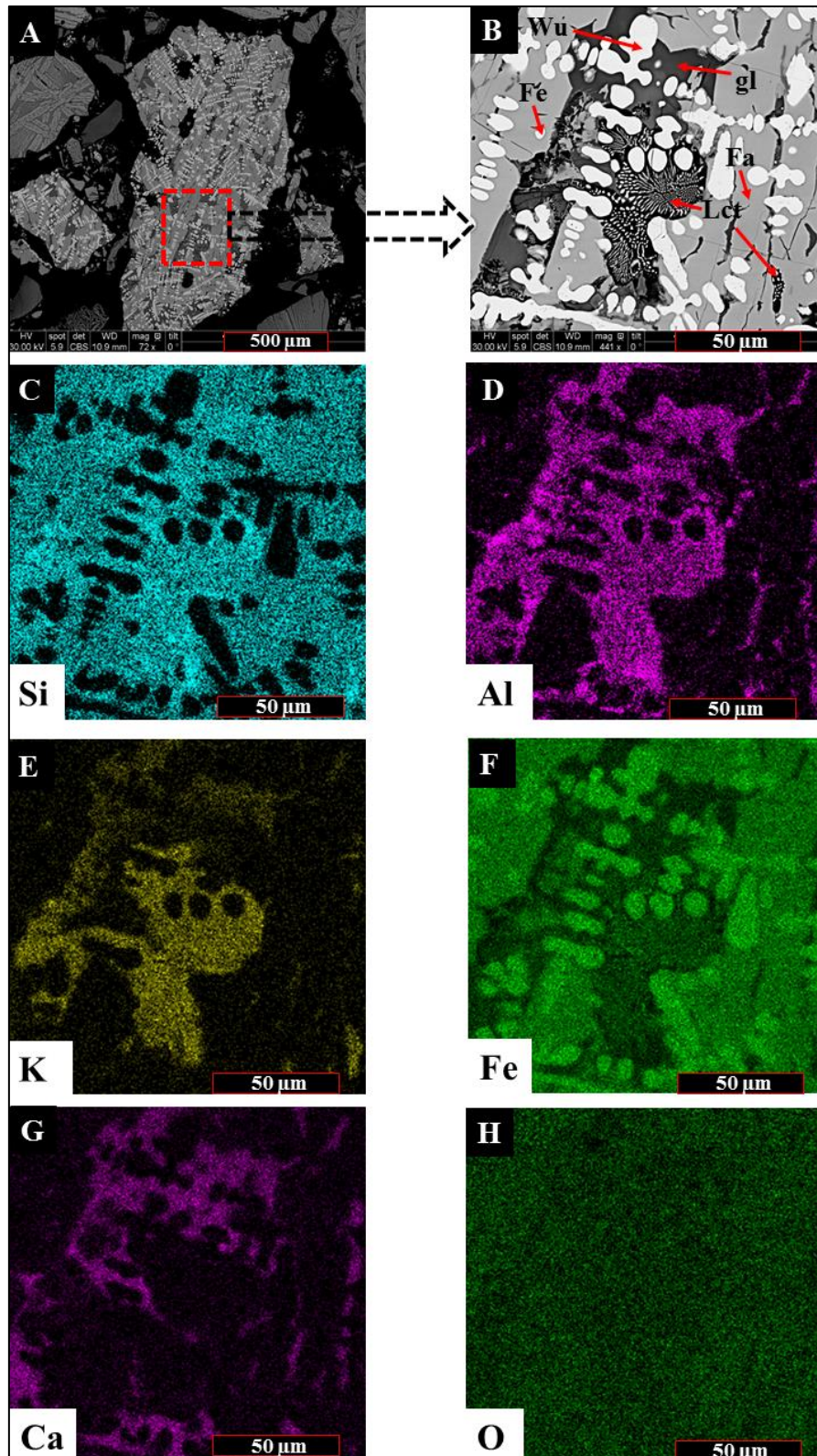


Figure. III -7 : A-B : Image MEB-BSE de scorie dense de type 2 du ferrier A9 à Berthelange. C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire par EDS de Si, Al, K, Fe, Ca et O, respectivement. Fayalite (Fa), fer métal (Fe), matrice vitreuse (gl), Wustite (Wu), Leucite (Lct).

Les scories denses de type 2 se subdivisent en quatre assemblages :

- Assemblage 1 (Fig. III -8-A-B) : Fayalite (Fa) + Wustite (Wu) + Matrice vitreuse (gl).

Les fayalites (gris clair) cristallisent sous forme de lattes de 20 à 50  $\mu\text{m}$ . La forme, la taille et l'agencement du réseau de lattes des fayalites varient d'un échantillon à l'autre. De plus, de très fines dendrites de wustite (blanc), de taille variant entre 1 à 5  $\mu\text{m}$  sont présentes dans la matrice vitreuse (gris) et recoupent les cristaux de fayalite suggérant une cristallisation postérieure à celle des fayalites.

- Assemblage 2 (*Fig. III -8-C-D*): Fayalite (Fa) + Leucite (Lc) + Matrice vitreuse (gl) + Fe métal (Fe) + Wustite (Wu).

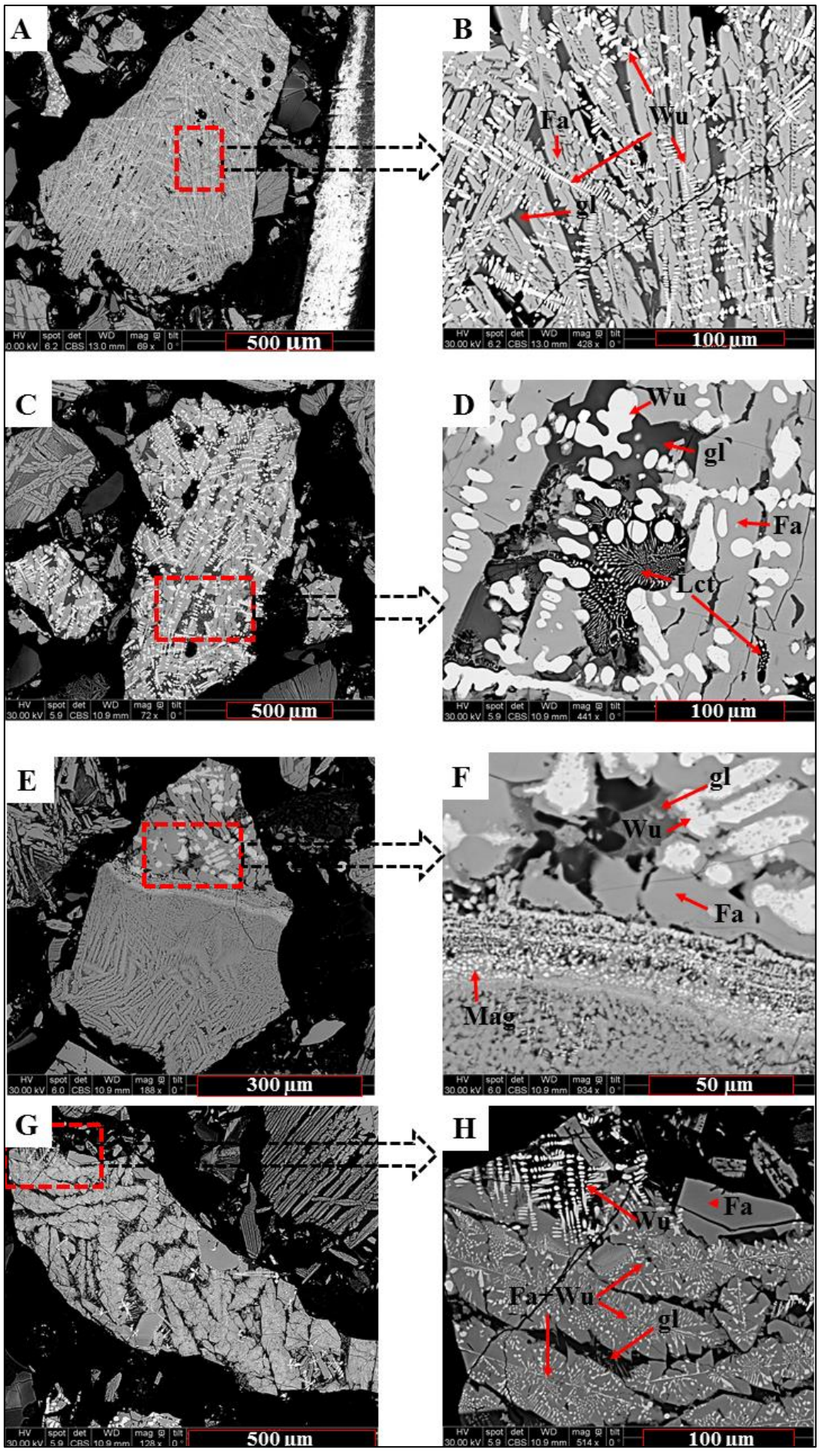
L'assemblage 2 présente des fayalites en latte de taille variant entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ . De plus, la wustite est présente ici sous la forme de gros cristaux à tendance globulaire suggérant qu'il s'agit d'une wustite primaire. Ces cristaux, quand ils sont de grande taille peuvent être associés à du fer métal généralement dispersé en petites parcelles arrondies, informes ou dendritiques. Dans certains cas la répartition de la wustite est relativement homogène. Dans d'autres, la taille, l'orientation et la concentration des dendrites de wustite sont très variables ; elles sont parfois plus trapues et d'orientation diverse. En outre, comme le montre la *figure. III -8-D*, certaines zone d'aspect globulaire présente une microstructure eutectoïde typique de type myrmékite composée de grains fins de wustite et de leucite.

- Assemblage 3 (*Fig. III -8-E-F*) : Fayalite (Fa) + Wustite (Wu) + Magnétite (Mag) + Matrice vitreuse (gl).

Cet assemblage représente la cristallisation de deux écoulements différents, le premier en bas de la *figure. III -8-F* est caractérisé par la présence des minuscules particules anguleuses de magnétite (blanc), de taille entre 0.05 à 1  $\mu\text{m}$ . Il s'agit d'un liseré qui limite deux zones de cristallisation. Le deuxième écoulement en haut de la *figure. III -8-F* contient des grosses dendrites de wustite (blanc), de taille entre 10 à 20  $\mu\text{m}$ , elles apparaissent sous forme de chapelets de globules, elles sont plutôt d'aspect trapus et sans grande organisation. Les fayalites cristallisent sous forme de grosses cristaux mal orientés (gris claire), de taille entre 100 à 150  $\mu\text{m}$ , le tout cristallisant dans une matrice vitreuse partiellement cristallisée (gris).

- Assemblage 4 (*Fig. III -8-G-H*) : Fayalite (Fa) + Wustite (Wu) + Matrice vitreuse (gl).

Cet assemblage se différencie de l'assemblage 1 par une cristallisation de la wustite sous deux formes : des petits cristaux distribués en dendrites au sein des fayalites (gris + blanc) et des dendrites composées de cristaux sub-globulaires (blanc) recoupant la matrice vitreuse et les fayalites.



*Figure. III -8: Images MEB-BSE qui montre des scories denses de type 2. A-B : Scorie dense provenant du ferrier D20 à Berthelange : Assemblage 1 : : Les fayalites (gris clair) cristallisent sous forme de lattes de 20 à 50  $\mu\text{m}$  et des très fines dendrites de wustite (blanc) se développent sur des fayalites, au sein d'un fond vitreux. C-D : Scorie dense du ferrier A9 à Berthelange : Assemblage 2 : En plus des fayalites (gris clair) sous forme de latte de taille entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ , la wustite (blanc) est présente en gros cristaux à tendance globulaire, parfois plus trapus et d'orientations diverses ; le fer métal (blanc) est dispersé en petites parcelles arrondies, informes ou dendritiques. On not aussi la présence de texture myrmékitique composée de grains fins de wustite et de leucite. E-F : Scorie dense du ferrier D20 à Berthelange : Assemblage 3 : La limite entre deux zones de cristallisation différente, (scorie de type 2 au contact d'une scorie de type 1), est soulignée par un liseré plus ou moins continu constitué de magnétite (blanc) avec des amas denses de wustite primaire (blanc) en gros globules ou grosse dendrites trapues, associées à des cristaux de fayalite (gris claire). G-H : Scorie dense du ferrier D20 à Berthelange : Assemblage 4 : On note la cristallisation symplectique de wustite (blanc) et de fayalite (gris) ; des dendrites de wustite libres (blanc) sont aussi présentes. Fayalite (Fa), fer métal (Fe), matrice vitreuse (gl), Wustite (Wu), Leucite (Lct), Magnétite (Mag).*

*c. Scories denses de type 3 :*

Ce type de scorie se caractérise par la présence de fayalite de grande taille (**Fig. III -9-C, D, F**) et de spinelles riches en Al, Fe et O (**Fig. III -9-B, D, F**). La leucite, caractérisée par la présence de zones riches en Al, Si, K et O (**Fig. III -9: B, C, H, F**) est peu abondante. Elle apparaît sous forme de petits cristaux avec des petites gouttelettes de Fe, suggérant une cristallisation au point eutectique (**Fig. III -9-D**). De petits cristaux dendritiques de fayalites sont également présents dans la matrice vitreuse riche en Al, Si, Fe, Ca et O (**Fig. III -9-B, C, D, G, F**).

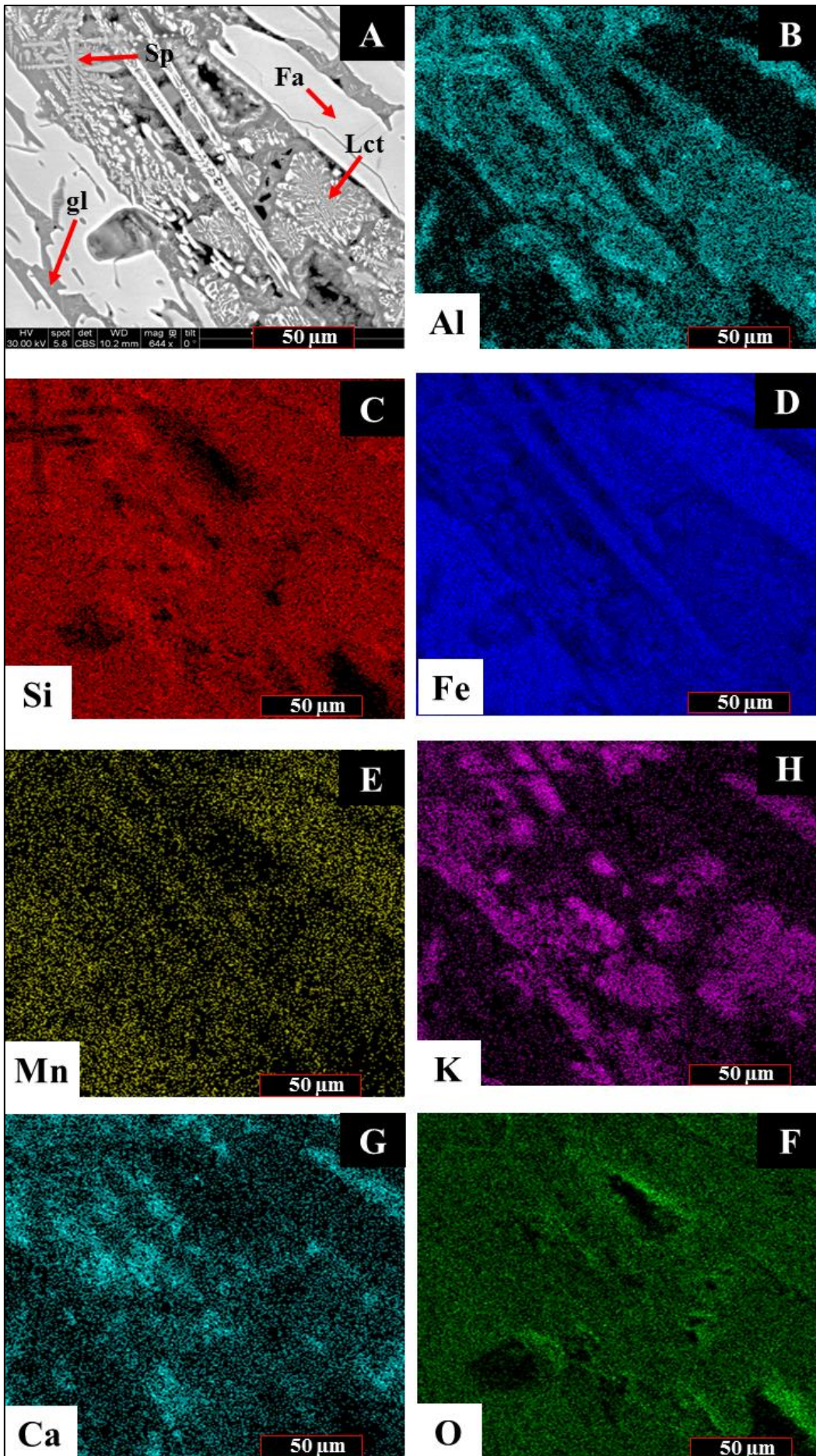




Figure. III -9: A : Image MEB-BSE de scorie dense de type 3 du ferrier F9 à Puisaye. B, C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire du : Al, Si, Fe, Mn, K, Ca et O, respectivement. Fayalite (Fa), Matrice vitreuse (gl), Spinelle (Sp), Leucite (Lct).

Les scories de type 3 se subdivisent en 3 assemblages :

- Assemblage 1 (Fig. III -10-A-B) : Fayalite (Fa) + Spinelle (Sp) + Matrice vitreuse (gl)

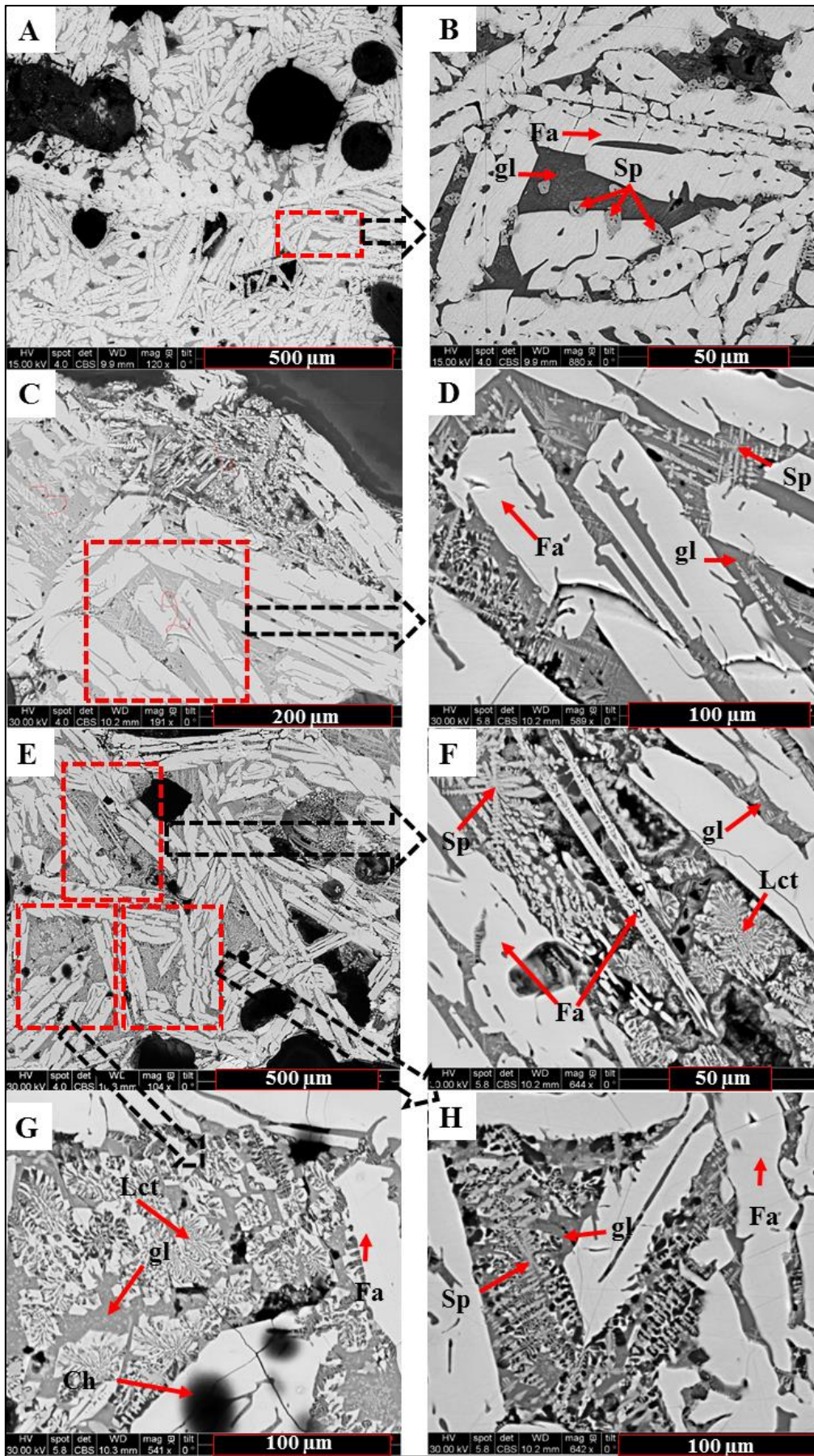
Cet assemblage se caractérise par des cristaux de fayalites allongées de grande taille et mal orientées, leur taille varie entre 40 à 100 µm. De plus, des cristaux automorphes de spinelle (gris) de taille moyenne (5 à 10 µm) sont présents ; ils sont toutefois assez rares et isolés les uns des autres. Ces cristaux semblent se concentrer plus particulièrement dans les zones de vacuoles. Les cristaux polygonaux de spinelle présentent dans certaines scories une répartition homogène, mais il existe aussi dans certaines scories des zones à forte concentration de cristaux de spinelles et d'autres beaucoup moins riches. Les spinelles cristallisent dans la matrice vitreuse (gris sombre) et parfois sur les fayalites (gris claire) ou entre les deux.

- Assemblage 2 (Fig. III -10-C-D) : Fayalite (Fa) + Spinelle (Sp) + Matrice vitreuse (gl) :

Dans cet assemblage, les fayalites (gris claire) cristallisent sous forme de lattes de taille variant entre 50 à 80 µm. En plus, la matrice vitreuse (gris) est partiellement cristallisée; on retrouve alors des fines lattes de fayalite, de taille entre 5 à 10 µm, et des spinelles sous forme de fines dendrites et de petites croix de 5 à 10µm. Dans certaines scories denses, la densité des dendrites de spinelle est telle qu'il est impossible d'identifier la composition exacte de la matrice vitreuse ou même de faire la différence entre une matrice complètement vitreuse ou partiellement cristallisée.

- Assemblage 3 (Fig. III -10-E-F-G-H) : Fayalite (Fa) + Spinelle (Sp)+ Matrice vitreuse (gl) + Leucite (Lc) + Charbon (Ch)

Des lattes de fayalite (gris claire), de taille entre 20 et 100 µm, cristallisent dans une matrice vitreuse très hétérogène. Les cristaux contenus dans la matrice vitreuse correspondent à des lattes de fayalite, de taille entre 5 à 10 µm, dont les extrémités se terminent souvent en queue d'hirondelle (**Fig. III -10-F**). De plus, des spinelles sont présents au sein de la matrice vitreuse sous forme de dendrites (**Fig. III -10-F**) ou de grande croix (**Fig. III -10-H**). La matrice vitreuse contient aussi des gerbes formées par une succession de cristaux avec une texture de myrmékite, qui peuvent être identifiées comme de la leucite, celle-ci cristallisant au point eutectique avec du Fer métal (**Fig. III -10-F-G**). Cet assemblage se caractérise aussi par la présence de grosses points noirs arrondis qui peuvent être identifiés comme du charbon (**Fig. III -10-G**).



*Figure. III -10 : Images MEB-BSE des scories denses de type 3 du ferrier F9 à Puisaye. A-B: Assemblage 1 : On observe des lattes de fayalite (gris clair) et des petits cristaux polygonaux de spinelle (gris moyen) au sein de la matrice vitreuse (gris sombre). C-D : Assemblage 2 : Les cristaux de fayalite (gris clair) à tendance squelettiques allongée sont dans une matrice vitreuse (gris) riche en dendrites de spinelles (gris claire). E-F : Assemblage 3 : Les cristaux de fayalite (gris clair) sous forme de latte cristallisent dans une matrice vitreuse (gris) riche en spinelle dendritique (gris moyen). Des lattes plus fines de fayalite (gris clair) sont aussi visibles, tout coute des agrégats à texture myrmeckitique contenant de la leucite. E-G : Les fayalites (gris clair) sous forme de latte cristallisent dans une matrice vitreuse riche en gerbes de leucite (gris clair). On note la présence de charbon (tache noire). E-H: Les cristaux de fayalite sous forme de latte cristallisent dans une matrice vitreuse riche en spinelle sous forme de grosse croix.*

*d. Scories denses de type 4 :*

Ce type de scorie est marqué par la présence de spinelles et de wustites en plus des fayalites et de la matrice vitreuse (**Fig. III-11-A**). La caractéristique de ce type de scorie que les wustite cristallisent avec les fayalites (**Fig. III-11-B-D-H**). Leur matrice vitreuse est très riche en Al et K avec peu de Ca et Mn (**Fig. III-11-C-E-F-G**). Le Mn reste toujours plus présent dans les fayalites que dans la matrice vitrese (**Fig. III-11-G**).

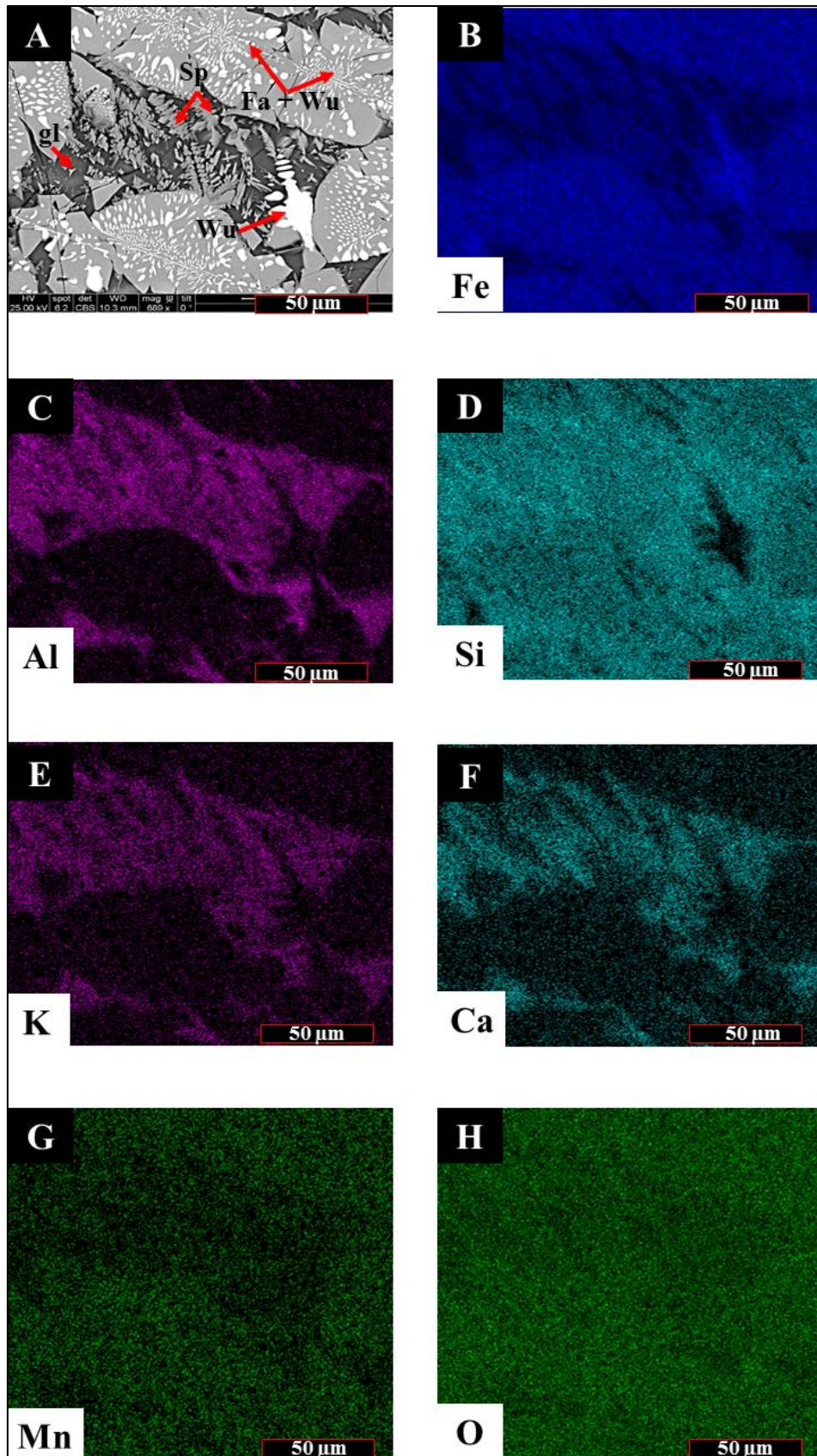


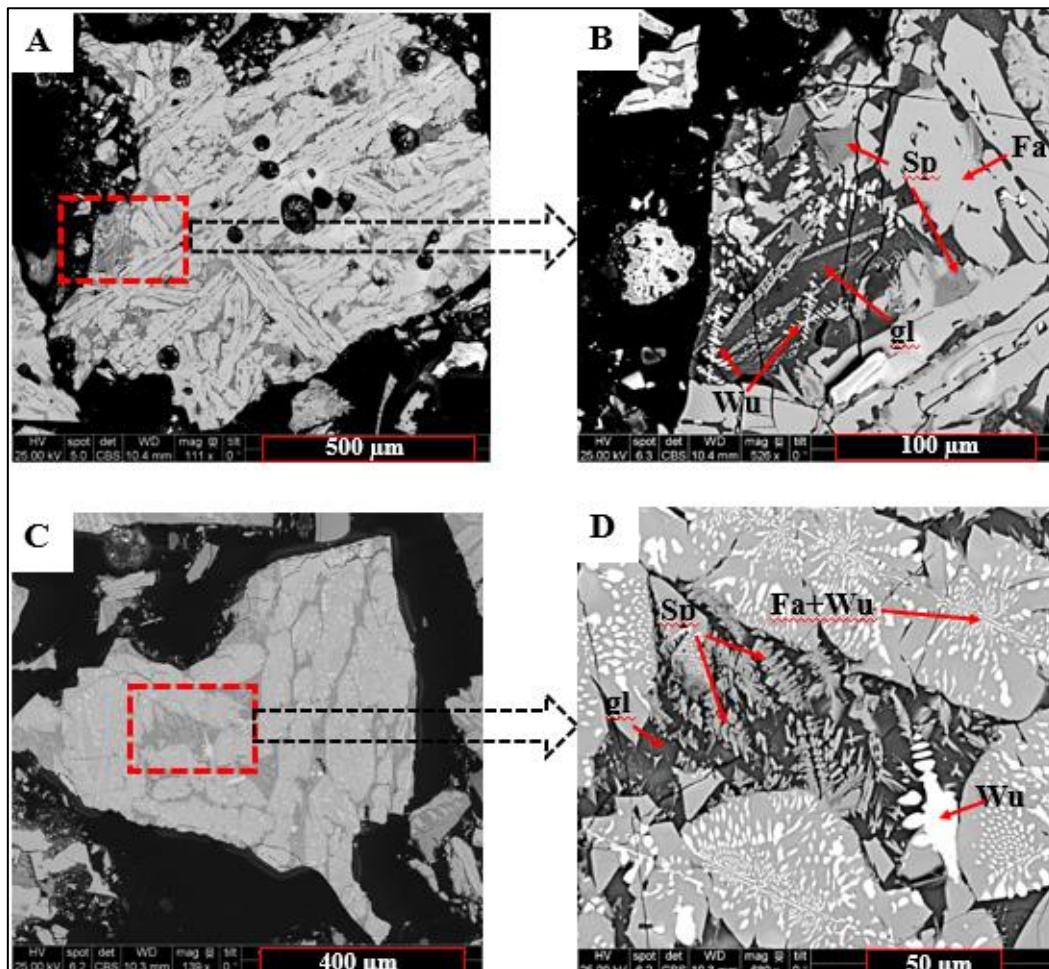
Figure. III -11 : A : Image MEB-BSE de scorie dense de type 4 du ferrier D20 à Berthelange. B, C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire du : Fe, Al, Si, k, Ca, Mn et O, respectivement.

- Assemblage 1 (Fig. III -12-A-B) : Fayalite (Fa) + Wustite (Wu) + Spinelle (Sp) + Matrice vitreuse (gl).

Dans cet assemblage, les fayalites (gris clair) cristallisent sous forme de lattes d'orientation plus au moins régulière, avec une taille qui varie entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ . Les wustites (blanc) sont présentes sous forme dendritique de taille entre 5 à 20  $\mu\text{m}$  et situées au sein de la matrice vitreuse (gris sombre). Dans ce faciès, on note aussi parfois la présence de cristaux automorphes de spinelle (gris): ils sont toutefois assez rares et isolés les uns des autres.

Assemblage 2 (Fig. III -12-C-D) : Fayalite (Fa) + Wustite (Wu) + Spinelle (Sp) + Matrice vitreuse (gl).

La différence entre cet assemblage et le premier est la taille des fayalites (gris claire) qui ici sont sous forme de gros cristaux de taille entre 100 à 400  $\mu\text{m}$ . De plus, les wustites sont en cristallisation symplectique avec les fayalites (gris claire + blanc), et sous forme de dendrites. Les spinelles (gris) sont sous forme dendritique entre les cristaux de fayalite, et ont une taille qui varie entre 10 à 20  $\mu\text{m}$ .



*Figure. III -12 : Images MEB-BSE des scories denses de type 4. A-B : Assemblage 1 : Scorie dense de type 4 du ferrier A9 à Berthelange. : On note la cristallisation ponctuelle de fines dendrites de wustite (blanc) au voisinage des spinelles uniformes (gris) et des fayalites (gris claire) sous forme de lattes allongées et de fines lattes. L'ensemble est sur un fond vitreux (gris sombre). C-D : Assemblage 2 : Scorie dense du ferrier D20 à Berthelange : On peut remarquer la cristallisation symplectique de wustite et de fayalite (gris claire + blanc) dans une matrice vitreuse (gris sombre) riche en dendrites isolées de spinelle (gris) et de wustite (blanc).*

#### 1.4.2. Les scories vitreuses :

Les scories vitreuses sont moins riches en minéraux par rapport aux scories denses. On peut les classer en deux grandes catégories d'après leurs compositions minéralogiques. La phase vitreuse de ces scories est constituée principalement de Si, Al, Mn, Ca, O avec des traces de Fe (**Fig. III -13: C, D, E, G, H, F**). Le K et occasionnellement du Na et P sont également présents. De plus, on observe aussi l'existence des billes micrométriques composées uniquement de Fe, soit du fer métal (**Fig. III -13: F**).

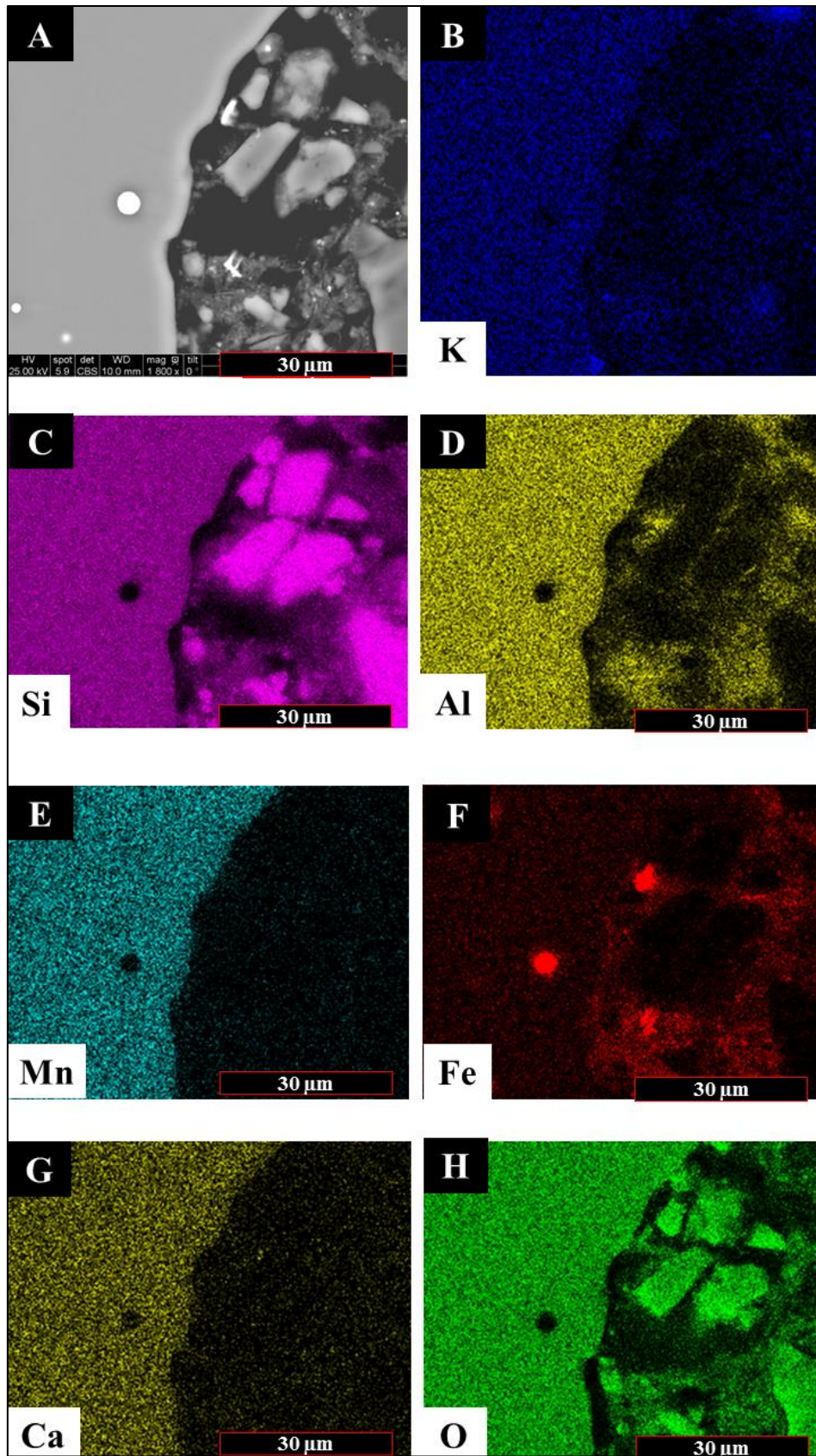


Figure. III -13: A : Image MEB-BSE d'une scorie vitreuse de type 1 du ferrier F2 à Puisaye. B, C, D, E, F, G, H : Cartographie chimique élémentaire du : k, Si, Al, Mn, Fe, Ca et O, respectivement.

Les scories vitreuses se caractérisent par une texture lisse plus fracturées et moins poreuses que les scories denses. Suivant les observations effectuées, nous avons détectés 2 grande type pour ces scories. Comme pour les scories denses chaque type est subdivisé en plusieurs assemblage :

*a. Scories vitreuses de type 1 :*

- Assemblage 1 (*Fig. III -14-A-C*) : Matrice vitreuse (gl) + Fer Métal (Fe).

Ces scories sont essentiellement vitreuses et contiennent fréquemment du fer métallique (blanc) sous forme de billes micrométriques de taille entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ .

- Assemblage 2 (*Fig. III -14-A-D*) : Matrice vitreuse (gl) + Fer Métal (Fe) + Quartz (Qz).

Cet assemblage reprend les caractéristiques de l'assemblage précédent, mais il se différencie par la présence de quartz (gris foncé) sous forme de cristaux dendritique ou de rares grains irréguliers, assemblés ou isolés.



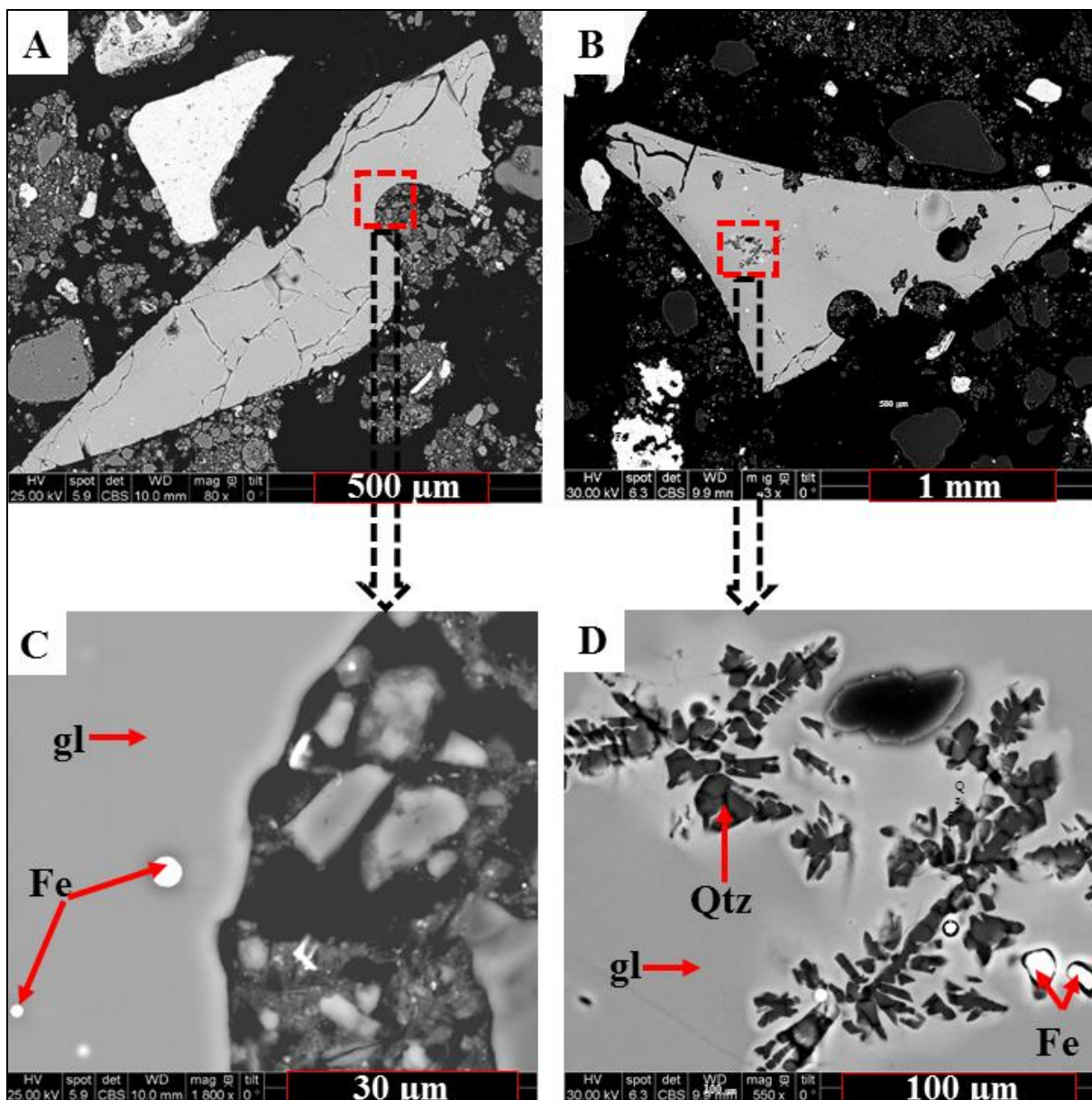


Figure. III -14 : A-B : Image MEB-BSE d'une scorie vitreuse de type 1 du ferrier F2 à Puisaye. C : Assemblage 1 : La matrice vitreuse (gris) est riche en billes micrométriques de fer métal (blanc). D : Assemblage 2 : Le quartz (gris foncé) sous forme de cristaux dendritiques assemblés ou isolés ainsi que le fer métal de forme irrégulière sont présents dans une matrice vitreuse.

#### b. Scories vitreuses de type 2 :

Les scories vitreuses de type 2 sont caractérisées par la présence d'une matrice partiellement vitreuse, qui peut contenir des fayalites isolées, des wustites, et du fer métal. Les spinelles ne sont jamais observés dans les scories vitreuses de Berthelange ou de Puisaye. La quantité de fer métallique présente dans les sections des scories observées est très variable. Plusieurs formes ont été observées : cristaux, filaments, plages de dimensions plus ou moins grandes, chacune de ces formes est en proportion variable dans chacun des échantillons.

On peut subdiviser ce type de scorie en quatre assemblages :

- Assemblage 1 (Fig. III -15-A-B) : Fayalite (Fa) + Matrice vitreuse (gl) :

Ce faciès est caractérisé par une matrice partiellement vitreuse, qui contient des lattes de fayalites (gris claire) d'une taille variant entre 10 à 50 µm.

- Assemblage 2 (Fig. III -15-C-D): Matrice vitreuse (gl) + Wustite (Wu) + Fer métal (Fe) :

Dans cet assemblage, le fer se présente sous la forme de petits agrégats anguleux et dendritiques (dans les zones mieux cristallisées) de taille variant entre 5 à 20 µm. Des cristaux de fer peuvent également se former à la place de la wustite. On observe des dendrites de wustite, sous forme de croix à bords anguleux. Le fer métallique se présente généralement sous forme de billes ; lorsqu'apparaît la wustite, le métal devient dendritique et anguleux.

- Assemblage 3 (Fig. III -15-E): Fayalite (Fa)+ Matrice vitreuse (gl) + Fer Métal (Fe)

Ce faciès est majoritairement vitreux et contient de très fines lattes de fayalite, de très nombreuses microbilles de fer métal de taille entre 5 à 10 µm, quelques chapelets de globules informes et des plages de métal plus grandes.

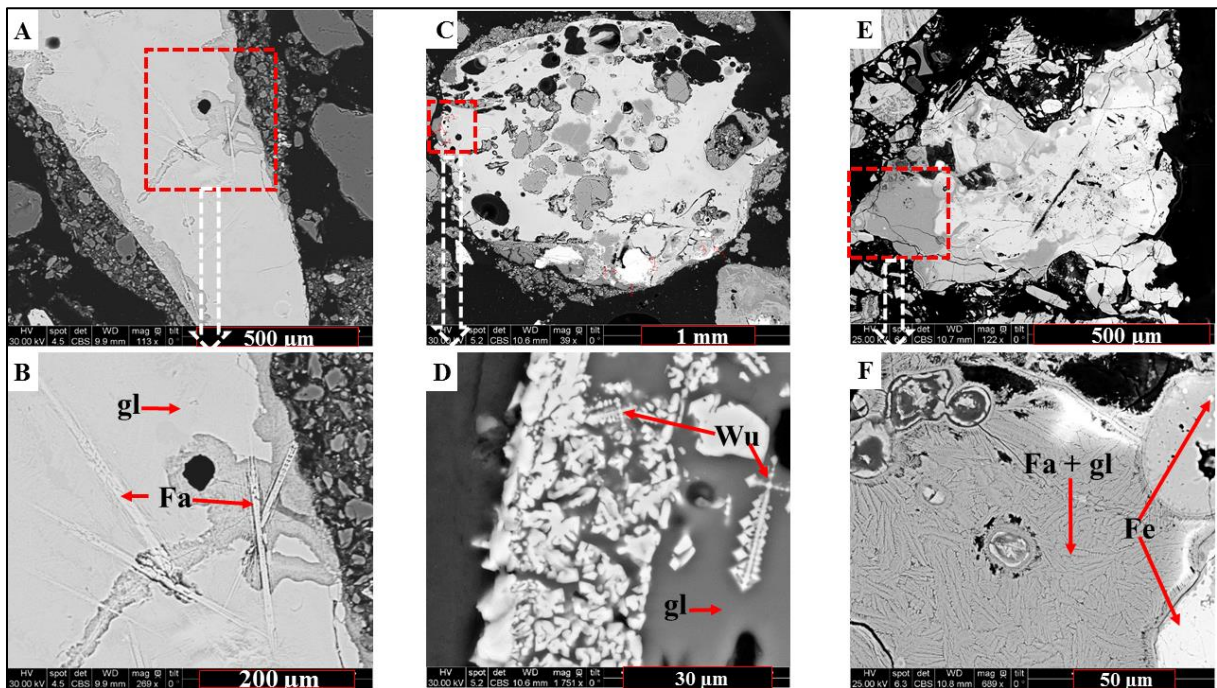


Figure. III -15 : Images MEB-BSE des scories vitreuses de type 2 : A-B : Scorie du ferrier F2 à Puisaye : Assemblage 1 : La scorie est partiellement vitreuse, et contient des fines lattes de fayalites. C->D : Scorie du ferrier F2 à Puisaye : Assemblage 2 : Le fer se présente sous la forme de petites parcelles anguleuses avec des dendrites de wustite. E->F : Scorie vitreuse de Type 2 du ferrier A9 à Berhelange : Assemblage 3 : Des billes nanométriques de fer métal ainsi que des plages de métal plus grandes et des filaments ont cristallisé dans une matrice partiellement vitreuse contenant des grains fins de fayalite.

En résumé, les scories denses ont pour point commun la présence de cristaux de fayalite dans une matrice vitreuse. Les scories denses de type 1 sont caractérisées par l'abondance de fayalites, avec la présence ou non de billes de fer métal. Ce type est observé surtout dans le district de Puisaye. (**Fig. III -6**). Les scories denses de type 2 sont caractérisées par la présence de wustites. Elles sont observées le plus souvent dans le district de Berthelange (**Fig. III -8**). Les scories denses de type 3, moins fréquemment observées que les deux types précédents, sont caractérisées par la présence de spinelles et une matrice vitreuse très hétérogène présentant une grande porosité. Ce type de scorie a été observé le plus souvent dans le district de Puisaye. (**Fig. III -10**). Enfin, les scories denses de type 4, sont les plus rares, elles sont caractérisées par la coexistence de wustites et de spinelles. (**Fig. III -12**). Les scories vitreuses sont quant à elles, constituées majoritairement de verre, les deux types 1 (avec du fer métal) et 2 (avec quelques cristaux de fayalite et/ou de wustite) sont observés dans les scories de Puisaye (**Fig. III -14**) et (**Fig. III -15-B-D**). L'assemblage constitué de verre et de fer métal est le plus fréquent sur les deux districts étudiés, mais l'assemblage à fayalite, et fer métal dans un verre dominant est spécifique au district de Berthelange (**Fig. III -15-E-F**).

Des changements de texture au sein d'une même scorie entre le cœur et les bordures sont parfois présents, et plus fréquemment observés dans les scories denses de type 1. En effet, des changements d'assemblages minéralogiques peuvent être également observés au sein d'une même scorie. Par exemple, on peut noter dans les scories denses une transition d'un assemblage de type 1 (Fayalite +verre) vers un assemblage de type 2 (apparition de wustite) ou de type 3 (apparition de spinelle). Ces transitions texturales et /ou minéralogiques observées sur une même scorie reflètent des hétérogénéités chimiques au sein du bain fondu dans le four et/ou des vitesses de refroidissement différente entre le cœur et la bordure de la scorie. Une scorie peut aussi être constituée par superposition de deux écoulements. En effet, on a pu observer des transitions brutales dans une même scorie dense entre un assemblage de type 1 et un assemblage de type 2 ou 3. La superposition d'une scorie dense sur un écoulement de scorie vitreuse n'a par contre jamais été observé. Le **tableau III -4**, synthétise l'ensemble des observations en présentant les textures et les assemblages minéralogiques des deux types de scories provenant des deux districts de Berthelange et de Puisaye.

Tableau III -4 : Inventaire des compositions des scories selon les types et les assemblages observés dans les deux districts de Puisaye et Berthelange (+++: Très abondant, ++ : Moyennement abondant, + : rare) :

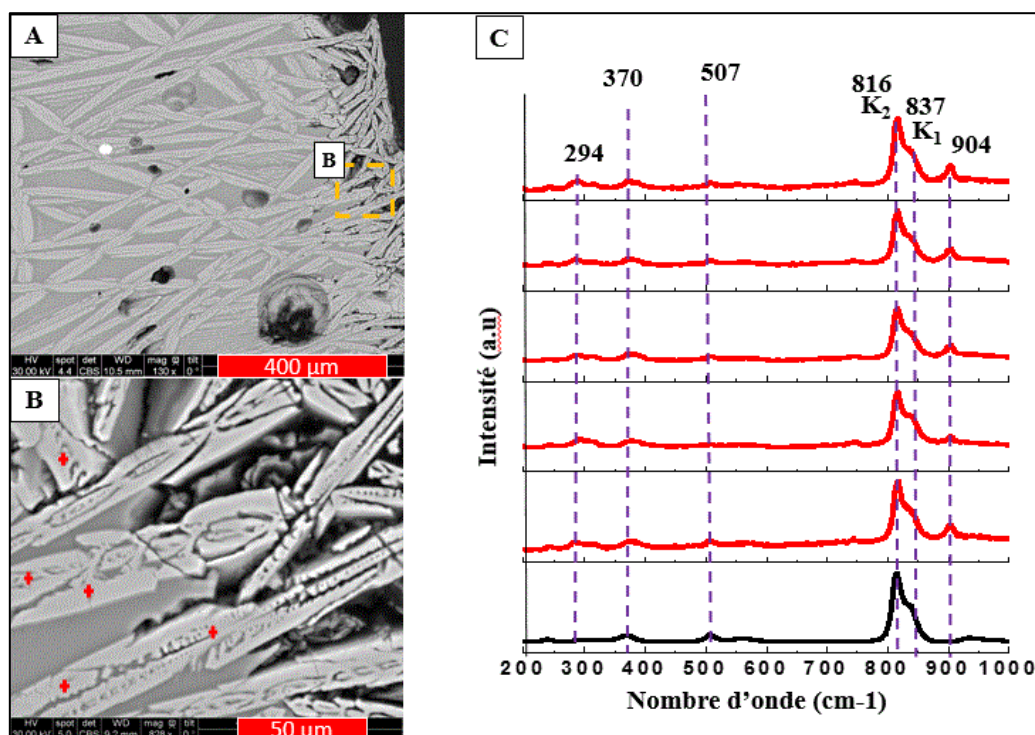
Type de scorie	Assemblage	Abandance	Fayalite	Matrice vitreuse	Wustite	Spinelle	Magnétite	Fer métal	Quartz	Leucite
Scories denses de Type 1	Assemblage 1	+++	*	*						
	Assemblage 2	+++	*	*				*		
Scories denses de Type 2	Assemblage 1	++	*	*	*					
	Assemblage 2	++	*	*	*					*
	Assemblage 3	+	*	*	*		*			
	Assemblage 4	+	*	*	*					
Scories denses de Type 3	Assemblage 1	++	*	*		*				
	Assemblage 2	++	*	*		*				
	Assemblage 3	+	*	*		*				*
Scories denses de Type 4	Assemblage 1	+	*	*	*	*				
	Assemblage 2	+	*	*	*	*				
Scories vitreuses de Type 1	Assemblage 1	+++		*						
	Assemblage 2	+		*				*	*	
Scories vitreuses de Type 2	Assemblage 1	+	*	*						
	Assemblage 2	+		*	*			*		
	Assemblage 3	+	*	*				*		

## 1-5. Composition chimique des phases primaires des scories :

Dans le but de préciser la composition chimique des phases minérales primaires des scories denses et vitreuses, nous avons procédé à des analyses chimiques quantitative à la microsonde électronique. Les fayalites, les spinelles et la matrice vitreuse ont été analysés. Des analyses micro-raman ont été également réalisés sur les fayalites et sur la matrice vitreuse, cela permet de comparer leurs spectres avec les spectres des mêmes phases altérées (Chapitre IV).

### 1.5.1. Fayalites :

Sur la *figure. III -16*, des spectres Raman réalisés sur les cristaux de fayalite de scories denses présentent un doublet caractéristique entre 815-830  $\text{cm}^{-1}$ . Ici, les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  (doublet des groupes  $\text{SiO}_2$ ) des cristaux analysés sont situés dans la plage de 835-850  $\text{cm}^{-1}$  et 811-817  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement (*Fig. III -16-C*). Les écarts entre les spectres Raman (rouge) des fayalites analysées et le spectre de référence (noire) reflètent la variation de la composition des fayalites, car les bandes Raman des phases cristallines se déplacent systématiquement en fonction de leurs compositions chimiques par des substitutions atomiques du Fe dans le réseau des fayalites (*Mouri and Enami 2008*).



*Figure. III -16 : A-B : Scorie dense de type 1 assemblage 1 des scories denses, les croix rouges correspondent à la localisation des analyses RAMAN. C : Spectre micro-Raman des fayalites (En noir : spectre de référence [RRUFF ID: R100104](#), en rouge : spectres des fayalites analysées dans cette étude)*

Le *tableau III -5* présente les formules structurales moyennes calculées à partir des données de microsonde électronique sur la base de quatre oxygènes pour les fayalites. Les scories provenant du district de Berthelange présentent des fayalites avec une formule structurale moyenne de :  $(\text{Fe}_{1.71}\text{Mn}_{0.22}\text{Mg}_{0.15})\text{Si}_{0.99}\text{O}_4$ , alors celles du district de Puisaye la formule structurale moyenne est  $(\text{Fe}_{1.78}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.05})\text{Si}_{0.98}\text{O}_4$ .

*Tableau III -5 : Composition stoechiométrique des fayalites*

Ferriers		Fe	Si	Mn	Mg
<b>A9</b>	Moyenne	1.80	0.97	0.10	0.07
	Ecart Type	0.11	0.02	0.02	0.02
	Max	1.90	1.07	0.18	0.13
	Min	0.98	0.90	0.06	0.00
<b>D20</b>	Moyenne	1.63	1.01	0.34	0.23
	Ecart Type	0.22	0.32	0.61	0.78
	Max	2.14	2.82	3.82	4.82
	Min	1.17	0.48	0.03	0.00
<b>F9</b>	Moyenne	1.78	0.98	0.03	0.05
	Ecart Type	0.19	0.10	0.02	0.02
	Max	2.08	1.12	0.07	0.12
	Min	1.30	0.28	0.01	0.00

Les compositions des fayalites sont reportées dans le diagramme FeO-MnO-MgO (*Fig. III -17*). Cette figure montre clairement que les fayalites analysées dans cette étude se répartissent principalement entre les deux pôles riches en FeO et MnO. On peut noter à partir de cette figure et du *tableau III -6*, que les fayalites les plus riches en MnO (7.74 %  $\pm$  5.62) sont celles provenant du district de Berthelange. Les fayalites des scories provenant du ferrier D20 du district de Berthelange sont plus riches en MnO par rapport aux celles du ferrier A9 du même district. Les autres oxydes présentent des pourcentages très faibles qui ne dépassent pas 0.5% sauf le MgO qui peut atteindre une moyenne de 1.93%  $\pm$  1.22 dans les fayalites du ferrier D20.

Tableau III -6 : Composition chimique des fayalites en (% poids d'oxydes) obtenue par la microsonde électronique. (n) : nbr de point d'analyse

Minéral District	Fayalite										
	FeO	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>
Moyenne	64.71	28.93	3.59	0.54	0.06	0.05	1.34	0.21	0.05	0.46	0.08
Berthelange /A9 (n=69)	Ecart type	2.06	0.63	0.82	0.73	0.25	0.09	0.45	0.13	0.14	0.21
	Max	68.63	32.54	6.51	5.84	1.93	0.64	2.51	0.75	1.01	1.73
	Min	53.33	27.6	0.67	0.02	0	0	0.43	0	0	0.23
Berthelange /D20 (n=32)	Moyenne	59.87	29.3	7.74	0.32	0.03	0.01	1.93	0.08	0.02	0.54
	Ecart type	6.78	1.21	5.62	0.21	0.07	0.02	1.22	0.09	0.03	0.22
	Max	68.95	31.29	18.26	1.2	0.4	0.06	4.85	0.23	0.11	1.23
	Min	49.79	25.14	1.19	0.08	0	0	0.37	0	0	0.17
Puisaye/F9 (n=35)	Moyenne	67.51	29.52	1.09	0.55	0.04	0.04	0.96	0.15	0.02	0.34
	Ecart type	1.39	0.84	0.66	0.84	0.07	0.05	0.44	0.11	0.04	0.21
	Max	69.23	31.88	2.65	4.36	0.34	0.21	2.36	0.43	0.12	1.2
	Min	62.61	26.42	0.51	0.12	0	0	0	0	0	0.16

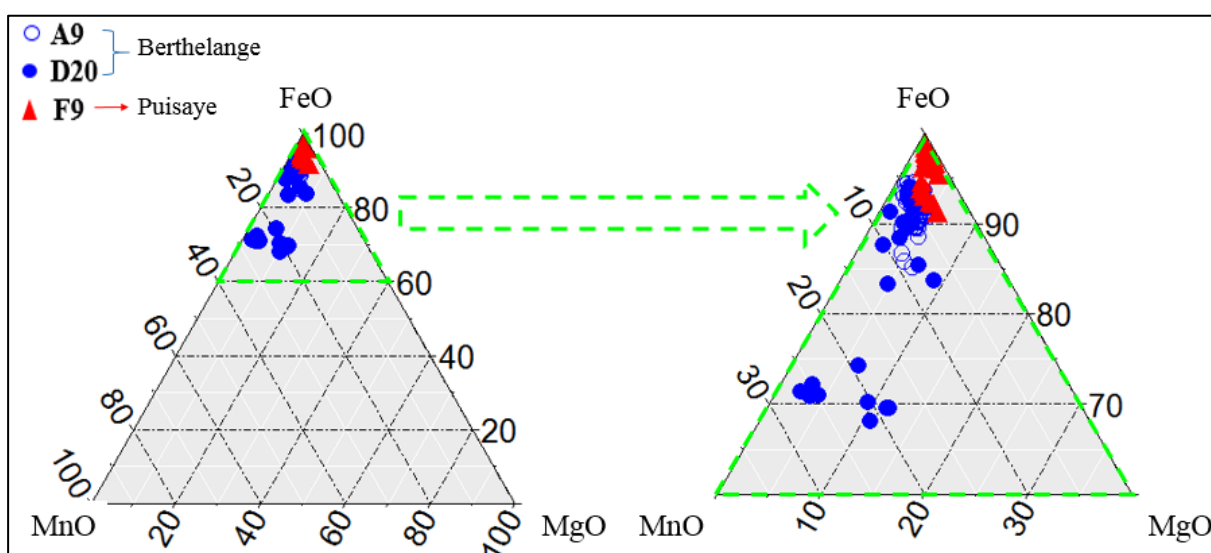


Figure. III -17 : Diagramme ternaire des % en Fe-Mn-Mg des fayalites des scories provenant des ferriers A9 et D20 du district de Berthelange et du ferrier F9 du district de Puisaye.

### 1.5.2. Spinelles :

Les spinelles présents au sein des scories de Berthelange et de Puisaye ont été analysés à la microsonde électronique. Les résultats sont présentés sur le **tableau III-7**. Dans les scories étudiées, les spinelles contiennent du fer, de l'aluminium, d'oxygène mais également du magnésium, du titane et des traces de manganèse.

Le **tableau III-7** montre que le pourcentage de MnO est de 1.08% ± 0.11 dans les spinelles du ferrier F9 du district de Puisaye, alors que pour ceux du ferrier A9 du district de Berthelange

la moyenne est de  $0.33\% \pm 0.27$ . Les pourcentages en FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> présentent des faibles différences entre les deux ferriers des districts de Berthelange et de Puisaye.

*Tableau III -7 : Composition chimique des spinelles en (% d'oxydes) obtenue par microsonde électronique (le proportion FeII/FeIII a été calculée par stœchiométrie selon la méthode décrite par (Droop, 1987). (n) : nbr de point d'analyse*

Minéral		Spinnelle				
District		FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO
Berthelange /A9 (n=8)	Moyenne	56.28	39.67	2.05	0.33	0.10
	Ecart type	2.07	1.92	0.65	0.27	0.04
	Max	58.57	42.55	2.84	0.79	0.17
	Min	53.60	37.71	1.34	0.14	0.08
	Moyenne	53.03	39.90	2.56	1.08	0.15
Puisaye/F9 (n=5)	Ecart type	1.98	2.13	0.47	0.11	0.13
	Max	55.05	42.19	3.01	1.33	0.43
	Min	49.44	36.57	1.68	1.00	0.06

Le **tableau III -8** montre que les scories provenant du ferrier A9 du district de Berthelange contiennent des spinelles avec une formule structurale qui varie entre  $(\text{Fe}^{2+}_1\text{Mn}_{0.03})(\text{Fe}^{3+}_{0.42}\text{Al}_{1.47}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_4$  et  $(\text{Fe}^{2+}_{1.02}\text{Mn}_{0.03})(\text{Fe}^{3+}_{0.37}\text{Al}_{1.53}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_4$  (**Tableau III-8**). Les scories provenant du ferrier F9 du district de Puisaye contiennent des spinelles avec une formule qui varie entre  $(\text{Fe}^{2+}_{1.02}\text{Mn}_{0.01})(\text{Fe}^{3+}_{0.53}\text{Al}_{1.40}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_4$  et  $(\text{Fe}^{2+}_{1.04}\text{Mn}_{0.02})(\text{Fe}^{3+}_{0.37}\text{Al}_{1.50}\text{Ti}_{0.07})\text{O}_4$ .



Tableau III -8 : Composition stochéométrique des spinelles

Ferriers	Al	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Mn	Ti
<b>A9</b>	1.47	0.42	1.00	0.03	0.05
	1.49	0.37	1.04	0.03	0.07
	1.53	0.37	1.02	0.03	0.05
<b>F9</b>	1.40	0.53	1.02	0.01	0.03
	1.55	0.39	1.02	0.01	0.03
	1.43	0.46	1.05	0.00	0.06
	1.44	0.45	1.05	0.00	0.06
	1.50	0.37	1.04	0.02	0.07

Les spinelles riches en oxyde de Fe et d'Al, ils sont chimiquement proches de la composition de l'hercynite (**Fig. III -18**). La projection sur le diagramme hercynite –magnétite – galaxite montre une légère différence de composition chimique entre les spinelles des scories provenant des deux ferriers A9 et F9 (**Fig. III -18**), des variations entre 70%-85% d'hercynite (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 15%-30% de galaxite (MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) et entre 2% et 5% de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ont été observées. En plus, les spinelles contenus dans les scories provenant du ferrier A9 à Berthelange ont tendance à se rapprocher légèrement du pôle magnétite par rapport à ceux contenus dans les scories provenant du ferrier F9 de Puisaye.

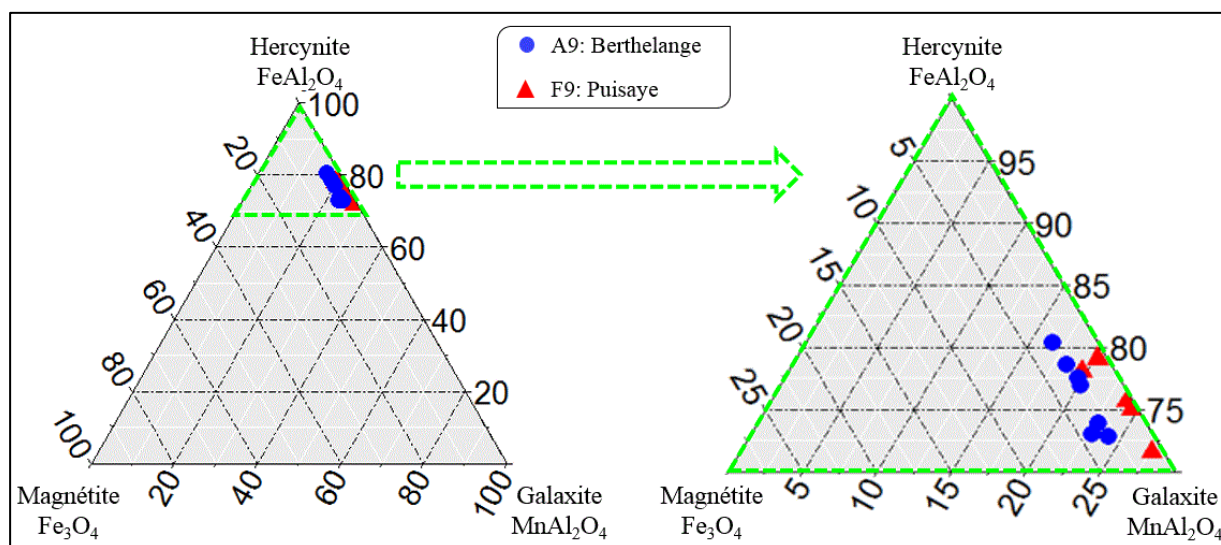


Figure. III -18 : Diagramme ternaire de classification des spinelles.

### 1.5.3. Matrice vitreuse :

La plupart des spectres Raman de la matrice vitreuse des scories denses ou vitreuses (**Fig. III -19-C-F**) présentent deux bandes faibles d'environ 819-820  $\text{cm}^{-1}$  et 838-831  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à des bandes d'élongation asymétrique du groupe ionique  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ .

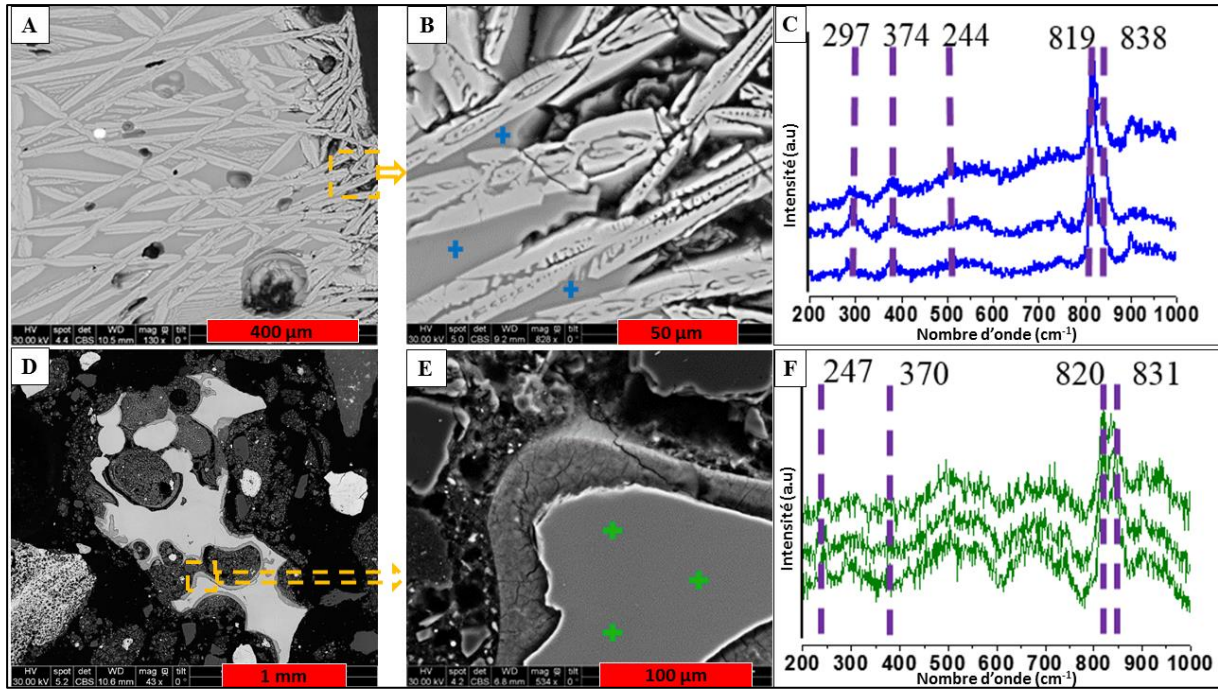


Figure. III -19 : Image MEB-BSE : A-B : Scorie dense du ferrier F9 à Puisaye. C : Spectres Raman de la matrice vitreuse d'une scorie dense. D-E : Scorie vitreuse du ferrier F2 à Puisaye. F : Spectres Raman de la matrice vitreuse d'une scorie vitreuse. Les Croix bleus correspondent aux analyses effectuées sur la matrice des scories denses, alors que les croix vertes correspondent aux analyses sur la matrice des scories vitreuses.

Le **tableau III -9** montre la composition chimique de la matrice vitreuse dans les scories du ferrier F9 du district de Puisaye et des deux ferriers D20 et A9 de Berthelange. La composition du verre dans les scories provenant des trois ferriers est presque similaire, à l'exception du pourcentage du MnO dans la matrice vitreuse des scories provenant du Ferrier D20 (Berthelange). En effet ces analyses montrent que le verre analysé contient 3 fois plus de MnO que les matrices vitreuses des scories provenant des deux autres ferriers (**Tableau III -9**).

Tableau III -9 : Composition chimique de la matrice vitreuse (% d'oxydes) des scories denses et vireuses des ferriers A9, D20 et F9, obtenue par microsonde électronique. (n) : nbr de point d'analyse.

District/Ferrier	Matrice vitreuse									
		FeO	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Berthelange/A9 (n=36)	Moyenne	29.46	36.46	1.73	16.31	7.10	0.15	2.02	5.06	0.84
	Ecart type	6.78	6.06	1.40	4.72	2.94	0.31	1.13	2.29	0.53
	Max	43.21	53.46	6.82	33.46	10.92	1.24	4.57	13.49	2.43
	Min	21.06	14.22	0.08	9.98	0.13	0.00	0.17	2.41	0.29
Berthelange/D20 (n=12)	Moyenne	29.85	38.79	3.30	14.96	5.93	0.45	0.97	2.95	0.78
	Ecart type	5.76	3.59	1.78	4.14	2.66	0.57	0.70	1.18	0.34
	Max	38.53	43.59	6.06	21.88	10.82	1.32	2.34	5.03	1.42
	Min	20.29	32.48	1.29	7.35	1.99	0.00	0.13	1.38	0.38
Puisaye/F9 (n=26)	Moyenne	30.96	38.39	0.36	17.65	6.42	0.05	1.53	3.12	0.73
	Ecart type	9.09	2.43	0.16	4.00	3.37	0.08	1.42	2.00	0.22
	Max	61.37	42.94	0.71	24.74	12.35	0.38	4.31	6.55	1.27
	Min	18.36	31.39	0.07	3.56	1.91	0.00	0.25	0.61	0.14

La matrice vitreuse des différentes scories analysées est majoritairement composée de FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et CaO. C'est pourquoi les analyses sont reportées dans les diagrammes ternaires FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> et CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (**Fig. III -20**). Cette figure montre que la composition chimique de la matrice vitreuse est généralement homogène, elle tend plutôt vers le pôle FeO-SiO<sub>2</sub> que vers le pôle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO.

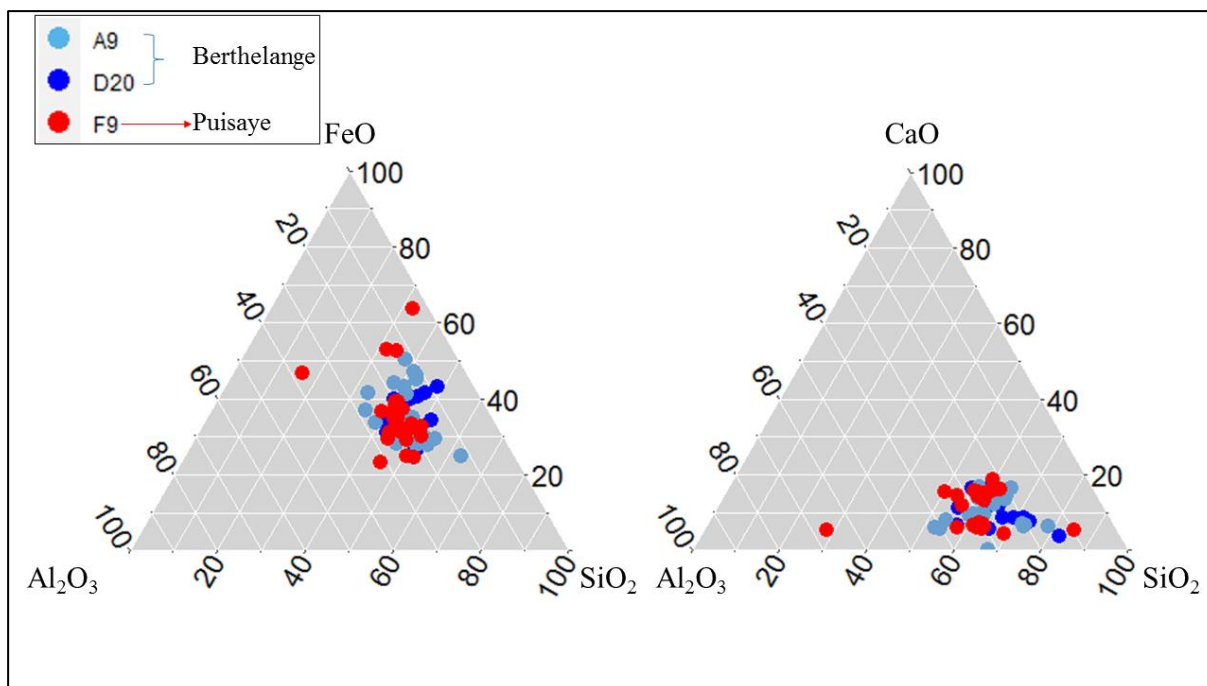


Figure. III -20 : Diagramme de la composition chimique (% d'oxydes) de la matrice vitreuse des scories denses et vitreuses du ferrier A9, D20 du district de Berthelange et du ferrier F9 du district de Puisaye.

## 2. Discussion

### 2.1. Comparaison entre les scories de Berthelange/Puisaye avec d'autres scories :

Les assemblages minéralogiques et texturaux des scories des deux districts de Berthelange et Puisaye, traduisent à la fois les processus métallurgiques (température, refroidissement, aération), la nature du minerai et des ajouts utilisés lors de la réduction du fer.

Le **tableau III -10** montre que les scories denses de type 1 (fayalite et matrice vitreuse) et 2 (fayalite, wustite et matrice vitreuse) sont les plus représentatives sur l'ensemble des scories analysées (**Fig. III -5**) et (**Fig. III -8**). Ce type de scories a été déjà décrit dans d'autres contextes archéo-métallurgiques (**Tableau III -10**) ([Erb-Satlo et Walton; 2017](#) ; [Carlier et al.; 1998](#) ; [Sylvain et Philippe, 2005](#) ; [Blackelock et al.; 2009](#) ; [Heimann et al., 2000](#) ; [Kaufman et al ;2016](#) ; [Aušra Selskienė, 2007](#); [Buchwald et Wivel ; 1988](#) ; [Blackelock et al.; 2009](#) ; [Caterina et al.; 2007](#) ; [Piétak et al., 2012](#)). Par contre, les scories denses de type 3 (fayalite spinelle et matrice vitreuse) et 4 (fayalite wustite spinelle et matrice vitreuse) demeurent assez spécifiques à nos sites d'études (**Fig. III -10**) et (**Fig. III -12**) ; elles ont été rarement décrites dans d'autres contextes (**Tableau III -10**) ([Carlier et al.; 1998](#) ; [Muralha et al., 2011](#) ; [Aušra Selskienė, 2007](#) ; [Buchwald et Wivel 1988](#) ; [Portillo et al., 2018](#)).

Les scories vitreuses sont principalement représentées par le type 1 (**Fig. III -14**), ils ont été fréquemment décrites dans le **Tableau III -10** (*Portillo et al., 2018 ; Bauvais et Philippe, 2005 ; Leroy et al., 2004 ; Berranger et al.; 2014 ; Le-Carliet et al.; 1998 ; Aušra Selskienė, 2007*).

Le type 2 des scories vitreuses, caractérisée par la présence de quelques phases cristallines, reflète une spécificité particulière de chaque site d'étude. Les assemblages constituant ce type, suivant la littérature, représentent en plus des phases cristallines et amorphes des parasites encombrant le processus de réduction du fer (parois de four, matière argilo-sableuse, battiture) (*Aušra Selskienė, 2007 ; Le-Carliet et al.; 1998 ; Bauvais et Philippe, 2005 ; Blackelock et al.; 2009 ; Portillo et al., 2018 ; Eekelers et al., 2016 ; Leroy et al., 2004 ; Berranger et al.; 2014*).

Tableau III -10 : Comparaison entre les types de scories de Puisaye et de Berthelange par rapport à d'autres scories :

			Type de scorie														
			Denses												Vitreuses		
			1			2			3			4			1	2	
			Assemblages														
Etudes	Districts	Date	1	2	1	2	3	4	1	2	3	1	2	1	2	3	
Actuelle	Puisaye/ Berthelange	80-140 ap. J.-C/ 180- 700 ap. J.-C	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
( <i>Aušra Selskienė, 2007</i> )	Lituanie	200 -500 ap. J.-C	+		+	+						+		+		+	
( <i>Carlier et al., 1998</i> )	Latté à Oulches	500 ap. J.-C			+				+					+	+		
( <i>Bauvais et Philippe, 200</i> )	Bazoches-sur- Vesle à l' Aisne.	150-100 av. J.-C			+									+	+		
( <i>Buchwald et Wivel, 1988</i> )	Suède, Norvège et Danemark	700 av. J.-C. à 1850 ap. J.-C	+									+				+	
( <i>Portillo et al., 2018</i> )	Forua (Espagne du Nord)	100-400 ap. J.-C			+									+			
( <i>Erb-Sattlo et Walton, 2017</i> )	Ashkelon	700 ap. J.-C		+	+												
( <i>Eekelers et al., 2016</i> )	byzantine de Sagalassos (sud-ouest de la Turquie)	100-700 ap. J.-C														+	+
( <i>Blackelock et al.; 2009</i> )	Tel Beth- Shemesh en Israël/Tell Hammeh en Jordanie	930 av. J.-C	+		+												
( <i>Caterina et al.; 2007</i> )	Via La Farina à Messine	480-450 av. J.-C	+														
( <i>Leroy et al., 2004</i> )	Florange- Daspitch et Epange à Moselle	100-200 ap. J.-C												+			
( <i>Heimann et al., 2001</i> )	Haute et Basse Lusace, en Allemagne	-						+									
( <i>Berranger et al., 2014</i> )	Villa de Touffréville (Calvados)	100 av. J.-C à 400 ap. J.-C												+			
( <i>Kaufman et al., 2016</i> )	Bir Massouda à Carthage en Afrique du Nord	700 - 146 av. J.-C						+									
( <i>Muralha et al., 2011</i> )	Nord de Zimbabwe	-							+								
( <i>Piétak et al., 2012</i> )	Dracy/Villiers- Saint-Benoît	84 à 379 ap. J.-C.	+														

## 2.2. Hypothèses sur les modes de formation des phases primaires dans les scories :

Les phases minérales qui forment les assemblages de chaque type des scories denses (**Fig. III-1**) et vitreuses (**Fig. III -2**) vont dépendre à la fois de la température à laquelle débute la croissance des cristaux et de la composition chimique des minerais et des ajouts utilisés au cours du processus (*Kramar et al., 2015*). La fayalite (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) est la phase primaire la plus abondante dans les scories des deux districts de Puisaye et Berthelange (**Fig. III -3**). La cristallisation de

fayalite suggère que le liquide à partir duquel elle va cristalliser est essentiellement composé de silice et de fer (Khater2011). La chimie du liquide ainsi des scories produites dépend essentiellement de la chimie du minerai (Dunikowski et al., 1995). La forme, la taille et l'agencement du réseau des fayalites varie en fonction des conditions de refroidissement de la scorie (Leroy, 2015). Un refroidissement rapide entraîne la formation de fayalites plus petites et plus squelettiques (Eekelers et al., 2016) comme celles observées dans la *figure. III -6*. Par contre, plus le refroidissement est important ( $\Delta T$ ), plus l'allongement des cristaux est prononcé (Eekelers et al., 2016) comme celles observées dans la scorie de la *figure. III -8-B*.

Les spinelles observés dans cette étude ont la composition chimique d'une solution solide entre l'hercynite ( $FeAl_2O_4$ ), la galaxite ( $MnAl_2O_4$ ) et la magnétite ( $Fe_3O_4$ ), mais avec une tendance vers le pôle d'hercynite (*Fig. III -18*). Ce type de spinelle est fréquemment décrit dans les scories des bas fourneaux issues de la réduction de minerai ferreux Leroy, (2015). Ige et Rehren (2003) ont démontré qu'à haute température, il existe une solution solide entre les spinelles riches en Al et ceux riches en Fe. Les *figures (III -10 et III -12)* montrent des spinelles qui se présentent essentiellement sous deux formes : Les cristaux polygonaux et les cristaux allongés. Il peut exister, plus rarement, de minuscules dendrites. Un refroidissement lent des scories permet la cristallisation de cristaux massifs de spinelle. La présence de cristaux automorphes de spinelles bien développés est étroitement associés à la présence de fayalite massives, ce qui suggère que la vitesse de refroidissement conditionne la texture des spinelles (*Fig. III -10-B*) et (*Fig. III -12-B*). De plus, les cristaux polygonaux de spinelle sont précoces, ils se forment avant les phases silicatées (Buchwald et Wivel ; 1988). A l'opposé, les scories issues d'un refroidissement rapide montrent des textures typiques avec des cristaux de fayalite sous forme de latte, et de petites dendrites de spinelle (*Fig. III -10-D*). Les minuscules dendrites de spinelle apparaissent plus tardivement, elles se situent alors dans les espaces restant entre tous les cristaux déjà présents, puisqu'elles n'ont pas eu le temps de se développer avant la solidification de la matrice vitreuse (Okafor, 1992). Paynter et al., (2015) ont montré que ces petites dendrites se forment à partir des cristaux silicatés (Fayalites) déjà existants ou des cristaux polygonaux de spinelle. Les cristaux de spinelle sont plus abondants et plus gros, tout en conservant la morphologie dendritique comme observé dans les (*Fig. III -10-F-H*) et (*Fig. III -12-D*). Dans ce cas-là, les conditions de refroidissement ont favorisé à la fois la nucléation et la croissance des grosses dendrites de spinelle (Pontikes et al., 2013).

Le fer métallique peut cristalliser sous formes de billes (*Fig. III -6-D-F*) et (*Fig. III -14-C*) ou de filaments (*Fig. III -15-F*). Le fer métal provient essentiellement de la réduction du minerai dans le four ce qui donne également les scories, celles-ci pouvant piéger du fer métal

qui ne se connecterait pas au reste du fer métal extré (*Bauvais et Fluzin 2005 ; Orengo et Fluzin 2006*). Mais dans certaines conditions physico-chimiques, le fer peut aussi apparaître à partir d'une démixtion d'un liquide silicaté (*Muralha et al., 2011*). Le fer issu de ce processus d'immiscibilité produit généralement des billes de fer de taille variable réparties uniformément dans la scorie (*Leroy, 2015*). Dans ce cas, les atomes de fer, initialement associés aux atomes d'oxygène, sont réduits en fer métal (Fe) au sein du liquide silicaté et les liaisons avec les atomes d'oxygène sont rompues (*Leroy et al., 2004*). Comme il s'agit d'un métal liquide au sein d'un autre liquide, la forme du métal obtenu est sphérique (*Leroy, 2015*).

La magnétite est rare dans les scories denses et vitreuses étudiées. Elle est parfois présente dans les scories contenant de la wustite (**Fig. III -8-E-F**). Les oxydes de fer cristallisent sous forme de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ou de wustite (FeO), selon les conditions d'oxydoréduction qui prévalent au moment du refroidissement et de la cristallisation (*Muralha et al., 2011*). En dessous de  $\sim 570^\circ\text{C}$ , la wustite est métastable et peut se transformer en Fe métal et en magnétite lors d'un refroidissement lent (*Stølen et al., 1995*), (*Grønvold et al., 1993*). Sur la **figure. III -8-B-D-H** on observe la présence de dendrites de wustite qui reflète peut-être un refroidissement rapide (quenching) des scories à la fin du processus métallurgique, empêchant la transformation de la wustite en magnétite (*Caro et al., 2013*). Par conséquent, la présence de magnétite dans les échantillons étudiés peut être le résultat d'une oxydation de la wustite ou issu d'une fusion inefficace en raison d'une réduction ou d'une oxydation incomplète dans le four (*Manasse et al., 2002 ; Ros-Latienda et Fernández-Carrasquilla, 2013*). La wustite est présente dans les scories denses de type 2 et 4 et aussi dans l'assemblage 2 des scories vitreuses de type 2, (**Fig. III -8**), (**Fig. III -12**) et (**Fig. III -15-D**). Deux processus conduisent à la formation de la wustite: 1) la réduction à l'état solide d'oxydes de fer ferrique comme l'hématite sous l'action de gaz réducteurs ; 2) la cristallisation à partir d'un liquide silicaté riche en fer (*Leroy, 2015*). Lorsqu'il s'agit de fines dendrites de wustite bien allongées (**Fig. III -8-B**), ceci suggère une cristallisation postérieure à celle des fayalites. Alors que lorsqu'elle est présente sous forme de grosses dendrites à tendance globulaire (**Fig. III -8-D**), il est probable qu'il s'agisse de wustite primaire (*Eekelers et al., 2016 ; Serneels and Perret, 2003 ; Bauvais et al., 2005*). Les scories, principalement constituées d'une faible quantité de wustite et de fayalite bien cristallisées, montrent que les scories sont formées dans des conditions de réduction bien contrôlées. Le minerai de fer se transforme en métal avec une faible quantité de wustite perdue et le métal est séparé de la gangue siliceuse indésirable (*Caro et al., 2013*). Il peut arriver que la wustite commence à cristalliser alors que la fayalite est encore en train de se former. On observe alors des formes de cristallisation symplectique avec des dendrites de wustite incluses au sein des



fayalites (**Fig. III -8-H**) et (**Fig. III -12-D**). Dans ce cas, l'orientation des cristaux de wustite est influencée par la cristallisation de la fayalite.

La leucite est observée dans certains assemblages des scories de type 2 ou 3 (**Fig. III -8-H**) et (**Fig. III -10-F-G**). D'après, *Pleiner, (2006)* et *Manasse and Mellini (2002)* la leucite peut être cristallisée, s'il y a dans le liquide silicaté suffisamment de potassium à disposition. Aussi, cet élément chimique a tendance à se concentrer dans le liquide résiduel au fur et à mesure de la cristallisation des différentes phases minéralogiques cités précédemment (*Heimann et al., 2000*). Si l'enrichissement est suffisant en potassium au cours de la fusion, avant le refroidissement de la scorie, la leucite pourra apparaître (*Heimann et al., 2000*). La caractérisation morphologique révèle également que la cristallisation de la leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) s'est faite selon une symplectite avec des gouttelettes du fer métal, une texture fréquemment rencontrées dans les scories (*Kramar et al., 2015*).

Le quartz (**Fig. III -3**) est observé au sein des scories vitreuses (**Fig. III -14-D**) et (**Fig. III -15-C**). A partir des observations morphologiques, il est probable que ce dernier correspond à un ajout de silice sous forme de sable utilisé comme fondant du bain dans le four (*Blakelock et al. 2009 ; Portillo et al., 2018*), ou plus probablement, à des résidus du revêtement du four argileux (*Kramar et al., 2015*).

### 2.3. Origine et distribution du manganèse dans les scories :

Les scories provenant des districts de Puisaye et de Berthelange contiennent des concentrations importantes en manganèse (**Tableau III -1**). *Piétak et al, (2012)* ont analysé trois types de scories vitreuses provenant du district de Puisaye, présentant des teneurs élevées en MnO (entre 4,8 à 9,8 % en poids). Cette différence de concentration en Mn entre les scories de secteurs différents est probablement liée à la composition chimique différente des minerais. Elle peut aussi être liée à l'apport d'autres matériaux dans le processus métallurgique du fer. *Piétak et al., 2012* explique que les teneurs élevées en manganèse des scories du district de Puisaye ont probablement pour origine les teneurs élevées dans le minerai. *Berranger (2019)*, a analysé quatre types de minerai provenant de ce district, échantillonné plus précisément dans les deux ferriers F1 et F3. Les teneurs en MnO de ces minerais sont relativement faibles, elles sont comprises entre 0,25 et 0,6 %. Des essais expérimentaux réalisés par *Forlin et Laurent (2014)* ont permis de prouver la relation entre la composition chimique du minerai utilisé dans le processus métallurgique du fer et la composition des scories résultantes. Par exemple, ils ont utilisé un minerai de fer provenant du département de Doubs (Franche Comté), qui contient

3,08 % en MnO et ont produit des scories présentant des teneurs en MnO allant de 1,27 % à 10,82. Par contre, ils ont analysé un minerai qui provient de Louvatange dans le district de Berthelange ; les teneurs en MnO dans ce minerai étaient entre 0,02 % à 0,68 %. Ceci pourra indiquer probablement que les métallurgistes dans le district de Berthelange sont approvisionnés d'autres gisements de la région pour alimenter le bas fourneau en minerai. Cette incohérence entre la concentration du minerai en Mn soit dans le district de Puisaye ou Berthelange peut être du probablement à un léger apport de la fusion du revêtement des parois des bas fourneaux de réduction ou peut être que les métallurgistes qui fabriquent du fer dans les deux districts s'approvisionnent en matière première d'autres endroit où les gisements de fer contiennent des teneurs importantes en Mn (*Berranger et al., 2019 ; Forlin et Laurent et al., 2014*). Pour le moment, on n'a pas assez de connaissance sur les minerais de fer utilisés en Puisaye et Berthelange comparée à d'autres districts, comme Lorraine.

Le Mn se distribue dans les scories principalement entre les fayalites et la matrice vitreuse avec un petit pourcentage dans les spinelles (*Tableau III -6, 9 et 7*). Des études effectuées par *Mouri et al., (2008) et Chopelas, (1991)* ont prouvé que le Fe peut être substitué par le Mn dans les sites octaédriques des fayalites. En se substituant au Fe, Mn limitent en effet la formation de cristaux de fayalite lors du refroidissement des scories, jouant ainsi le même rôle que le calcium dans les scories vitreuses de bas fourneaux issues de la réduction de la minette en Lorraine (*Leroy, 1997*). De plus, en limitant le piégeage du fer dans la scorie, le manganèse permettrait d'augmenter les rendements en fer de l'opération métallurgique (*Forlin et Laurent, 2014*).

Mn est moins présent dans la matrice vitreuse que dans les fayalites (*Tableau III -9*). Cela peut être expliqué par la cristallisation précoce des fayalites qui favorise l'incorporation d'une quantité plus importante de MnO dans le réseau cristallin des fayalites que dans la matrice vitreuse. Par contre, en l'absence de fayalites, les scories vitreuses analysées dans l'étude de *Piétak et al., (2012)* présentent des teneurs élevées en manganèse, entre 4,8 et 9,8 % ont été détectées.

# Chapitre IV : Transformation minéralogique et texturales des phases primaires des scories et néoformation des phases secondaires

## Introduction

Dans le chapitre précédent, une classification des scories provenant des deux districts de Puisaye et Berthelange, a été réalisée sur la base de leur morphologie et de l'assemblage minéralogique qu'elles contiennent. Deux principaux types de scorie ont été distingués : 1) des scories riches en minéraux appelées scories denses, et des scories pauvres en phases minérales appelées scories vitreuses. En outre, les deux métaux (Fe, Mn) contaminants principaux des sols associés à ces ferriers sont concentrés principalement dans les phases cristallisées (fayalites, spinelle, wustite) mais aussi dans la matrice vitreuse. Cela implique une différence entre leurs comportements à l'altération ainsi que leurs capacités de relargage des métaux dans les sols. De nombreuses études se sont concentrées sur l'altération des scories vitreuses ([Mahé-Le Carlier et al., 2000](#) ; [Michelin et al., 2015](#) ; [Piatak et al., 2004](#) ; [2015](#) ; [Ettler, 2016](#) ; [Dippenaar, 2005](#) ; [Grambow, 2006](#) ; [Libourel et al., 2011](#)), alors que le comportement des scories denses, qui contiennent plus de minéraux, a été très peu étudié.

L'objectif de ce chapitre est dans un premier temps d'illustrer l'état d'altération des scories vitreuses et denses provenant des ferriers des districts de Berthelange et de Puisaye. Dans un second temps, ce chapitre sera consacré à l'identification des phases secondaires potentiellement porteuses des métaux contaminants dans ces deux districts, principalement Fe et Mn. L'intérêt de ces deux métaux provient de l'étude préliminaire effectuée sur les sols de surface des ferriers des districts de Berthelange et de Puisaye ([Amnai et al., 2021](#)). Cette étude a montré que le Fe et le Mn se concentrent de façon excessive dans les sols de surface sur ferriers par rapport aux sols de références.

L'identification des phases primaires altérées et des phases secondaires se fera sur la base d'observations microscopiques (MEB) et d'analyses physico-chimiques (EDS,  $\mu$ Raman et  $\mu$ diffraction). Une attention particulière sera également donnée à la mise en évidence des relations entre les phases néoformées et les phases primaires décrites dans le chapitre précédent. Cette approche va permettre, **1**) de comparer le comportement à l'altération des scories denses par rapport aux scories vitreuses, **2**) d'identifier les phases secondaires formées durant le

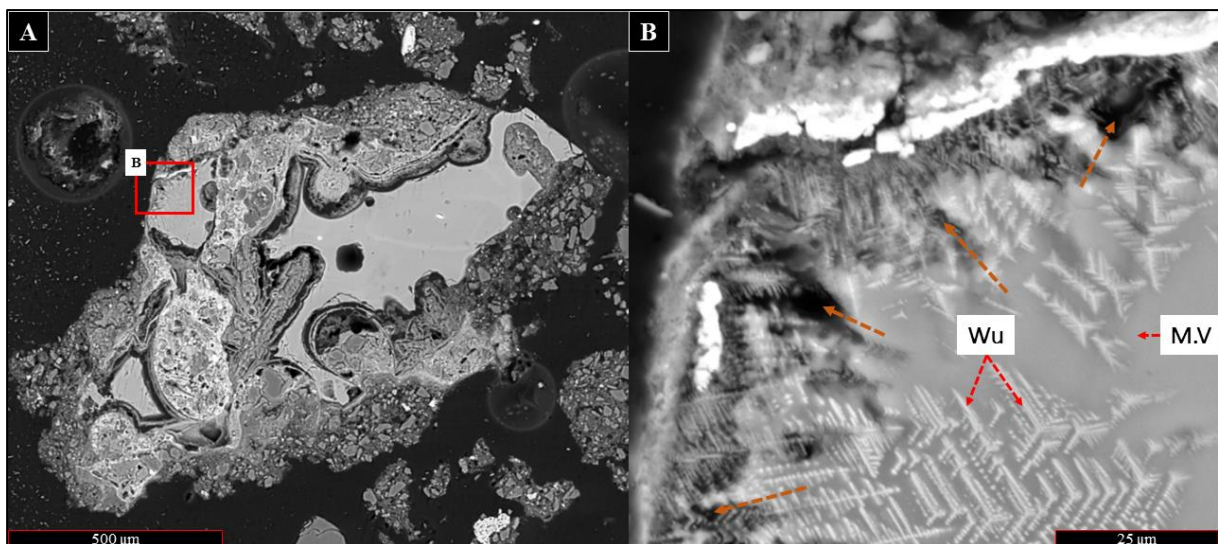
processus d'altération pour chaque type de scorie, 3) d'observer à une échelle micrométrique la redistribution du Fe et de Mn dans les scories altérées et les sols associés.

## 1. Résultats

### 1.1. Transformation minéralogique et texturales des phases primaires

#### 1.1.1 Dissolution de la phase vitreuse

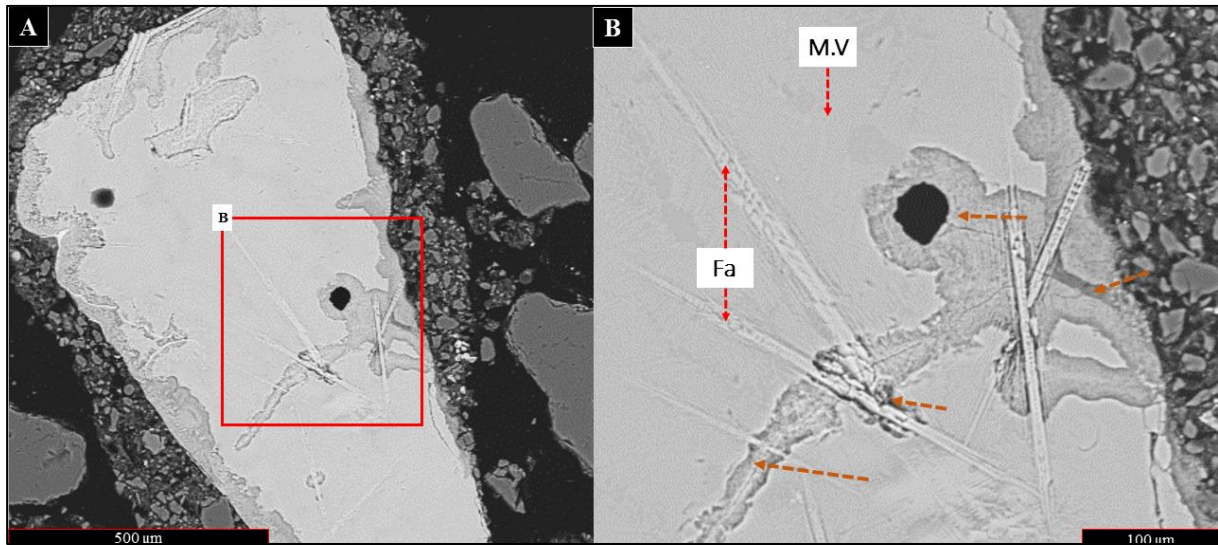
L'état actuel des scories vitreuses de type 2 partiellement altérées dans le sol, est illustré en **Fig. IV- 1-A**. On remarque une dissolution partielle de la matrice vitreuse qui se propage vers l'intérieur de la scorie à partir de la bordure supérieure (**Fig. IV -1-B**). La dissolution de la matrice vitreuse se traduit par la création d'une porosité secondaire, cette porosité se développe au fur et à mesure de la dissolution de la matrice vitreuse (*Flèches marron sur la Fig. IV -1-B*).



*Figure. IV -1 : Image MEB-BSE des scories vitreuses de type 2 : A : Micro fragment de scorie en provenance du ferrier F2 au district de Puisaye. B : Zoom qui montre la dissolution de la matrice vitreuse. Cette matrice contient des fines dendrites de wustite de taille entre 15 et 25 µm gris clair. La zone de la dissolution partielle est en contact direct avec un liseré très fine de taille entre 5 et 10 µm de couleur blanc claire, ce liseré sépare la zone de la dissolution et le sol.*

L'altération d'autres types de scorie vitreuse constituée principalement d'une matrice vitreuse (gris) et de quelques lattes de fayalites (gris clair) est illustrée dans la **figure. IV -2-A**. On peut observer deux zones d'altération, une première correspondant à la bordure de la scorie et une deuxième correspond à une zone de dissolution partielle de la matrice vitreuse qui se propage depuis la bordure latérale droite jusqu'aux vacuoles et au cœur de la scorie (**Fig. IV -**

2-B). On peut aussi noter que la disparition de la matrice vitreuse s'accompagne de la formation de vacuoles et de fissures au sein des fayalites observées (**Fig. IV-2-B**).



*Figure. IV -2 : A : Micro fragment de scorie vitreuse de type 2 en provenance du ferrier F2 à Puisaye. B : Zoom sur une zone qui montre la dissolution partielle de matrice vitreuse ce qui laisse en place des formations secondaires de textures grenus observés surtout sur les bordures de la scorie. La dissolution partielle de matrice vitreuse conduit à la formation des microfissures qui se propagent depuis les bordures vers le cœur et les pores de la scorie.*

Les scories denses subissent aussi une dissolution partielle de la matrice vitreuse, comme pour les scories vitreuses ; cette dissolution contribue à la création d'une porosité secondaire et à l'apparition de fissures surtout en bordure des scories (**Fig. IV -3**).

### 1.1.2. Corrosion du fer métal

D'après le chapitre 4, les scories denses ou vitreuses peuvent contenir du fer métal. Les observations effectuées sur les deux types de scories partiellement altérées montrent que le fer métal subit une corrosion (Flèche orange sur la **figure. IV -3**). De plus, les résultats obtenus ont montré que cette corrosion est tardive par rapport à la dissolution de la matrice vitreuse, puisque l'extension latérale de la dissolution de la matrice (100 μm) est plus grande que celle dans la bille du fer métal (10 μm). Cette corrosion du fer métal est précoce par rapport aux autres phases minérales comme les fayalites, les wustites et/ou les spinelles.

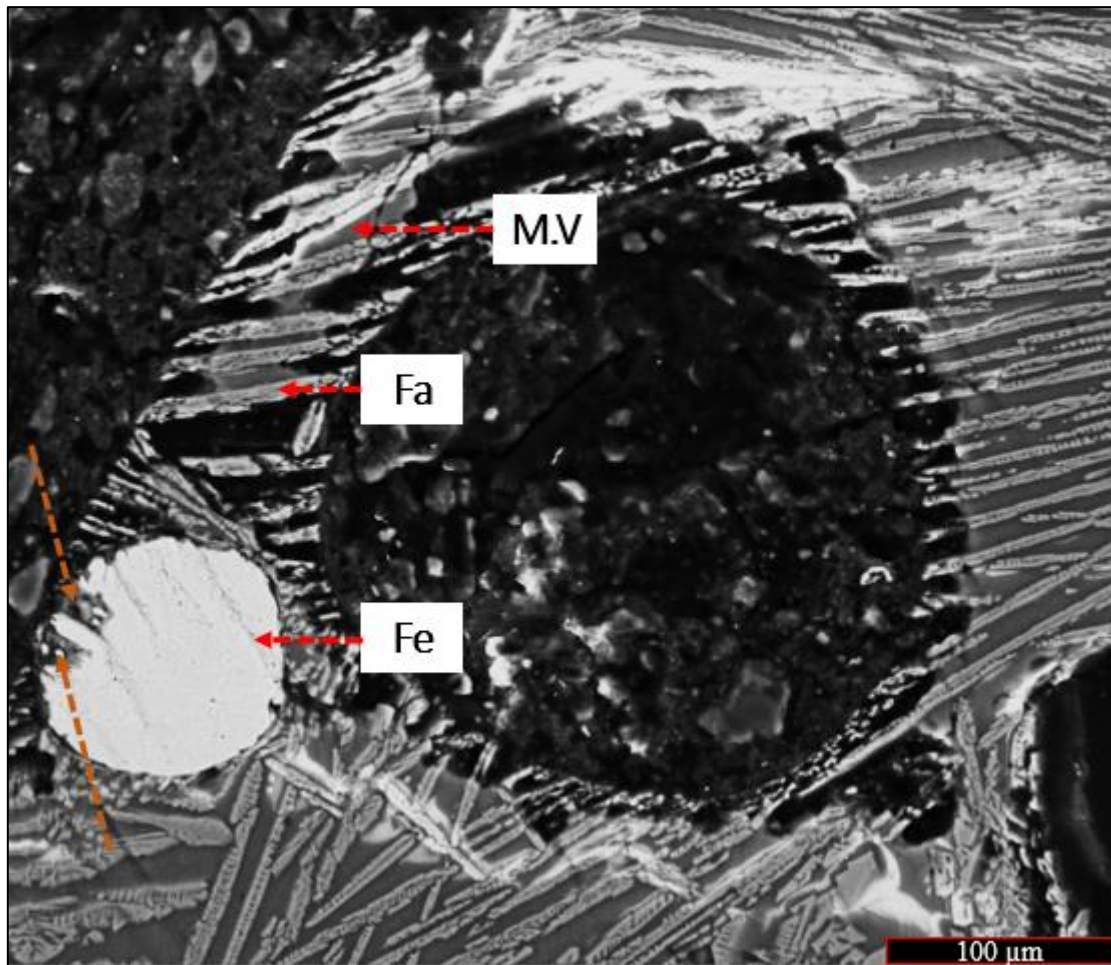
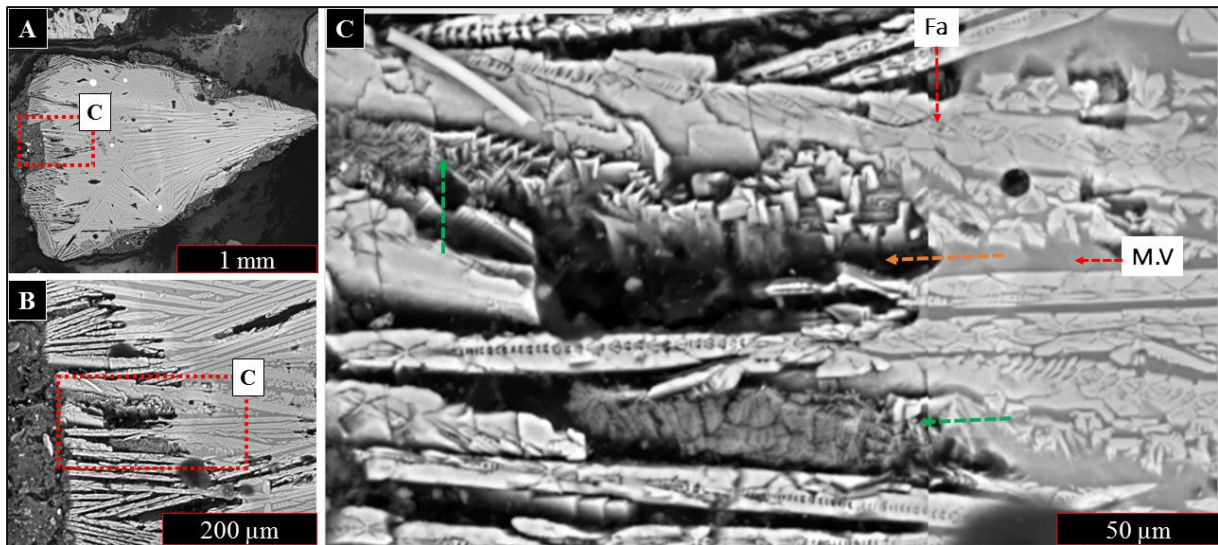


Figure. IV -3 : B : Zoom sur micro-fragment de scorie dense qui illustre une corrosion postérieure du fer métal (Fe) par rapport à la dissolution matrice vitreuse (M.V) et antérieure par rapport aux fayalites (Fa).

### 1.1.3. Dissolution partielle des cristaux primaires

#### a. Scories riches en fayalite

La disparition complète ou partielle de la matrice vitreuse, qui lie les phases primaires des scories denses, laisse place à des lattes de fayalites totalement isolées (Flèche orange sur la **Fig. IV -4-C**). La matrice vitreuse contient des lattes allongées et des micro cristaux de fayalite. Les grosses lattes de fayalite préservent leurs formes initiales, mais la disparition de la matrice vitreuse interstitielle conduit à la formation d'une porosité secondaire au sein de ces grosses lattes de fayalite, alors que les micro cristaux de fayalite de petites tailles et de formes irrégulières subissent une dissolution partielle qui se traduit par une modification morphologique de leurs textures (Flèche vert sur la **Fig. IV -4-C**).



*Figure. IV -4 : A : Image MEB-BSE d'un micro fragment de scorie dense de type 1 en provenance du ferrier F2 au district de Puisaye. B : Zoom sur la bordure gauche de la scorie. C : Illustration de la dissolution partielle de la matrice vitreuse (M.V) dans le cas des scories denses, cette dissolution est observable sous forme d'une porosité créée inter ou intra minéraux. Dans certains cas, des phases secondaires peuvent précipiter sous forme d'un mélange entre la matrice vitreuse dissoute et les microcristaux de fayalite altérés (Flèche vert).*

Suite à la dissolution partielle de la matrice vitreuse, les lattes de fayalite deviennent isolées et peuvent être en contact direct avec le sol (*Fig. IV -5-A*). Un zoom sur ces microcristaux de fayalite (*Fig. IV -5-B*) montre des fissures qui se propagent à l'intérieur de la fayalite, ce qui indique que ces cristaux de fayalite isolés commencent à s'altérer au contact avec le sol. Les effets de ces contraintes sont observés par exemple sur la *figure IV -5-B*; le microcristal de fayalite montre des différences de contraste sur la bordure (zone sombre vs zone claire) et les zones proches des pores avec des fissures de couleur plus sombre. Le microcristal de fayalite reste totalement isolé (*Fig. IV -5-B*), il est marqué par une modification de sa chimie avec la disparition de certains éléments (Fe, Si) et l'incorporation d'autres éléments (C, P et S) sur les bordures.

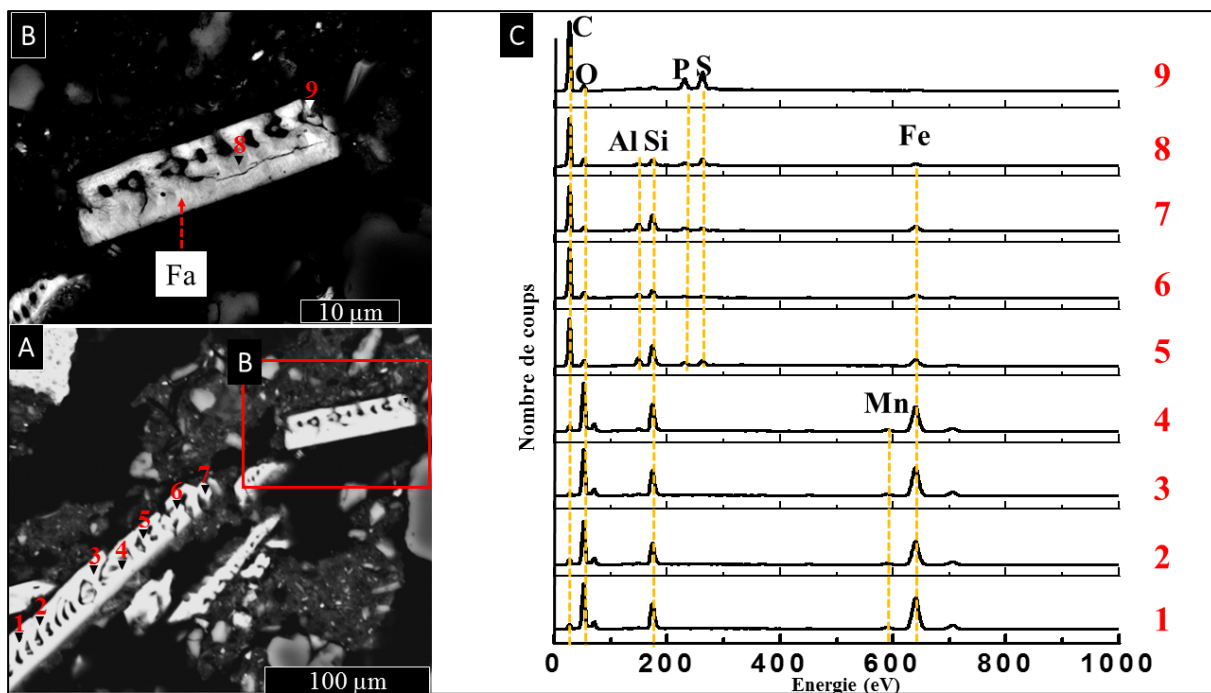


Figure. IV -5 : A-B : Image MEB-BSE qui illustre le contact direct d'un microcristal de fayalite avec le sol, les spectres EDS montre que sur les points 1, 2, 3 et 4 la fayalite contient de moins en moins du Fe et de Si, à partir du point 5 ces deux éléments disparaissent progressivement et d'autres éléments apparaissent comme par exemple, Al, C, P et le S. Sur les deux points 8 et 9 analysés ; Fe et Si existe sous la limite de détection de l'appareil et l'image MEB-BSE (B) montre que le microcristal a subi une succession de contraintes, ce qui a laissé des traces sur sa morphologie comme des fissures, des pores et des fragmentations surtout au bordures. C : Spectres EDS de la fayalite observée en dissolution.

Les résultats obtenus à l'aide de la spectroscopie  $\mu$ -Raman ont également indiqué la dissolution des lattes de fayalite au contact avec le sol (**Fig. IV -6-C**). En effet, on remarque sur les spectres obtenus dans la partie la plus externe de la scorie que les deux bandes situées entre 816 et 837  $\text{cm}^{-1}$  et caractéristiques du mode de vibration des molécules de Si-O, subissent un élargissement qui traduit la modification de la structure cristallographique des fayalites (**Fig. IV -6-D**). On note aussi une forte diminution du pic vers 904  $\text{cm}^{-1}$  (point 8 et 9 sur la **figure IV -6-D**), ce qui peut être dû à la disparition du Mn contenu dans les fayalites (*Chopelas, 1991*).



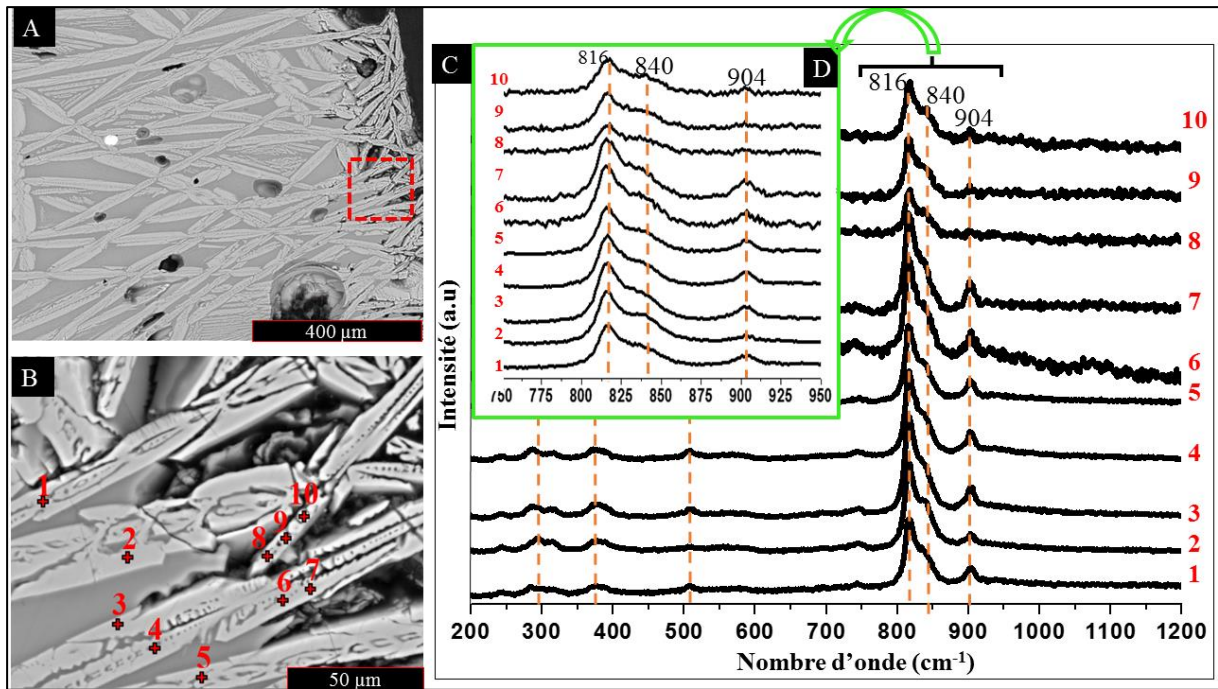


Figure. IV -6: Image MEB-BSE : A : Micro fragment de scorie dense de type 1, B : Zoom sur la bordure altérée du micro fragment de scorie. C : Spectres  $\mu$ -Raman illustrent l'évolution du comportement des lattes de fayalites depuis le cœur de la scorie jusqu'au bordure de la scorie altérée. D : Zoom sur les pics caractéristiques de la fayalite (816-840  $\text{cm}^{-1}$ ), ce zoom montre l'élargissement des pics caractéristiques de la fayalite et la disparition du pic vers 904  $\text{cm}^{-1}$  (point 8 et 9) qu'est lié à l'existence du Mn dans la structure des fayalites.

#### b. Scories riches en wustite

Les scories denses de type 2 sont caractérisées par la présence de wustite, qui montre une résistance à l'altération plus importante que la matrice vitreuse mais moins que les fayalites. Leurs modifications morphologiques (Flèche orange), par rapport à leurs textures dendritiques dans les scories non altérées (*Chapitre III*), témoignent d'un mécanisme de dissolution qui commence par leurs bordures et se propage vers le cœur des minéraux de wustite (*Fig. IV -7 B*).

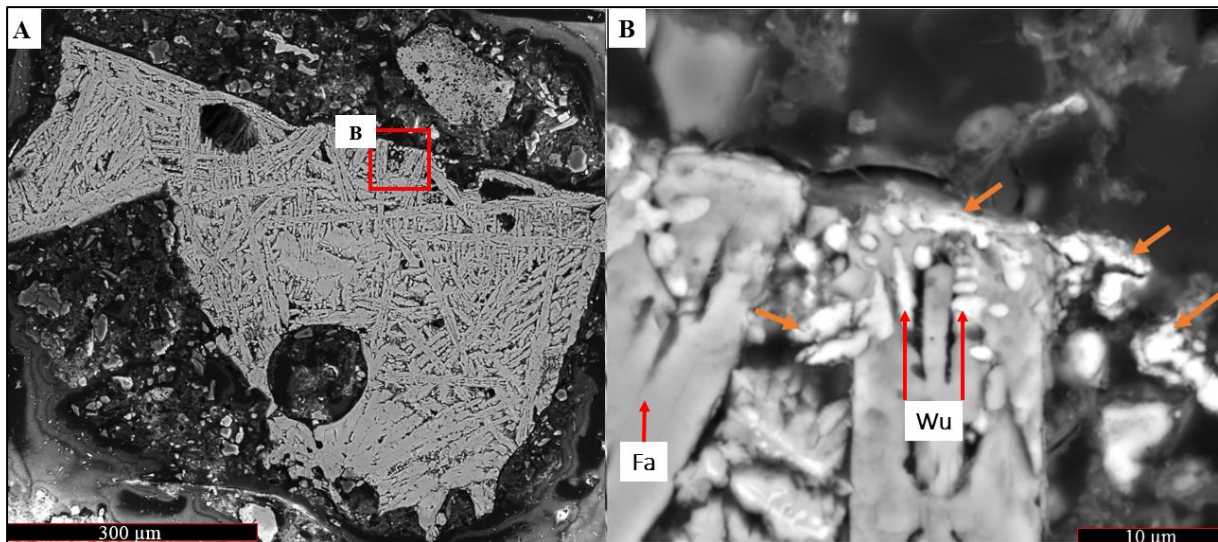


Figure. IV -7 : Image MEB-BSE : A : Micro-fragment de scorie dense de type 2 provenant du ferrier A22 du district de Berthelange. B : Zoom sur la zone d'altération qui illustre les modifications morphologiques des dendrites de wustite (Flèches orange).

### c. Scories riches en spinelle

Les scories denses de type 3 qui se caractérisent par la présence de spinelles et de fayalites cristallisées dans une matrice vitreuse présentent une certaine résistance à l'altération (**Fig. IV -8-A**). Les spinelles, vu leurs structures cubiques et leurs formes anguleuses sont plus résistants à l'altération. Par conséquent aucune modification morphologique n'a été observée sur ces spinelles, à l'exception d'un léger contraste entre la bordure (couleur blanc) et le cœur des spinelles (couleur gris) (Flèche orange sur la **figure IV -8-B**).

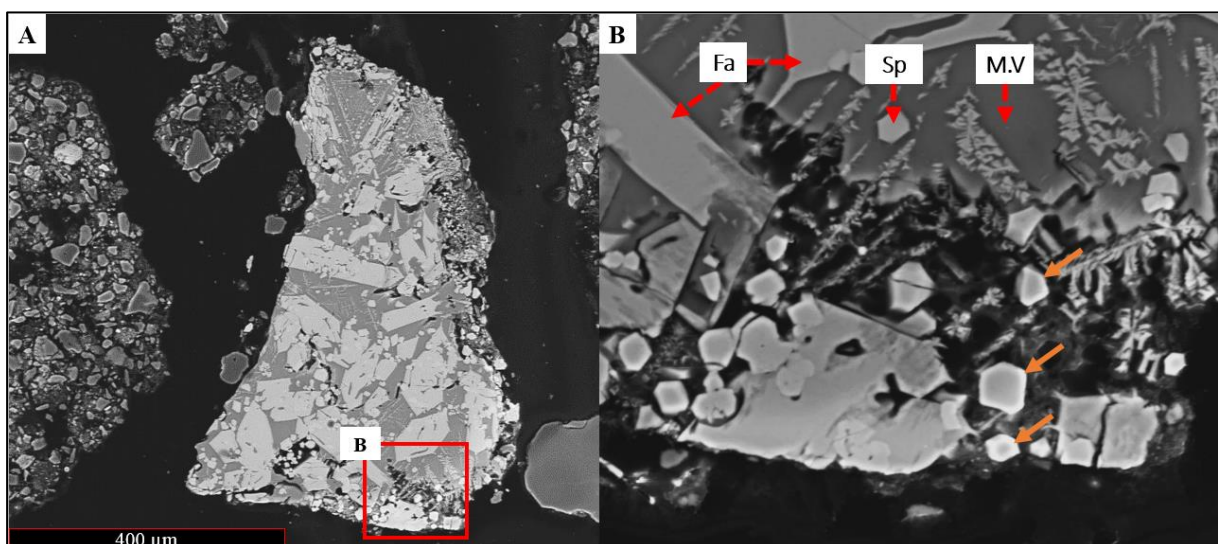


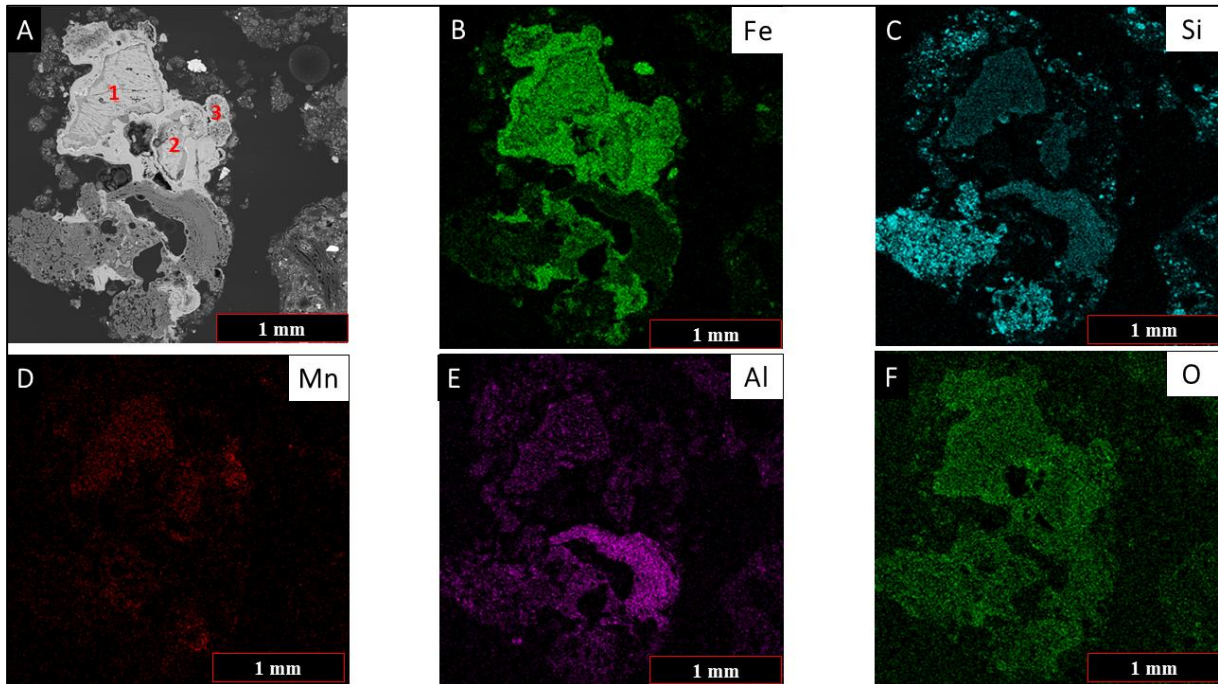
Figure. IV -8 : Image MEB-BSE : A : Scorie dense de type 3. B : Zoom sur la zone d'altération qui illustre les modifications morphologiques des cristaux de spinelles (Flèches orange).

## 1.2. Néof ormation de phases secondaires dans les scories et dans les sols

La précipitation des phases secondaires résulte de l'altération des scories, soit par le mécanisme de dissolution de la matrice vitreuse entraînant une libération de divers éléments chimiques (Fe, Mn, Si) ou par une contribution d'autres phases comme les fayalites et/ou les wustites ainsi que la corrosion du fer métal.

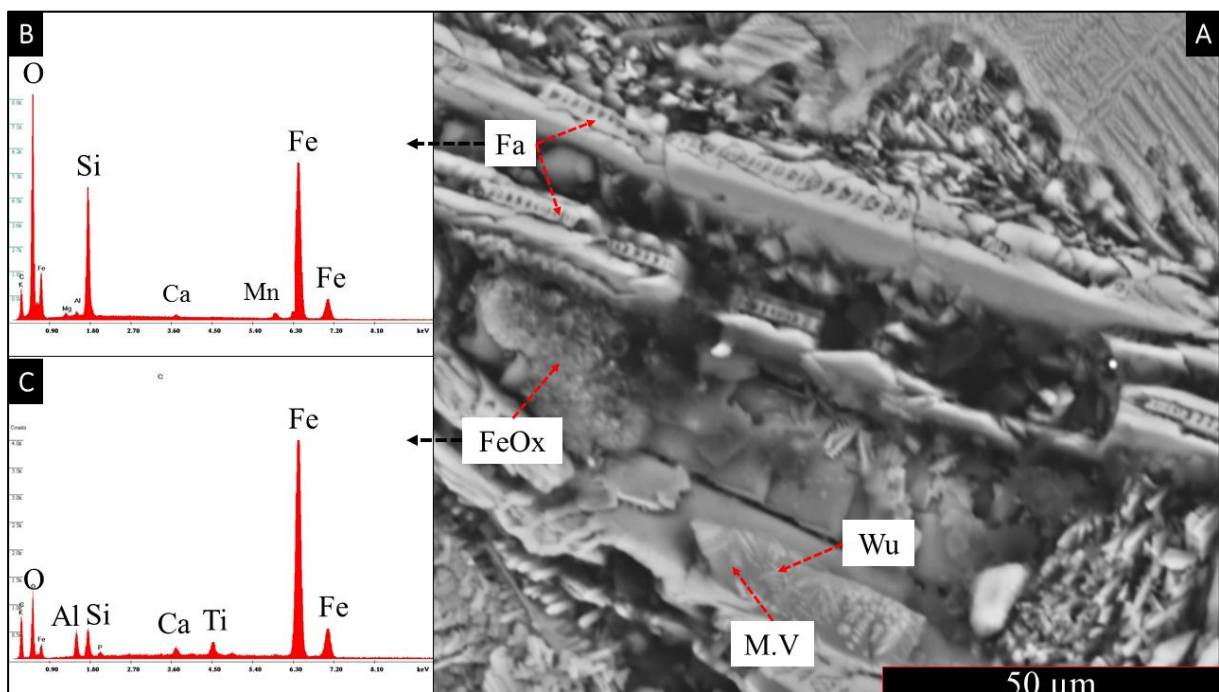
### 1.2.1. Phases néoformées dans les scories

Dans les scories altérées (ex. *Fig. IV -9-A*), la phase secondaire précipitée est principalement sous forme d'oxydes de fer (*Fig. IV -9-B-F*). Ces oxydes de fer se forment en bordure de la scorie sous forme d'une bande dense de couleur gris claire, riche en Fe (*Fig. IV -9-B*), mais pauvre en Al, Mn et Si (*Fig. IV -9-C-E*).



*Figure. IV -9 : A : Illustration d'un micro-fragment de scorie qui présente des signes d'altérations aux bordures, le micro-fragment de scorie est connecté avec une partie de la paroi du four. Cette partie est riche en Si, Al avec quelque contraste en Fe et Mn (B-C-D-E). La bande formée aux alentours de la scorie caractérisée par une couleur grise est très riche en oxyde de fer (B-F). A part les zones de la scorie qui contiennent encore une partie des fayalites et de la matrice vitreuse non altérée complètement, la zone 2 à droite de la scorie contient une quantité remarquable du Mn (D) avec une texture différente, cette zone sera plus développée dans la partie consacrée à la précipitation du Mn.*

Les scories denses, comme mentionné précédemment, peuvent contenir une multitude de phases cristallines (fayalite, wustite, spinelle et leucite). Dans notre cas d'étude, la fayalite soit sous forme de micro-lattes ou de grosses lattes, représente le composant majeur des scories étudiées. Les fayalites et les dendrites de wustite qui cristallisent dans la matrice vitreuse, contribuent significativement à la formation des phases secondaires par leur dissolution partielle (*Fig. IV -10*). Alors que la matrice vitreuse subit une dissolution complète, les microcristaux de fayalites et de wustite subissent à leur tour une dissolution partielle. La dissolution de ces phases primaires et de la matrice vitreuse conduit à la formation d'une phase secondaire dans les pores de la scorie, cette phase secondaire a été identifiée principalement comme un oxyde de fer (*Fig. IV -10-C*).



*Figure. IV -10 : A : Image MEB-BSE qui illustre la dissolution partielle de la matrice vitreuse (M.V) inter et entre les cristaux de fayalites(Fa). Cette matrice vitreuse contient aussi des micro-dendrites de wustite. B : Spectre EDS de la fayalite. C : Spectre EDS qui montre la formation des phases secondaires dans les pores de la scorie après la dissolution de la matrice vitreuse et des fayalites. Ces phases secondaires contiennent principalement des oxydes de fer (FeOx) avec des traces Al, Si, Ca et Ti.*

Une autre zone sur un micro-fragment de scorie dense (*Fig. IV -11-A*), illustre le même mécanisme. Sur le point 1 (*Fig. IV -11-B*) qui représente la phase néoformée de couleur grisâtre, on remarque d'après le spectre EDS que la phase secondaire est un oxyde de fer (*Fig. IV -11-C*). Sur la *Figure IV -11-D*, on remarque la précipitation d'une phase secondaire de couleur blanche et les analyses EDS ont montré que ces phases correspondent à des oxydes de fer (*Fig. IV -11-F*), notamment au niveau du point 2 (*Fig. IV -11-E*). Il faut noter aussi que les

fayalites participent aussi à cette précipitation des phases secondaires riches en fer, sauf que leurs dissolutions partielles ne se remarquent pas souvent sur les gros lattes de fayalites. Par contre, cette dissolution est observable sur des microcristaux de fayalite de taille entre 5 à 10  $\mu\text{m}$ . Par exemple, sur les *figures IV-11-B et IV-11-E*, qui présentent le détail de microcristaux de fayalite, on peut remarquer qu'en bordure de la fayalite, il existe une liaison entre ce microcristal et la phase néoformée ; cela pourrait traduire une transformation directe de la fayalite en oxydes de fer avec une conservation partielle de la forme d'origine du cristal de fayalite (pseudomorphose)

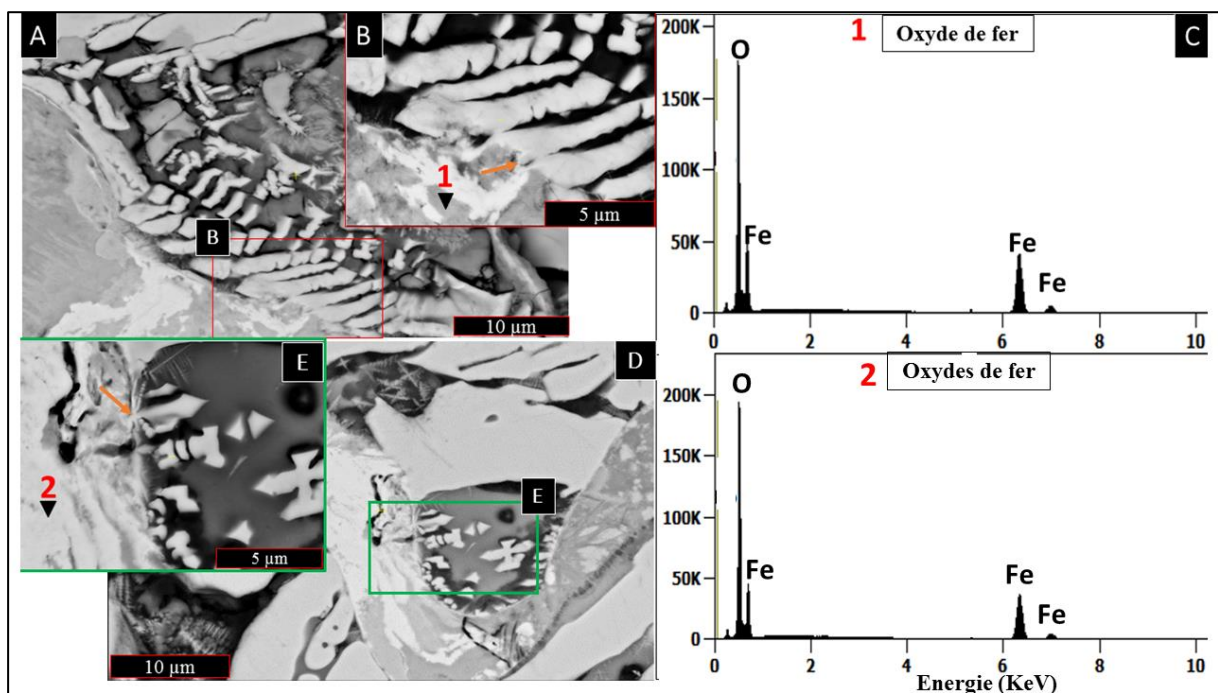


Figure. IV-11 : A-B-D-E : Image MEB-BSE qui illustre la précipitation des phases secondaires. C-F : Spectre EDS sur les points d'analyses 1 et 2 qui représentent des oxydes de fer.

Des analyses minéralogiques ont été effectuées sur un microfragment de scorie dense altérée dans le sol du ferrier A9 du district de Berthelange (*Fig. IV-12*). Les résultats obtenus montrent que la scorie contient en plus des fayalites, considérée comme phase primaire, des phases secondaires néoformées sur les bordures et dans les fissures et les pores de la scorie altérée. Ces phases secondaires ont été identifiées comme un mélange entre la magnétite, la maghémite et la goéthite

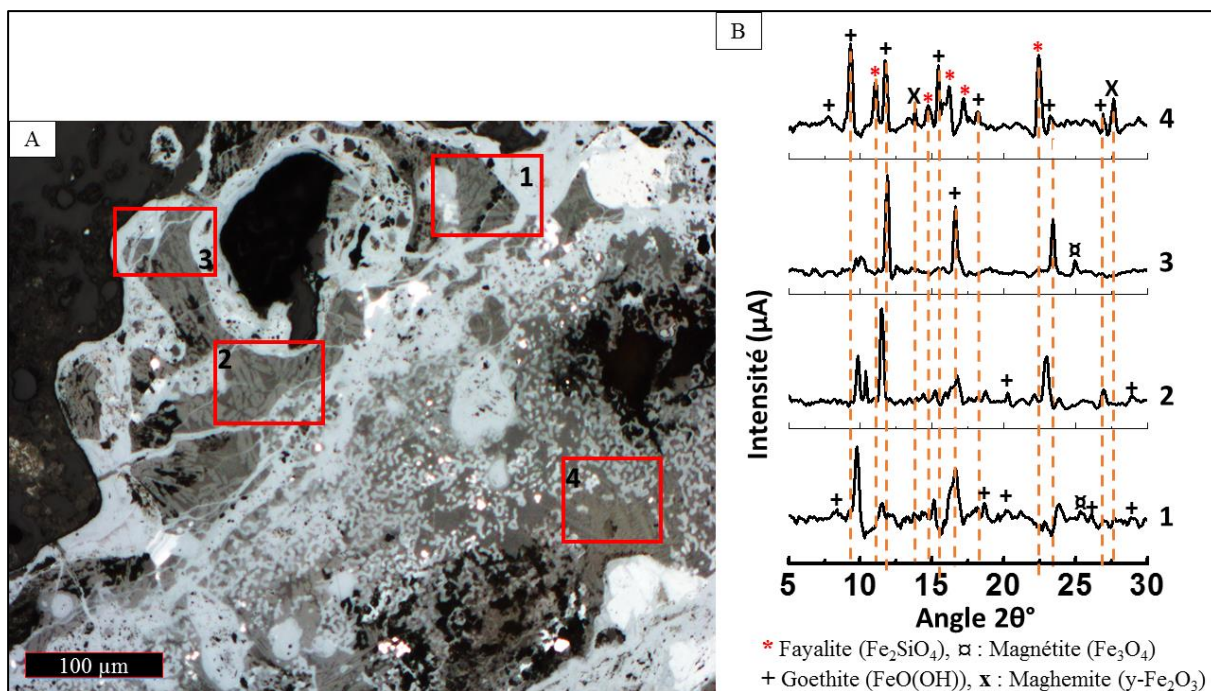


Figure. IV -12 : A/Image au microscope optique d'une zone d'un microfragement de scorie dense altéré. B : Spectre de  $\mu$ XRD de 4 zone sur le cliché A dont on détecte les fayalites\*, les maghémities (x), les magnétites ( $\alpha$ ) et les goethites (+).

Pour différencier la nature minéralogique de ces oxydes de fer, des analyses supplémentaires ont été effectuées à l'aide de la Micro-Raman (**Fig. IV -13-B**). Sur la **figure IV -13-A**, on peut distinguer deux zones de précipitation. La première zone correspond à l'intérieur de la scorie où la porosité secondaire issue de la dissolution de la matrice vitreuse est marquée par la précipitation d'une magnétite secondaire (point 4 et 7). Cette dernière diffère morphologiquement de la magnétite primaire, elle-même partiellement transformée en goethite (points 3 et 5). Ces phases se développent sous forme d'encroûtements sur les phases primaires reliques de la scorie. La deuxième zone correspond à l'extérieur de la scorie où on observe un encroûtement en bandes concentriques d'hématite (points 8 et 9). On note également une fissure avec un remplissage secondaire identifiée comme de la goethite (point 6); cette dernière connecte la partie externe de la scorie avec la zone plus interne, ce qui montre que la précipitation de la goethite n'empêche pas forcément la propagation de l'altération au sein de la scorie.

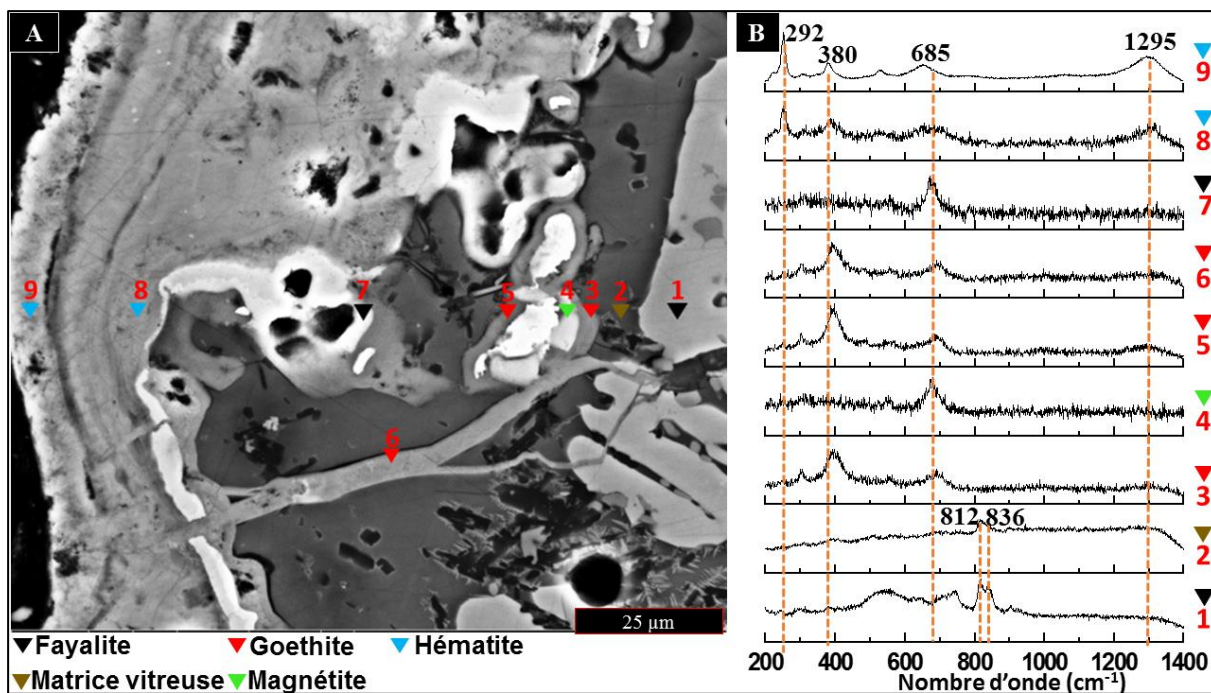


Figure. IV -13 : A : Image MEB d'une scorie dense altérée. B : spectres  $\mu$ -Raman qui montrent les relations texturales entre les phases minéralogiques ; à part les deux points 1 (Fayalite) et 2 (Matrice vitreuse), tous les autres points d'analyses représentent des phases secondaires qui sont soudées entre eux, comme sur les 3, 5, qui sont identifiées comme de la goéthite avec leurs couleurs grisâtres remarquable dans la plupart des scories. Cette goéthite contourne la magnétite (points 4 et 7) qui a une couleur grise claire à grise blanc et elle propage depuis la bordure jusqu'au cœur de la scorie. Les deux derniers points d'analyse 8 et 9 montrent un co-précipitation de la goéthite et de l'hématite.

La dissolution de la matrice vitreuse et des fayalites est associée avec une néoformation de phases secondaires qui se développent le long des fissures de la scorie (**Fig. IV -14-A-B**). On remarque à partir de cette figure que les scories riches en fayalite sont traversées par un réseau de fissures remplies par un assemblage goéthite-hématite aux points 2, 3, 4, 5 et 6. Très localement sur le point 11, on peut noter la présence de magnétite au sein de cet assemblage secondaire.

La précipitation de la goéthite dans les fissures et les zones poreuses est une caractéristique morphologique et minéralogique de l'altération et de la dissolution des phases primaires des scories denses. Il faut noter que cette goéthite est en association avec l'hématite, ce qui met en évidence une transformation de ce type d'oxyde de fer en hydroxide de fer (Goéthite) suite au contact avec l'air, l'eau et le sol.

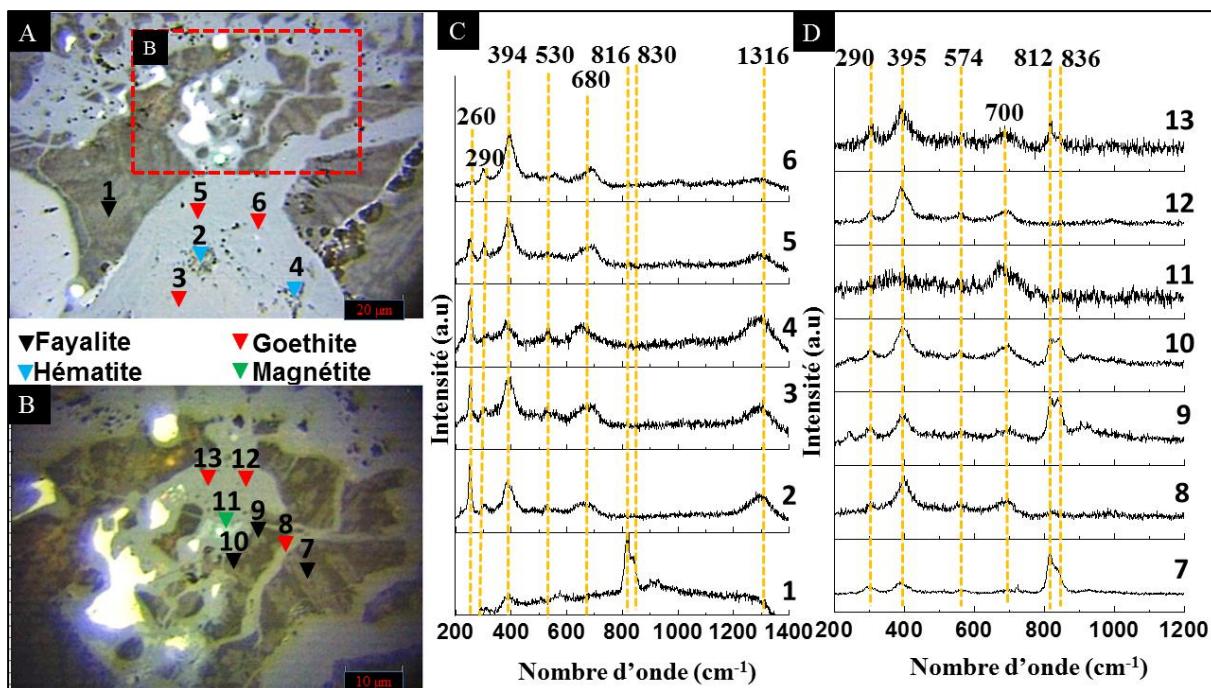


Figure. IV -14 : A-B : Images au microscope optique qui montrent la précipitation des phases secondaires de couleur grise dans les fissures de la scorie. C-D : Spectres  $\mu$ -Raman obtenus sur une série d'analyse pour identifier la minéralogie des phases secondaires et leurs connexions avec les phases primaires de la scorie. Sur le point 1, par exemple, on identifie de la fayalite et à partir du point 2, on est sur des oxyhydroxydes de fer identifiés comme de la Goethite, de l'Hématite et de la magnétite. Il faut noter aussi que sur certains points d'analyses, qui y ont visés des zones de contact entre le système fayalite-matrice vitreuse-Goethite (Point 9 et 10), les spectres  $\mu$ -Raman ont signalé la présence des bandes caractéristiques de ce système même avec un plus de magnétite sur le point 10.

Les oxydes de fer précipitent sous une autre morphologie au niveau des bordures des scories vitreuses. On les trouve alors sous forme de couches successives (*figure. IV -15*). Les spectres EDS illustrés dans la *figure IV -15* montrent que l'altération d'une scorie totalement vitreuse (Point 1 et 2 sur la zone 1) conduit à la précipitation des couches micrométriques de 5 à 50  $\mu\text{m}$  formées principalement d'oxydes de fer (point 3, 5 et 6 sur la zone 3). La zone 2 peut être considérée comme une zone intermédiaire puisqu'elle contient encore de la silice et du fer et donc probablement du verre, mais l'intensité du pic de Fe augmente alors que celle de la Si diminue (Point 3). Sur la zone 4, les deux spectres obtenus (Point 8 et 9) montrent que les couches issues de l'altération de la scorie vitreuse sont en contact direct avec le sol vu la réapparition de la Si et de l'Al et la diminution de l'intensité du pic de Fe.



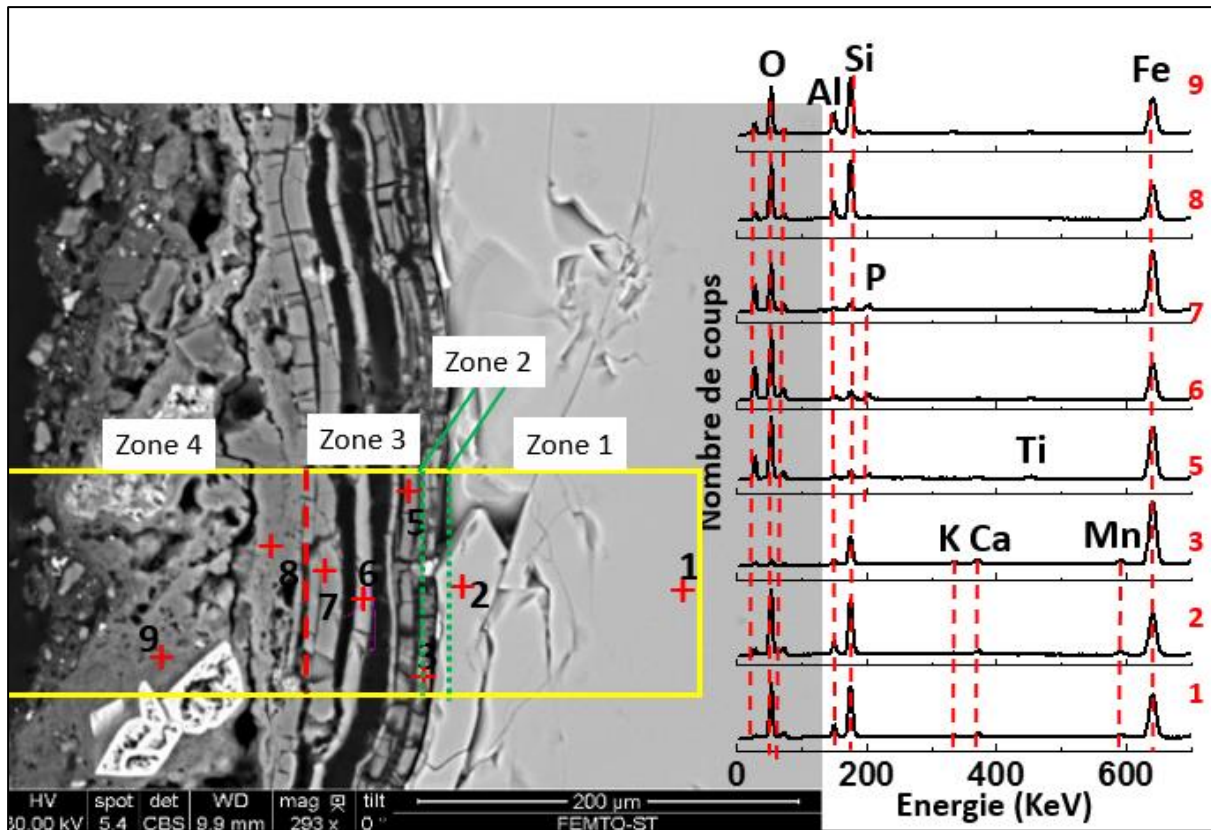


Figure. IV -15 : Image MEB-BSE et des spectres EDS qui illustrent l'altération des scories vitreuses et la précipitation des oxydes de fer sous des couches micrométriques. **Zone 1** : Matrice vitreuse, **Zone 2** : Front d'altération, **Zone 3** : Couches d'oxyde de fer, **Zone 4** : Contact avec le sol.

Certains spectres obtenus par spectrométrie  $\mu$ -Raman ont montré la formation d'oxydes de Fe principalement sous forme de magnétite en bordure de la scorie (**Fig. IV -16-C**). Il faut noter que dans ce stade d'altération, nous avons pu identifier la formation de magnétite comme oxyde de fer, alors que dans d'autres cas de figure où le stade d'altération est bien développé, la détection d'un signal  $\mu$ -RAMAN est délicate vu **1**) la présence des impurtes provenant du sol et **2**) la structure mal cristallisée des couches riches en Fe observées en bordure des scories vitreuses.

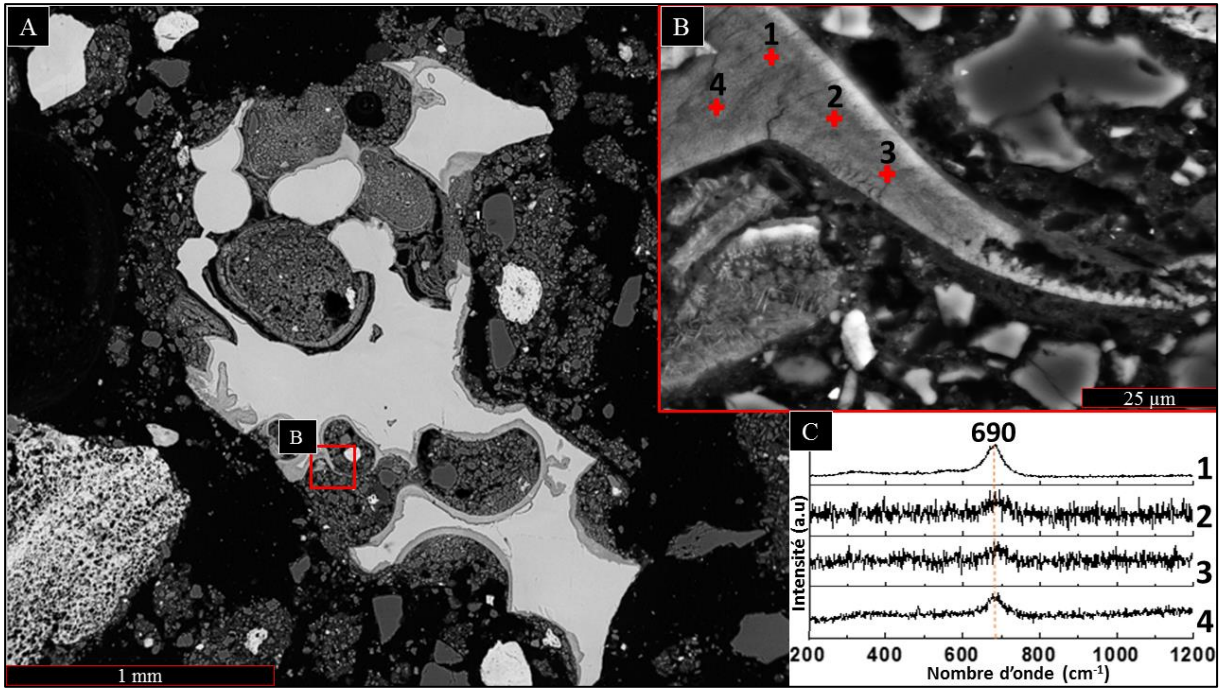


Figure. IV -16 : Image MEB-BSE : A : Scorie vitreuse altérée. B : Zoom sur la zone d'altération. C : Spectres  $\mu$ -Raman qui montre la précipitation de la magnétite au bordure de la scorie après la dissolution partielle de la matrice vitreuse.

Concernant le manganèse qui se redistribue dans les scories altérées sur les parties externes des scories (Fig. IV -17-A), tous les microcristaux observés présentent une forme cubique de taille entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ . On observe que ces microcristaux sont empilés de manière très aléatoire (Fig. IV -17-B). Les spectres EDS montrent que ces microparticules sont composées principalement du Mn adsorbé sur des oxydes de Fe (Fig. IV -17-C).

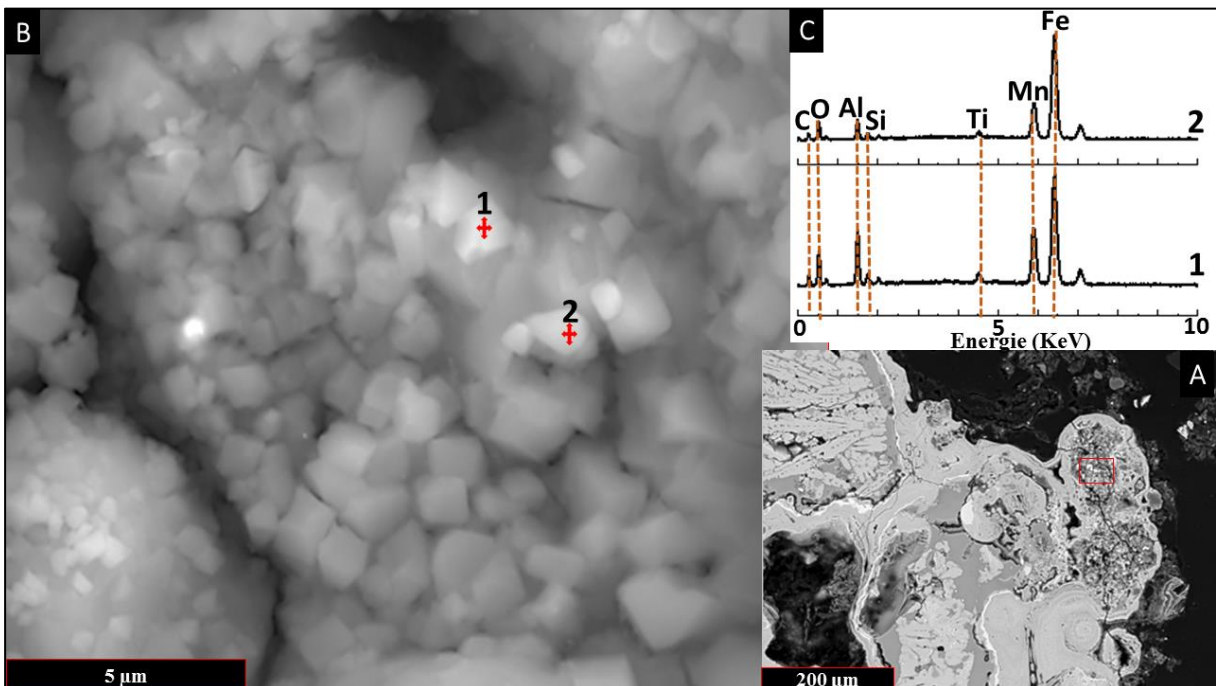


Figure. IV -17: A: Images MEB-BSE qui montre un zoom sur la côté droite de la Fig. 17-A. B : Image MEB-BSE sur une zone où le Mn est bien présent sous formes de grains micrométriques de taille entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 2  $\mu\text{m}$ , ces grains ont des formes cubiques. C : Spectres d'analyses EDS sur les micro-grains cubiques riches en Mn, la plupart des spectres ont montré que le Mn est adsorbé sur des oxydes de Fe et point 1 et 2.

Ce mode de redistribution de Mn a aussi été observé au sein des scories vitreuses altérées (Fig. IV -18-A), sauf que cette fois le manganèse précipite sous forme des nanoparticules qui ne dépassent pas les 100 nm et se rassemblent entre pour former des structures micro-dendrites (Fig. IV -18-B). Les cartographies chimiques EDS montrent que ces nanoparticules sont constituées principalement de Fe et de Mn (Fig. IV -18-C-E). On note la présence de silice dans le cœur et dans la bordure externe (Fig. IV -18-D-F).

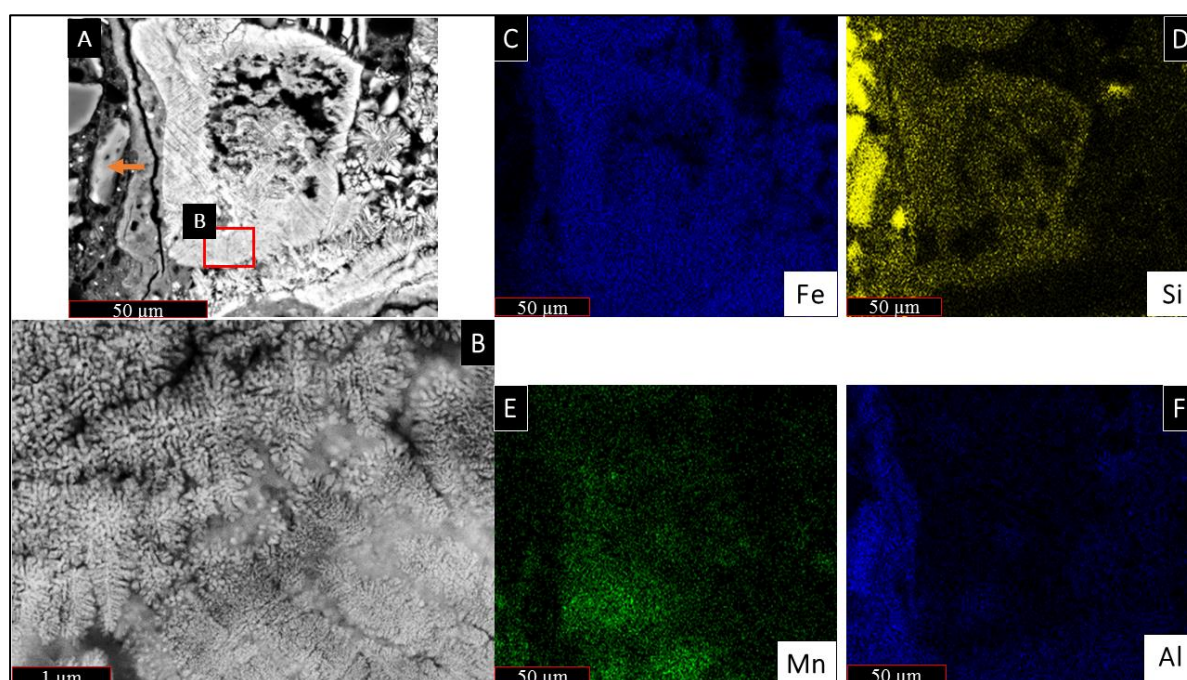


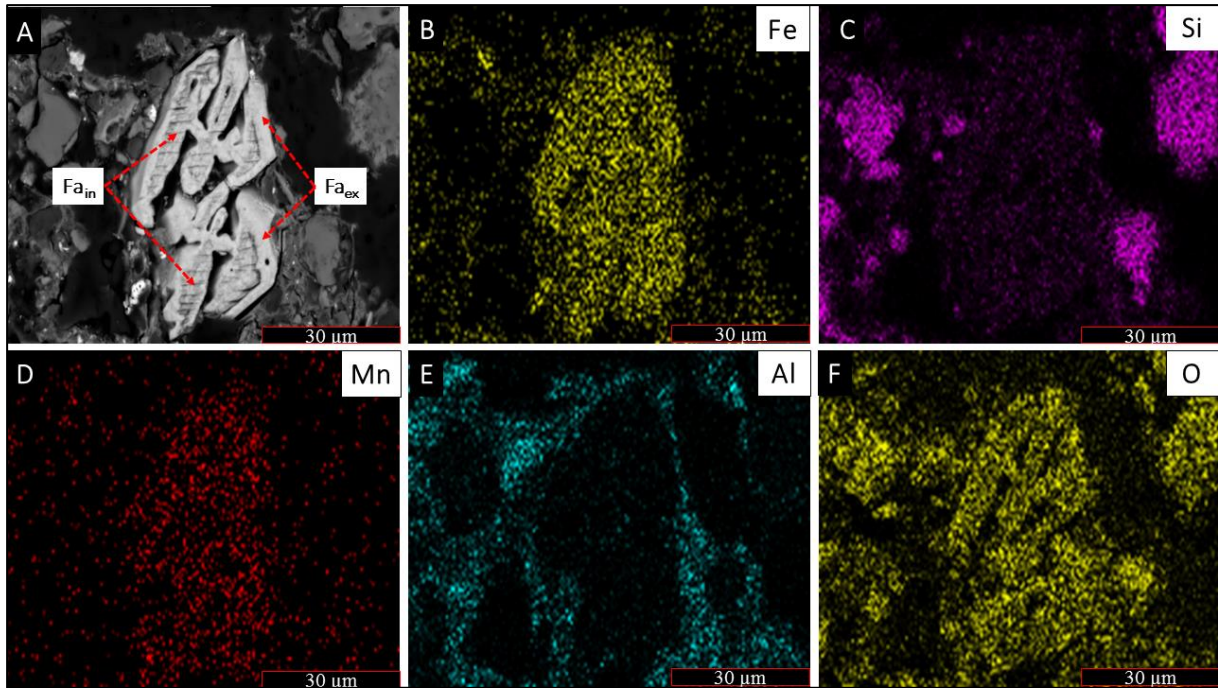
Figure. IV -18 : A et B : Image MEB-BSE ; le cliché B montre que le Mn précipite sous forme de nanoparticules qui ne dépassent pas les 100 nm et se rassemblent entre pour donner naissance à des structures qui rassemblent à des flocons de neige. Les cartographies chimiques EDS montrent que ces nanoparticules sont constituées principalement du Fe et Mn (C-E). Par contre Si et Al se concentrent plus dans le sol (D-F), soit dans le quartz détritique ou dans des petits micro fragment de scorie vitreuse non altéré (flèche orange (A)).

### 1.2.2. Phases néoformées dans les sols

La figure IV -19-A illustre un micro-fragment de scorie où il ne reste plus qu'un microcristal de fayalite de 30  $\mu\text{m}$  de largeur et de 60  $\mu\text{m}$  de longueur en contact direct avec le sol. Les fayalites ont subi une altération marquée par des modifications texturales et morphologiques. Ces modifications sont visibles en bordure de cristal avec un changement de couleur (gris plus clair) qui ne dépasse pas les 5  $\mu\text{m}$  de largeur et une texture lisse, surtout en

bordure droite du cristal ( $Fa_{ex}$ ) alors qu'au milieu du cristal e fayalite, (noté  $Fa_{in}$ ), une texture plus sombre et plus dégradée est visible.

Les cartographies chimiques associées à ce microcristal de fayalite montrent une différence entre le comportement du Fe et du Mn et celui de Si et de Al. Fe et Mn restent piégés dans le microcristal de fayalite (*Fig. IV -19-A-D*) alors que Si et Al ont tendance à migrer dans le sol (*Fig. IV -19-C-F*).



*Figure. IV -19 : A : Image MEB-BSE d'un microcristal de fayalite de morphologie différente, sur sa taille qui fait entre 30 µm de largeur et 60 µm en longueur, sa texture à l'intérieur appelée  $Fa_{in}$  est plus sombre et des traces de dégradation lui diffère de l'extérieure  $Fa_{ex}$  qui se caractérise par une morphologie plus lisse. Les cartographies chimiques montrent que le Fe et le Mn (B-D) restent piégés dans le microcristal de fayalite sauf que la Si (C) et Al (E) migrent vers le sol et contournent les grains de quartz détritique et les argiles.*

Un autre microcristal de fayalite isolé dans le sol est visible sous une morphologie différente ; il s'agit ici d'une fine latte qui dépasse pas 3 µm de largeur (*Fig. IV -20-A*). Cet aspect squelettique augmente probablement la surface de réactivité ce qui facilite la dissolution partielle du cristal et favorise la création des fissures au sein de leurs structures (*Fig. IV -20-B*). Des microcristaux se forment au sein de la porosité qui se développe à partir des fractures/fissures au sein des cristaux de fayalite ; il s'agit principalement d'oxydes de fer (Point 3 et 4 sur *Fig. IV -20-A-C*).

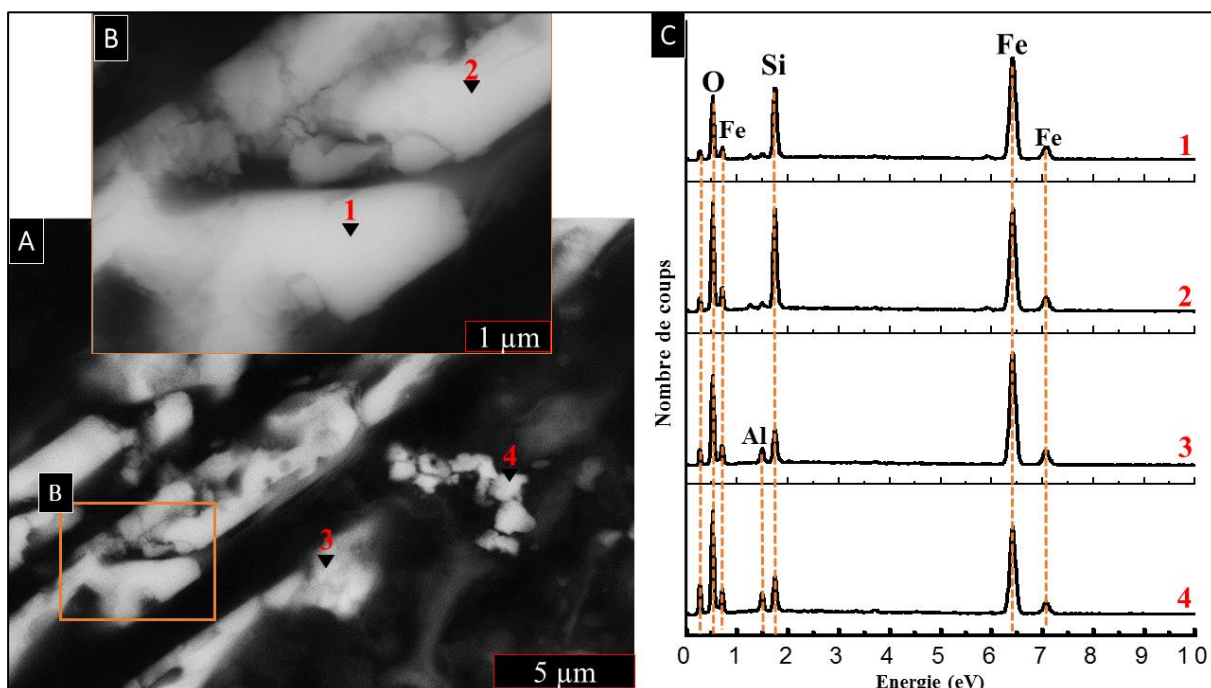


Figure. IV -20: A-B : Image MEB-BSE d'un microcristal de fayalite isolé dans le sol : Les deux figures montrent bien que la fayalite subit une fragmentation qui conduit à la modification de la morphologie et la texture de la fayalite. Les spectres EDS à droite de la figure montrent que sur les deux points 1 et 2, on détecte des fayalites et sur les points 3 et 4 on identifie des oxydes de fer.

On observe sur la **figure IV -21-A**, que la limite sol-scorie est marquée par une zone de transition avec des variations de Fe, Si, Mn et O. Cette zone contient une couche issue de l'altération de la scorie vitreuse ; cette couche est riche en oxydes de Fe (**B-F**) mais présente une bande riche en Mn avec des traces de Fe et de Si (**B-C-D**). Cette bande représente un enrichissement en Mn depuis la matrice vitreuse (M.V) vers le sol. En plus des couches issues de l'altération qui sont riches en Fe et la bande riche en Mn, des plages d'oxyde de Fe (**B-F**) précipitent en contact direct avec des cristaux riches en Si et/ou en Al, tel que le quartz et des minéraux argileux préexistant dans le sol (**C-E**).

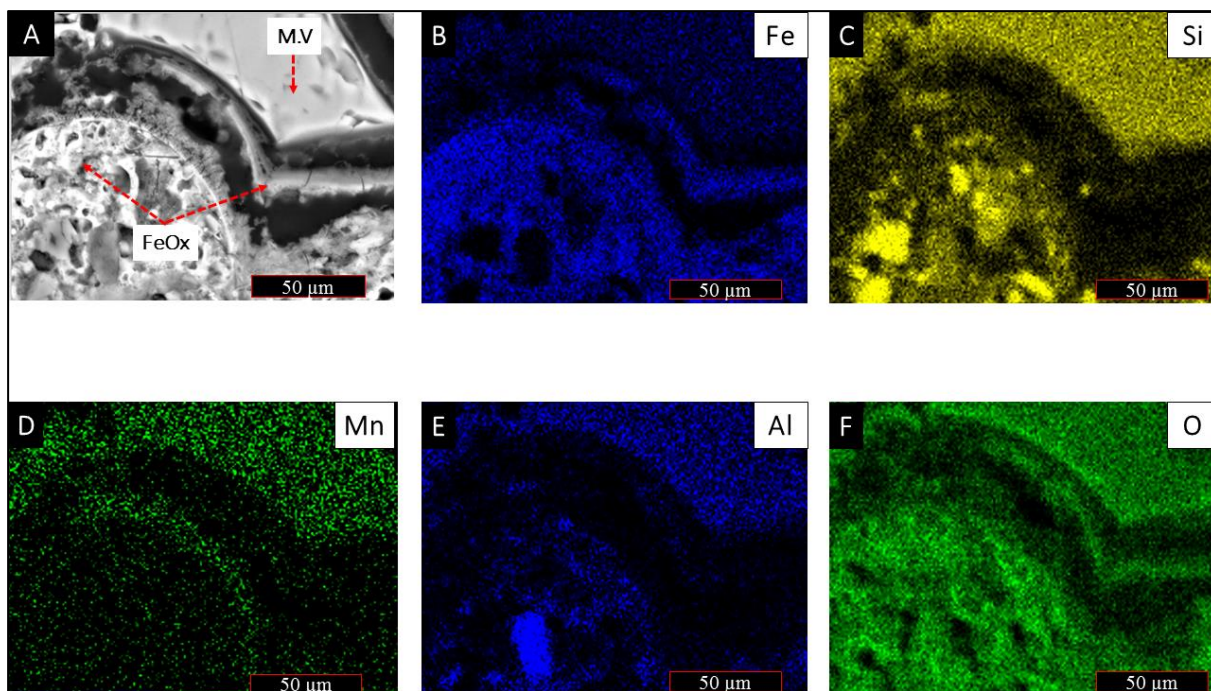


Figure. IV -21 : Image MEB-BSE et cartographie chimique: Les phases secondaires et les couches d'altération formées après la dissolution de la matrice vitreuse sont riches en oxyde de fer (B-O). La couche de forme argileuse qui sépare les couches d'altération des phases secondaires est riche en Mn, Fe et un peu de Si (B-C-D). L'Al et Si (C-E) peuvent exister déjà dans le sol sous forme de quartz ou d'argile.

Pour comparer nos résultats avec des sols qui contiennent pas des phases secondaires issus de l'altération. La **figure IV-22** montre bien que les sols non contaminés présentent des faibles contrastes pour le Fe et le Mn, alors qu'ils sont riches en oxydes de Al et de Si, reflétant principalement le fond pédogénique des sols.

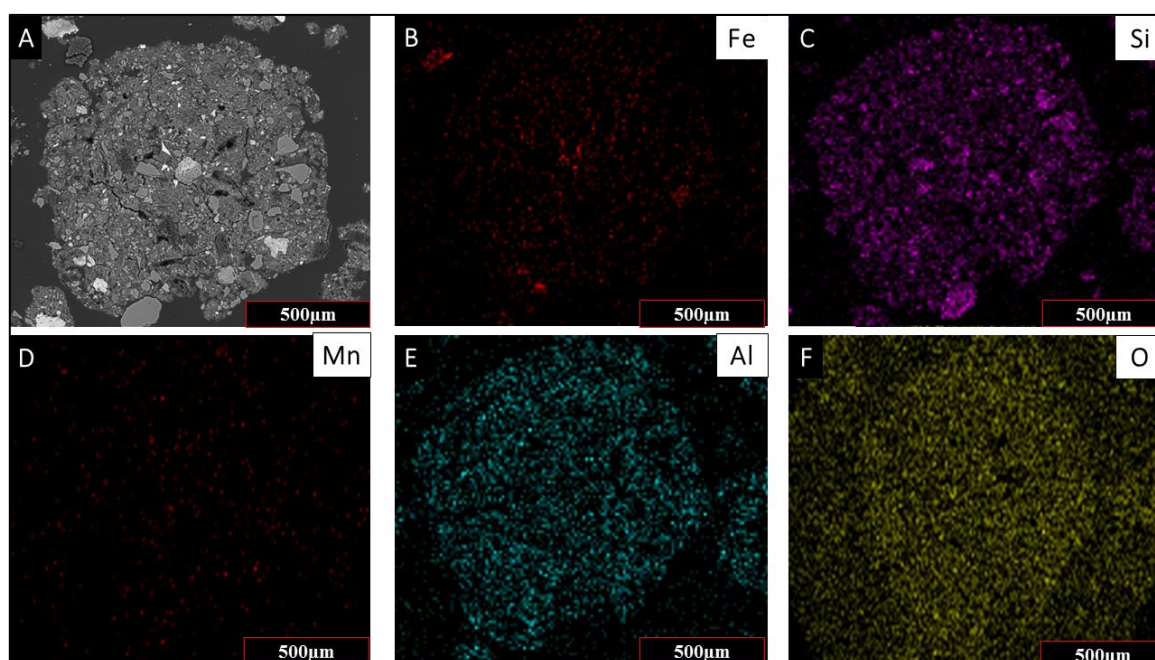


Figure. IV-22 : A : Image MEB-BSE d'un sol non contaminé dans le district de Berthelange. B, C, D, E, F : Cartographie chimique (EDS) du Fe, Si, Mn, Al et O, respectivement.

L'autre mode de précipitation du Mn est illustré dans les trois figures (Fig. IV -23-24-25). Dans ce cas, le Mn ne se redistribue pas directement dans la scorie altérée mais il précipite dans le sol avoisinant. En effet, nous avons observé deux cas de précipitation qui diffèrent minéralogiquement, texturalement et chimiquement. Dans le premier cas, le Mn précipite sous forme d'un agrégat de taille de 150x50 µm avec une forme irrégulière (Fig. IV -23-A-D). Un zoom effectué sur cet agrégat voiléux a montré qu'il était constitué principalement de très fines lattes automorphes avec des nanoparticules qui ne dépassent pas 1µm (Fig. IV -24-A). Cette morphologie reflète probablement la texture des oxyhydroxyde de Mn. Les cartographies chimiques montrent que cet agrégat englobe des cristaux de quartz de forme arrondie et dont la taille varie entre 15 et 25 µm (Fig. IV -23-A-C). Les cartographies montrent aussi que cet agrégat est riche en oxydes de Fe et Al (Fig. IV - 23-B-E-F). Les analyses chimiques ponctuelles ont montré que le Mn dans cet agrégat est plutôt associé avec les aluminosilicates, avec des traces de Fe, Ti, K et Ca (Fig. IV -24-B).

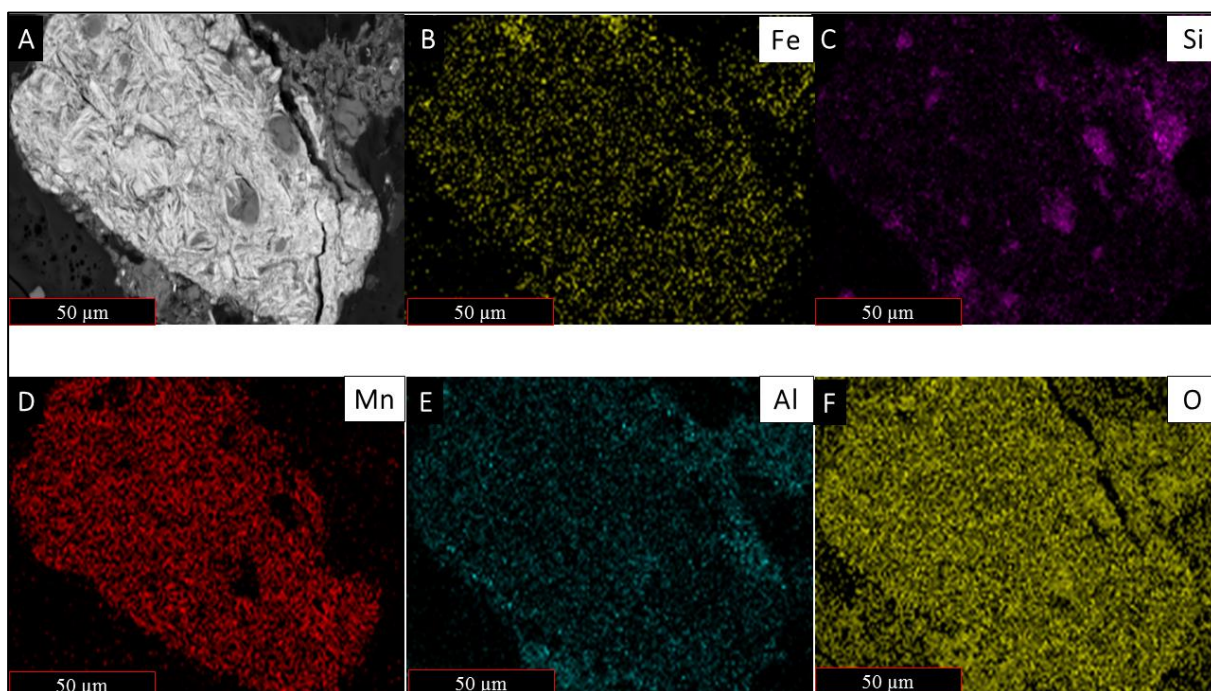


Figure. IV -23 : Image MEB-BSE et cartographie chimique EDS d'une zone riche en Mn. Cette zone a été ciblée grâce à des cartos EDS à grande grossissement. Ils ont permis de repérer le fragment figurant sur le cliché A. Ce fragment de taille micrométrique entre 50 µm en largeur et 100µm en longueur a été situé dans le sol à proximité d'une scorie partiellement altérée. Il a une texture aciculaire avec une couleur blanche qui contient quelques grains de formes arrondies de couleur grise et de taille allant de 5 µm et 15 µm. Les cartographies chimiques ont montré que le Mn est lié aux Fe et Al dans ce fragment (B-D-E), les micro-grains observés de couleur grise ne contiennent que de la Si avec des traces d'Al (C-E).

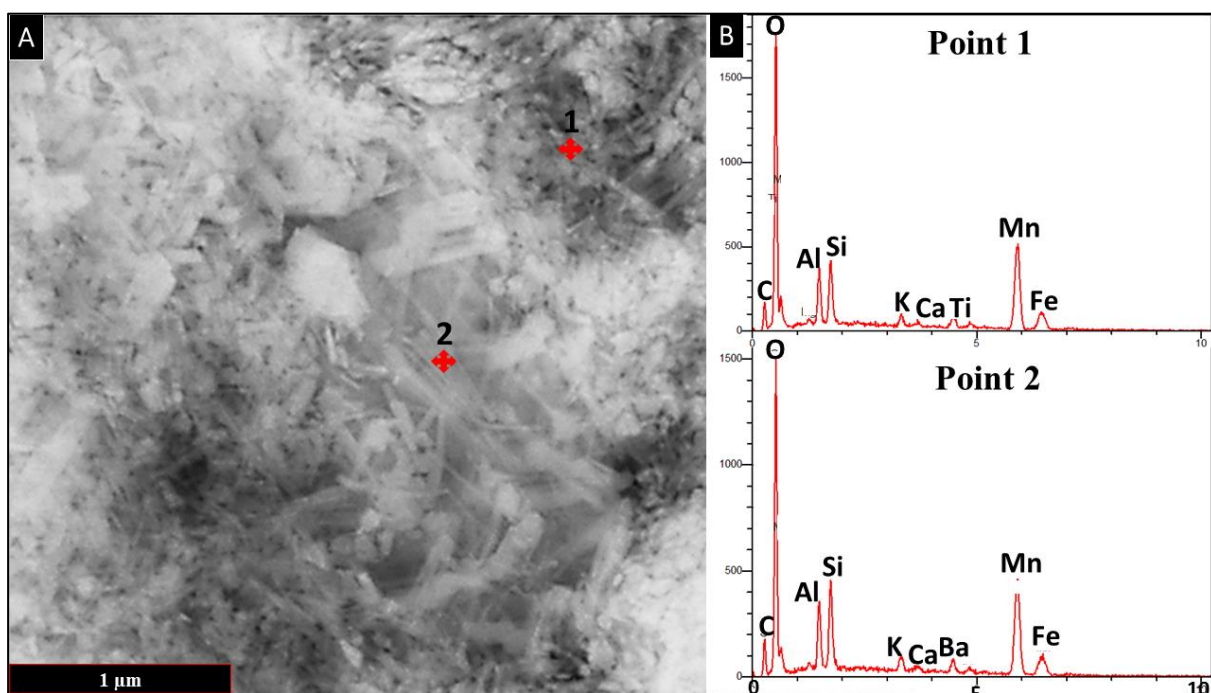


Figure. IV -24 : A : Image MEB-BSE qui montre un zoom sur le fragment riche en Mn. B : Spectre EDS sur deux points d'analyses. Cette figure nous montre que le Mn précipite sous forme de très fine lattes et voiles nanométriques mélangées avec des nanoparticules arrondies et parfois anguleuses, les spectres EDS montrent que le Mn précipite sous une phase secondaire riche en silicate d'aluminium avec des traces de Fe.

Dans le deuxième cas, le Mn précipite sous forme d'un agrégat qui présente une texture conglomérée (**Fig. IV -25-A**). Cet agrégat riche en Mn contient des cristaux de quartz de forme allongée et irréguliers de 12 à 40  $\mu\text{m}$  (**Fig. IV -25-A-C**). La zone riche en Mn est essentiellement associée à des aluminates de fer (**Fig. IV -25-B-D-E**).



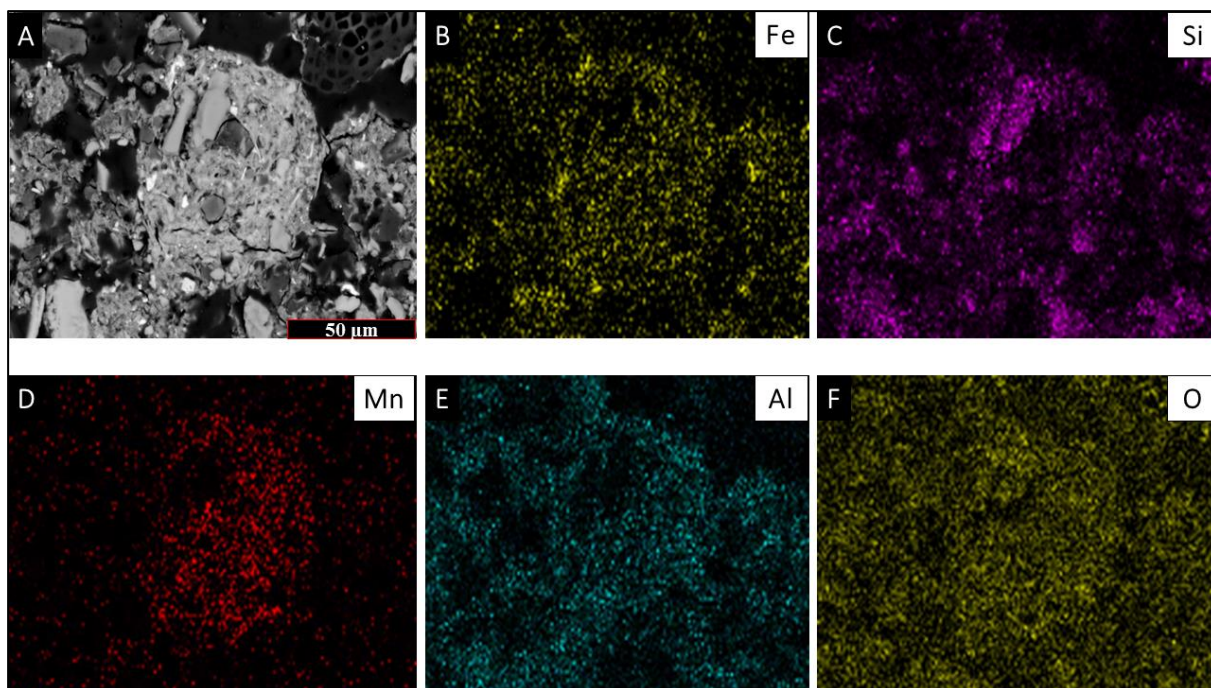


Figure. IV -25 : A : Image MEB-BSE qui illustre la précipitation du Mn sous forme de concrétion ou d'agrégat agglomérer riche en Fe et Al (B-E) ces deux éléments semblent jouer le rôle de liant entre les cristaux de quartz riche en Si (C).

En conclusion de cette partie, on peut distinguer deux cas : Soit une précipitation des oxyhydroxydes de Fe et Mn au sein de la scorie ou une reprécipitation de ces deux éléments dans le sol. Dans le premier cas, nous avons remarqué que les oxyhydroxydes de Fe précipitent dans les fissures, les pores et en bordure des scories. La morphologie et la texture de ces oxyhydroxydes précipités dépend du type de la scorie ainsi que sa charge minérale. Les scories vitreuses développent des oxyhydroxydes de Fe, suite à leurs altérations, sous forme de couches micrométriques qui contournent la scorie initiale. Les scories denses donnent lieu à la précipitation d'oxyhydroxydes de Fe sous formes de bandes présentant une texture non poreuse qui bordent la scorie ou qui précipitent même au sein de la scorie, dans les fissures et les pores. La minéralogie obtenue à l'aide de la  $\mu$ -Raman montrent que les oxyhydroxydes de Fe précipités comme phases secondaires, sont détectées sous forme d'hématite, de magnétite et/ou de maghémite qui s'hydratent pour donner de la goethite. Le Mn se redistribue dans les scories denses altérées sous forme de microcristaux de forme cubique de taille qui varie entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$ . Dans les scories vitreuses altérées, le Mn prend la forme de nano-grains soudés entre eux avec des tailles qui ne dépassent pas les 100 nm et ces nano-grains s'agglomèrent entre eux pour construire des assemblages dendritiques.

Dans le second cas, le Mn précipite dans le sol à proximité de la scorie altérée sous différentes formes. Il peut précipiter sous forme de voile fibreux mélangé avec des monocristaux de forme anguleuse avec une taille qui varie entre 0,25 et 0,50  $\mu\text{m}$ , sous forme de concrétions qui sont constituées de micro-agrégats soudés entre eux selon un aspect argileux. Les analyses chimiques obtenus à l'aide de l'EDS montrent que le Mn est généralement lié au Fe et à l'Al. En plus de ces deux éléments (Fe et Al), dans certains cas, le Mn a été détecté aussi en présence du Si.

## 2. Discussion

### 2.1. Réactivité des scories vitreuses Vs scories denses

Cette étude montre que le comportement à l'altération est nettement différent entre les scories vitreuses et denses. Les scories denses présentent peu de signes d'altération (**Fig. IV -4**) alors que les scories vitreuses sont très dégradées (**Fig. IV -1**). Les scories vitreuses développent, après leurs dissolutions partielles, des couches d'altération poreuses et fracturées (**Fig. IV -15**), alors que les scories denses développent des bandes plus denses au contour de la scorie et ainsi que des phases secondaires dans leurs fissures et pores (**Fig. IV - 9**). Par conséquent, le rapport entre les phases cristallines et les phases amorphes déterminera le degré de réactivité de chaque type de scorie. D'après les résultats obtenus et les données de la littérature (*ex. Carlier et al., 2000 ; Crovisier et al., 1990 ; Advocat et al., 1991*), il apparaît que la matrice vitreuse est la phase la plus sensible à l'altération. Sa structure amorphe facilite la dépolymérisation de son réseau au contact avec les protons  $\text{H}^+$ , ce qui donne lieu à une dissolution matérialisée par la libération d'un nombre important de ces constituants (*Eick et al., 1996 ; Araithis et al., 2000*).

La figure. **IV -26** donne un schéma qui résume cette différence de comportement à l'altération entre les scories vitreuses et denses :

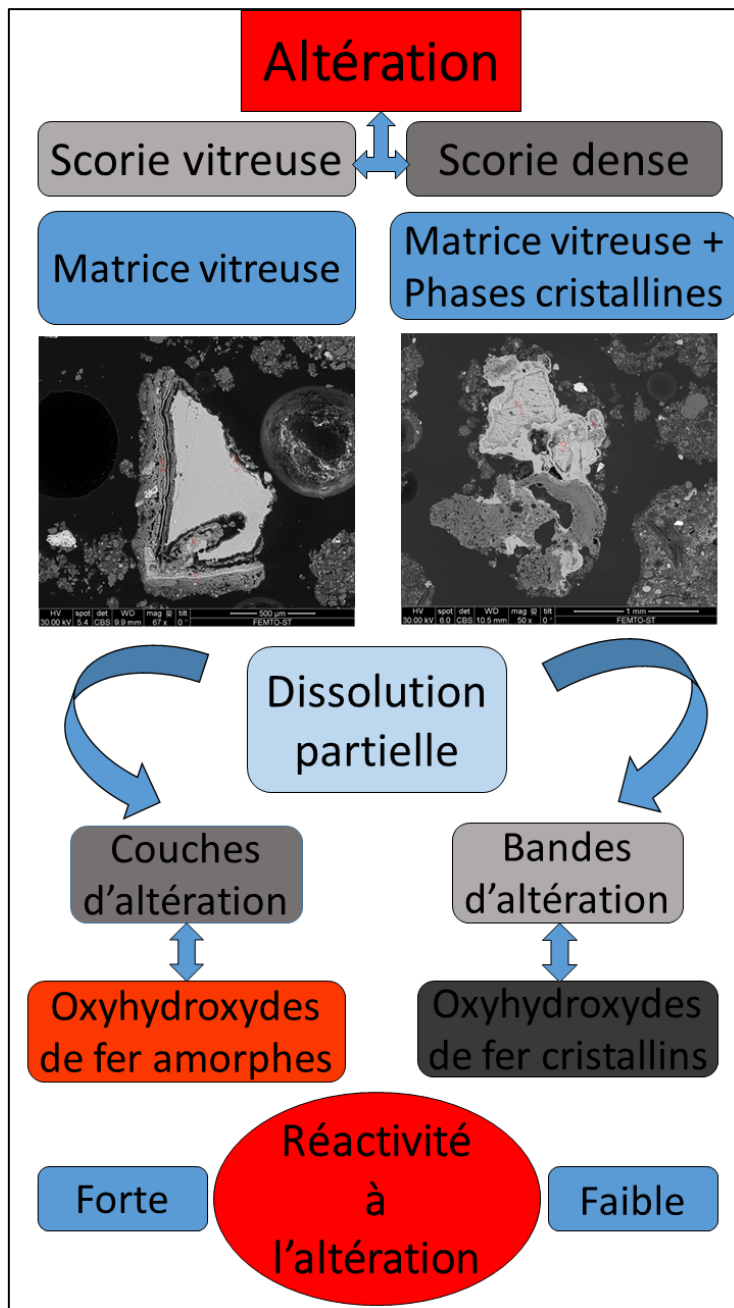


Fig. IV -26 Schéma explicatif de la différence de comportement à l'altération entre les scories vitreuses et les scories denses

Ainsi plus la scorie contient de matrice vitreuse, plus elle sera réactive à l'altération. Cela explique la différence de comportement à l'altération entre les scories vitreuses et les scories denses. La forte réactivité des scories vitreuses est directement liée à la non présence de beaucoup de phases cristallines, ces dernières représentant un ralentissement de l'avancée de l'altération vers le cœur de la scorie via les fissures et les pores. Cependant, dans le cas des scories denses, la dissolution de la matrice vitreuse conduit à une dégradation importante de la

scorie (**Fig. IV - 10**), mais comme elle est peu abouantes dans les scories denses, ces derniers résistent plus à l'altération. En outre, on observe la réapparition des fissures dans les scories denses causée par la dissolution de la matrice vitreuse. La prolifération des fissures au sein de la matrice vitreuse et la précipitation de phases ferrifères pourraient engendrer un élargissement de ces fissures, ce qui rend la scorie dense de plus en plus fragile et augmentera ainsi sa réactivité vis-à-vis de l'altération (*Abraitis et al., 2000 ; Techer et al., 2001 ; Advocat et al., 1991 ; Vernaz et al., 2001*).

D'après *Mazurin et Porai-Koshits (1984)*, la composition chimique et minéralogique de la matrice vitreuse contrôle la durabilité chimique de la scorie dans son ensemble. En effet, les observations et les analyses chimiques ont révélé que la matrice vitreuse est préférentiellement altérée, alors que les fayalites sont à peine affectées.

## 2.2. Comportement du Fe au cours de l'altération des scories

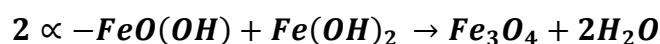
Les phases secondaires qui se forment à partir des scories sont les produits d'altération des phases primaires après interaction avec l'air ou l'eau (*Piatak et al., 2015*). Le fer existe déjà dans les scories non altérées (*Amnai et al., 2021*) ; il est incorporé dans la structure des fayalites, des spinelles et de la matrice vitreuse et constitue l'élément principal des wustites et du fer métal (**Chapitre III**). Le fer dans ces phases primaires est principalement sous forme  $Fe^{2+}$  (conditions réductrices du four) qui, au contact d'une solution altérante, s'oxyde en  $Fe^{3+}$  et précipite sous la forme de Fe(III) (*Seigneur et al., 2007 ; Michelin et al., 2015*).

Ces réactions sont connues pour avoir une cinétique lente à la température ambiante. Néanmoins dans le cas de la présence de l'eau comme un agent d'altération, le Fe(III) peut facilement être produit suite à la dissolution des silicates de fer et cela dépend du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (*Michelin et al., 2015*). En outre, *Seigneur et al., (2007) et Mahéle-Carliet et al., (2000)* ont montré que Fe(III) est très stable grâce à sa faible solubilité.

A partir des résultats obtenus, nous avons remarqué une squelettisation des scories denses altérées, avec disparition de la matrice vitreuse mais préservation du squelette de fayalite-wustite, ce qui augmente leurs surfaces de contact avec la solution alterante (eau météorique qui a partiellement interagit avec le sol et potentiellement les acides humiques). Par conséquence, ces phases amorphes et cristallines vont contribuer au relargage des grandes quantités de Fe suite à leurs réactivités avec l'eau. Le fer dissout dans le sol va précipiter soit en bordure de la scorie, comme c'est le cas des scories vitreuses (**Fig. IV -15-16**), ou soit sur

les bordures, dans les fissures et les pores, comme dans le cas des scories denses (**Fig. IV -10-II**). Plusieurs études scientifiques ont montré que la dissolution de la matrice vitreuse conduit à la dissolution des métaux inclus dans cette matrice, ce qui provoque la formation des phases secondaires sous forme de couche ou de bandes qui contourne la scorie ou précipite dans les pores et les fissures des scories (*Sobanska et al., 2000 ; Boisset M.-C, 1995 ; Sobanska et al., 1998 ; Morin et al., 1999 ; Manceau et al., 1996 ; Juillot et al., 1998*).

Dans notre cas d'étude, le fer a précipité sous formes d'oxyhydroxyde de Fe comme, l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) et la goëthite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) (**Fig. IV -13-14-16**) ou sous forme mal cristallisée (Non identifié par  $\mu$ -Raman (**Fig. IV -15**)). Suivant le diagramme de Pourbaix (**Fig. IV -27**), dans des conditions de pH entre 4 et 6, il est possible de précipiter les oxyhydroxydes de Fe cités avant, sauf de la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). D'après (*Cudennec et Lecerf, 2003*), il se forme transitoirement de l'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , en s'oxydant sous l'effet de l'oxygène dissous, donne naissance à de la goëthite, puis à de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Une des hypothèses avancées serait que la goëthite formée à partir de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  réagirait avec l'hydroxyde résiduel pour donner naissance à la magnétite plus stable, selon la réaction :



Les oxyhydroxydes de fer ont été identifiés dans de nombreuses études comme des phases secondaires d'altération des scories sidérurgiques (*Svirenko et al., 2003 ; Cravotta, 2005 ; Costagliola et al., 2008 ; Navarro et al., 2010 ; Piatak et Seal, 2012 ; Ettler et al., (2004) Deneele, (2002)*).

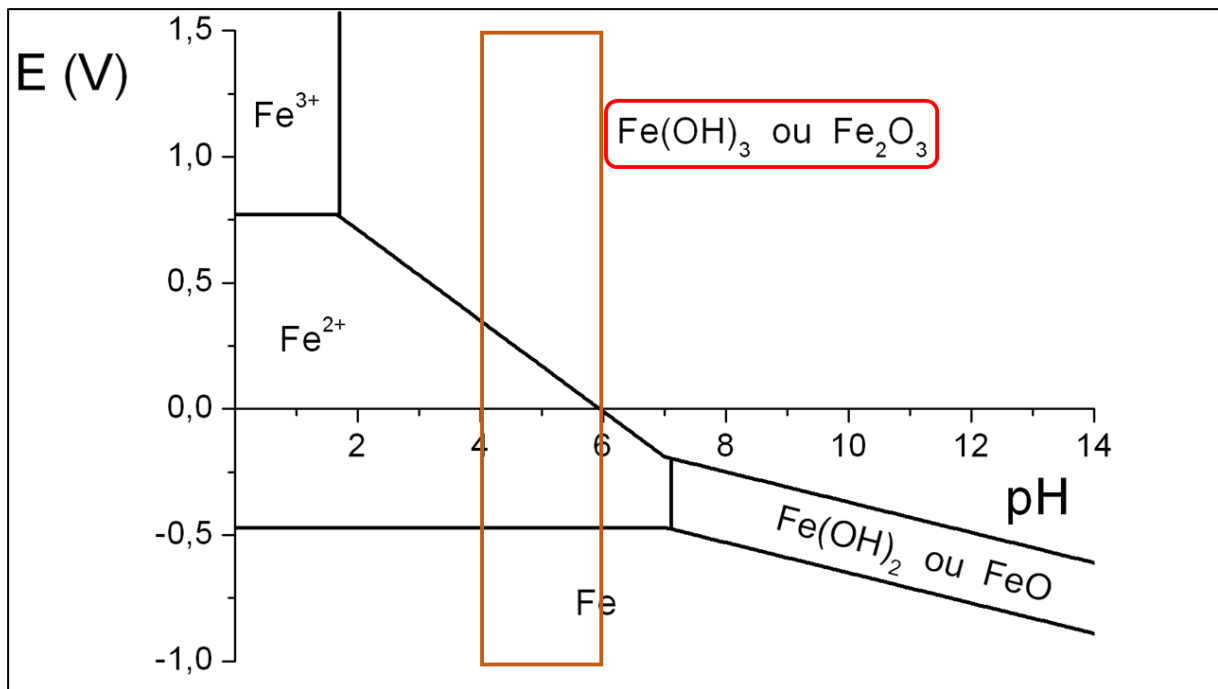


Fig. IV -27: Diagramme de Pourbaix du Fe.

Une étude effectuée par (Piatak *et al.*, 2015) confirme qu'il n'y a pas que des phases cristallines de Fe qui précipitent après l'altération de la scorie, mais qu'il y a aussi des oxyhydroxydes amorphe de Fe comme ceux observé dans la **figure IV -15**. Par ailleurs, des travaux antérieurs ont également identifié des réactions inverses de condensation d'espèces aqueuses ou partiellement détachées du réseau silicaté conduisant à la formation d'une couche de gel hydraté à la surface du verre (Vernaz *et al.*, 2001 ; Valle *et al.*, 2010) et à la précipitation de phases secondaires au sein du système (Cailleteau *et al.*, 2008; Frugier *et al.*, 2008) ou parfois dans la couche du gel (Gin *et al.*, 2011). En outre, la dissolution de plus grandes quantités de Si du verre entraîne la formation d'une couche d'altération plus poreuse et pourrait permettre des réactions de précipitation dans les pores de la scorie (Cailleteau *et al.*, 2011 ; Rebiscoul *et al.*, 2013 ; Michelin *et al.*, 2013).

Dans le cas où le verre est en contact avec le fer métal et d'autres phases silicatées, comme sur la **Fig. IV -3**, on observe la précipitation des silicates de fer dans le sol. Cela a été expliqué par plusieurs études qui montrent que le processus d'altération du verre est également associé à la précipitation des phases secondaires spécifiques telles que des silicates sur les produits de corrosion du fer (Ledieu *et al.*, 2004 ; Rebiscoul *et al.*, 2004), des fer-silicates (De Combarieu *et al.*, 2011; Michelin *et al.*, 2013) ou des formes inconnues des composés riches en fer (Gin *et al.*, 2011 ; Burger *et al.*, 2013 ; Michelin *et al.*, 2013). Cela peut expliquer

l'association entre le Mn et des complexes Ferro-silicatés après l'altération des scories (partie 3.3).

### 2.3. Comportement du Mn au cours de l'altération des scories

Les résultats obtenus montrent que le Mn précipite sous trois formes: soit il se redistribue dans la scorie altérée (*Fig. IV -17*), soit il précipite dans le sol à proximité de la scorie altérée sous forme d'hydroxyde de Mn (*Fig. IV -23*), soit il précipite dans le sol avec des phyllosilicates (*Fig. IV -25*) et cartographie chimique (EDS) (*Fig. IV -25*).

Dans un premier cas, le Mn a été détecté principalement en association avec des oxydes de fer au sein de la scorie altérée (*Fig. IV -17*) ; ce type de texture a été observé aussi par (*Shebl et al., 2020*). Ces auteurs ont montré que la morphologie des particules correspond à des ferrites de Mn incorporées dans ce type d'oxyde de fer. D'après eux, les cristaux sont devenus très proches les uns des autres au fur et à mesure que la température de cristallisation augmentait et ont fini par former une grande structure morphologique cubique à une température de 180°C.

Dans le deuxième cas, le Mn a été observé sous forme de très fines lattes fibreuse et cela reflète la morphologie des hydroxydes de Mn et plus précisément de la manganite (MnOOH) (*Fig. IV -23*). Bien que nous n'avons pas pu identifier clairement cette phase minérale porteuse du Mn, Il apparaît plausible par comparaison avec la littérature (*Rabiel et al., 2005*) que ces phases soit du manganite. En effet  $Mn_3O_4$  peut changer d'identité chimique et morphologique, en passant de particules de hausmannite  $Mn_3O_4$  de forme irrégulière à principalement de la manganite MnOOH avec une morphologie fibreuse, suite à une exposition à 60% d'humidité relative à température ambiante. *Wang et al., (2015)* ont montré que la ferrihydrite catalyse l'oxydation du Mn(II) pour former du manganite pur sous forme de fibre, à un pH de 6,5 à 8. La cristallinité du manganite augmente avec le pH. En comparant avec notre cas d'étude où le pH varie entre 5 et 6 dans le sol, il y a une forte probabilité que la goethite joue le rôle de la ferrihydrite et favorise la précipitation du manganite dans le sol.

Dans le troisième cas, le Mn précipite principalement en présence des phyllosilicates (*Fig. IV -25*). *Chon et al., (2008)* ont observé des morphologies similaires à celles rencontrés dans nos échantillons, mais n'ont pu clairement identifier la phase minérale porteuse du Mn dans leurs sols. Ceci peut être expliqué par la faible cristallinité des phyllosilicates. En plus, les concentrations naturelles d'oxyhydroxydes de Mn dans les sols peuvent présenter une grande variété de tailles et de formes : nodules, sphéroïdes, lattes, fuseaux (*Amouric et al., 1991*

; *Cornell et Schwertmann, 1996*), revêtements et/ou fibres (*Hudson-Edwards et al., 1996*). Les oxyhydroxydes de Fe et Mn sont fréquemment associés à l'illite, à la kaolinite, au plagioclase, au quartz et aux carbonates (*Amouric et al., 1991 ; Hudson-Edwards et al., 1996*), formant des concrétions millimétriques (*Piper et Williamson, 1981 ; Cambier et Prost, 1981 ; Baize et Chrétien, 1994*). *Latrille et al., (2000)* ont observé par MEB des concrétions de Fe-Mn, qui semblent être construites par des micro-agrégats de 5-20 mm de diamètre, eux-mêmes constitués de particules bien cristallisées recouvertes de composants amorphes. Par contre, aucune organisation spatiale préférentielle des micro-agrégats n'est mise en évidence par le MEB aussi bien dans leurs études que dans la notre.

## Conclusion

Les scories vitreuses et denses subissent une altération mécanique et chimique. Leurs altérations commencent par une dissolution partielle ou complète de la matrice vitreuse. La matrice vitreuse constitue la phase principale des scories, donc sa dissolution va fragilisée la structure de la scorie. Généralement les scories vitreuses présentent une réactivité plus élevée par rapport aux scories denses. Dans les scories denses, malgré la dissolution partielle de la matrice vitreuse, la scorie maintient sa structure. Toutefois, la dissolution de la matrice vitreuse, surtout lorsqu'elle est complète, contribue à la libération des phases minérales qui subissent aussi une dissolution partielle. Par exemple, le fer métal subit une corrosion, les fayalites et les wustites commencent à se dégrader, cela se traduit par une modification morphologique et texturale. Seuls les spinelles semblent montrer une certaine résistance à l'altération. Les cartographies chimiques et les spectres EDS obtenus ont montrés que la dissolution partielle de la matrice vitreuse se traduit par l'appauvrissement en Al, Si, Fe et Ca, les composants principaux de la matrice vitreuse. Les fayalites et les wustites ont une teneur en Fe qui diminue au fur et à mesure de l'évolution de l'altération de la scorie. La dissolution de la matrice vitreuse, la corrosion du fer métal et/ou la dissolution des phases minérales conduisent à la précipitation de nouvelles phases secondaires.

Des oxyhydroxydes de Fe et Mn sont présents au sein de la scorie et dans le sol. Les oxyhydroxydes de Fe précipitent dans les fissures, les pores et les bordures des scories. La morphologie et la texture de ces oxyhydroxydes précipités dépend du type de la scorie ainsi que sa charge minérale. Dans les scories vitreuses, les oxyhydroxydes de Fe, forment des couches micrométriques qui entourent la scorie initiale. Dans les scories denses, les oxyhydroxydes de



Fe forment des bandes de texture lisse autour de la scorie ou au sein de la scorie, dans les fissures et les pores. D'après les analyses  $\mu$ Raman, les oxyhydroxydes de Fe sont sous formes d'hématite, de magnétite, de maghémite qui s'hydratent pour donner de la goethite. Mn quant à lui a été détecté sous forme de microcristaux de taille qui varie entre 0,5 et 2  $\mu\text{m}$  dans une scorie dense altérée. Dans une scorie vitreuse altérée Mn prend la forme de nano-grains (probablement des hydroxydes) soudés entre eux avec des tailles qui ne dépassent pas les 100 nm, ces nano-grains s'agglomèrent entre eux pour construire des assemblages sous des formes dendritiques. Dans le sol à proximité de la scorie altérée, Mn prend des formes différentes ; soit il précipite sous forme de voile fibreuse mélangés avec des monocristaux de forme anguleuse avec une taille qui varie entre 0,25 et 0,50  $\mu\text{m}$ , soit il précipite sous forme de concrétion qui sont constitués de micro-agrégats soudés entre eux évoquant une structure lamellaire. Les analyses EDS sur ces phases suggèrent que Mn est généralement lié au Fe, à l'Al et parfois au Si aussi. Les processus d'altération des scories sidérurgiques étudiées, nous ont permis de comprendre le fractionnement des métaux ainsi que leur disponibilité environnementale. Il a été montré que Fe a tendance à rester piégé dans la scorie altérée, soit dans les phases primaires (olivine, spinelle...) soit dans les phases secondaires (oxyhydroxydes de fer). Cela explique les concentrations élevées mesurées dans la fraction résiduelle du sol lors des expériences de fractionnement. Par contre, Mn est présent sous différentes formes ; il est piégé dans les phases primaires (fayalite) mais on peut également le trouver au sein de la scorie altérée sous forme d'oxyde de Mn ou adsorber sur des oxydes de fer et/ou dans les sols avoisinants sous forme d'oxyhydroxyde isolé ou mélangé avec les phyllosilicates du sol. Cela explique son association à la fois aux fractions réductibles, échangeables et résiduelles du sol.

La problématique liée aux autres contaminants (Co, Cu, Ni et Zn) reste non résolue pour le moment ; leurs fractionnements dans le sol demeurent imbigue. Pour cette raison le chapitre suivant aura pour but, d'une coté, d'évaluer la qualité des sols actuels et le risque environnemental que présente les métaux contaminants investigués. D'autre coté, de confirmer nos observations microscopiques concernant les phases porteuses du Fe/Mn, de montrer le fractionnement de chaque contaminant dans les sols et d'évaluer leurs comportements en fonction des caractéristiques des sols.

# **Chapitre V: Article: Impact of ancient iron smelting wastes on current soils: Legacy contamination, environmental availability and fractionation of metals**

## **Abstract**

Past and present metallurgical activity is the origin of the metallic contamination of current soils. The purpose of this research is to assess the environmental risk of ancient Fe smelting wastes to the terrestrial compartment. For this purpose, two study sites were investigated in Bourgogne-Franche Comté (France). For each site, the soil contamination (Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) and the mobility of each metal from the slag to the topsoils were assessed. The principal results show that the topsoils are particularly enriched in Fe and Mn compared to the reference soils. The bulk chemistry of the slag showed high Fe and Mn content related to the mineralogy of slags, in which the minerals include fayalite, spinel, wustite and glass. In the topsoils, we also observed newly formed minerals (clay minerals, goethite and haematite), which were absent in the reference soils. The presence of slag microfragments in soils and the partial weathering of slags, which contributed to the release of metals in the soils, can explain the contribution of slags to the current contamination of soils. The extensive study of a depth profile from Puisaye showed a low vertical diffusion of the released metal in the heap substratum. We also investigated the fractionation of metals in soils and their environmental availability. The results showed that Mn is generally present in reducible forms or associated with the residual fraction but is less adsorbed to the organic matter (OM) or present in easily exchangeable forms. In contrast, the low extractability of Fe indicates that it is mostly bound to the residual (i.e., mineral) fraction. Based on the easily exchangeable metal concentrations measured in soils, low to medium ecological risks were identified at the sites investigated.

## Introduction

The socioeconomic development of human societies has been strongly influenced by the exploitation and use of mineral resources, especially in the production of metals (*Nriagu, 1996; Tylecote, 1987*). Among these metals, iron (Fe) has always played a major role in Egypt since 3500 years ago in the manufacture of ancient tools (*Watkins, 1994*) for the construction of machines and buildings. Iron metallurgy and smelting have produced different types of wastes, including slags. Until the development and spread of modern furnaces in the 18<sup>th</sup> century, slags, which resulted from the direct ore reduction process at 1000°C in blast bloomeries (*Piatak et al., 2004; Piatak and Seal, 2010*), represented the main wastes in the metallurgical process. These slags were deposited in the environment and piled up over operating periods of varying lengths to form heaps of different sizes, which may have modified the original landscape. While they often represent important archaeological evidence of past mining and metallurgical activities (*Leroy et al., 2015*), slags may also contain a variety of metals and metalloids (i.e., Ni, As, Sb, Pb, Zn). Their natural degradation and leaching can therefore release potentially toxic elements into the soils neighbouring the slag heaps (*Parsons et al., 2001; Piatak et al., 2004*).

While the impact of modern slags has largely been investigated during the last twenty years (*Piatak et al., 2015*), only a few studies have focussed on ancient slags and their impact on ecosystems. As an example, (*Monna et al., 2011*) showed that wild brown trout near past mining sites in the Cevennes (France) were contaminated by Pb from past mining activities (15<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup> centuries). More recently, (*Mariet et al., 2016*) demonstrated that metals originating from mining operations (Pb and Ag) in the Vosges Mountains (France) at the end of the Middle Ages are still bioavailable to soil invertebrates. Despite this growing body of knowledge, environmental policies responsible for the risk assessment and the management of contaminated sites still ignore the potential environmental and sanitary impacts of such ancient

contamination. In addition, these studies mostly focussed on nonferrous metals, and investigations of the environmental impact of historical Fe slags are very limited (*Costagliola et al., 2008; Piatak and Seal, 2012*). While the monometallic nature of past Fe ores apparently precludes a significant release of highly toxic metals compared to polymetallic mines (e.g., Pb, As, Cd, etc.), the important volumes of slags produced and the large areas covered by slag heaps suggest that they may represent a potential source of contamination, especially after several hundred years of disposal in the environment.

Northeastern France is known as an important area for the past production of Fe during the Antic and Middle Ages (*Mangin et al., 1992*). Slag wastes are frequently found in different ecosystems with various land uses: forest regions, rearing and cereal production areas. This study focused on two past siderurgical districts: the Puisaye District in Northwestern Burgundy (*Piatak et al., 2012*) and the Berthelange District in Western Franche-Comté (*Forlin and Laurent, 2014*). Preliminary studies on the Berthelange District (*Petitjean et al., 2016*) emphasised that the presence of slag heaps led to chronic and diffuse contamination in the environment. Hence, metal concentrations in the surrounding soils may reach more than 8000 µg/g (dry weight, dw) for Mn and 140 000 µg/g dw for Fe. Although these preliminary analyses indicated anomalous contamination in soils bordering slags, the environmental risks have, to our knowledge, not yet been estimated. The toxicity of metals depends not only on their total concentration but also on their mobility and reactivity with other components of the ecosystem (*Abollino et al., 2002*). For this reason, we used two complementary approaches: *1*) single extraction to evaluate the availability of metals, and *2*) sequential extraction, modulated by the characteristics of soils, to identify the fractionation of metals in soil.

The aim of this paper is therefore to assess the impact of ancient Fe smelting wastes on soil quality. From an operational point of view, the objectives are *1*) to evaluate the present-day contamination of soils, *2*) to investigate the distribution of metals in soils among the

potential bearing phases, and 3) to discuss the potential environmental impacts in the current ecosystems.

# 1. Materials and methods

## 1.1. Study area

Iron mining and metallurgy were important in the Bourgogne Franche-Comté region in the past (*Fig. V-1-A*) (*Jacob and Mangin, 1990*). Based on the period of smelting activity (from Antiquity to Middle Ages), the level of total contamination of soils from preliminary studies (*Petitjean et al., 2016*) and the preserved aspect of slag heaps, we selected two sites for investigating the environmental impact of past iron metallurgy.

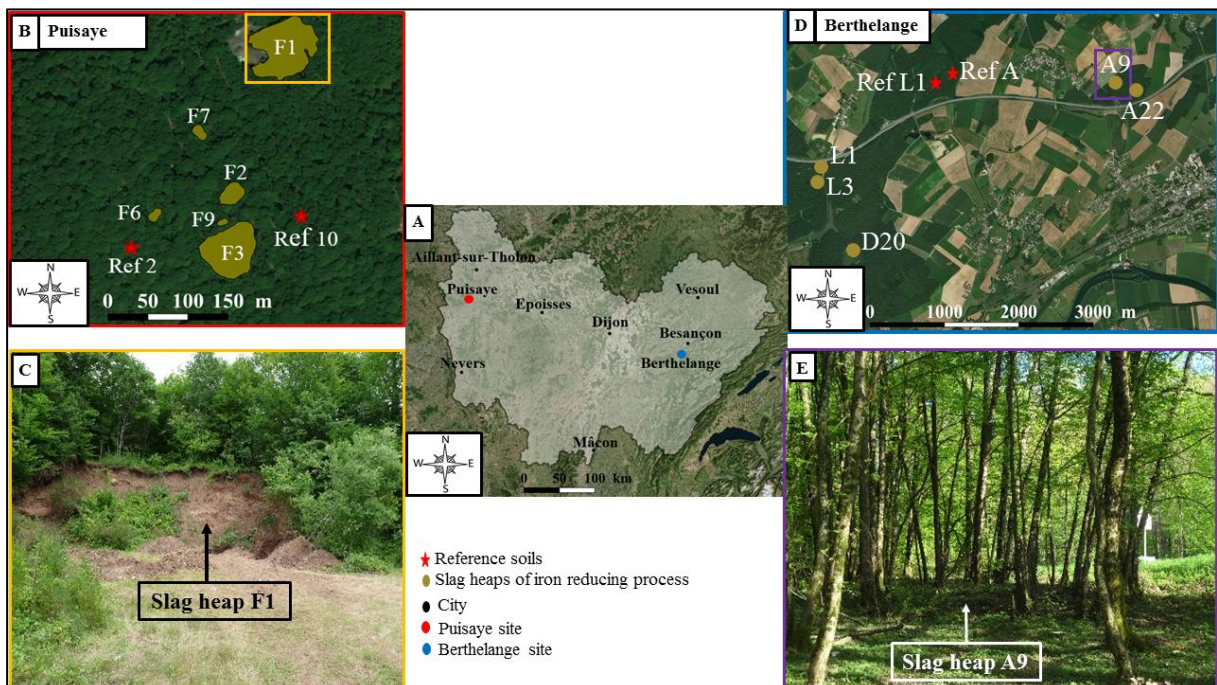


Figure. V-1. Map of the study area (A: Bourgogne Franche Comté region) Location of samples from B: Puisaye and from D: Berthelange. Slagheap picture (C: Slagheap F1 from Puisaye and E: Slagheap A9 from Berthelange)

The Berthelange site, which extends over 140 km<sup>2</sup>, is located 20 km to the west of Besançon (*Fig. V -1A*). Iron production dates back from the Middle-Age period (5<sup>th</sup>- 15<sup>th</sup> century AD) (*Forlin and Laurent 2014*). More than 120 direct Fe ore reducing process stations have been identified (*Forlin and Laurent 2014*). Among these stations, small slag heaps were recognised, and these slag heaps never exceed 10 to 20 m in diameter (*Fig. V -1-B*). Five slag heaps (D20, L3, L1, A9 and A22) located in areas covered by forest were investigated, together

with two remote soil references (Ref. A and Ref. L1), which represent the unaffected background for the Berthelange District.

The Puisaye site is located to the west of Auxerre (*Fig. V -I-A*) and extends over 1500 km<sup>2</sup>. More than 2500 direct iron ore-reducing stations were detected, and the Fe mining and smelting activities are mostly attributed to the Roman period (*Pietak et al, 2012*). For this study, we focussed on a group of slag heaps located in a forested area, namely, the “Bois des Ferriers” in the northern part of the district, close to the village of Aillant-sur-Tholon (*Fig. V -I-A*). Samples from six slag heaps (F7, F3, F6, F1, F2, F9) and from two remote reference sites (Ref. 2 and Ref. 10) were collected (*Fig. V -I-D*).

## 1.2. Bulk sample analyses

### 1.2.1 Sampling

Two complementary approaches were carried out: 1) sampling of surface soils and 2) sampling of stratigraphic units (US) along a vertical profile within a slag heap. The surface soils were sampled (approximately 0.5 kg) in the first 30 cm-thick top layers after removal of vegetation residues using an auger. Samples (composite of five replicates) were dried at 45°C, homogenised and sieved to 2 mm. Slag fragments (> 2 mm) were then collected, washed, dried and crushed for further analyses.

The slag heap F9 was chosen from Puisaye to describe the vertical lixiviation from the topsoil to the natural soil. According to the archaeological surveys, the F9 slag heap does not present any evidence of reworking, and it was dated at 1805 ± 30 BP (*Berranger, 2018*). Seven stratigraphic units from the F9 heap were described from the depth profile as follows:

- US 601 (discharge of slags; 0.4-0.8 m);
- US 604 (discharge of residual ore storage; 0.8-0.97 m);
- US 605 (traffic level; 0.97-1.13 m);
- US 612 (landscaped; 1.13-1.32 m);
- US 606 (rubified natural soil; 1.35-1.45 m);

- US 613 (traffic level; 1.45-1.66 m)
- US 607 (natural substratum; 1.65-1.86 m).

Approximately 0.5 kg of materials were taken from the central part of each US and then treated as surface soils.

### 1.2.2. Total concentration in slags and soils

According to the ISO 14 869-1 normative test (2001), the total metal content of slags was determined on 0.250 g of milled slag samples after HF–HClO<sub>4</sub> digestion (47–65%, 5–15 mL) using PTFE dishes on a hot plate (150°C). The mixture was allowed to evaporate to near complete dryness, and the residue was dissolved in diluted nitric acid (HNO<sub>3</sub>) before inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy (ICP-AES) analysis. Precision and accuracy were checked by using Standard Reference Material (SRM) (San Joaquin Soil NIST-SRM2709a) with an average recovery rate of  $119 \pm 4\%$ . In this paper, analyses were conducted on six metals (Fe, Mn, Cu, Co, Zn, Ni) that were selected among the 19 elements analysed because of their relatively high concentrations in soils (*Petitjean et al., 2016*).

The total concentration of metals in soils was measured on 0.5 g of dry soil. After acidic digestion in aqua regia (HNO<sub>3</sub>-HCl, 2/5 v/v) using a DigiPREP (Block Digestion Systems) and filtration (DigiFILTER, 1 µm), analyses were performed by ICP-AES. Analytical precision and accuracy were checked by using the SRM (trace metals-loamy clay-2) with an average recovery rate of  $100 \pm 4\%$ .

### 1.2.3. Soil characteristics

The soil pH was measured using a pH metre (WTW, pH/ION 3310) on 7 g of dried soil dispersed in 35 mL of demineralised water (1/5; v/v) according to *ISO 10390 (2005)*. Organic matter content was determined by the loss of ignition (LOI) method (*NF-EN-15935-X31-039, 2013*). Finally, the granulometric clay fraction (< 2 µm) of soils was recovered after destruction of the organic matter by hydrogen peroxide using sedimentation techniques according to Stoke's

law ([Robinson, 1922](#)). The clay fraction was then described using an LS 230 laser diffraction particle size analyser (Beckman Coulter) as reported by the standard ([NF-X 31-107, 2003](#)).

#### 1.2.4. Mineralogy of slags and soils

The mineralogical characterisation of slags and soils (crushed and sieved at 50  $\mu\text{m}$ ) was obtained by X-ray diffraction (XRD) using a D8 Advance Bruker diffractometer equipped with a Linx Eye detector ( $\text{CuK}\alpha$  radiation at  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV and 40 mA). To identify crystalline phases within slag and soil samples, the diffractometer was run from a  $3^\circ$  to  $60^\circ$  ( $2\theta$ ) angle, with a step size of  $0.019^\circ$  ( $2\theta$ ) and a 1-s step time. Phase analysis software (EVA, including the PDF 2008 database) was further used for diffractogram interpretation.

In addition to XRD, scanning electron microscopy (SEM) with a Quanta 450 W (Thermo Fisher) was used to determine the morphology of the various phases and the carrying phases for environmentally significant metals ([Piatak et al., 2015](#)). These analyses were performed on slag samples, which were embedded in resin and prepared as polished thin sections. SEM images were collected in a low vacuum using an accelerating voltage of 15–30 kV.

### 1.3. Environmental availability and distribution of metals in soils

#### 1.3.1. Single extraction methods

To estimate the potentially available metals in the current environment, single extractions were performed to evaluate the metallic element fractions associated with different labile pools in soils using  $\text{CaCl}_2$  (0.01 M), EDTA (0.05 M) and  $\text{NH}_4\text{OAc} + \text{NH}_2\text{OH}$  (1 M; 2  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). The first ( $\text{CaCl}_2$ ) is a neutral salt (cation exchanger) recommended by ISO (International Organization for Standardization) to estimate the soluble and easily exchangeable fraction in soils. The second (EDTA) is a chelating agent used to evaluate the metallic fraction weakly bound to soil compounds, e.g., organic matter, clays, and therefore bioavailable for some soil-



dwelling organisms (*Pauget et al., 2011*). The latter reagent (NH<sub>4</sub>OAc) is coupled with hydroxylamine hydrochloride to estimate the reducible – including oxides – metallic fractions (*McAlister and Smith, 1999*).

Before the extraction procedure, all vessels were washed with acid (HNO<sub>3</sub> 10% then HCl 10%) and further rinsed with ultrapure H<sub>2</sub>O. Three solutions were prepared: CaCl<sub>2</sub> (10 mM), EDTA (50 mM) and NH<sub>4</sub>OAc (1 M) (>99%, Sigma-Aldrich) containing 2 g. L<sup>-1</sup> hydroxylamine hydrochloride (NH<sub>2</sub>OH, HCl, >99%, Sigma-Aldrich). The neutralisation of EDTA and NH<sub>4</sub>OAc at pH=7 was performed thanks to ammonium hydroxide (99% NH<sub>4</sub>OH, Sigma-Aldrich). The soil/solution ratios (m/v) were 1/10, 1/10 and 1/25 for CaCl<sub>2</sub>, EDTA and NH<sub>4</sub>OAc, respectively. The stirring time was 2 h at 10 rpm. The suspensions were then centrifuged at 3000 rpm for 10 min and filtered through a 0.45-µm cellulose acetate disk filter to obtain the extracts (*AFNOR NF-X-31-108, 2002*). To avoid saturation of the extractant and to ensure complete extraction, the soil residues were subjected to four successive extractions carried out as indicated above. Finally, the metal concentrations were determined in the total extracted solutions by ICP-AES. Precision and accuracy were checked by using SRM (certified water) with average recovery rates of 94 ± 12%.

### 1.3.2. Sequential extraction procedures

Sequential extractions were also performed owing to their advantage of characterising the fractionation of metallic elements and their carrier phases in soils (*Leleyter and Baraud, 2005*). In addition to single extractions that represent the quantification of the metallic element mobility, sequential extractions are used as tools of global discrimination of soil-pollutant interactions (*Blanchard et al., 2000*). The metal carrier phases in soils were determined according to *Rauret et al. (1998)*: 1) acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH) for the exchangeable and carbonate-binding fraction, 2) hydroxylammonium chloride (NH<sub>2</sub>OHCl) for the metal-oxide-binding fraction, 3) hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and ammonium acetate (NH<sub>4</sub>OAc) for the

organic-matter-binding fraction, and 4) aqua regia (concentrated HCl and HNO<sub>3</sub>) for the residual fraction.

Sequential extractions were performed following the modified BCR three-step procedure (Rauret *et al.*, 1998), as briefly described in this section. All solutions used for chemical extractions were freshly prepared. The sequential extractions for the 15 soils (8 stations from Puisaye and 7 stations from Berthelange) were performed in triplicate, divided into four series, adding certified reference materials (water for first extracts and soil for the residual fraction) and a blank per series. In the first step (A), extraction of the exchangeable and weak acid-soluble fraction, 40 mL of acetic acid (CH<sub>3</sub>COOH, solution A, 0.11 mol L<sup>-1</sup>) was added to 1 mg of dried soil, which was then shaken for 16 h in an end-over-end shaker. The extract, called A, was separated from the residue by centrifugation at 3000 rpm for 20 min and stored at 4°C before analysis. The residue was then washed with 20 mL of ultrapure H<sub>2</sub>O and shaken for 15 min. The residue was recovered by centrifugation at 3000 rpm for 20 min. For the second step (B), extraction of the reducible fraction, 40 mL of hydroxyl ammonium chloride (NH<sub>2</sub>OHCl, solution B, 0.5 mol. L<sup>-1</sup>) was added to the residue of the first step and then shaken for 16 h. The extract, called B, was separated from the residue, which was washed as described in step 1. For the last step (C), extraction of the oxidisable fraction, 10 mL of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, solution C, 8.8 mol. L<sup>-1</sup>) was added to the residue from the second step. Digestion was performed at room temperature for 1 h and then at 85 ± 2°C for 1 h in a water bath before evaporation at a higher temperature until a volume <3 mL was reached. Ten millilitres of solution C was again added, and the solution was heated at 85 ± 2°C for 1 h, evaporating the solution to a volume <1 mL. After cooling, 40 mL of ammonium acetate (NH<sub>4</sub>OAc, solution D, 1.0 mol L<sup>-1</sup>) was added to the residue and shaken for 16 h. The extract (called C) was separated from the residue (i.e., the residual fraction) as described in step 1. The residue of step C was digested by aqua regia (HNO<sub>3</sub>:HCl, 2:5, v/v). All fractions were then analysed by ICP-

AES. The recovery rates using SRM (certified water) of the extracts were on average  $94 \pm 3\%$ . The SRM (San Joaquin Soil NIST-SRM2709a) has recovery rates of  $93 \pm 12\%$  for residuals.

## 1.4. Assessment of potential ecological risk

As established by *Guillén et al. (2012)*, the contamination factor ( $C_f^i$ ) is the ratio between the concentrations of each metal and the reference background value (Eq. 1). The contamination degree may be calculated at the station scale ( $C_{d(station)}$ ) as the sum of the ( $C_f^i$ ) for all metals (Eq. 2) and at the site scale ( $C_{d(site)}$ ) as the ratio between the sum of  $C_{d(station)}$  and the number of stations (Eq. 3).

$$C_f^i = C_{\text{metal}} / C_{\text{reference}} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$C_{d(station)} = \sum C_f^i \quad \text{Eq. (2)}$$

$$C_{d(site)} = \sum C_{d(station)} / \text{number of stations} \quad \text{Eq. (3)}$$

To estimate a relevant environmental risk associated with metal contamination in the study areas, the topsoils were classified according to a risk assessment code (RAC). The RAC is indeed not based on total concentrations but uses the percentage of metal associated with the soil in the exchangeable and carbonate fraction (step A of the BCR sequential extraction procedure) (*Rodríguez et al. 2009*).

## 1.5. Statistical analysis

Multiple linear regressions (MLRs) were computed to explain, on the one hand, the total metal concentrations in soils depending on extractable fractions and, on the other hand, the extractable metal concentrations depending on total metal concentrations and other physicochemical characteristics of soils (pH, OM and clay contents) (*Pauget et al., 2012*). All variables were previously log-transformed ( $\log_{10}(x+1)$ ), except for the pH. The best models were chosen according to the principle of parsimony (the best adjusted coefficient of determination ( $R^2 \text{ adj.}$ ) associated with the lowest number of independent variables) using the

corrected Akaike's Information Criterion AICc (*Burnham and Anderson, 2004*). All statistical analyses were performed using R (version 3.2.3) statistical software (R Core Team, 2018).

## 2. Results

### 2.1. Chemical and mineralogical composition of slags

Bulk chemical analyses were performed to measure the metal content in slags (**Table V - 1**). The concentration of metals varies depending on the site and station. The intersite comparison shows that slags from Berthelange contain more Fe (+17%), Mn (+7%) and Cu (+25%) than slags from Puisaye. Nevertheless, this is not the case for Co, Ni and Zn, for which concentrations were 55%, 74% and 40% lower in slags from Berthelange compared to Puisaye. Moreover, intrasite (or interstation) variability of metal contents in slags appears more important in Puisaye than in Berthelange, except for Mn and Cu (**Table V -1**). These results underline the heterogeneity of the chemical composition of slags between districts and slag heaps.

*Table V-1: Total concentration ( $\mu\text{g/g}$ ) of elements investigated in the collected slag samples. SD: Standard deviation*

Site	Station	[Co]	[Cu]	[Fe]	[Mn]	[Ni]	[Zn]
Puisaye	F7	42	8	144493	8003	34	91
	F3	14	23	69133	33030	10	77
	F6	22	6	156860	26151	21	142
	F1	33	13	117292	13134	24	89
	F2	55	14	152717	8814	63	63
	F9	10	6	163067	4000	7	38
	Average	29	12	133927	15522	27	83
	SD	17	7	35538	11485	21	35
Berthelange	D20	10	12	147766	11462	5	56
	L3	19	15	144094	16182	9	53
	L1	16	27	147614	35056	7	73
	A9	12	15	164789	15305	8	44
	A22	6	8	176958	4881	4	23
	Average	13	15	156244	16577	7	50
SD	5	7	14108	11249	2	18	

XRD qualitative analyses of slags were carried out to identify the main mineral phases. In the majority of the samples analysed, the most abundant phase of the slags is fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) at both sites (*Fig. V-A-1*). Quartz and wustite are the other two phases easily identifiable on the diffractograms that also show that the slag from the Berhelange District contains less quartz and more wustite than the slag from the Puisaye District (*Fig. V-A-1*). Complementary scanning electron microscopy on polished samples of slag confirms the ubiquity of fayalite associated with glass. Slag samples from the Puisaye site (*Fig. V-2-A*) are characterised by the occurrence of skeletal and prismatic fayalite embedded in a glassy matrix, which may also contain small wustite rounded crystals and euhedral spinel crystals. In slag porosity, detrital soil infilling is composed mainly of quartz. Slag samples from the Berhelange site (*Fig. V-2-B*) are marked by the presence of oriented and elongated laths of fayalite and dendritic texture made of star-shaped wustite within a preserved glass.

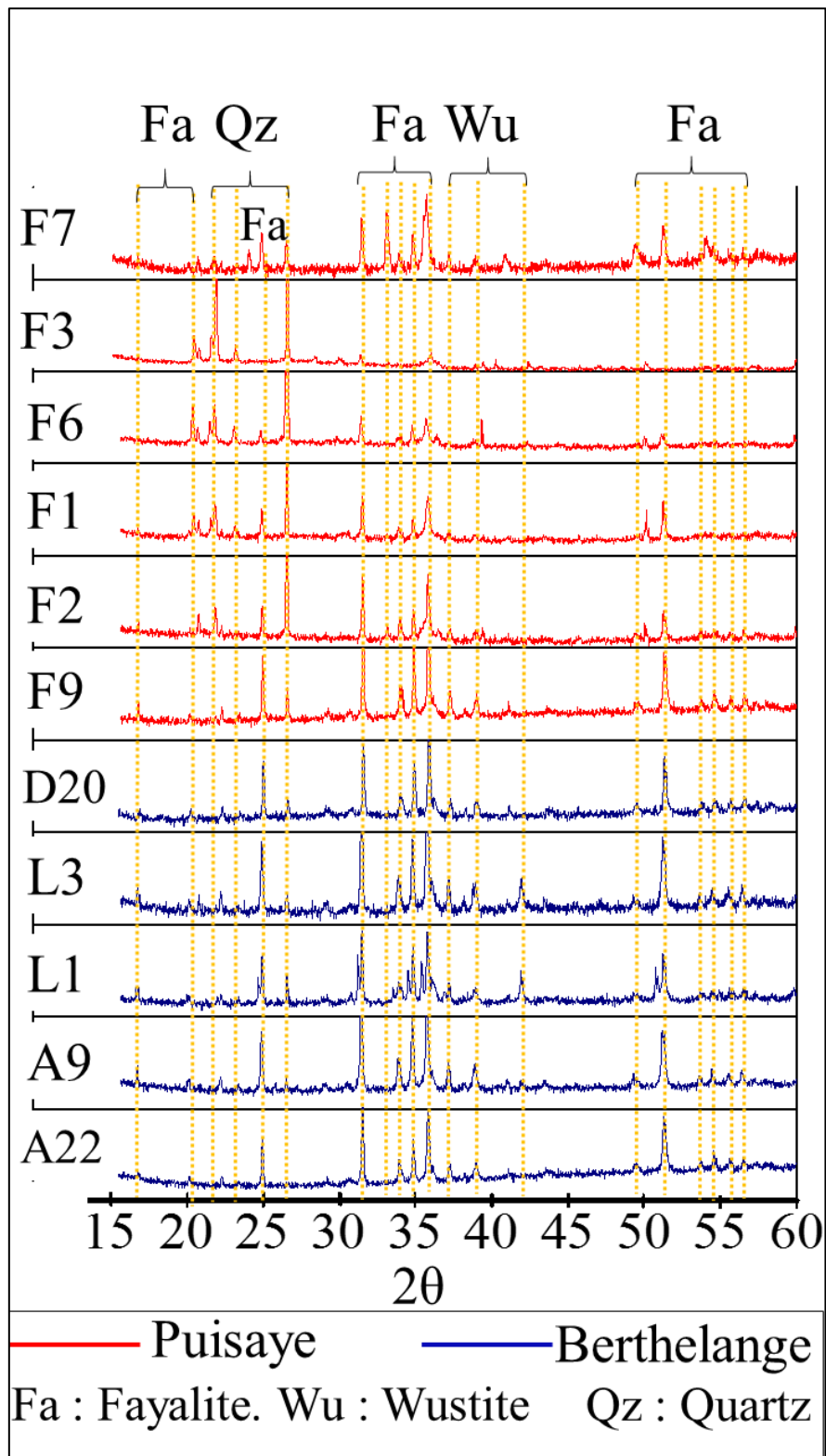


Figure V. A-1: X-ray diffraction patterns of composite samples of slag powder from Puisaye and Berthelange.

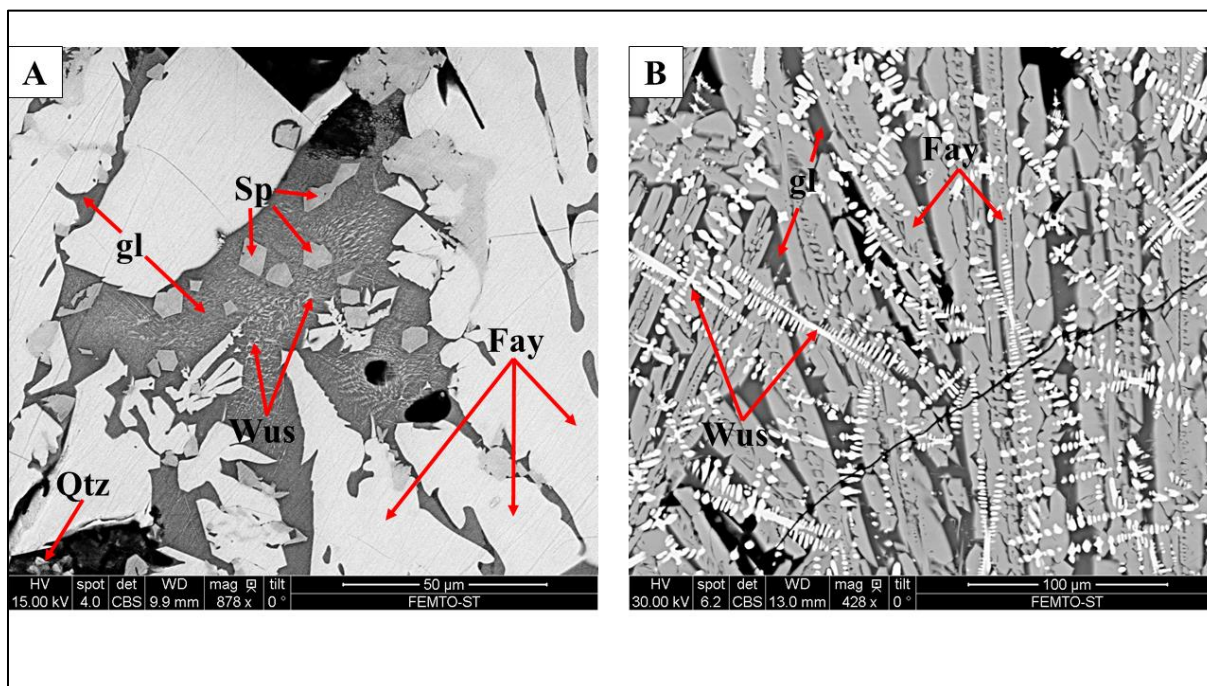


Figure V-2. Backscattered scanning electron photomicrographs of slags from A) station F9 at the Puisaye site and B) station D20 at the Berthelange site. Fay (fayalite), Wus (wustite), Sp (spinel), Qtz (quartz) and gl (glass). Zone A: Skeletal laths and crystals of olivine (light grey) within a combination of glass (grey) and wustite inclusions (lighter grey); spinel occurs as euhedral crystals (grey) and quartz partly fills the slag porosity (dark grey). Zone B: oriented and elongated laths of fayalite (light grey), dendritic iron oxides in the form of stars (white) and glass (grey) from slag samples mounted in resin (darker background).

## 2.2. Soil contamination and characteristics

The results of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn total concentrations in the topsoils from slag heaps are presented in Table 2. Elevated values were determined for the different elements studied. The maximal concentrations reach more than 60 µg/g, 20 µg/g, 130000 µg/g, 8000 µg/g, 60 µg/g and 250 µg/g for Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn, respectively. Although the average concentrations are of the same order of magnitude for both sites, the intrasite variability underlines a high heterogeneity in soil contamination. For instance, slag heaps F9 in Puisaye and A9 in Berthelange generated the most highly contaminated soils (*Table V -2*).

Table V-2. Total concentration ( $\mu\text{g/g}$ ) of target elements in the soil samples collected and main physicochemical characteristics (pH, organic matter (OM) and clay fraction in %).

	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	PH	% O.M	Clay (%)
ref 2	7	2	12829	356	8	14	4.8	3.1	16
Ref 10	6	2	9005	226	4	13	4.7	3.3	17
Average $\pm$ SD	7	2	10917	291	6	13	5	3	17
	1	0	2704	92	3	0	0	0	1
F1	52	9	90505	3627	58	94	6.4	7.8	15
F2	50	6	102526	2316	48	90	5.4	5.0	37
F6	48	6	81942	2693	44	80	5.5	5.4	32
F7	22	6	48137	5022	27	54	4.9	11.6	33
F3	33	3	55183	2915	31	69	5.4	6.6	35
F9	63	9	138960	4560	50	146	6.3	5.3	38
Average $\pm$ SD	45	7	86209	3522	43	89	6	7	32
	23	3	47038	1877	21	47	1.8	3.1	12.4
Ref L1	8	5	16812	483	12	33	5.2	5	16
Ref A	31	11	42736	3254	25	96	4.5	5	23
Average $\pm$ SD	20	8	29774	1869	19	64	5	5	20
	16	4	18331	1959	9	44	0	0	4
L1	24	10	36882	1984	24	65	4.9	12	20
L3	19	8	34839	2440	21	54	5.5	9	18
D20	17	9	29880	1311	23	55	4.7	8	20
A22	38	17	131865	5460	58	207	5.2	19	36
A9	44	19	118151	8151	56	257	4.9	23	22
Average $\pm$ SD	28	12	70323	3869	36	128	5	14	23
	12	5	50219	2873	19	97	0	7	8
MPC*		20	40		500*	30	50		

MPC\* = Maximum Permissible Concentration ; [Crommentuijn et al. \(2000\)](#)

These values must also be analysed regarding the pedogeological background. We calculated the contamination factor ( $C_f^i$ ) for each element as the ratio between the total soil concentrations in topsoils from slag heaps and from reference stations (**Table V -A1**). According to the metal considered, the ( $C_f^i$ ) values allowed us to distinguish low (e.g., Cu) from high (e.g., Fe and Mn) anomalous contamination. At the site scale and the metals taken together, the degree of contamination ( $C_d$ ) in Puisaye (44.7) is four times higher than that in Berthelange (15.47), is characterised by a high degree of contamination, which has to be related to the smaller pedogeochemical background concentration in reference soil from Puisaye (**Table V -2**) and the significant contribution of Ni and Zn to global soil contamination (**Table V -A-1**).



Table V-A1. Contamination factors ( $C_f^i$ ) and degree ( $C_d$ ) calculated as the sum of the  $C_f$  of each of considered metals.  $C_{d(site)}$  is the ratio between the sum of  $C_{d(station)}$  and the number of stations.

Site	Station	$C_f^i$ Contamination Factor						Contamination degree ( $C_d$ )	
		Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	$C_{d(station)}$	$C_{d(site)}$
Puisaye	F7	3.38	3.48	4.41	17.25	4.48	4.01	37.02	44.72
	F3	5.08	1.98	5.05	10.01	5.19	5.13	32.45	
	F6	7.38	3.82	7.51	9.25	7.33	6.00	41.29	
	F1	8.00	5.56	8.29	12.46	9.60	7.00	50.91	
	F2	7.69	4.06	9.39	7.96	7.93	6.71	43.73	
	F9	9.69	5.58	12.73	15.66	8.31	10.91	62.88	
Berthelange	D20	0.86	1.23	1.28	1.46	1.30	1.25	7.38	15.47
	L3	0.96	1.10	1.49	2.72	1.17	1.23	8.67	
	L1	1.22	1.39	1.58	2.21	1.37	1.49	9.25	
	A9	2.23	2.65	5.06	9.09	3.16	5.86	28.05	
	A22	1.93	2.38	5.65	6.09	3.24	4.72	24.01	

Along with the analysis of contamination, the mineralogy of the soils was investigated. Quartz, feldspar and clay minerals are the main components of the topsoils from the slag heaps and the reference stations. Goethite (FeOOH) and haematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) identified using XRD are present only in the topsoils from the slag heaps (**Table V -3**). However, fayalite and Mn-bearing phases were not detected by XRD.

Table V-3. Mineralogy of soils from Berthelange and Puisaye districts, obtained by means of XRD: (+++: major phase; ++: minor phase; +: trace phase):

Site	Station	Soils				
		Quartz	Feldspar	Clays	Hematite	Goethite
Puisaye	Ref 10	+++	++	++		
	Ref 2	+++	++	++		
	F7	+++	++	+	+	+
	F3	+++	++	+	+	+
	F6	+++	++	+	+	+
	F1	+++	++	+	+	+
	F2	+++	++	+	++	+
	F9	+++	++	+	++	++
Berthelange	Ref L1	+++	++	++		
	Ref A	+++	++	++		
	D20	+++	++	++	+	
	L3	+++	++	++	+	
	L1	+++	++	++	+	
	A9	+++	++	+	++	+
	A22	+++	++	+	++	++

The classical physicochemical characteristics of soils also vary between the different stations (**Table V -2**). The percentage of the clay fraction ( $< 2 \mu\text{m}$ ) increases from 17% in the references to 32% in the topsoils of slag heaps in Puisaye and from 20% to 23% in slag heaps in Berthelange. Measurements of pH show an alkalisation of soils from reference to slag heaps with an increase of +0.3 in Berthelange and +0.8 in Puisaye. In Puisaye samples, the OM contents average  $7\pm 3\%$  in topsoil and  $3\pm 0\%$  in references, while in Berthelange, the OM contents average  $14\pm 7\%$  in topsoil and  $5\pm 0\%$  in references.

### 2.3. Metal environmental availability and fractionation in soils

Single extractions were performed on all sampled soils from the districts of Puisaye and Berthelange, and the results are presented in **Table V-4**. The ranking of the metal extraction potential, based on the metal concentrations, depends on the extractant solution:

$\text{NH}_4\text{OAc}$ : ( $[\text{Mn}] > [\text{Fe}] > [\text{Zn}] > [\text{Co}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}]$ ).

$\text{CaCl}_2$  : ( $[\text{Mn}] > [\text{Zn}] > [\text{Ni}] > [\text{Co}] > [\text{Fe}] > [\text{Cu}]$ ).

$\text{EDTA}$ : ( $[\text{Fe}] > [\text{Mn}] > [\text{Zn}] > [\text{Co}] > [\text{Ni}] > [\text{Cu}]$ ).

$\text{CaCl}_2$  and  $\text{NH}_4\text{OAc}$  do not extract significant amounts of Cu, and only small extractable concentrations were measured for Co, Fe, Ni and Zn. EDTA was the only solution for which all the extracted concentrations were higher than the limit of quantification (regardless of the metal or station considered). Among the metals studied, Mn was the only one significantly extracted by all the solutions. The maximum values were reached for stations F7 in Puisaye and A9 in Berthelange (**Table V-4**).

Table V-4. Concentration of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn (mean  $\pm$  SD) ( $\mu\text{g/g}$ ) in single extractions of soils from stations of Puisaye and Berthelange ( $n = 3$  replicates per station). < LoQ: lower than limit of quantification.

Station	[Co]			[Cu]			[Fe]			[Mn]			[Ni]			[Zn]		
	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA
Ref 10	0.6 $\pm$ 0	0.6 $\pm$ 0	2.4 $\pm$ 0	<LoQ	<LoQ	0.5 $\pm$ 0	37 $\pm$ 1	0.4 $\pm$ 0	621 $\pm$ 70	139 $\pm$ 15	27 $\pm$ 1	102 $\pm$ 5	0.1 $\pm$ 0	4 $\pm$ 0	0.3 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0	4 $\pm$ 0	0.8 $\pm$ 0
Ref 2	0.5 $\pm$ 0	0.3 $\pm$ 0	2 $\pm$ 0	<LoQ	<LoQ	0.5 $\pm$ 0	35 $\pm$ 2	0.6 $\pm$ 0	532 $\pm$ 19	257 $\pm$ 91	40 $\pm$ 2	205 $\pm$ 22	0 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	0.1 $\pm$ 0	0 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	0.6 $\pm$ 0
F7	0.4 $\pm$ 0	<LoQ	4 $\pm$ 0	<LoQ	<LoQ	1 $\pm$ 0	28 $\pm$ 1	<LoQ	1195 $\pm$ 15	3339 $\pm$ 121	227 $\pm$ 7	1650 $\pm$ 32	0.3 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	2 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	5 $\pm$ 0
F3	1 $\pm$ 0	<LoQ	5 $\pm$ 0	<LoQ	<LoQ	1 $\pm$ 0	25 $\pm$ 2	<LoQ	581 $\pm$ 8	1888 $\pm$ 43	104 $\pm$ 5	1240 $\pm$ 29	0.1 $\pm$ 0	0.1 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	2 $\pm$ 0
F6	0.3 $\pm$ 0	0.1 $\pm$ 0	5 $\pm$ 0	<LoQ	<LoQ	1 $\pm$ 0	13 $\pm$ 2	<LoQ	433 $\pm$ 13	909 $\pm$ 102	62 $\pm$ 2	485 $\pm$ 13	0.1 $\pm$ 0	0.2 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	1 $\pm$ 0	4 $\pm$ 0
F1	0.1 $\pm$ 0	<LoQ	5 $\pm$ 0	<LoQ	<LoQ	2 $\pm$ 0	4 $\pm$ 0	<LoQ	567 $\pm$ 22	940 $\pm$ 22	5 $\pm$ 0	680 $\pm$ 23	0.1 $\pm$ 0	0.1 $\pm$ 0	2 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	<LoQ	9 $\pm$ 0
F2	1 $\pm$ 0	<LoQ	7 $\pm$ 1	<LoQ	<LoQ	1 $\pm$ 0	24 $\pm$ 1	<LoQ	561 $\pm$ 6	721 $\pm$ 65	78 $\pm$ 0	499 $\pm$ 20	0 $\pm$ 0	<LoQ	1 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	5 $\pm$ 0
F9	2 $\pm$ 1	0,1 $\pm$ 0	6 $\pm$ 0	<LoQ	<LoQ	1 $\pm$ 0	16 $\pm$ 1	<LoQ	667 $\pm$ 13	1755 $\pm$ 364	37 $\pm$ 2	581 $\pm$ 9	1 $\pm$ 0	0.3 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0	2 $\pm$ 0	0.1 $\pm$ 0	3 $\pm$ 0
Ref L1							19 $\pm$ 1	0.2 $\pm$ 0	370 $\pm$ 18	322 $\pm$ 13	61 $\pm$ 10	203 $\pm$ 8						
Ref A							16 $\pm$ 0	0.3 $\pm$ 0	465 $\pm$ 43	738 $\pm$ 7	88 $\pm$ 37	503 $\pm$ 47						
D20							26 $\pm$ 0	0.2 $\pm$ 0	469 $\pm$ 24	1271 $\pm$ 181	92 $\pm$ 22	482 $\pm$ 6						
L3							11 $\pm$ 0	0.2 $\pm$ 0	476 $\pm$ 9	982 $\pm$ 53	62 $\pm$ 10	464 $\pm$ 2						
L1							22 $\pm$ 0	0.2 $\pm$ 0	474 $\pm$ 9	1620 $\pm$ 132	106 $\pm$ 17	302 $\pm$ 7						
A9							22 $\pm$ 0	0.6 $\pm$ 0	1759 $\pm$ 47	2431 $\pm$ 605	96 $\pm$ 36	706 $\pm$ 31						
A22							29 $\pm$ 0	<LoQ	1576 $\pm$ 77	1597 $\pm$ 22	87 $\pm$ 1	378 $\pm$ 20						

A sequential extraction approach was also performed. The metal extraction yields at each extraction stage of the BCR procedure for all the soils are given in **Fig. V-3**. According to the analyses of the data from the first step, the average exchangeable fractions for the metals ranged as follows:

Fe (0.01%) < Cu (0.58%) < Co (1.84%) < Ni (2.72%) < Zn (3.75%) < Mn (6.14%).

This exchangeable fraction enables a characterisation of the related environmental risk through the calculation of the risk assessment code (RAC). These values, presented in **Table V-5**, globally highlight no risk concerning Cu and Fe (RAC<1.7), low risk for Zn, Ni and Co (0.6<RAC<7.2) and low to medium risk for Mn (2.6<RAC<11.2). Globally, quite similar RAC values were obtained for both districts, but the main contributors to the risk differ: Zn, Ni and Mn in Puisaye and Mn and Co in Berthelange (**Table V-5**).

However, and notably under the influence of the soil physicochemical characteristics, this easily exchangeable pool of metals may not be alone in contributing to the environmental availability. Our data clearly show different fractionation patterns according to the metal considered. Manganese is more present in reducible forms or associated with the residual fraction (silicate phases) but less found adsorbed to the OM or in easily exchangeable forms (**Fig. V-3**). This result is in accordance with results obtained from the single extractions (*i.e.*,  $[Mn]_{NH_4OAc} > [Mn]_{EDTA} > [Mn]_{CaCl_2}$ ; **Table V-4**) and supported statistically by the multiple regression where the reducible and residual fractions appear as the main contributors to the total Mn concentrations ( $R^2 \text{ adj.} = 0.96$ ,  $p\text{-value} < 0.0001$ ) (Table 6). Moreover, **Table V-7** shows that the fractionation of Mn in soils is influenced by the physicochemical characteristics of soils. Indeed, the exchangeable ( $R^2 \text{ adj.} = 0.34$ ,  $P\text{-value} < 0.0001$ ) and reducible ( $R^2 \text{ adj.} = 0.95$ ,  $P\text{-value} < 0.0001$ ) fractions of Mn are negatively modulated by the clay fraction. In return, the residual fraction of Mn is positively influenced by the clay content ( $R^2 \text{ adj.} = 0.77$ ,  $p\text{-}$

value<0.0001). The oxidisable fraction of Mn is modulated by the organic matter and the total metal content ( $R^2$  adj. = 0.60, p-value<0.0001) (**Table V-7**). The results of the sequential extraction underpin the low extractability of Fe by indicating that it is mostly bound to the residual fraction ( $R^2$  adj. = 0.93, p-value<0.0001) (**Table V-6**), and only a small fraction (< 20%) appears in oxidisable and reducible (oxi-hydroxide) forms (**Fig. V-3**). The residual fraction of Fe was positively influenced by the OM and clay contents ( $R^2$  adj. = 0.95, p-value<0.0001) and the reducible fraction by the OM content and the pH ( $R^2$  adj. = 0.83, p-value<0.0001) (Table 7). For Co, very small contents were measured in the first extracted fractions (exchangeable and acid-soluble), and the largest proportion of Co was found in the reducible and residual fractions ( $R^2$  adj. = 0.89, p-value<0.0001) (**Table V-6** and **Fig. V-3**). Organic matter and clays positively modulate the residual fraction of Co, while for the reducible fraction, the clay content had a negative influence (**Table V-7**). Most of the total content of Zn is associated with reducible forms and residual silicate phases ( $R^2$  adj. = 0.90 and p-value<0.0001) (**Fig. V-3** and **Table V-6**). The OM and pH influence the fractionation of Zn: the increase in OM content increases the exchangeable, reducible and oxidisable fractions; the influence of pH is positive for the reducible fraction and negative for the residual fraction (**Table V-7**). The regression models show that Ni is bound mainly to the residual and reducible fractions ( $R^2$  adj. = 0.92, p-value<0.0001) (**Table V-6**), the latter being negatively affected by the clay fraction ( $R^2$  adj. = 0.67, p-value<0.0001) (**Table V-7**). Finally, Cu is mostly bound to the residual and oxidisable fractions ( $R^2$  adj. = 0.96, p-value<0.0001). The OM content has a positive influence on this latter fraction ( $R^2$  adj. = 0.74, p-value<0.0001).

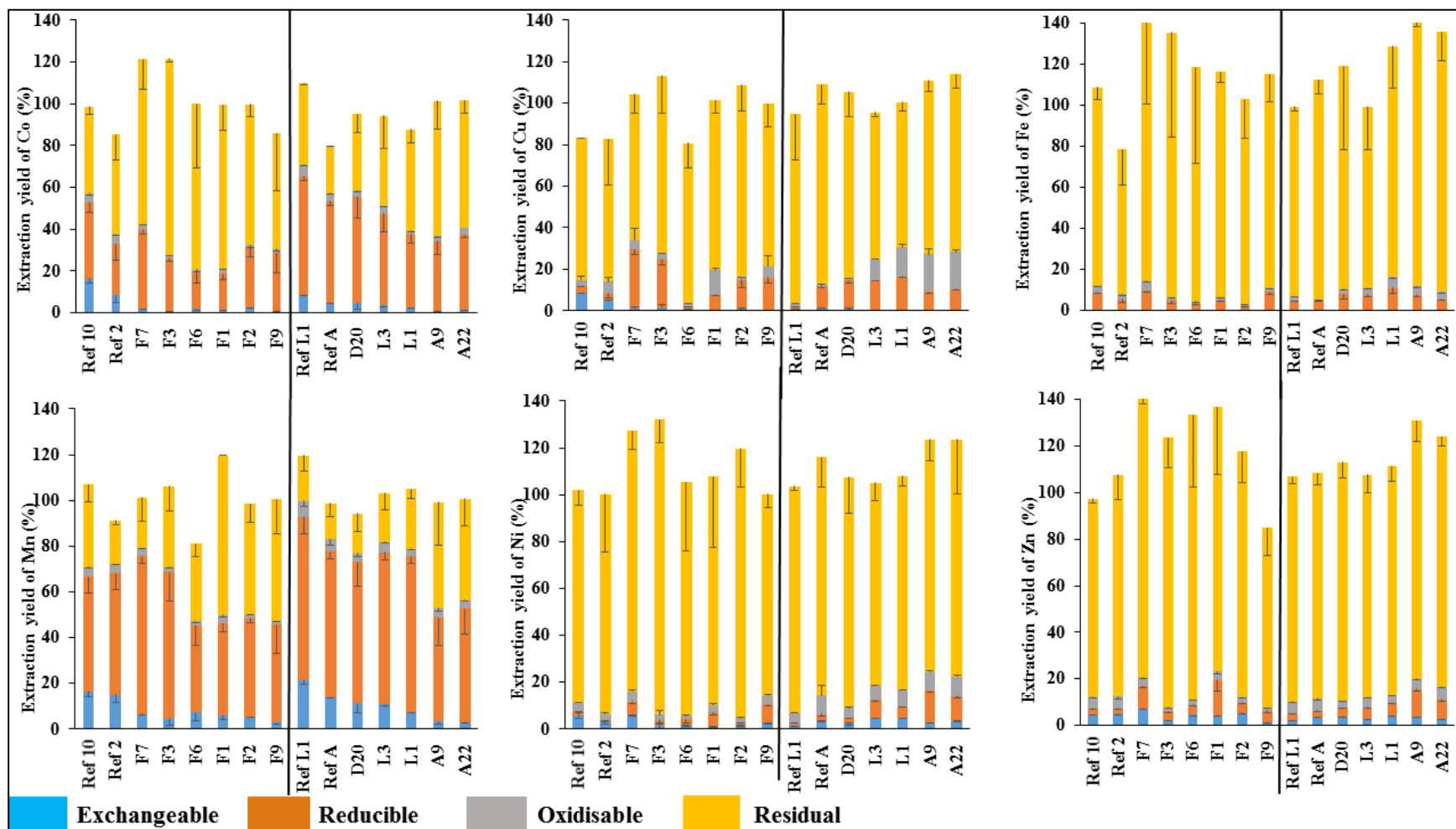


Fig. V-3. Extraction yields of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn (mean  $\pm$  SD) after the three steps of sequential extractions for the eight stations of Puisaye and seven stations of Berthelange ( $n = 3$  replicates per station).

Table V-5. Risk assessment codes (RAC) obtained by the yield of the extraction of the exchangeable fraction for the selected samples of Puisaye and Berthelange. RAC significance: - % < 1, no risk. - % 1– 10 low risk. - % 11–30, medium risk. - % 31–50, high risk, - % > 50, very high risk.

Stations	The Risk Assessment Code (RAC)					
	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
F7	1.66	1.18	0.00	6.46	5.66	7.19
F3	0.58	1.75	0.04	4.58	1.51	2.10
F6	1.64	0.46	0.00	7.21	1.39	4.69
F1	1.22	0.27	0.01	6.04	0.87	4.38
F2	2.00	0.72	0.00	5.11	1.42	5.20
F9	1.03	0.31	0.00	2.65	2.32	1.38
D20	4.42	0.85	0.01	11.25	2.13	3.85
L3	3.31	0.27	0.00	10.83	4.46	2.51
L1	2.30	0.31	0.01	7.14	4.46	3.85
A9	0.86	0.15	0.00	3.23	2.56	3.51
A22	1.24	0.16	0.00	3.01	3.14	2.57

Table V-6. Influence of extractable concentration on total metal content of soils from Berthelange and Puisaye Districts using multiple linear regressions. Only the best models are presented. Statistical significance is indicated by °p-value < 0.1; \*p-value < 0.05; \*\*p-value < 0.01; \*\*\*p-value < 0.001. Tot: Total. Oxi: Oxidisable. Red: Reducible. Res: Residual.

Model	R <sup>2</sup> adjusted	p-value
CoTot ~ 0.44 CoRed *** +0.54 CoRes ***+0.34***	0.89	<0.0001
CuTot ~ 0.22 CuOxi***+ 0.76 CuRes***+0.24***	0.96	<0.0001
FeTot ~ 0.83 FeRes*** + 0.76***	0.93	<0.0001
MnTot ~ 0.78 MnRed***+ 0.17 MnRes***+ 0.44***	0.96	<0.0001
NiTot ~ 0.28 NiRed*** + 0.45 NiRes***+ 0.72***	0.92	<0.0001
ZnTot ~ 0.60 ZnRed*** + 0.29 ZnRes***+0.87***	0.90	<0.0001

## 2.4. Slag heap profile F9

As shown in **Fig. V-4**, the highest levels of Fe ( $138960 \pm 6861 \mu\text{g/g}$ ) and Zn ( $146 \pm 32 \mu\text{g/g}$ ) were found in the topsoil of F9 (US-601). The maximum Mn concentrations ( $5368 \pm 267 \mu\text{g/g}$ ) were observed in US-604, associated with the highest percentage of organic matter (6.5%). Furthermore, the maximum concentrations of other metals such as Co ( $89 \pm 6 \mu\text{g/g}$ ), Cu ( $12 \pm 1 \mu\text{g/g}$ ) and Ni ( $92 \pm 8 \mu\text{g/g}$ ) were found in US-612 (landscaped level). The deepest horizon (US-607, corresponding to the natural substratum) displays minimum concentrations of  $9 \pm 1 \mu\text{g/g}$ ,  $2 \pm 0 \mu\text{g/g}$ ,  $12690 \pm 670 \mu\text{g/g}$ ,  $443 \pm 16 \mu\text{g/g}$ ,  $9 \pm 0 \mu\text{g/g}$ , and  $23 \pm 1 \mu\text{g/g}$  for Co, Cu,

Fe, Mn, Ni and Zn, respectively. These concentrations are similar to those measured in the soils from the reference stations.

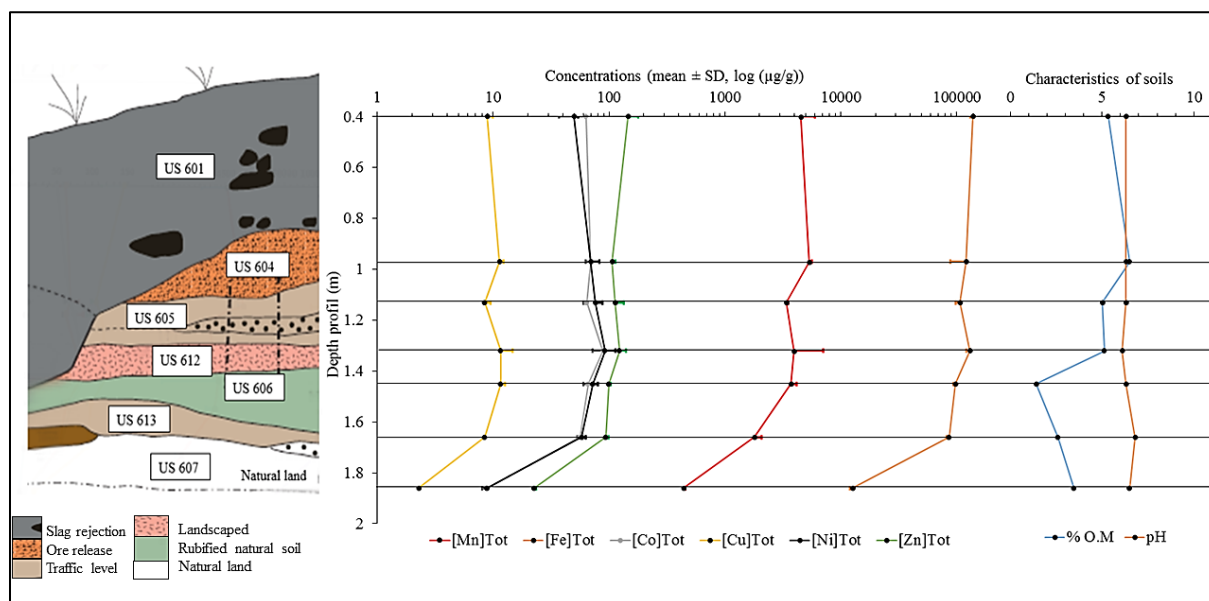


Figure V-4. Bulk chemistry and characteristics of stratigraphic units in the depth profile of slag heap F9 (Puisaye): US 601: 0.4 (m); US 604: 0.97 (m); US 605: 1.13 (m); US 612: 1.32 (m); US 606: 1.45 (m); US 613: 1.66 (m); US 607: 1.86 (m).

The mineralogy of soils along the vertical profile (**Table V-A2**) shows that quartz and feldspar are the major phases in each stratigraphic unit. Haematite and goethite are also detected, except for the substratum (US-607). The amount of clays decreases from the top layers (US-601) to the substratum (US-607).

Table V-A2: Mineralogy in slags heap F9 in depth (from 0.20 to 2 (m)) from Puisaye. (+++: major phase; ++: minor phase; +: Trace phase).

Stratigraphic units	Soils				
	Quartz	Feldspar	Clays	Hematite	Goethite
US-601	+++	++	++	+	+
US-604	+++	++	++	++	++
US-605	+++	++	++	+	+
US-612	+++	++	+	+	++
US-606	+++	+	+	++	+
US-613	+++	++	+	++	+
US-607	+++	++	+		

Samples from each stratigraphic unit have been submitted to single extractions (**Table V-A3**). The extraction potential of the different metals with the tested chemical solutions is



similar to the observations done on the surface soils, i.e., low with  $\text{CaCl}_2$ , moderate with  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (except for Mn) and higher with EDTA. The US 604, 605 and 612 generally show the highest extracted concentrations for the metals studied with a decreasing availability towards the deepest horizons (US 613) and the natural substratum (US 607).

Table V-A3. Single extraction concentrations ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn (mean  $\pm$  SD) in the depth profile of the slag heap F9 from Puisaye. ( $n = 3$  replicates per station). < LoQ: lower than limit of quantification.

Stratigraphic unit	[Co]			[Cu]			[Fe]			[Mn]			[Ni]			[Zn]		
	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA	NH <sub>4</sub> OAc	CaCl <sub>2</sub>	EDTA
F9 604	9 $\pm$ 4	<LoQ	21 $\pm$ 1	<LoQ	<LoQ	2	17 $\pm$ 1	<LoQ	1067 $\pm$ 88	4444 $\pm$ 1702	31 $\pm$ 1	1920 $\pm$ 76	4 $\pm$ 2	1	7	3 $\pm$ 2	<LoQ	5
F9 605	8 $\pm$ 1	<LoQ	12	<LoQ	<LoQ	1	16 $\pm$ 2	<LoQ	567 $\pm$ 43	5409 $\pm$ 3856	9	1096 $\pm$ 23	3 $\pm$ 1	0.2	5	4 $\pm$ 3	<LoQ	4
F9 612	19 $\pm$ 4	<LoQ	17 $\pm$ 1	<LoQ	<LoQ	1	13 $\pm$ 2	<LoQ	463 $\pm$ 29	4321 $\pm$ 1124	6	1496 $\pm$ 38	6 $\pm$ 1	0.5	7	4 $\pm$ 1	0.1 $\pm$ 0	4
F9 606	8 $\pm$ 1	<LoQ	10 $\pm$ 1	<LoQ	<LoQ	2	16 $\pm$ 1	<LoQ	490 $\pm$ 58	3595 $\pm$ 443	11 $\pm$ 1	646 $\pm$ 85	3	0.4	3 $\pm$ 1	3	0.3 $\pm$ 0	4
F9 613	7 $\pm$ 1	<LoQ	10	<LoQ	<LoQ	2	14 $\pm$ 1	<LoQ	320 $\pm$ 38	749 $\pm$ 81	5 $\pm$ 1	446 $\pm$ 24	2	0.1	2	3	<LoQ	4
F9 607	3 $\pm$ 0	<LoQ	4 $\pm$ 1	<LoQ	<LoQ	0.4	12 $\pm$ 1	<LoQ	177 $\pm$ 6	219 $\pm$ 19	6	207 $\pm$ 20	0.2	0.1	0.4	0.2	<LoQ	1 $\pm$ 1

## 3. Discussion

### 3.1. Origin of contamination

Our results show that the topsoils associated with the slag heaps of the Puisaye and Berthelange districts contain anomalously high concentrations of Mn (on average more than 3 500  $\mu\text{g/g}$  and up to more than 8 000  $\mu\text{g/g}$ ) and Fe (on average more than 70 000  $\mu\text{g/g}$  and up to more than 130 000  $\mu\text{g/g}$ ). Such values can be compared to other contaminated soils associated with slag heaps, which present Mn and Fe concentrations of approximately 500 and 50 000, respectively (*Navarro et al., 2008*). In France, the average Fe concentration in agricultural soils is approximately 61 000  $\mu\text{g/g}$  (*Baize, 2000*), and in the Bourgogne Franche-Comté region, it is between 50 000 and 75 000  $\mu\text{g/g}$  (*GIS Sol, 2011*). Other trace metal (Co, Cu, Ni and Zn) concentrations in topsoils associated with slag heaps are also significantly higher than those in the reference soils. Hence, in soils formed on slag heaps, the total concentrations of all metals studied, except for Cu, exceed the maximum permissible concentrations in soils (20  $\mu\text{g/g}$  for Co; 450  $\mu\text{g/g}$  for Mn; 30  $\mu\text{g/g}$  for Ni and 50  $\mu\text{g/g}$  for Zn) (*Crommentuijn et al., 2000; US EPA, 2007*). Therefore, the old slags are clearly responsible for the contamination of present-day soils in the Puisaye and Berthelange Districts.

Chemical analyses of slags from heaps have shown that these smelting wastes are rich in Fe and Mn. This composition is related to the mineralogical composition of slags, which include iron-bearing phases such as fayalite, spinel, wustite and glass. These Fe minerals are very common in Fe slags (*e.g., Heimann et al., 2000; Piatak et al., 2015*). Manganese minerals are absent in the slags, but Fe minerals are known for incorporating Mn by Fe-Mn substitution with up to several percent Mn, as reported by *Caterina et al. (2008) or Buchwald et al. (2008)*. As in the topsoils, the Co, Cu, Ni and Zn contents in slags are relatively low. Weak concentrations of such trace metals were also reported from pre-1900 Fe slags (*Piatak et al., 2015*), and this finding can be explained by the initial low concentrations of these trace metals

in the processed Fe ores (*Tylecote, 1987*). Based on experimental reducing processes, (*Crew, 2000; Kronz, 2003*) also showed that reducing ores with charcoal could have contributed to the transfer of Cu, Co and Ni from charcoal to slag, while Zn is partly removed by gas emission (*Desaulty et al., 2008*).

The contribution of slags to the present contamination of soils can be explained by two processes, namely, 1) the presence of slag microfragments in soils, and 2) the partial weathering of slags, which contributed to the release of metals in the soils. While the first process is clearly observed by the presence of slag fragments during soil sieving operations, the second process is deduced from mineralogical and pedogeochemical investigations of soils. XRD results show the presence of newly formed minerals (clay minerals, goethite and hematite), which were not present in the reference soils. These minerals probably result from the reprecipitation of metals released by slag weathering. Secondary phases such as maghaemite and goethite were also described in contaminated soils associated with slags (*Di Bella et al., 2018*). In addition, measurements of pH show an alkalinisation of soils from reference to slag heap in both districts. These observations are in line with the results of (*Anderson, 1991*) and *Lopez et al. (1995)*, who showed that the addition of slags originating from the Fe and steelmaking industry to soil led to an increase in pH values due to the presence of calcium and carbonate coming from slag weathering.

The intersite comparison shows a marked difference in the degree of contamination of the two sites, with the soils of Puisaye being more enriched in metals than the soils of Berthelange. These differences can be explained by existing variations in the geological background (e.g., for Zn), but other significant discrepancies between the two districts can be pointed out. These discrepancies are associated with different periods of metallurgical activity (Merovingian period for Berthelange; Roman period for Puisaye (*Berranger, 2018*)). Therefore, the slags produced are different in terms of mineralogical and chemical compositions, since

processed ores were probably of different geological origins and the metallurgical processes (technical operations, extraction yields, etc.) evolved with time and with the importance of metallurgy for the local cultures (*Pietak et al. 2012; Forlin & Laurent, 2014*). Their different times of residence in natural ecosystems have also probably controlled the intensity of their alteration and the consequent release and accumulation of metals in soils. In addition, although both districts are currently forested areas, the trajectories of the ecosystems in which these slags were deposited are also different. The natural environmental conditions (e.g., local climate, soil characteristics) and human occupation (type of deposits, reworking) were not the same with time (*Laurent et al. 2016; Piétak et al., 2012*). The extensive study of a depth profile from Puisaye evidenced variations in the total and available concentrations of the metals studied that can be linked to the type of deposit composing the heap (*Berranger, 2018*). Hence, the stratigraphic levels corresponding to residual ore and landscaped horizons contained the highest contaminated wastes. Vertical diffusion of the released metals probably caused contamination and the reddening of a first layer of natural soil (red colouration, presence of hematite), but the metal levels fall back to natural backgrounds in the heap substratum. As a comparison, spatial investigations conducted around waste heaps left by historical Zn–Pb mining in Poland revealed that the amount of metals in the soil rapidly decreases within a 10 m radius of the heap (*Stefanowicz et al., 2014*). We therefore further investigated this low diffusion capacity of the contamination from the slag heap by assessing the fractionation of metals in soils and their environmental availability.

### 3.2. Distribution of metals between soil fractions

The total concentrations of chemical elements in soils enable us to describe the contamination level, but it does not provide information about the distribution of the elements between the soil components, which controls its environmental availability. However, it is

crucial to characterise the degree of association of chemical elements in the different physical and chemical phases of soils (*Favas et al., 2011; Paulo et al., 2011*).

The MLR models helped to describe different behaviours according to the metal considered. First, Fe is very largely present in the residual fraction. This presence may be explained by the presence of slag micro-fragments scattered in the soil (as Fe is the main component of the slag mineralogical phases) and by the occurrence of Fe in secondary oxihydroxides in soils such as goethite, hematite and maghaemite. Using a continuous flow sequential extraction system, *Tongtavee et al. (2005)* found similar results in grassland soils from New Zealand, with a significant fraction of Fe associated with more resistant mineralogical phases such as crystalline Fe oxides and residual silicate phases. We also identified OM content as a controlling factor of Fe availability in soils. Indeed, complexing organic compounds in soils may, along with clays, represent binding sites for Fe, preventing its low extractability (*Goodman, 1988; McBride, 1989*). Second, Co and Ni were retrieved mainly in the residual and, to a lower extent, reducible fractions. In soils contaminated by smelting activities, these elements can be present in slag fragments as Fe-Al oxides (e.g., spinel) or as inclusions in silicates in association with Fe (*Adamo et al., 1995; Tongtavee et al., 2005*). Clay and organic matter contents of soils modulate the fractionation of Co and Ni by limiting their release in the reducible fraction and enhancing their accumulation in the oxidisable fraction, respectively (*Wendling et al., 2009*), in accordance with previous studies, which identified these soil characteristics as reducing factors for the solubility and transfer of Ni and Co (*Zhang et al. 2015; Li et al., 2004*). Then, for Mn and Zn, their main bearing phases in soils were the reducible fraction followed by the residual fraction. As components of the mineralogical matrix of the slags, these elements occurred residually included in slag microfragments. However, secondary phases (oxi-hydroxides) also appear in soils, following dissolution processes of these slags, and then contribute to the reducible fraction (*Adriano et al., 2001*). The transition between these

two phases of soils is, however, modulated by soil characteristics. For Zn, soil OM content and pH increase will contribute to stabilising this element in (potentially) less exchangeable fractions (e.g., reducible) in soils. Hence, the environmental availability of Zn is generally very low in soils impacted by smelting activities (*Li and Thornton, 2001*). Most Mn is in the form of oxides (e.g., MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which can be found in solution and adsorbed on the clay-humic complex (*Schäfer, 2004*). Therefore, we identified the clay content as a significant parameter reducing the availability and diffusion of Mn. However, regarding this fractionation, its availability would be particularly sensitive to soil redox potential and setup of reducing conditions (*Walna et al., 2010*). Finally, although found mainly in the residual fraction, Cu is the element showing the highest affinity with the oxidisable fraction and under the influence of the OM content in soils, consistent with the affinity of this essential element with organic ligands in soils. Highly present in ionic form, Cu cations will easily associate with functional groups of humic substances (*McBride, 1989; Karaca, 2004*).

Hence, the assessment of metal fractionation and availability in the soils of Berthelange and Puisaye Districts highlighted Cu and Fe as the least mobile and Co and Mn and, to a lower extent, Ni and Zn as the elements with the highest availability. As they may be transferred to primary producers and primary consumers (*Pauget et al., 2013*), their potential environmental risks need to be evaluated.

### 3.3. Assessment of potential ecological risk

With time, the weathering of metallurgical wastes deposited more than 1500 years ago in the metallurgical districts of Puisaye and Berthelange led to the release of important amounts of metals. Based on the total concentrations of metals and considering the local pedogeochemical background, the soils present nowadays moderate to high levels of contamination. The measured concentrations are also above the generally admitted threshold values for soils (*Crommentuijn et al., 2000; Pauget et al., 2013*). With a degree of

contamination four times higher, the ancient district of Puisaye appears to be a particular cause of concern regarding environmental risks. However, performing risk evaluation by measuring total concentrations often leads to either over- or underestimation of the bioavailability of contaminants and the potential associated risks (*Peijnenburg, 2020*). Consequently, several authors have proposed the exchangeable fraction as the most important from an environmental perspective, since the metals contained are easily leached and transferred in the environment, suggesting that it could therefore be used to assess the potential ecological risk (*Álvarez-Valero et al., 2009; Rodríguez et al., 2009; Guillén et al., 2012*). The related risk assessment codes (RACs) we calculated, according to data from the first step of the BCR procedure, showed that Co, Mn, Ni and Zn were the elements mainly involved in the risk. The next steps of the sequential approach allowed us to go farther. Cu and Fe, mainly found in nonlabile fractions (i.e., slag microfragments in the residual fraction and strongly bound to OM in the oxidisable fraction), did not contribute to the environmental risk. Released in soils from the weathering of the slag mineral phases, Co, Ni and Zn are partially retrieved in the exchangeable and reducible fractions of soils. These elements present a significant mobilisable pool and, for some stations, constitute an important part of the globally available contamination, especially the case for Ni and Zn in Puisaye and Co in Berthelange. However, Mn is, for both districts, the main contributor to the estimated risks. The high total concentrations of this element and its marked distribution in the exchangeable and reducible fractions enhance its availability. Hence, based on easily exchangeable concentrations, RAC indicates a medium risk only for two stations (from the site of Berthelange), and on a larger scale, the risk remains low for all the metals studied and in both districts. The absence of very labile elements and/or elements with elevated intrinsic toxicity (e.g., Cd, As, Pb) in ores and slags contributes to this low environmental risk level. Indeed, higher risks related to soil contamination have already been determined following



the exploitation (mining and smelting) of nonferrous metals (Ag, Pb, Zn) ([Rodriguez et al., 2009](#); [Pauget et al., 2012](#); [Mariet et al., 2017](#)).

We clearly underline the contribution of the soil physicochemical characteristics in modulating the fraction of metals in soil-bearing phases. Along with soil pH and OM content, clay minerals represent a key parameter in the fractionation of metals, notably Co, Ni and Mn. The presence of clay minerals notably conditions the distribution of these elements in the reducible fraction. As the redox status of a soil may decrease very rapidly (e.g., hydromorphic soils), the reducible fraction may convert to the exchangeable fraction ([Favas et al., 2011](#); [Liang et al., 2017](#)). We then carried out single chemical extractions using ammonium acetate (coupled with hydroxylamine hydrochloride, a reducing agent) to assess the bioavailability potential of the metals present in soils ([Zhang et al., 2010](#)). In the case of Mn, the extracted concentrations may reach more than 3000 µg/g, which is above the concentrations in the soil causing 50% mortality (LC<sub>50</sub>) of soil invertebrates such as earthworms or enchytraeids ([Kuperman et al., 2004](#)). This mortality raises the need for the environmental risk assessment of polluted soils and sites to implement a combination of chemical and biological measurements ([ISO 19204, 2017](#)). In this sense, biomonitoring studies involving bioindicator species (plants or animals) may be implemented for a better characterisation of the risks, especially for past and diffuse contamination. For instance, using snails engaged in the field, ([Mariet et al., 2017](#)) identified a problematic environmental concern for a Middle-Age metallurgical district (Pb/Ag). Moreover, in complement to chemical analyses, biological approaches would also facilitate the transposition of risks from the environment to human health ([Louzon et al., 2020](#)) and help stakeholders in their management and remediation priorities of polluted soils and sites ([Pauget et al., 2013](#)). In the absence of major ecological risks, these sites can even be seen as an opportunity for recovering metals in specified chemical forms, which may be suitable for some eco-design technologies such as phytoextraction combined with eco-catalysis. This recent

concept for greener chemistry is used on the current mining sites in New Caledonia on Co- and Ni-contaminated soils (*Grison, 2015*). An innovative process has been developed to recycle metallic elements from Mn-enriched biomass into catalysts for organic synthesis (*Escande et al., 2015*).

## 4. Conclusions

Currently, smelting activities that occurred more than one millennium ago at the sites of Berthelange and Puisaye Districts seem invisible but still represent a source of diffuse metal contamination in soils. Based on total concentrations in soils, these areas may be considered, for some metals, as highly contaminated. The presence of slag microfragments dispersed in soils partly contributes to this contamination. Composed mainly of quartz, fayalite, spinel and wustite, these slag fragments contain Co, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn in their mineralogical lattice. Considered a nonlabile form in soils, this fraction did not significantly contribute to the environmental availability of the metals. However, the presence in soils of precipitated secondary phases from dissolution and recrystallisation processes (such as haematite, goethite, maghaemite and clay minerals) testifies to the weathering of slags and the release of metals in other soil phases. Associated with the exchangeable and reducible fraction of soils, a significant part of Co, Ni, Zn and especially Mn is therefore available. Although the related environmental risks remain low, the modifications of soil characteristics (such as the redox potential) may enhance the diffusion of metals. By combining mineralogical and geochemical approaches, we have demonstrated that even ancient mining or smelting sites may be of environmental concern and should be considered in risk assessment procedures. The multiplicity of such sites and the volumes of wastes concerned (residual ore, ore washing sediments, slags) reinforce the challenge for a better characterisation of their risks and management strategies.

# Chapitre VI : Processus d'altération des scories et fractionnement des métaux dans le sol :

## Première étape : Altération physique des scories

L'analyse et l'observation des scories sidérurgiques étudiées dans le cadre de ce travail ont révélé que, quel que soit le district, le ferrier et le type de scorie considérée, le processus d'altération commence toujours par une dégradation physique (*Fig. VI-1-B/2-B*). Ce mécanisme se traduisant par l'apparition de fissures dans la scorie suite aux contraintes mécaniques au moment du refroidissement ou du dépôt (fragmentation/désagrégation) aux variations de conditions climatiques (gel et dégel) post dépôt, et à l'action des organismes vivants (racines des arbres/plantes, faune du sol). D'après *Dehouck, (2012)*, tous les minéraux primaires ne présentent pas la même résistance aux intempéries. En étudiant l'altération naturelle de plusieurs matériaux, (*Goldich, 1938*) a montré que la stabilité des minéraux silicatés est liée à la séquence réactionnelle établie par (*Bowen, 1922*). Cette corrélation est expliquée par (*Goldich, 1938*) de la manière suivante : « La séquence réactionnelle indique la stabilité du minéral dans les conditions d'équilibre de composition, de pression et de température. Ces conditions dominant la formation des minéraux constitutifs des roches ignées. Ces conditions sont significativement différentes des conditions de surface; par conséquent, les minéraux vont se détériorer. Peut-être que la différence entre les conditions d'équilibre au moment de la formation et les conditions d'équilibre à la surface détermine l'ordre de stabilité ». Depuis, un grand nombre d'études en laboratoire sur la dissolution des minéraux silicatés *Lasaga, (1984) ; Brady et Walther, (1989)* ont confirmé et quantifié les observations de (*Goldich, 1938*). De plus, il a été démontré que les micro-défauts et l'hétérogénéité de composition réduisent la force intrinsèque des minéraux (*Wilson, 2004*). Enfin, du fait d'une même composition chimique, un matériau bien cristallisé est plus résistant aux intempéries que le verre (*e.g., Stefansson et Gislason, 2001 ; Wolff-Boenisch et al., 2006*). Donc ce mécanisme de dégradation physique permet d'augmenter la surface de réaction des phases et catalyse les étapes chimiques d'altération.

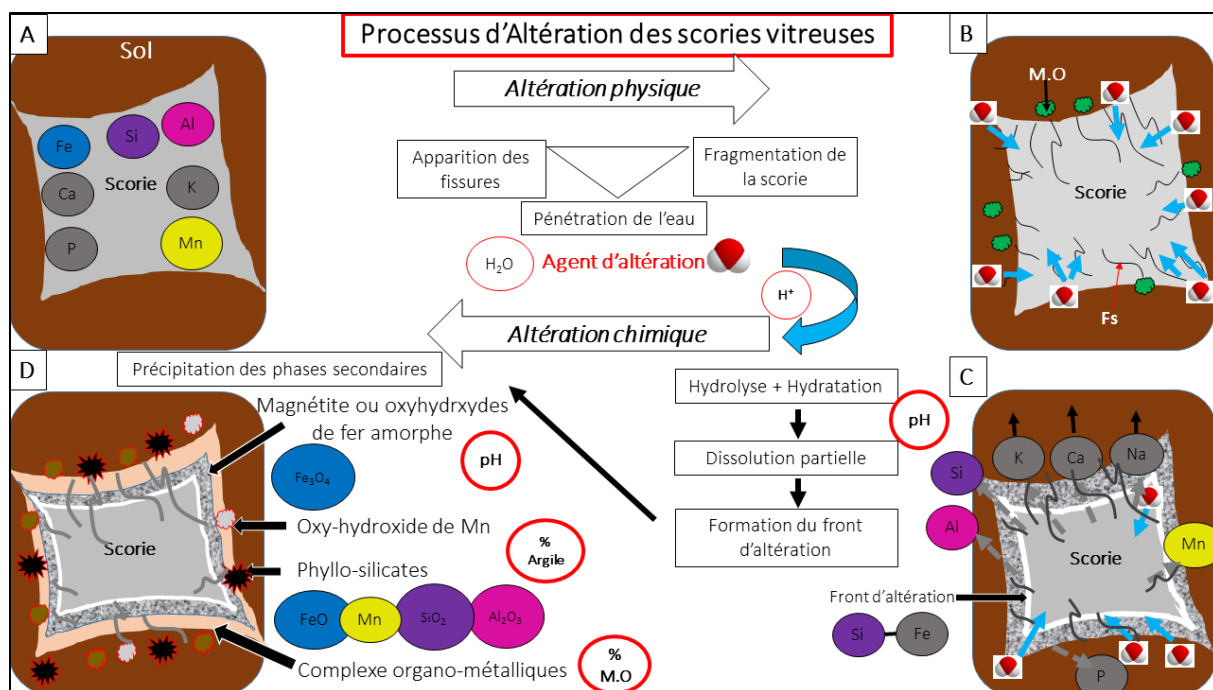


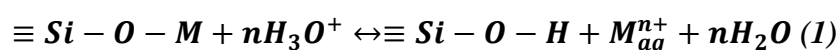
Figure. VI-1 : Représentation schématique des processus d'altération des scories vitreuses : A : Scorie vitreuse saine. B : Scorie vitreuse qui a subi une altération physique illustré par l'apparition des fissures produisant une fragmentation de la scorie. C : Altération chimique traduit par la dissolution partielle de la matrice vitreuse et la libération des métaux vers le sol. D : Scorie vitreuse altérée et précipitation des phases secondaires, la couleur beige représente un mélange entre le sol et les éléments dessous de la matrice vitreuse. M.O : Matière organique, Fs : Fissure.

## Deuxième étape : Dissolution de la matrice vitreuse

Cette deuxième étape consiste à une dissolution partielle ou complète de la matrice vitreuse des scories. Cette dissolution affecte en priorité les bordures des scories et peut pénétrer aussi à l'intérieur des scories via les fractures déjà présentes dans la scorie. Cette étape est illustrée dans la **Figure (VI-1 –C ; 2-B-C)**. D'après [Deneele, \(2002\)](#) ; le verre est un solide isotrope dont la périodicité tridimensionnelle fait défaut à grande distance, contrairement aux solides cristallisés. Il présente un ordre à courte distance par la constitution de tétraèdres d'oxydes d'éléments métalliques plus ou moins liés entre eux. Les éléments constitutifs du réseau vitreux sont classés d'après leur aptitude à former un réseau vitreux [Zachariassen, \(1932\)](#).

A partir de nos résultats, la dissolution partielle de la matrice vitreuse se manifeste chimiquement par la mise en solution des éléments de la matrice vitreuse dans le cas des scories étudiées, Al, Si, Fe, K, Ca et Mn. Ces résultats coïncident avec plusieurs travaux de la littérature, comme ceux effectués par [Yin, \(2015\)](#) ; [Etter et al. \(2003b\)](#) ; [Fearn et al., \(2004\)](#) ; [Mahé-Le Carlier et al. \(2000\)](#) et [Clark et al., \(1979\)](#), qui ont observé que l'altération des scories est initiée

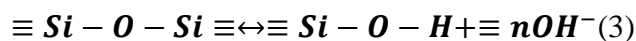
par la libération des éléments modificateurs du réseau de verre comme Ca, Mg, Mn et Fe. [Curtis \(2003\)](#) explique, en outre, que la dissolution du verre est due à une réaction d'hydrolyse et à la propriété nucléophile de l'eau sur l'atome de silicium. En effet, l'eau rentre en contact avec la surface du verre, puis il pénètre dans le verre sain par diffusion ionique à l'intérieur de la porosité du verre et/ou par échange avec les cations lixiviables du verre selon la réaction ci-dessous (où M est un élément modificateur de réseau), selon l'espèce majoritaire diffusant dans le verre est  $H_3O^+$  ou  $H_2O$  ([Pederson et al., 1986](#) ; [Melcher et M. Schreiner 2013](#) ; [Robinet et al., 2006](#) ; [Ryan, 1995](#)) :



Ou bien



[Sterpenich, \(1998\)](#) a montré que dans le cas d'un échange ionique entre les hydroniums de la solution et les cations métalliques du verre (Equation 1 ou Equation 2), il se produit une augmentation du pH due à la consommation des ions hydroniums (Equation 1) ou à la libération d'ions hydroxydes (Equation 2). Cette basification va entraîner l'hydrolyse des liaisons pontantes Si-O-Si selon la réaction 3:



Cette réaction, très générale, est valable pour l'hydrolyse de toute liaison pontante T-O-T, où T est un élément formateur de réseau (Si, Al, Ti...) ([Sterpenich, 1998](#)).

Il est important de mentionner que le carbone n'apparaît pas en quantités importantes dans le verre sain et au front d'altération alors qu'il présente des teneurs élevées dans les couches d'altération (**Fig. 14-Chapitre IV**). Cette observation simple démontre que seule l'eau et ses ions sont responsables des mécanismes d'altération des verres, le carbone ne contribue qu'à l'acidification de la solution et à la précipitation des phases secondaires ([Sterpenich, 1998](#)). En plus, l'enrichissement en oxygène dans les couches d'altération est peut-être attribué à l'oxygène associé à des protons, sous forme d'eau moléculaire interstitielle ou de groupements silanols apparus au cours de l'altération ([Alloteau, 2017](#)).

Concernant les paramètres physico-chimiques qui contrôlent la dissolution partielle de la matrice vitreuse, le pH et le pourcentage des matières organiques que nous avons mesurées sur les sols de surface sur ferriers ont été très élevés par rapport aux sols de référence ([Amnai et al.,](#)

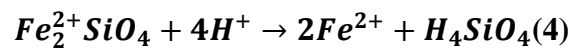
2021). Ces augmentations sont une indication de l'altération des scories (*Mahé-Le Carlier et al. 2000 ; Potysz et al., 2018 ; Crundwell, 2014 ; Wieland et al., 1988 ; Lundegard et Land, 1989 ; Munson et Gherini, 1993*). De plus, les caractéristiques des scories en termes de potentiel de neutralisation de l'acide suite à leurs altérations, expliquent le déplacement du pH vers des valeurs plus élevées (*Potysz et al., 2017*). Selon *Villen-Guzman et al., (2015)* un tel effet tampon peut se produire dans l'environnement naturel du sol selon l'équation 1, 2 et 3.

## Troisième étape : Dissolution des phases cristallines

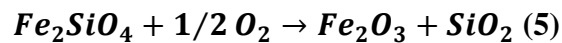
Cette étape correspond à la dissolution partielle des phases primaires minérales des scories (**Fig. V-4 et V-5-Chapitre V**). Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que la réactivité des phases primaires dépend principalement de leurs natures, leurs morphologies et leurs structures cristallographiques. Cela veut dire que la capacité de dissoudre des phases cristallines est conditionnée physiquement par la taille et la forme des cristaux, ce qui influence leurs surfaces réactives. Ainsi, les fayalites qui cristallisent dans la plupart des cas sous formes de lattes et /ou de cristaux squelettiques ont une grande capacité à s'altérer s'ils ont des très petites tailles entre 10 et 30  $\mu\text{m}$ . Cependant, lorsqu'elles ont cristallisé sous formes de grosse lattes entre 100 et 300  $\mu\text{m}$ , elles résistent plus à la dissolution. De même, les wustites, qui cristallisent dans la plupart des cas sous forme de cristaux dendritiques (**Fig. V-7-Chapitre III**) sont plus sensibles à l'altération que ; lorsque qu'ils présentent des formes plus trapus. La magnétite est observée sous forme de microcristaux irréguliers, contrairement aux spinelles qui sont de taille relativement grande avec des formes cubiques angulaires, ces derniers résistent plus à l'altération. L'altération des phases minéralogiques affecte préférentiellement les cristaux qui se trouvent aux bordures de la scorie. La dissolution préférentielle du verre en bordure de scorie facilite les interactions entre l'eau et les minéraux libérés facilitant ainsi leur dissolution partielle. Cette étape est illustrée dans la **Figure. VI-2-C**.

Au niveau chimique, les phases primaires détectées se comportent différemment vis-à-vis de la dissolution. Les critères primordiaux qui contrôlent cette dissolution sont la composition chimique de ces phases primaires et la susceptibilité de ces phases de se dissoudre (*Potysz et al., 2018*). D'après la littérature, l'olivine est considérée comme l'un des minéraux silicatés les moins stables occupant la première place dans la séquence d'altération décrite par *Goldich (1938) ; Jackson (1948)* et dans les séquences de stabilité montrées par *Pettijohn (1941) ;*

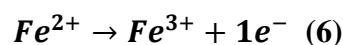
*Fielde & Swindale (1954)* et *Reiche, (1950)*. Les fayalites sont constituées principalement de Fe, Si et Mn. Donc leurs dissolutions permettent le relargage de ces éléments chimiques dans les sols avoisinants. Le mécanisme de dissolution des fayalites dépend, dans une large mesure, de la connectivité de leurs atomes de silice et de la nature des liaisons métal-oxygène présentes dans la structure du minéral (*Schott et al., 2009 ; Brantley, 2008 ; Delvigne, 1976 ; Oelkers, 2001a ; Velbel, 1999*). *Oelkers et al., (2018)* montrent que la dissolution de la fayalite (et des olivines en général) est contrôlée par la rupture des liaisons octaédriques  $M^{2+}$ -oxygène à la surface ou près de la surface du minéral, libérant ainsi les tétraèdres  $SiO_4$  directement dans la solution. Les espèces aqueuses qui s'adsorbent sur ces liaisons accélèrent apparemment leur destruction (*Oelkers et al., 2018*). Par exemple, l'adsorption de  $H^+$ ,  $H_2O$  et, dans certaines conditions, des espèces organiques aqueuses, augmentera les taux de dissolution de la fayalite (*Oelkers et al., 2018*). Une fois que la surface minérale est affectée par le retrait de cations, l'élimination des cations voisins est plus facile (*Barman et al., 1992 ; Heaton et Engstrom, 1994*), et la dissolution continue selon la réaction 4 proposée par *Potysz et al., (2016)* :



La réaction d'hydrolyse permettant la dissolution des phases primaires peut être accompagnée par des réactions d'oxydation au contact avec l' $O_2$  provenant de l'eau et/ou l'atmosphère. Par exemple les fayalites peuvent être oxydées suivant la réaction 5 :



L'oxydation peut causer aussi la corrosion du fer métal qui passe de l'état ferreux à l'état ferrique suivant la réaction 6 :



Dans le milieu naturel, cette étape de dissolution des phases primaires des scories se déroule à l'air libre avec la présence non permanente de l'eau provenant de la pluie et de l'humidité, ce qui génère des réactions d'oxydation, d'hydratation et d'hydrolyse. Certains auteurs suggèrent que les principaux facteurs influençant les taux de dissolution des phases cristallines sont le pH, l'activité de l'eau, la température, l'interface solide/liquide et la capacité de complexation avec les matières organiques (*Oelkers et al., 2018 ; Traynor et al., 2020 ; Crundwell, 2014 ; Potysz et al., 2018 ; Lazo et al., 2017 ; Torres et al., 2014 ; Barman et al., 1992 ; Welch et Ullman, 1993 ; Wogelius et Walther, 1992*). Dans les conditions naturelles, des variations de la quantité

d'eau dans les zones insaturées du sol peut conduire soit à une saturation chimique, soit sur un écoulement préférentiel vers les pores facilement perméables, laissant ainsi les micropores intacts (Drever et al., 1994). Dans les échantillons de scories analysés au cours de cette étude, il a été montré que le taux de dissolution de la matrice vitreuse est plus important que celui des phases cristallines. Oelkers et al., (2018) montrent à partir des expériences que, les vitesses de dissolution des phases minérales sont ralenties lorsque la surface des phases exposée à l'eau diminue (Rapport solide/liquide), soit en relation avec la présence de microbes soit avec la croissance, sur ces surfaces, des phases secondaires. Il est probable que ces processus de limitation de la dissolution des phases primaires par réduction de leur réactivité de surface soient très importants dans les systèmes naturels (Oelkers et al., 2018). De même, la matière organique joue un rôle important dans la dissolution des phases primaires, en effet, d'après Potysz et al., (2018) une concentration élevée d'acides organiques dissous dans les sols peut réduire la sorption des métaux sur les surfaces des minéraux, ce qui augmente la mobilité des métaux (Potysz et al., 2018 ; Mostofa et al., 2013; Gu et al., 1994 ; Bradl, 1995 ; Rashid, 1971).

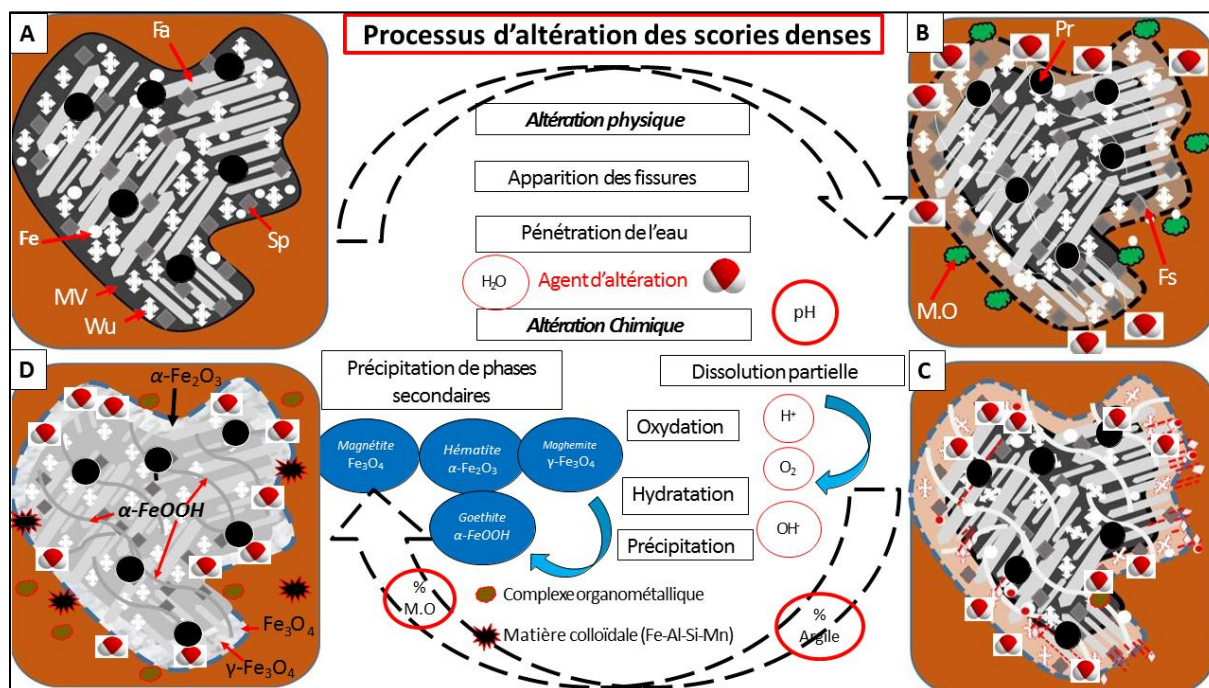


Figure. VI-2 : Représentation schématique processus d'altération des scories denses : A : Scorie dense saine. B : Scorie dense qui a subi une altération physique illustré par l'apparition des fissures et des vacuoles avec le début d'une dissolution partielle de matrice vitreuse. C : Altération chimique traduit par la dissolution partielle de la matrice vitreuse et les phases primaires au bordure de la scorie, la couleur beige représente un mélange entre le sol et les éléments dessous de la matrice vitreuse. D : Scorie dense altérée et précipitation des phases secondaires. Fa : Fayalite, Sp : Spinelle, Wu : Wustite, MV : Matrice Vitreuse, Fe : Fer métal, Pr : Pore, Fs : Fissure.

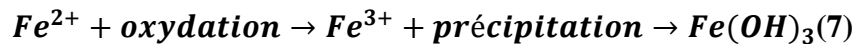


## Quatrième étape : Précipitation des phases secondaires:

Les mécanismes de dissolution partielle de la matrice vitreuse, des phases cristallines et de la corrosion du fer métal décrits plus haut conduisent au relargage des métaux depuis les scories jusqu'au sol. Dans le cas étudié, on s'intéresse plus particulièrement à Fe et Mn puisque ces deux éléments ont été détectés avec des concentrations très élevées par rapport aux autres contaminants (Zn, Cu, Co et Ni) (*Amnai et al., 2021 et chapitre 2*). Ces concentrations très élevées permettent de suivre physiquement et chimiquement ces deux contaminants depuis les scories saines jusqu'aux sols. Ce suivi a été effectué par des observations au MEB et des analyses chimiques qui a permis de définir deux modes de précipitation du Fe et Mn après leurs relargages. On distingue une reprécipitation au contact de la scorie altérée d'une redistribution dans le sol avoisinant.

Dans le *Chapitre IV*, la plupart des phases secondaires porteuse du fer ont été sous forme d'oxyhydroxide de fer ou des silicates de fer. D'après des expériences effectuées par *Delvigne, (1976)* ; l'olivine est fréquemment transformée en hydroxydes de fer et parfois en oxydes de fer ou des minéraux argileux dans les sols et les roches altérées. Divers composés hydratés, amorphes de silicium et de magnésium peuvent également se former. Il observe souvent de la goethite pure ou des pseudomorphes d'hématite pure après l'altération de l'olivine dans les sols. Dans le cas des scories vitreuses nous avons détecté la formation des oxydes de fer non cristallin aux contours d'une scorie (*Figure. V -14*). En effet, *Trescases, (1975)* dans son travail sur l'altération de la péridotite en Nouvelle-Calédonie, donne un schéma généralisé dans lequel il présente, comme étapes transitoires entre l'olivine et la goethite, la formation d'un matériau amorphe contenant du Si-Fe. Après la lixiviation du Si, ce matériau se transforme en gels de  $Fe^{3+}$  et se transforme finalement en hydroxydes de fer cristallins. Des séquences d'altération produisant des hydroxydes de fer après une phase amorphe ont été aussi observées dans des sols sur basalte de la région de Vogelsberg en Allemagne (*Hugenroth et al., 1970*), sur des roches nickélifères ultramafiques de Nouvelle-Calédonie (*Trescases, 1975*) et sur des intrusions ultramafiques de Côte d'Ivoire (*Delvigne, 1979*). Les oxyhydroxydes de fer observés au cours de cette étude sont principalement présents sous forme d'hématite, de magnétite/maghemite et de goethite. Ces quatre phases ont été détectées dans l'étude effectuée par *Neff et al., (2003)* sur la corrosion dans le sol des artefacts de fer métal qui contiennent des scories. Elles ont observé la formation de la goethite entourée par des couches de magnétite/maghemite. La présence de ces différentes phases secondaires est expliquée comme résultant de mécanismes de

dissolution/oxydation et hydratation/précipitation du Fe transporté dans la solution du sol (Neff et al., 2003) suivant la réaction 7 :



Les processus d'altération des scories sidérurgiques étudiées, nous ont permis de comprendre le fractionnement des métaux ainsi que leur disponibilité environnementale (Fig. VI-3). Il a été montré que Fe a tendance à rester piégé dans la scorie altérée, soit dans les phases primaires (olivine, spinelle...) soit dans les phases secondaires (oxyhydroxydes de fer). Cela explique les concentrations élevées mesurées dans la fraction résiduelle du sol lors des expériences de fractionnement (Chapitre III). Par contre, Mn est présent sous différentes formes ; il est piégé dans les phases primaires (olivine) mais on peut également le trouver au sein de la scorie altérée sous forme d'oxyde de Mn ou adsorber sur des oxydes de fer et/ou dans les sols avoisinants sous forme d'oxyhydroxyde isolé ou mélangé avec les phyllosilicates du sol. Cela explique son association à la fois aux fractions réductibles, échangeables et résiduelles du sol.

Dans les scories étudiées, l'olivine cristallise sous forme de fayalite avec une moyenne entre 1 et 3.59 de MnO, c'est pourquoi l'altération des scories peut donner lieu à une précipitation d'oxyhydroxyde de Mn et d'oxydes de Fe. Une partie du manganèse dissous peut aussi être adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer, d'où la présence de Mn dans la fraction réductible du sol. En plus, Sterpenich, (1988) a observé aussi qu'après l'altération des verres médiévaux, la précipitation des phases de manganite ou hausmannite a été mise en évidence juste à proximité ou dans fractures du verre altéré.

La matière organique peut jouer un rôle très important dans la mobilité et la précipitation des métaux. Par exemple, une concentration élevée d'acides organiques dissous dans les sols peut réduire la sorption des métaux sur les surfaces minérales, ce qui augmente la mobilité du Fe, Si et Mn (Potysz et al., 2018 ; Chen et al., 2015 ; Najafi et Jalali, 2015 ; Schwab et al., 2008). De plus, il faut noter que la compétition d'autres éléments (par exemple Fe) pour les sites de liaison peut diminuer la complexation (Breault et Colman, 1996). Par exemple, Tipping et al. (2002) ont découvert que Fe et Al présentent une compétition significative avec le Cu et le Zn pour la liaison avec la matière organique naturelle dans la gamme de pH 4-9. Vraisemblablement, les concentrations élevées de Fe dans la solution du sol pourraient avoir causé la saturation des sites de liaison par le Fe et ainsi réduire l'interaction des autres métaux

avec les acides organiques dissous (Strobel et al., 2001 ; Titeux et al., 2002 ; Van Hees et Lundström, 2000).

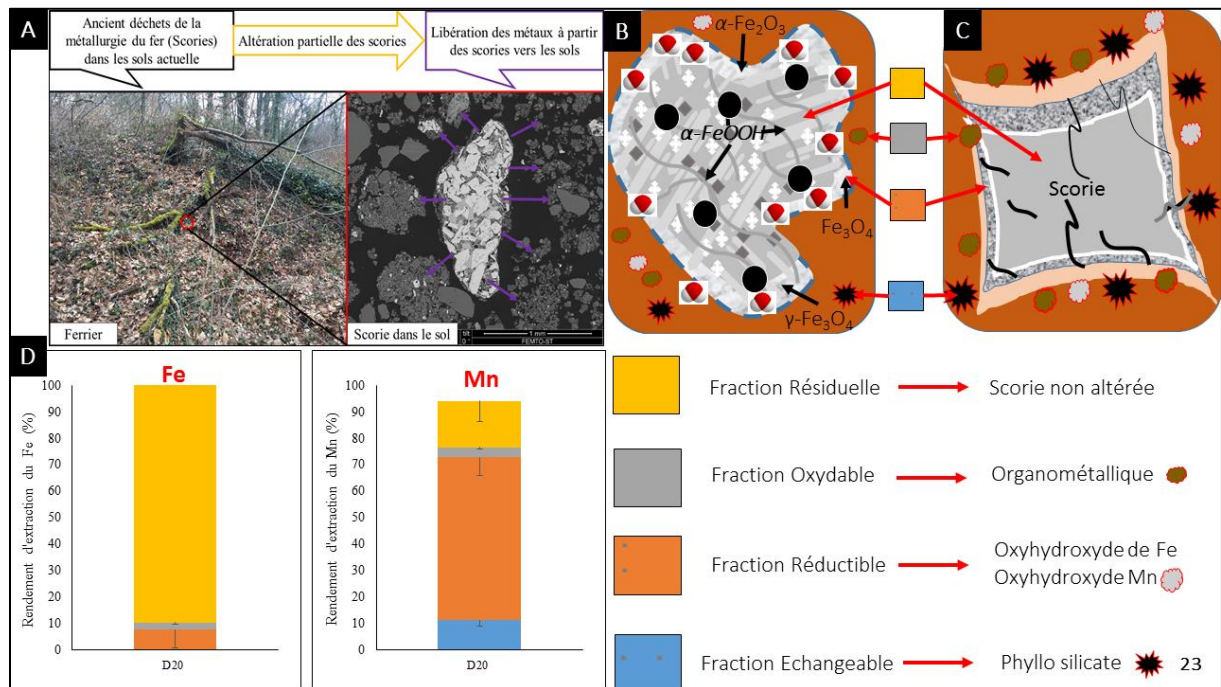


Figure. V-3 : Relation entre l'altération des scories et le fractionnement du Fe et Mn dans le sol: A : Graphique explicatif de la liaison entre ferrier, scorie et sol. B : Scorie dense altérée. C : Scorie vitreuse altérée. D : Fraction du Fe et Mn dans le sol du ferrier D20 situé dans le district de Berthelange.

## Conclusion générale

Les activités sidérurgiques qui se sont déroulées il y a plus d'un millénaire dans les districts de Berthelange et de Puisaye ont produit des quantités énormes de déchets (scories) entassés sous forme de ferrier avec une couverture spatiale cumulative considérable. Bien qu'abandonnés depuis longtemps, ces déchets riches en métaux représentent des matières dangereuses et une source diffuse et chronique de contamination des sols qui se sont formés à leur surface. Sur la base des concentrations totales dans les sols, ces zones peuvent être considérées comme fortement contaminées par certains métaux. La présence des microfragments de scories dispersées dans les sols contribue en partie à cette contamination.

Nous avons montré que les scories sont composées minéralogiquement du quartz, fayalite, spinelle, wustite et fer métal, qui sont cristallisées dans matrice vitreuse. Ces scories sont riches en métaux qui contaminent les sols des deux districts étudiés, en l'occurrence Co, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn. Tant qu'ils restent piégés dans les scories, ces métaux sont considérés comme une forme non labile dans les sols, cette fraction non labile n'a pas donc contribué de manière significative à la disponibilité des métaux dans l'environnement. Cependant, les phases secondaires précipitées générées par la dissolution et la recristallisation dans les sols (comme l'hématite, la goethite, la maghémite et les minéraux argileux) témoignent de l'altération des scories et de la libération de certains métaux dans les sols. Associés aux fractions échangeables et réductibles des sols, une part importante de Co, Ni, Zn et surtout Mn provenant des scories est disponible dans les sols actuels. Bien que les risques environnementaux associés restent faibles, des changements dans les caractéristiques des sols (comme le potentiel redox ou le degré d'oxydation des métaux) pourraient favoriser la diffusion de ces métaux.

Les observations effectuées sur l'ensemble des différentes scories collectées des deux districts ont montré qu'il existe deux grandes catégories de scorie, soit des scories denses soit vitreuses. Dans ces deux grandes catégories, il y a différents types. Les scories denses se caractérisent par la présence des cristaux de fayalite cristallisés dans une matrice vitreuse. Les scories denses de type 1 sont caractérisées par l'abondance de fayalites, avec la présence ou non de billes de fer métal. Ce type est observé surtout dans le district de Puisaye. Les scories denses de type 2 sont caractérisées par la présence de wustites. Elles sont observées le plus souvent dans le district de Berthelange. Les scories denses de type 3, moins fréquemment

observées que les deux précédents types, elles sont caractérisées par la présence de spinelles et une matrice vitreuse très hétérogène présentant une grande porosité. Ce type de scorie a été observé le plus souvent dans le district de Puisaye. Enfin, les scories denses de type 4, sont les plus rares, elles sont caractérisées par la coexistence de wustites et de spinelles. Les scories vitreuses sont quant à elles, constituées majoritairement de verre, les deux types 1 (avec du fer métal) et 2 (avec quelques cristaux de fayalite et/ou de wustite) sont observés souvent dans les scories de Puisaye. Les analyses chimiques des minéraux primaires ont montré que les fayalites contiennent principalement du FeO et SiO<sub>2</sub> avec une teneur significative de MnO (18% dans le ferrier D20 du district de Berthelange). La matrice vitreuse est constituée aussi de FeO et SiO<sub>2</sub> mais avec des teneurs assez élevées en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub>. Le Mn est aussi présent dans la matrice vitreuse mais moins que les fayalites (6,82% comme pourcentage max en MnO dans le ferrier A9 du district de Berthelange). Les spinelles contiennent des teneurs significatives en FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub> mais des très faibles pourcentages en MnO.

Les scories vitreuses et denses subissent une altération mécanique et chimique. Leurs altérations commencent par une dissolution partielle ou complète de la matrice vitreuse. La matrice vitreuse constitue la phase principale des scories, donc sa dissolution va fragiliser la structure de la scorie. Généralement les scories vitreuses présentent une réactivité plus élevée par rapport aux scories denses. Dans les scories denses, malgré la dissolution partielle de la matrice vitreuse, la scorie maintient sa structure. Toutefois, la dissolution de la matrice vitreuse, surtout lorsqu'elle est complète, contribue à la libération des phases minérales qui subissent aussi une dissolution partielle. Par exemple, le fer métal subit une corrosion, les fayalites et les wustites commencent à se dégrader, cela se traduit par une modification morphologique et texturale. Seuls les spinelles semblent montrer une certaine résistance à l'altération. Les cartographies chimiques et les spectres EDS obtenus ont montré que la dissolution partielle de la matrice vitreuse se traduit par l'appauvrissement en Al, Si, Fe et Ca, les composants principaux de la matrice vitreuse. Les fayalites et les wustites ont une teneur en Fe qui diminue au fur et à mesure de l'évolution de l'altération de la scorie. La dissolution de la matrice vitreuse, la corrosion du fer métal et/ou la dissolution des phases minérales conduisent à la précipitation de nouvelles phases secondaires.

Des oxyhydroxydes de Fe et Mn sont présents au sein de la scorie et dans le sol. Les oxyhydroxydes de Fe précipitent dans les fissures, les pores et les bordures des scories. La morphologie et la texture de ces oxyhydroxydes précipités dépend du type de la scorie ainsi que

sa charge minérale. Dans les scories vitreuses, les oxyhydroxydes de Fe, forment des couches micrométriques qui entourent la scorie initiale. Dans les scories denses, les oxyhydroxydes de Fe forment des bandes de texture lisse autour de la scorie ou au sein de la scorie, dans les fissures et les pores. D'après les analyses  $\mu$ Raman, les oxyhydroxydes de Fe sont sous formes d'hématite, de magnétite, de maghémite qui s'hydratent pour donner de la goethite. Mn quant à lui a été détecté sous forme de microcristaux de taille qui varie entre 0,5 et 2  $\mu$ m dans une scorie dense altérée. Dans une scorie vitreuse altérée Mn prend la forme de nano-grains (probablement des hydroxydes) soudés entre eux avec des tailles qui ne dépassent pas les 100 nm, ces nano-grains s'agglomèrent entre eux pour construire des assemblages sous des formes dendritiques. Dans le sol à proximité de la scorie altérée, Mn prend des formes différentes ; soit il précipite sous forme de voile fibreuse mélangés avec des monocristaux de forme anguleuse avec une taille qui varie entre 0,25 et 0,50  $\mu$ m, soit il précipite sous forme de concrétion qui sont constitués de micro-agrégats soudés entre eux évoquant une structure lamellaire. Les analyses EDS sur ces phases suggèrent que Mn est généralement lié au Fe, à l'Al et parfois au Si aussi. Les processus d'altération des scories sidérurgiques étudiées, nous ont permis de comprendre le fractionnement des métaux ainsi que leur disponibilité environnementale. Il a été montré que Fe a tendance à rester piégé dans la scorie altérée, soit dans les phases primaires (olivine, spinelle...) soit dans les phases secondaires (oxyhydroxydes de fer). Cela explique les concentrations élevées mesurées dans la fraction résiduelle du sol lors des expériences de fractionnement. Par contre, Mn est présent sous différentes formes ; il est piégé dans les phases primaires (fayalite) mais on peut également le trouver au sein de la scorie altérée sous forme d'oxyde de Mn ou adsorber sur des oxydes de fer et/ou dans les sols avoisinants sous forme d'oxyhydroxyde isolé ou mélangé avec les phyllosilicates du sol. Cela explique son association à la fois aux fractions réductibles, échangeables et résiduelles du sol.

Finalement, en combinant des approches minéralogiques et géochimiques, nous avons démontré que même les anciens sites d'extraction ou de fusion peuvent poser un problème environnemental et devraient être pris en compte dans les procédures d'évaluation des risques. En outre, il faut identifier les phases secondaires porteuses du Mn avec de la Micro-Raman ou des méthodes plus pointues comme du synchronon à rayon X. Cette identification minéralogique permettra de bien expliquer le transfert du Mn depuis la scorie altérée jusqu'aux écosystèmes. Un autre point, qui sera aussi pertinent, est de suivre le comportement des scories lors de l'altération dans un milieu contrôlé (In-situ). Ce suivi du processus d'altération sous des paramètres contrôlés, permettra de construire des modèles empiriques qui peuvent prévoir le

comportement des scories à long terme. Ces modèles peuvent aussi aider les biologistes dans l'objectif de réhabiliter les sols dégradés par la mise en œuvre d'une démarche de phytomanagement qui favorisera la production d'un gisement de biomasses. Cette approche de phytomanagement permettra de restaurer les fonctions de support et de production des sols, tout en réduisant les impacts environnementaux des espaces dégradés.

## Références

- Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., McHardy, W.J., 1995. Chemical and mineralogical forms of Cu and Ni in contaminated soils from the Sudbury mining and smelting region, Canada. *Environ Pollut.* 91, 11–19. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00035-P](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00035-P)
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Res.* 37, 1619–1627. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00524-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00524-9)
- Abraitis, P.K., Livens, F.R., Monteith, J.E., Small, J.S., Trivedi, D.P., Vaughan, D.J., Wogelius, R.A., 2000. The kinetics and mechanisms of simulated British Magnox waste glass dissolution as a function of pH, silicic acid activity and time in low temperature aqueous systems, *Appl. Geochem.* 15, 1399–1416.
- Adriano, D., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments. Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer, New York. pp, 866.
- Advocat, T., 1991. Les mécanismes de corrosion en phase aqueuse du verre nucléaire R7T7. Approche expérimentale. Essai de modélisation thermodynamique et cinétique. Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg. 213 p
- Ahmed Shebl, A., Hassan, A.A., Salama, D.M., Abd El-Aziz, M.E., Abd Elwahed, M.S.A., 2020. Template-free microwave-assisted hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite as a nanofertilizer for squash plant (*Cucurbita pepo* L). *Heliyon.* 6, e03596. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03596>.
- AFNOR NF-X-31-108, 2002. Qualité des sols -Détermination des cations  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  extractibles par l'acétate d'ammonium – Méthode par agitation. Paris, France: Association Française de Normalisation.
- Alloteau, F., 2017. Contribution à la compréhension des mécanismes de l'altération atmosphérique et étude d'un traitement de protection à base de sels de zinc. Application à la conservation des objets en verre du patrimoine culturel. Matériaux. Université de recherche Paris Sciences et Lettres – PSL Research University. Français.
- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J., Caraballo, M., 2009. Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environ. Geol.* 55, 1797–1809. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1131-x>



- Amnai, A., Radola, D., Choulet, F., Buatier, M., Gimbert, F., 2021. Impact of ancient iron smelting wastes on current soils: Legacy contamination, environmental availability and fractionation of metals. *Science of the Total Environment*. 776-145929.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145929>
- Amouric, M., Parc, S., Nahon, D., 1991. High-resolution transmission electron microscopy study of Mn-oxyhydroxide transformation and accompanying phases in a lateritic profile of Moanda, Gabon. *Clays Clay Miner.* 39, 254–263.
- Anderson, D.L., 1991. Soil and leaf nutrient interactions following application of calcium silicate slag to sugarcane. *Fertilizer Research*. 30, 9–18.  
<https://doi.org/10.1007/BF01048822>
- Selskiene, A., 2007. Examination of smelting and smithing slags formed in bloomery ironmaking process, *CHEMIJA*. 18, 22–28
- Baize, D., Chretien, J., 1994. Les couvertures pedologiques de la plate-forme Sinemurienne en Bourgogne: particularites morphologiques et pedo-geochimiques. *Etude Gestion Sols* 2, 2–27.
- Baize, D., 2000. Teneurs totales en “métaux lourds” dans les sols français. Résultats généraux du programme ASPITET. *Cour. Environ. INRA*. 39, 39–54.
- Barman, A.K., Varadachari, C., Ghosh, K., 1992. Weathering of silicate minerals by organicacids. I. Nature of cation solubilisation. *Geoderma* 53, 45–63
- Bauvais, S., Fluzin, P., 2005. Analyses métallographiques des déchets de forge du site de Bazpches-sur-Vesle "Les Chantraines" (Aisne). Confrontation et perspective régionale, *Revue archéologique de Picardie. Numéro spécial*, 22, 115-130.
- Berranger, M., 2014. Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VIIe au Ier s. av. J.-C. Approches interdisciplinaires. Editions Universitaires de Dijon, Dijon.
- Berranger, M., 2018-2019. La sidérurgie en Bourgogne-Franche-Comté avant le haut fourneau. Organisation et circulation des productions. Rapport d'activité 2018, PCR « La sidérurgie en Bourgogne-Franche-Comté avant le haut fourneau. Organisation et circulation des productions », Belfort, pp. 42-68.
- Beck, L., Lebon, M., Lahlil, S., et al., 2011. Analyse non destructive des pigments préhistoriques : de la grotte au laboratoire. Actes du colloque « Micro-analyses et datations de l'art préhistorique dans son contexte archéologique », MADAPCA - Paris, 16-18 novembre PALEO, numéro spécial, 2014, p. 63 à 74.

- Boisset, M.C., 1995. Étude structurale des oxydes hydratés de fer et de manganèse, interaction avec une surface, application au piégeage du plomb, thesis. University Paris-7. 193 p.
- Bourrelier P.-H. & Berthelin J., 1998. Contamination des sols par les éléments traces métalliques : les risques et leur gestion. Paris : Lavoisier Tec & Doc.
- Bouthier A., 2002. Les ferriers et la métallurgie dans l'Yonne à l'époque romaine, in : Delor J.-P. dir., L'Yonne, Paris, Acad. des Inscriptions et Belles-Lettres, p. 122-123 (Carte Archéologique de la Gaule, 89-1).
- Bowen, N. L., 1922. The reaction principle in petrogenesis. *Journal of Geology*, 30, 177-198.
- Beattie, I. R., Gilson, T. R., 1970. The single-crystal Raman spectra of nearly opaque materials. Iron (III) oxide and chromium (III) oxide, *Journal of the Chemical Society (A)*, pp 980-986.
- Blanchard, C., Moszkowicz, P., Sanchez, F., 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués : approche méthodologique. *Déchets, Sciences et Techniques* 20, 33-40. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.509>
- Blakelock, E., Martín-Torres, M., Veldhuijzen, HA., Young, T., 2009. Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study. *Journal of Archaeological Science*, 36: 1745-1757.
- Bradl, H.B., 1995. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1-18.
- Brady, P.V., et Walther, J.V., 1989. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solutions at 25° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 2823-2830.
- Breault, R.F., Colman, J.A., 1996. Copper speciation and binding by organic matter in copper-contaminated streamwater. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3477-3486
- Brantley, S.L., 2008. Kinetics of mineral dissolution. In: Brantley, S.L., Kubicki, J., White, A. (Eds.), *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer, New York, pp. 151-210.
- Brantley, S.L., Kubicki, J.D., White, A.F., 2008b. *Kinetics of water-rock interaction*. Springer: 1-843.
- Buchwald, V.F., Wivel, H., 1998. Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects. *Mater. Charact.* 40, 73-96. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(97\)00105-8](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(97)00105-8)

- Burger, E., Rebiscoul, D., Bruguier, F., Jublot, M., Lartigue, J. E., Gin S., 2013. Impact of iron on nuclear glass alteration in geological repository conditions: a multiscale approach. *Appl. Geochem.* 31, 159–170
- Burnham, K.P., Anderson, D.R., 2004. Multimodel inference understanding AIC and BIC in model selection. *Sociological Methods & Research.* 32, 261–304. <https://doi.org/10.1177/0049124104268644>
- Bunker, B. C., Tallant, D. R., Headley, T. J., Turner, G. L., Kirkpatrick, R. J., 1988. The structure of leached sodium borosilicate glass. *Phys. Chem. Glasses* 29, 106–120.
- Bunker B.C. (1994) Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids* 179, 300-308
- Cailleteau, C., Angeli, F., Devreux, F., Gin, S., Jestin, J., Jollivet, P., Spalla, O., 2008. Insight into silicate-glass corrosion mechanisms. *Nat. Mater.* 7, 978-983.
- Cailleteau, C., Devreux, F., Spalla, O., Angeli, F., Gin, S., 2011. Why do certain glasses with a high dissolution rate undergo a low degree of corrosion? *J. Phys. Chem. C* 115, 5846-5855.
- Calas, G., Cormier, L., Galoyis, L., Jollivet, P., 2003. Structure-property relationships in multi-component oxide glasses, *C. R. Chim.* 5, 1–13.
- Cambier, Ph., Prost, R., 1981. Etude des associations argile-oxyde: organisation des constituants d'un materiau ferrallitique. *Agronomie.* 1, 713-722.
- Caro, T., Riccucci, C., Parisi, E.I., Renzulli, A., Moro, S., Santi, P., Faraldi, F., 2013. Archaeometallurgical studies of tuyeres and smelting slags found at Tharros (north western Sardinia, Italy), *Appl. Phys.* 113, 933-943.
- Caterina, I., Maurizio, T., Giuseppe, S., 2008. Archaeometallurgy in Messina: Iron slag from a dig at block P, laboratory analyses and interpretation. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry.* 8, 49-60.
- Chen, W., Habibul, N., Liu, X.Y., Sheng, G.P., Yu, H.Q., 2015. FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2052–2058.
- Chevallier, P., Dhez, P., Legrand, F., Erko, A., Agafonov, Y., Panchenko, L. et Yakshin, A., 1996. The LURE-IMT X-ray fluorescence photon microprobe. *Journal of Trace and Microprobe Techniques.* 14-3, 517-539

- Chiang, Y.W., Santos, R.M., Monballiu, A., Ghyselbrecht, K., Martens, J.A., Mattos, M.L.T., Gerven, T.V., Meesschaert, B., 2013. Effects of bioleaching on the chemical, mineralogical and morphological properties of natural and waste-derived alkaline materials. *Miner Eng.* 48, 116-125.
- Chon, C., Kim, J.G., Lee, G.H., Kim, T.H., 2008. Influence of extractable soil manganese on oxidation capacity of different soils in Korea. *Environmental geology (Berlin)*. 55, 763-773. <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1029-7>
- Chopelas, A., 1991. Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite, *Am. Mineral.* 76 -1101.
- Clark, D.E., Pantano, C. G., Hench, L. L., 1979. Weathering. In *Corrosion of Glass*, chapter 4, pages 40–54. Books for Industry, New-York.
- Conradt, R., 2008. Chemical Durability of Oxide Glasses in Aqueous Solutions: A Review. *J Am Ceram Soc*, 91(3): 728-735.
- Costagliola, P., Benvenuti, M., Chiarantini, L., Bianchi, S., Di Benedetto, F., Paolieri, M., Rossato, L., 2008. Impact of ancient metal smelting on arsenic pollution in the Pecora River Valley, Southern Tuscany, Italy. *Appl. Geochem.* 23, 1241–1259 <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.01.005>
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 1996. *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH, 558 pp.
- Craddock, P.T., 1995. *Early metal mining and production*. Edinburgh University Press, Edinburgh.
- Crew, P., 2000. The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags. *Il Ferro nelle Alpi – Iron in the Alps*, Costanza Tizzoni, Marco Tizzoni. Bienno, 38–48.
- Crommentuijn, T., Sijm, D., de Bruijn, J., Van den Hoop, M., van Leeuwen, K., Van de Plassche, E., 2000. Maximum permissible and negligible concentrations for metals and metalloids in the Netherlands, taking into account background concentrations. *J. Environ. Manage.* 60, 121–143. <https://doi.org/10.1006/jema.2000.035>
- Cravotta, III, C.A., 2005. *Assessment of Characteristics and Remedial Alternatives for Abandoned Mine Drainage: Case Study at Staple Bend Tunnel Unit of Allegheny Portage Railroad National Historic Site, Cambria Country, Pennsylvania, 2004*: U.S. Geological Survey Open-File, Report. 1283-52.

- 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, série II. 310, 941-946.
- Crovisier, J. L., Advocat, T., Dussossoy, J. L. 2003. Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (natural analogs of waste containment glasses). *J. Nucl. Mater.* 321, 91–109.
- Criscenti, L. J., Kubicki, J. D., Brantley, S. L., 2006. Silicate glass and mineral dissolution: calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a Q3 Si by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> using ab initio methods. *J. Phys. Chem. A* 110, 198–206.
- Crundwell, F.K., 2014. The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz. *Hydrometallurgy* 149, 265–275.
- Cudennec, Y., Lecerf, A., 2003. Étude des mécanismes de formation des oxy-hydroxydes de fer; hypothèses de transformations topotactiques. *Comptes Rendus Chimie.* 6, 437-444. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(03\)00069-9](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(03)00069-9).
- Curtis, C.D., 2003. The aqueous geochemistry of metals in the weathering environment: strengths and weaknesses in our understanding of speciation and process. *Mineral Mag*, 67: 235-246
- Davies, P. J., et Bubela, B., 1973. Transformation of nesquehonite into hydromagnesite. *Chemical Geology*, 12, 289-300
- Daux, V., Guy, C., Advocat, T., Crovisier, J.L., Stille, P., 1997. Kinetic aspects of basaltic glass dissolution at 90 C°: role of aqueous silicon and aluminium. *Chem. Geol.* 142, 109-126.
- De Combarieu, G., Barboux, P., Minet, Y., 2007. Iron corrosion in Callovo-Oxfordian Argilite: from experiments to thermodynamic/kinetic modelling. *Phys. Chem. Earth. Parts A/B/C* 32, 346-358.
- De Combarieu, G., Schlegel, M., Neff, D., Foy, E., Vantelon, D., Barboux, P., Gin, S., 2011. Glass-iron-clay interactions in a radioactive waste geological disposal: an integrated laboratory scale experiment. *Appl. Geochem.* 26, 65-79
- de Faria, D. L. A., Silva, S. V., Oliveira, M. T. D., 1997. Raman micro spectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, *Journal of Raman Spectroscopy*, 28, pp 873-878.
- Dehouck. E., 2012. Caractérisation des processus d'altération à la surface de Mars primitive par approche expérimentale et télédétection. *Planétologie*. Université de Nantes.

- Delvigne, J., Bidsdom, E.B.A., Sleeman, J., Stoops, G., 1976. Olivines, their pseudomorphes and secondary products. Contribution no. 2 of the “Advisory Panel on Weathering Phenomena and Neoformations” of the “Sz & Commission OPZ Soil Micromorphology of the I.S.S.S.”
- Delvigne J., (1979). Le pluton ultrabasique du Koua Bocca, Côte d’Ivoire : micromorphologie des roches, des altérites et des sols. Mém. ORSTOM.
- Deneele, D., 2002 Caractérisation, simulations expérimentales et thermodynamiques de l’altération de des déchets vitreux: les scories de première fusion de plomb et de zinc, University Ph.D. Thesis, University of Lille 1, France, 187 pp.
- Desaulty, A.M., Mariet, C., Dillmann, P., Joron, J.L., Fluzin, P., 2008. A provenance study of iron archeological artefacts by inductively coupled plasma-mass spectrometry multi-elemental analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, 63, 1253–1262. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.08.017>
- Dippenaar, R., 2005. Industrial uses of slag (the use and re-use of iron and steelmaking slags). *Ironmaking and Steelmaking*, 32: 35–46.
- Di Bella1, M., Aleo Nero, C., Chiovaro, M., Italiano, F., Quartieri, S., Romano, D., Leonetti, F., Marcianò, G., Sabatino, G., 2018. Archaeometric study of the Hellenistic metallurgy in Sicily: Mineralogical and chemical characterization of iron slags from Punic Panormos (Palermo, Italy). *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 18, 127-139. <https://doi.org/10.5281/zenodo.1297149>
- Dillmann, P., Populus, P., Chevallier, P., Fluzin, P., Beranger, G., Firsov, A., 1997. Microdiffraction coupled with X-ray fluorescence microprobe. Application in archaeometry, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 15, 3, pp 251-262.
- Dillmann, P., L’Héritier, M., 2007. Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes. *Journal of Archaeological Science*, 34: 1810-1823.
- Dillmann, P., Gin, S., Neff, D., Gentaz, L., Rebiscoul, D., 2016. Effect of natural and synthetic iron corrosion products on silicate glass alteration processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172 287–305. <http://doi.org/10.1016/j.gca.2015.09.033>
- Disser, A., Dillmann, P., Leroy, M., L’Héritier, M., Bauvais, S., Fluzin, P., 2016. Iron supply for the building of Metz cathedral: new methodological development for provenance studies and historical considerations. *Archaeometry*, 58. <http://doi.org/10.1111/arcm.12265>.

- Doremus, R. H., 1979. Chemical Durability of Glass. In *Treatise on Materials Science and Technology*. Academic, New York, pp. 41–69.
- Drever, J.I., Murphy, K.M., Clow, D.W., 1994. Field weathering rates versus laboratory dissolution rates: an update. *Chem. Geol.* 105, 137–162.
- Droop, G., 1987. A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*. 51(361), 431-435. <http://doi.org/10.1180/minmag.1987.051.361.10>
- Dunikowski, K., Cabboi, S., et al., 1995. *La Sidérurgie chez les Sénon: les ateliers celtiques et galloromains des Clérimois (Yonne)*. 183.
- Crew, P., 2000. The influence of clay and charcoal ash on bloomery slags. M Tizzoni and C Tizzoni (eds), *Il Ferro nelle Alpi - Iron in the Alps (Bienna)*, 38-48.
- Dunikowski, K., S. Cabboi et al., 1995. *La Sidérurgie chez les Sénon: les ateliers celtiques et galloromains des Clérimois (Yonne)* (Paris), pp 183.
- Eekelers, K., Degryse, P., Muchz, P., 2016. Petrographic investigation of smithing slag of the Hellenistic to Byzantine city of Sagalassos (SW-Turkey). *American Mineralogist*. 101(5):1072-1083. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5390>
- Eick, M.J., Grossl, P.R., Golden, D.C., Sparks, D.L., Ming, D.W., 1996. Dissolution kinetics of lunar glass simulant at 25 °C: the effect of pH and organic acids, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 157–170.
- Erb-Satullo, N.L., Walton, J.W., 2017. Iron and copper production at Iron Age Ashkelon: Implications for the organization of Levantine metal production, *Journal of Archaeological Science: Reports*. 15, 8-19. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.06.006>.
- Escande, V., Velati, A., Garel, C., Renardn B.L., Petit, E., Grison, C., 2015. Phytoextracted mining wastes for Ecocatalysis Eco-Mn, an efficient and eco-friendly plant-based catalyst for reductive amination of ketones. *Green. Chem.* 17, 2188–2199. <https://doi.org/10.1039/C4GC02193B>
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Touray, J-C., Piantone, P., 2002. Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead–zinc metallurgical slags. *Bulletin de la Société Géologique de France*. 173, 161–169.
- Ettler, V., Piantone, P., Touray, J.C., 2003a. Mineralogical control on inorganic contaminant mobility in leachate from lead-zinc metallurgical slag: experimental approach and long-term assessment. *Mineral. Mag.* 67, 1269-1283.

- Ettler, V., Johan, Z., 2003b. Mineralogy of metallic phases in sulphide mattes from primary lead smelting. *Comptes Rendus Geosci.* 335, 1005-1012.
- Ettler, V., Komárková, M., Jehlička, J., Coufal, P., Hradil, D., Machovič, V., Delorme, F., 2004. Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions—implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere.* 57, 567-577.
- Ettler, V., Jehlička, J., Mašek, V., Hruška, J., 2005. The leaching behaviour of lead metallurgical slag in high-molecular-weight (HMW) organic solutions. *Mineral. Mag.* 69 (5), 737–747.
- Ettler, V., 2016. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review. *Appl. Geochem.* 64, 56-74.
- Ettler, V., Johan, Z., Kříbek, B., Šebek, O., Mihaljevič, M., 2009. Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Appl. Geochem.* 24, 1-15.
- Favas, P.J.C., Pratas, J., Gomes, M.E.P., Cala, V., 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: environmental implications. *J. Geochem. Explor.* 111, 160-171. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.04.009>
- Fearn, S., McPhail, D. S., Oakley, V., 2004. Room temperature corrosion of museum glass: An investigation using low-energy SIMS. *Applied Surface Science*, 231-232:510–514.
- Forlin, P., Laurent, H., 2014. Exploiting local resources in a new economic frame: Iron ores and bloomeries in Franche-Comté (F) during the Early Middle Ages. *IES Yearbook. Trento*, pp. 196 – 217.
- Fieldes, M., and Swindale, L.D., 1954. Chemical weathering of silicates in soil formation. *N.Z.J. Sci. Techn.*, 36b, 140-154.
- Frugier, P., Gin, S., Minet, Y., Chave, T., Bonin, B., Godon, N., Lartigue, J. E., Jollivet, P., Ayral, A., De Windt, L., Santarini, G., 2008. SON68 nuclear glass dissolution kinetics: current state of knowledge and basis of the new GRAAL model. *J. Nucl. Mater.* 380, 8–21.
- Garçon, A.F., Colliou, C., Aranda, R., Dillmann, P., Vivet, J.B., 2008. Vents et fours en paléoméallurgie du fer. Du minerai à l'objet : Programme collectif de Recherche, SRA Bretagne, année 2006. Rapport final.
- Geneste, G., Bouyer, F., Gin, S., 2006. Hydrogen–sodium interdiffusion in borosilicate glasses investigated from first principles. *J. Non-Cryst. Solids* 352, 3147–3152.



- GIS Sol, 2011. L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, 188 p.
- Goodman, B.A., 1988. The Characterization of Iron Complexes with Soil Organic Matter. In: Stucki, J.W., Goodman, B.A., Schwertmann, U. (Eds.), *Iron in Soils and Clay Minerals*. NATO ASI Series (Series C: Mathematical and Physical Sciences) 217. Springer, Dordrecht, pp. 677–687. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9-18>
- Goldich, S. S., 1938. A study in rock-weathering. *The Journal of Geology*, 46, 17-58.
- Greaves, G.N., 1989. EXAFS, glass structure and diffusion, *Philos. Mag. B* 60, 793–800.
- Grisson, C., 2015. Combining phytoextraction and ecocatalysis: a novel concept for greener chemistry, an opportunity for remediation. *Environ. SCI. Pollut. R.* 22, 5589–5591. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3169-0>.
- Guillén, M.T., Delgado, J., Stefano, A., José, M.N., Annamaria, L., Benedetto, D.V., 2012. Heavy metals fractionation and multivariate statistical techniques to evaluate the environmental risk in soils of Huelva Township (SW Iberian Peninsula). *J. Geochem. Explor.* 119–120, 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.06.009>.
- Gin, S., Guittonneau, C., Godon, N., Neff, D., Rebiscoul, D., Cabie, M., Mostefaoui, S., 2011. Nuclear glass durability: new insight into alteration layer properties. *J. Phys. Chem. C* 115, 18696–18706.
- Grambow, B., 1985. A general rate equation for nuclear waste glass corrosion. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 44, 15–27.
- Grambow, B., Müller R. 2001. First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment. *Journal of Nuclear Materials.* 298, 112-124.
- Grambow, B., 2006. Nuclear waste glasses — how durable? *Elements.* 2, 357–364.
- Gee, C., Ramsey, M.H., Maskall, J., Thornton, I., 1997. Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. *Journal of Geochemical Exploration.* 58, 249–257.
- Grønvold, F., Stølen, S., Tolmach, P., Westrum, E.F., 1993. Heat capacities of the wüstites  $\text{Fe}_{0.9379}\text{O}$  and  $\text{Fe}_{0.9254}\text{O}$  at temperatures  $T$  from 5 K to 350 K. Thermodynamics of the reactions:  $x\text{Fe}(s) + (1/4)\text{Fe}_3\text{O}_4(s) = \text{Fe}_{0.7500} + x\text{O}(s) = \text{Fe}_{1-y}\text{O}(s)$  at  $T \approx 850$  K, and properties of  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}(s)$  to  $T = 1000$  K. Thermodynamics of formation of wüstite, *J. Chem. Thermodyn.* 25, 1089-1117.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environ. Sci. Technol.* 28, 38–46

- Gunn, G., 2014. Critical metals handbook, John Wiley & Sons, Chichester.
- Guy, C., 1989. Mécanismes de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales déduits du comportement de verres basaltiques et de calcites déformées. Université Paul Sabatier, Toulouse. pp 188.
- Guy, C., Schott, J., 1989. Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chemical Geology*. 78, 181-204.
- Hamilton, J.P., Brantley, S.L., Pantano, C.G., Criscenti, L.J., Kubicki, J.D., 2001. Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses toward better models for aluminosilicate dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 65, 3683–3702.
- Hanchen, M., Prigobbe, V., Storti, G., Seward, M.T, Mazzotti, M., 2006. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90-150 C° including effects of the presence of CO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica. Acta*. 70, 4403-4416.
- Heaton, J.S., Engstrom, R.C., 1994. In situ atomic force microscopy study of the differential dissolution of fayalite and magnetite. *Environ. Sci. Technol*. 28, 1747–1754
- Heimann, R.B., Kreher, U., Spazier, I., Wetzel, G., 2000. Mineralogical and chemical investigations of bloomery slags from prehistoric (8th Century Bc To 4th Century Ad) iron production sites in upper and lower Lusatia, Germany. *Archaeometry*. 43, 227–252. <https://doi.org/10.1111/1475-4754.00016>.
- Hench, L. L., and Clark, D. E., 1978. Physical chemistry of glass surfaces. *J. Non-Cryst. Solids*. 28, 83–105
- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Curtis, C.D., Vaughan, D.J., 1996. Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing minerals in the Tyne Basin, Northeast England: implications for metal-contaminated river systems. *Environ. Sci. Technol*. 30, 72-80.
- Hugenroth, P., Meyer, B., Sakr, R., 1970. Mikromorphologie der “Allophan” Bildung in sauren Lockerbraunerden aus Basalt-Detritus-Löss-Mischsedimenten im Vogelsberg. *Götttinger Bodenk. Ber.* 14, 106-126.
- Humphries, J., Rehren, T., 2013. *The World of Iron*. Archetype Publications, London.
- Jackson, M.L., Tyler, S.A., Willis, A.L., Bourbeau, G.A., Pennington, R.P., 1948. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. *J. Phys. ColZ. Chem*. 52, 1237-1260
- Jacob, J.P., Mangin, M., 1990. *De la forge à la mine en Franche-Comté, des origines au XIXe Siècle*. Paris.

- Jercinovic, M. J., Keil, K., Smiths, M. R. et Schmitt, R. A., 1990. Alteration of basaltic glasses from north central British Columbia, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54, p 2679-2696.
- Juillot, F., 1998. Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec un sol développé sur une anomalie géochimique naturelle en plomb, thesis, University Paris. 7, 243.
- Karaca, A., 2004. Effect of organic wastes on the extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in soil. *Geoderma.* 122, 297–303.  
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.016>
- Kapilashrami, E., Sahajwalla, V., Seetharaman, S., 2004. Slag formation during high temperature interactions between refractories containing SiO<sub>2</sub> and iron melts with oxygen. *Iron making and Steelmaking.* 31, 509–513.
- Kaufman, B., Docter, R., Fischer, C., Chelbi, F., Telmini, B.M., 2016. Ferrous metallurgy from the Bir Massouda metallurgical precinct at Phoenician and Punic Carthage and the beginning of the North African Iron Age, *Journal of Archaeological Science.* 71, 33-50.  
<https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.04.002>.
- Khater, G.A., 2011. Influence of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiF, CaF<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nucleants on the crystallization behavior and microstructure of glass-ceramics based on blast-furnace slag. *Ceramics International.* 37, 2193–2199
- Kolesov, B.A., Geiger, C.A., 2004. A Raman spectroscopic study of Fe–Mg olivines, *Phys. Chem. Miner.* 31, 142–154.
- Kouassi, S.S., Andji, J., Bonnet, J.P., Rossignol, S., 2010. Dissolution of waste glasses in high alkaline solutions. *Ceram.-Silikaty.* 54 (3), 235–240.
- Kramar, S., Tratnik, V., Hrovatin, I.M., Mladenović, A., Pristacz, H. Rogan Šmuc, N., 2015. Mineralogical and chemical characterization of Roman slag from the archaeological site of Castra (Ajdovščina, Slovenia), *Archaeometry.* 57, 704–719
- Kronz, A., 2003. Ancient iron production compared to medieval techniques in Germany: Fayalite slag and elemental mass balances. *Archeometallurgy in Europe* 1, 555–564.
- Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Wang, A., Haskin, L.A., 2006. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 70, 6201–6222.

- Kuperman, R., Checkai, R., Simini, M., Phillips, C., 2004. Manganese toxicity in soil for *Eisenia fetida*, *Enchytraeus crypticus* (Oligochaeta), and *Folsomia candida* (Collembola). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 57, 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2003.08.010>
- Ige A, Rehren, Th., 2003. ‘Black sand and ironstone: iron smelting in Modakeke, Ife, southwestern Nigeria’, *IAMS*. 23, 15–20.
- Inagaki, Y., Ogata, A., Furuya, H., Idemitsu, K., Banba, T., Maeda, T., 1996. Effects of redox condition on waste glass corrosion in the presence of magnetite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 412, 257–264.
- ISO 19204, 2017. Soil Quality. Procedure for Site-Specific Ecological Risk Assessment of Soil Contamination (Soil Quality TRIAD Approach). International Standardization Organization, Geneva.
- Lahoz, C., 2015. Effects of the buffering capacity of the soil on the mobilization of heavy metals. *Equilibrium and kinetics. Chemosphere.* 131, 78–84.
- Laurent, C.S., Laurent, H., 2016. Un Pic de production du fer en Franche-Comté pendant l’époque mérovingienne, in : Peytremann, d. (Eds.), *Des Fleuves et des hommes à l’époque mérovingienne*. R. A. E., Dijon, pp. 287-297.
- Lasaga, A. C., 1984. Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research.* 89, 4009-4025.
- Latrille, C., Elsass, F., van Oort, F., Denaix, L., 2001. Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France). *Geoderma.* 100, 127-146. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00083-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00083-5)
- Lazo, D.E., Dyer, L.G., Alorro, R.D., 2017. Silicate, phosphate and carbonate mineral dissolution behaviour in the presence of organic acids: a review. *Miner. Eng.* 100, 115–123.
- Le Carlier, C., de Veslud, Dieudonné-Glad, N., Ploquin, A., 1998. Des laitiers obtenus dans un bas fourneau ? Étude chimique et minéralogique des scories d’ Oulches (Indre). *Archeosciences revue d’Archéométrie*, G.M.P.C.A./Presses universitaires de Rennes, pp.91-101.
- Ledieu, A., Devreux, F., Barboux, P., 2004. Monte Carlo simulations of borosilicate glass corrosion. *J. Non-Cryst. Solids.* 345–346, 715–719.
- Leleyter, L., Baraud, F., 2005. Evaluation of metals mobility in sediments of the Vire basin (Normandy, France) by single or sequential extractions. *C. R. Geoscience.* 337, 571–579. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2005.01.001>

- Leroy, M., et coll. 1997 : La sidérurgie en Lorraine avant le haut fourneau. L'utilisation du minerai oolithique en réduction directe, Monographie du CRA, 18, Paris : CNRS Editions, 310.
- Leroy M., Merluzzo P., LE CARLIER, C., 2004. L'activité sidérurgique sur le site antique de Florange-Daspich-Ébange (Moselle). Réexamen critique des découvertes archéologiques, Les Cahiers Lorrains. 1, 53-71.
- Leroy, M., Merluzzo, P., Le Carlier, C., 2015. Archéologie du fer en Lorraine. Minette et production du fer en bas fourneaux dans l'Antiquité et au Moyen-Âge. Fensch Vallée Éditions, Lorraine.
- Li, X., Thornton, L., 2001. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *J. Appl. Geochem.* 16, 1693–1706. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00065-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00065-8)
- Li, Z., McLaren, R.G., Metherell, A.K., 2004. The availability of native and applied soil cobalt to ryegrass in relation to soil cobalt and manganese status and other soil properties. *New Zealand J. Agr. Res.* 47, 33–43. <https://doi.org/10.1080/00288233.2004.9513568>
- Liang, G., Zhang, B., Lin, M., Wu, S., Hou, H., Zhang, J., Qian, G., Huang, X., Zhou, J., 2017. Evaluation of heavy metal mobilization in creek sediment: influence of RAC values and ambient environmental factors. *Sci. Total Environ.* 607–608, 1339-1347. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.238>
- Libourel, G., Verney-Carron, A., Morlok, A., Gin, S., Sterpenich, J., Michelin, A., Neff, D., Dillmann, P., 2011. The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses. *Comptes Rendus Geoscience.* 343, 237–245.
- Lopez, F.A., Balcazar, N., Formoso, A, 1995. The recycling of Linz-Donwitz (LD) converter slag by use as a liming agent on pastureland. *Waste Manag. Res.* 13, 555–568. [https://doi.org/10.1016/S0734-242X\(05\)80034-5](https://doi.org/10.1016/S0734-242X(05)80034-5)
- Lottermoser, BG., 2002. Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, North Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*, 66, 475–490.
- Louzona, M., Pauget, B., Gimberta, F., Crinia, N., Vaufleury, A., 2020. Ex situ environmental risk assessment of polluted soils using threshold guide values for the land snail *Cantareus aspersus*. *Sci. Total Environ.* 721-137789. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137789>
- Lundegard, P.D., Land, L.S., 1989. Carbonate equilibria and pH buffering by organic acids—response to changes in pCO<sub>2</sub>. *Chem. Geol.* 74, 277–287

- Mahé-Le Carlier, C., Ploquin, A., 1999. Typologie et caractérisation des scories de réduction de la métallurgie du fer. *Revue d'Archéométrie*. 23, 59-69.
- Mahé-Le Carlier, C., Le Carlier de Veslud C, Ploquin A, Royer J-J., 2000. L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne : un analogue de déchets vitrifiés, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*. 330, 179-184.
- Mahé-Le Carlier, C., Leroy, M., Merluzzo, P., 2007. L'apport de l'analyse morphologique, microscopique et chimique des scories en forme de culot à la restitution des activités de forge. *Archéosciences*. 31, 23-35.
- Manasse, A., Mellini, M., 2002. Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy), *J. Cult. Herit.* 3, 187-198
- Manceau, A., Boisset, M.-C., Sarret, G., Hazemann, J.L., Mench, M., Cambier, P., Prost, R., 1996. Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* 30, 1540-1552.
- Mangin, M., I. Keesmann, I., Birke, W., Ploquin, A., 1992. Mines et métallurgie chez les Eduens : le district sidérurgique antique et médiéval du Morvan-Auxois, Paris, Les Belles Lettres, pp. 364.
- Mariet, A.L., de Vaufléury, A., Bégeot, C., Walter-Simonnet, A.V., Gimbert, F., 2016. Palaeo-pollution from mining activities in the Vosges Mountains: 1000 years and still bioavailable. *Environ Pollut.* 214, 575-584. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.073>
- Mariet, AL., Pauget, B., de Vaufléury, A., Bégeot, C., Walter-Simonnet, A.V., Gimbert, F., 2017. Using bioindicators to assess the environmental risk of past mining activities. *Ecol. Indic.* 75, 17-26. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.11.042>
- Mazurin, O.V., Porai-Koshits, E.A., 1984. *Phase Separation in Glass*. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam. 369 pp.
- McAlister, J.J., Smith, B.J., 1999. Selectivity of ammonium acetate, hydroxylamine hydrochloride and oxalide ascorbic acid solutions for the speciation of Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, and Al in early Tertiary paleosols. *MICROCHEM J.* 63, 415-426. <https://doi.org/10.1006/mchj.1999.1798>
- McBride, M.B., 1989. Reactions Controlling Heavy Metal Solubility in Soils, in: Stewart, B.A., (Eds.), *Advances in Soil Science*, New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-8847-01>
- Melcher.M and Schreiner, M., 2013. Glass degradation by liquids and atmospheric agents. In Janssens Koen H. A., editor, *Modern Methods for Analysing Archeological and Historical Glass*. 7.2, 608-651. Wiley edition.

- Meunier, A., 2003. Argiles. Paris : GB éditions scientifiques, 433 p.
- Michelin, A., Burger, E., Leroy, E., Foy, E., Neff, D., Benzerara K., Dillmann P., Gin, S., 2013. Effect of iron metal and siderite on the durability of simulated archeological glassy material. *Corros. Sci.* 76, 403–414.
- Michelin, A., Leroy, E., Neff, D., Dynes, J., Dillmann, P., Gin, S., 2015. Archeological slag from Glinet: An example of silicate glass altered in anoxic iron-rich environment. *Chemical Geology.* 41, 28-43.
- Monna, F., Camizuli, E., Revelli, P., Biville, C., Thomas, C., Losno, R., Scheifler, R., Bruguier, O., Baron, S., Chateau, C., Ploquin, A., Alibert, P., 2011. Wild brown trout affected by historical mining in the Cévennes National Park. *Environ. Technol.* 45, 6823-6830. <https://doi.org/10.1021/es200755n>
- Morin, G., Ostergren, J.D., Juillot, F., Ildefonse, P., Calas, G., Brown, G.E., 1999. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: importance of adsorption processes, *Am. Mineral.* 84, 420–434
- Mostofa, K.M., Liu, C.Q., Feng, X., Yoshioka, T., Vione, D., Pan, X., Wu, F., 2013. Complexation of dissolved organic matter with trace metal ions in natural waters. *Photobiogeochemistry of Organic Matter, Environmental Science and Engineering (Environmental Engineering)*. Springer Berlin Heidelberg, 769–849.
- Munson, R.K., Gherini, S.A., 1993. Influence of organic acids on the pH and acid-neutralizing capacity of Adirondack Lakes. *Water Resour. Res.* 29, 891–899
- Mouri, T., Enami, M., 2008. Raman spectroscopic study of olivine-group minerals, *J. Mineral. Petrol. Sci.* 103, 100–104.
- Muralha, V.S.F., Rehren, T., Clark, R.J.H., 2011. Characterization of an iron smelting slag from Zimbabwe by Raman microscopy and electron beam analysis, *J. Raman Spectrosc.* 42, 2077–2084.
- Najafi, S., Jalali, M., 2015. Effects of organic acids on cadmium and copper sorption and desorption by two calcareous soils. *Environ. Monit. Assess.* 187-585. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-015-4804-z>.
- Navarro, A., Cardellach, E., Mendoza, J.L., Corbella, M., Domènech, L.M., 2008. Metal mobilization from base-metal smelting slag dumps in Sierra Almagrere (Almería, Spain). *Appl. Geochem.* 23, 895–913. <https://doi10.1016/j.apgeochem.2007.07.012>

- NEFF, D., 2003. Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols. Université de Technologie de Compiègne.
- NF EN 15935, Boues, bio-déchets traités, sols et déchets - Détermination de la perte au feu  
Indice de classement : Indice de classement : X31-039.
- NF X 31-107, septembre 2003. Qualité du sol – Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol – Méthode à la pipette (Indice de classement : X31-107)
- Nriagu, J.O., 1996. History of global metal pollution. Washington.
- Nye, P.H., 1981. Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant Soil*. 61, 7–26
- Oblonsky, L. J., Devine, T. M., 1995. A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel. *Corrosion Science*. 37, 17-41.
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., 2001b. The mechanism, rates and consequences of basaltic glass dissolution: I An experimental study of the dissolution rates of basaltic glass as a function of aqueous Al, Si and oxalic acid concentration at 20 °C and pH 3 and 11. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3671–3681.
- Oelkers, E.H., 2001a. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3703–3719.
- Oelkers, E.H., Declercq, J., Saldi, D.G., Gislason, R.S., Schott, J., 2018. Olivine dissolution rates: A critical review. *Chemical Geology*. 500, 1–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.008>
- Ohtsuka, T., Kubo, K., Sato, N., 1986. Raman spectroscopy in thin corrosion films on iron at 100 to 150 °C in air. *Corrosion-NACE*. 42, 476-481.
- Okafor, E.E., 1992. Early iron smelting in nsukkanigeria: information from slags and residues. Thesis Department of Archaeology and Prehistory. University of Sheffield.
- Orengo, L., Fluzin, P., 2006. Iron metallurgical remnants from Trnava, Trnava, ZVKDS, Ljubljana (in Slovene), 62–66.
- Parsons, M.B., Bird, D.K., Einaudi, M.T., Alpers, C.N., 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *J. Appl. Geochem.* 16, 1567–1593. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00032-4)



- Pauget, B., Gimbert, F., Coeurdassier, M., Scheifler, R., de Vaufleury, A., 2011. Use of chemical methods to assess Cd and Pb bioavailability to the snail *Cantareus aspersus*: A first attempt taking into account soil characteristics. *J. Hazard. Mater.* 192, 1804–1811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.016>
- Pauget B., Gimbert F., Scheifler R., Coeurdassier M., De Vaufleury A., 2012. Soil parameters are key factors to predict metal bioavailability to snails based on chemical extractant data. *Sci. Total. Environ.* 431, 413-25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.048>
- Pauget, B., Gimbert, F., Coeurdassier, M., Crini, N., Pérès, G., Faure, O., Douay, F., Richard, A., Grand, C., de Vaufleury, A., Alibert, P., 2013. Assessing the in situ bioavailability of trace elements to snails using accumulation kinetics. *Ecol. Indic.* 34, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.04.018>
- Paulo, J.C., Favas, a.d., João Pratas, b.d., Elisa, P., Gomes, a.d., Cala, V., 2011. Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: Environmental implications. *J. Geochem. Explor.* 111, 160–171 <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.04.009>
- Paynter, S., Crew, P., Blakelock, E., Hatton, G., 2015. Spinel-rich slag and slag inclusions from a bloomery smelting and smithing experiment with a sideritic ore. *Hist. Metall.* 49, 126–143.
- Pederson, L. R., Baer, D. R., Mcvay, G. L., Engelhard, M. H., 1986. Reaction of soda-lime silicate glass in isotopically labelled water. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 86, 369-380
- Petitjohn, J., 1941. Persistence of heavy minerals and geologic age. *J. Geol.* 49, 610-625.
- Petitjean, Q., Walter-Simonnet, A.V., Choulet, F., Mariet, A.L., Goncalves, P., Laurent, H., Rosenthal, P., de Vaufleury, A., Gimbert, F., 2016. From iron ore to ecotoxicological impacts: one thousand year of manganese history. 18th International Conference on Heavy Metals in the Environment (ICHMET), 12-15 September 2016, Ghent, Belgium.
- Peijnenburg, W.J.G.M., 2020. Implementation of Bioavailability in Prospective and Retrospective Risk Assessment of Chemicals in Soils and Sediments. In: *The Handbook of Environmental Chemistry.* Springer, Berlin. [https://doi-org.inee.bib.cnrs.fr/10.1007/698\\_2020\\_516](https://doi-org.inee.bib.cnrs.fr/10.1007/698_2020_516).
- Piatak, N.M., Seal II, R.R., 2010. Mineralogy and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA). *Appl. Geochem.* 25, 302–320. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.12.001>.

- Piatak, N.M., Seal II, R.R., Hammarstrom, J.M., 2004. Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Appl Geochem.* 19, 1039–1064. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.005>.
- Piatak, N.M., Seal II, R.R., 2012. Mineralogy and environmental geochemistry of historical iron slag, Hopewell Furnace National Historic Site, Pennsylvania, USA. *Appl. Geochem.* 27, 623–643. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.011>.
- Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal II, R.R., 2015. Characteristics and environmental aspects of slag: A review. *Applied Geochemistry.* 57, 236–266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.009>.
- Pietak, J.P., Leroy, M., Le Carlier, C., Merluzzo, P., 2012. Nouvelles données sur l'importance des vestiges de sidérurgie ancienne en Puisaye. *Revue archéologique de l'Est.* 61, 117–131
- Piper, D.Z., Williamson, M.E., 1981. Mineralogy and composition of concentric layers within a manganese nodule from the North Pacific Ocean. *Mar. Geol.* 40, 255–268.
- Pleiner, R., 2000. *Iron in Archaeology - The European Bloomery Smelters.* Archeologicky Ustav AVCR, Prague.
- Pleiner, R., 2006. *Iron in Archaeology: Early European Blacksmiths.* Archeologicky Ustav Aver.
- Pons, E., 2002. *Corrosion à long terme du fer et des aciers non ou faiblement alliés dans les sols à dominante argileuse - Caractérisation physico-chimique et étude électrochimique d'analogues archéologiques,* Université de Technologie de Compiègne.
- Pontikes, Y., Machiels, L., Onisei, S., Pandelaers, L., Geysen, D., Jones, P.T., Blanpain, B., 2013. Slags with a high Al and Fe content as precursors for inorganic polymers, *Applied Clay Science.* 73, 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.020>.
- Potysz, A., Kierczak, J., Fuchs, Y., Grybos, M., Guibaud, G., Lens, P.N.L., van Hullebusch, E.D., 2016. Characterization and pH-dependent leaching behaviour of historical and modern copper slags. *J. Geochem. Explor.* 160, 1–15
- Potysz, A., Grybos, M., Kierczak, J., Guibaud, G., Fondaneche, P., Lens, P.N.L., van Hullebusch, E.D., 2017. Metal mobilization from metallurgical wastes by soil organic acids. *Chemosphere.* 178, 197–211.
- Potysz, A., Kierczaka, J., Grybos, M., Pędziwiatc, A.d., van Hullebusche, E.D., 2018. Weathering of historical copper slags in dynamic experimental system with rhizosphere-like organic acids. *Journal of Environmental Management.* 222, 325–337.

- Portillo, H., Zuluaga, M.C., Ortega, L.A., Alonso-Olazabal, A., Murelaga, X., Martinez-Salcedo, A., 2018. XRD, SEM/EDX and micro-Raman spectroscopy for mineralogical and chemical characterization of iron slags from the Roman archaeological site of Forua (Biscay, North Spain), *Microchemical Journal*, 138, 246-254. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.020>.
- Puziewicz, J., Zainoun, K., Bril, H., 2007. Primary phases in pyrometallurgical slags from a zinc-smelting waste dump, Swie tochlowice, Upper Silesia, Poland. *The Canadian Mineralogist*. 45, 1189–1200.
- Rabiei, S., Miser, D.E., Lipscomb, J.A., Saoud, K., Gedevanishvili, S., Rasouli, F., 2005. Conversion of hausmanite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) particles to nano-fibrous manganite (MnOOH) at ambient conditions. *Journal of Materials Science*.
- Rashid, M.A., 1971. Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and tri-valent metals. *Soil. Sci.* 111, 298–306.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph., 1998. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/A807854H>.
- Ryan, J.L., 1995. The atmospheric deterioration of glass: studies of decay mechanisms and conservation. PhD thesis, Imperial College - University of London.
- Rebiscoul, D., Van der Lee, A., Rieutord, F., Né, F., Spalla, O., El-Mansouri, A., Frugier, P., Ayral, A., Gin, S., 2004. Morphological evolution of alteration layers formed during nuclear glass alteration: new evidence of a gel as diffusive barrier. *J. Nucl. Mater.* 326, 9–18.
- Rebiscoul, D., Burger, E., Bruguier, F., Godon, N., Chouchan, J.-L., Mestre, J.-P., Frugier, P., Lartigue, J.-E., Gin, S., 2013. Glass–Iron–Clay interactions in a radioactive waste geological disposal: a multiscale approach. *MRS Proceed.* 1518, 185–190.
- Rebiscoul, D., Rieutord, F., Ne, F., Frugier, P., Cubitt, R., Gin, S., 2007. Water penetration mechanisms in nuclear glasses by X-ray and neutron reflectometry. *J. Non-Cryst. Solids.* 353, 2221–2230.
- Reiche P., 1950. A survey of rock weathering and products. *Uniu. New Mexico Publ. Geol.* 3, 95.
- Roberts, WB., Thornton, CP., 2014. *Archaeometallurgy in Global Perspective: Methods and Syntheses*. Springer, New York.

- Robinson, G.W., 1922. A new method for the mechanical analysis of soils and other dispersions. *J. Agric. Sci.* 12, 306-321.
- Robinet, I., Coupry, C., Eremin, K., Hall, C., 2006. The use of Raman spectrometry to predict the stability of historic glasses. *Journal of Raman Spectroscopy.* 37, 789–797. <https://doi.org/10.1017/S0021859600005360>.
- Rodríguez, L., Ruiz, E., Alonso-Azcárate, J., Rincón, J., 2009. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *J. Environ. Manage.* 90, 1106–1116. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.04.007>.
- Rosenthal, P., 1990. Les ressources minières de Franche-Comté : minerais métalliques. In : De la mine à la forge en Franche-Comté. Des origines au XIXe siècle. Besançon : Les Belles Lettres. 13–48.
- Ros-Latienda, L., and Fernández-Carrasquilla, y.J., 2013. Caracterización de escorias metalúrgicas procedentes de yacimientos arqueológicos de Navarra (Siglos II a.C.- IV d.C.). *Revista de Metalurgia.* 9, 438-448,
- Ryan, J.L., 1995. The atmospheric deterioration of glass: studies of decay mechanisms and conservation. PhD thesis, Imperial College - University of London.
- Schwab, A.P., Zhu, D.S., Banks, M.K., 2008. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. *Chemosphere.* 72, 986–994.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2009. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Rev. Mineral. Geochem.* 70, 207–258.
- Seigneur, N., Gauthier, A., Bulteel, D., Buatier, M., Recourt, P., Damidot, D., Potdevin, J.L., 2007. Effect of Pb-rich and Fe-rich entities during alteration of a partially vitrified metallurgical waste. *Waste Management and the Environment.* III 31. <https://doi.org/10.2495/WM060041>
- Sobanska, S., Laboudigue, A., Ledésert, B., Wignacourt, J.P., Galloo, J.C., Guillermo, R., 1998. Association of lead and zinc with iron-containing phases within a contaminated soil. Chemical and physical investigations, 16th World Congress of Soil Science, Montpellier, France, 20–26 August, p. 449
- Sobanska, S., Ledésert, B., Deneele, D., Laboudigue, A., 2000. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science.* 331, 271-278. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(00\)01418-X](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(00)01418-X).

- Sterpenich, J., 1998. *Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement. Sciences agricoles. Université Henri Poincaré - Nancy 1. Français.*
- Stølen, S., Glöckner, R., Grønvold, F., 1995. Nearly stoichiometric iron monoxide formed as a metastable intermediate in a two-stage disproportionation of quenched wüstite. Thermodynamic and kinetic aspects, *Thermochimica Acta.* 256, 91-106. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(94\)02166-L](https://doi.org/10.1016/0040-6031(94)02166-L).
- Svirenko, L., Vergeles, J., Spirin, O., 2003. Environmental effects of ferrous slags comparative analysis and a systems approach in slag impact assessment for terrestrial and aquatic ecosystems. *Approach. Handl. Environ. Probl. Min. Metall. Reg.* 211-229.
- Schott, J., Pokrovsky, O.S., Oelkers, E.H., 2009. The link between mineral dissolution/precipitation kinetics and solution chemistry. *Rev. Mineral. Geochem.* 70, 207–258.
- Schäfer, U., 2004. Manganese. In: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoepler, M. (Eds.), *Elements and their Compounds in the Environment.* 901-930. <https://doi.org/10.1002/9783527619634.ch37>.
- Seigneur, N., Bulteel, D., Damidot, D., Gauthier, A., Potdevin, J-L., 2006. Weathering of metallurgical slag heaps: multi-experimental approach of the chemical behaviours of lead and zinc. *Transactions on Ecology and the Environment.* 92, 31–41.
- Serneels, V., and Perret, S., 2003. Quantification of smithing activities based on the investigation of slag and other material remains. In *Archaeometallurgy in Europe- Proceedings of the International Conference.* 469-478. Associazione Italiana di Metallurgia, Milaan, Italy
- Siever, R., Woodford, N., 1979. Dissolution kinetics and the weathering of mafic minerals. *Geochem. Cosmochim. Acta.* 43, 717–724.
- Sobanska, S., Ledésert, B., Deneele, D., Laboudigue, A., 2000. Alteration in soils of slag particles resulting from lead smelting. *Earth Planet. Sci.* 331, 271–278
- Sousa, M. H., Tourinho, F. A., Ribim, J. C., 2000. Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of  $m\text{IIFe}_2\text{O}_4$  ( $m = \text{Fe}, \text{Zn}$ ) electric double layer ferrofluids, *Journal of Raman Spectroscopy.* 31, 185-191.
- Stefanowicz, A.M., Woch, M.W., Kapusta, P., 2014. Inconspicuous waste heaps left by historical Zn–Pb mining are hot spots of soil contamination. *Geoderma.* 235–236, 1–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.06.020>.

- Stefansson, A., et Gislason, S.R., 2001. Chemical weathering of basalts, Southwest Iceland: Effect of rock crystallinity and secondary minerals on chemical fluxes to the ocean. *American Journal of Science*. 301, 513-556.
- Sterpenich, J., 1998. Altération des vitraux médiévaux. Contribution à l'étude du comportement à long terme des verres de confinement. Sciences agricoles. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1998. Français.
- Strobel, B.W., Bruun Hansen, H.C., Borggaard, O., Andersen, M.K., Raulund-Rasmussen, K., 2001. Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil. *Geochem. Cosmochim. Acta* 65, 1233–1242
- Svirenko, L., Vergeles, J., Spirin, O., 2003. Environmental effects of ferrous slags – comparative analysis and a systems approach in slag impact assessment for terrestrial and aquatic ecosystems. *Approach. Handl. Environ. Probl. Min. Metall. Reg.* 211–229.
- Sylvain, B., Philippe, F., 2005. Analyses métallographiques des déchets de jbrge du site de Bazpches-sur-Vesk "Les Chantraines" (Aisne). Confiuntation et perspective régionale. In: *Revue archéologique de Picardie*. Numéro spécial 22, 2005. Hommages à Claudine Pommepuy. 115-130. <https://doi.org/10.3406/pica.2005.2724>
- Techer, I., Advocat, T., Liotard, J., Lancelot, J.M., 2001. Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chem. Geol.* 176, 235–263.
- Thibeau, R. J., Brown, C. W., Heidersbach, R. H., 1978. Raman spectra of possible corrosion products of iron. *Applied Spectroscopy*. 32-6, 532-535.
- Thierry, D., Persson, D., Leygraf, C., Boucherit, N. Hugot, Le., Goff, A., 1991. Raman spectroscopy and XPS investigations of anodic corrosion films formed on Fe-Mo alloys in alkaline solution. *Corrosion Science*. 32-3, 273-284.
- Tipping, E., Rey-Castro, C., Bryan, S.E., Hamilton-Taylor, J., 2002. Al(III) and Fe(III) binding by humic substances in freshwaters, and implications for trace metal speciation. *Geochem. Cosmochim. Acta*. 66, 3211–3224.
- Titeux, H., Brahy, V., Delvaux, B., 2002. Metal complexing properties of forest floor leachates might promote incipient podzolization in a Cambisol under deciduous forest. *Geoderma*. 107, 93–107.
- Tongtavee, N., Shiowatana, J., McLaren, R.G., J. Buanuam, J., 2005. Evaluation of distribution and chemical associations between cobalt and manganese in soils by continuous flow

- sequential extraction. *Commun Soil Sci Plan.* 36, 2839–2854.  
<https://doi.org/10.1080/00103620500306023>.
- Torres, M.A., West, A.J., Neilson, K., 2014. Microbial acceleration of olivine dissolution via siderophore production. *Proc. Earth Planet Sci.* 10, 118–122
- Traynor, B., Mulcahy, C., Uvegi, H., Aytas, T., Chanut, N., Olivetti, E.A., 2020. Dissolution of olivines from steel and copper slags in basic solution *Cement and Concrete Research.* 133.
- Trescases, J.J., 1975. L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiques en zone tropicale. Formation des gisements nickélicifères de Nouvelle Calédonie. Mim. ORSTOM, Paris. 78-250.
- Tylecotte, R.F., 1987. *The Early History of Metallurgy in Europe*, ed. Longman, London and New York.
- U.S. EPA., 2007. *Ecological Soil Screening Levels for Manganese*, Washington.
- USGS (United States Geological Survey) 2016. *Minerals Yearbook. Volume I. -- Metals and Minerals.* <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/myb.html>
- Valle, N., Verney-Carron, A., Sterpenich, J., Libourel, G., Deloule, E., Jollivet, P., 2010. Elemental and isotopic ( $^{29}\text{Si}$  and  $^{18}\text{O}$ ) tracing of glass alteration mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3412–3431.
- Vernaz, E. Y. et Dussossoy, J. L., 1992. Current state knowledge of nuclear waste glass corrosion mechanisms: the case of R7T7 glass. *Appl. Geochem., Suppl. Issue*, 1, 13–22.
- Vernaz, E., Gin, S., Jegou, C., Ribet, I., 2001. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling. *J. Nucl. Mater.* 298, 27–36.
- Waldbaum, J., 1999. The coming of iron in the eastern Mediterranean, in Pigott V. (ed), *Archaeometallurgy of the Asian Old World*, pp. 27–57.
- Walna, B., Spsychalski, W., Ibragimow, A., 2010. Fractionation of iron and manganese in the horizons of a nutrient-poor forest soil profile using the sequential extraction method. *Pol. J. Environ. Stud.* 19, 1029–1037.
- Wang, A., Jolliff, B.L., Haskin, L.A., 1995. Raman spectroscopy as a method for mineral identification on lunar robotic exploration missions, *J. Geophys. Res. Planets.* 100, 21189–21199.
- Wang, A., Kuebler, K., Jolliff, B., Haskin, L.A., 2004. Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 35, 504–514.

- Wang, X., Lan, S., Zhu, M., Ginder-Vogel, M., 2015. The presence of Ferrihydrite Promotes Abiotic Formation of Manganese (Oxyhyd) oxides. *Soil Science*. <https://doi.org/10.2136/sssaj2014.12.0502>.
- Watkins, T., Lechevallier, M., Ronen, A., 1994. Le Gisement de Hatoula en Judée occidentale, Israël : rapport de fouilles 1980-1988. *Paléorient*. 21, 148-151.
- Welch, Ullman, 1993. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochem. Cosmochim. Acta* 57. 2725–2736.
- Wendling, L.A., Kirby, J.K., McLaughlin, M.J., 2009. Aging effects on cobalt availability in soils. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 1609–1617. <https://doi.org/10.1897/08-544.1>
- Wertim, T.A., Muhly, J.D., 1980. *The coming of the Age of Iron*. Yale University Press, New Haven and London.
- Wieland, E., Wehrli, B., Stumm, W., 1988. The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals. *Geochem. Cosmochim. Acta* 52, 1969–1981
- White, A.F., Brantley, S.L., 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field. *Chem. Geol.* 202, 479–506
- Wilson, M. J., 2004. Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates. *Clay Minerals*. 39, 233-266.
- Wogelius, R.A., Walther, J.V., 1992. Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions. *Chem. Geol.* 97, 101–112.
- Wolff-Boenisch, G. S. R., Oelkers, E. H., 2006. The effect of crystallinity on dissolution rates and CO<sub>2</sub> consumption capacity of silicates. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 70, 858-870.
- Valle, N., Verney-Carron, A., Sterpenich, J., Libourel, G., Deloule, E., Jollivet, P., 2010. Elemental and isotopic (<sup>29</sup>Si and <sup>18</sup>O) tracing of glass alteration mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3412–3431
- Van Hees, P.A.W., Lundström, U.S., 2000. Equilibrium models of aluminium and iron complexation with different organic acids in soil solution. *Geoderma*. 94, 201–221.
- Van Hullebusch, E.D., Yin, N.H., Seignez, N., Labanowski, J., Gauthier, A., Lens, P.N.L., Avril, C., Sivry, Y., 2015. Bio-alteration of metallurgical wastes by *Pseudomonas aeruginosa* in a semi flow-through reactor. *Journal of Environmental Management*. 147, 297-305.



- Velbel, M.A., 1999. Bond strength and the relative weathering rates of simple orthosilicates. *Am. J. Sci.* 299, 679–696.
- Vernaz, E., Gin, S., Jegou, C., Ribet, I., 2001. Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling. *J. Nucl. Mater.* 298, 27–36.
- Villen-Guzman, M., Paz-Garcia, J.M., Amaya-Santos, G., Rodriguez-Maroto, J.M., VeredaAlonso, C., Gomez-Lahoz, C., 2015. Effects of the buffering capacity of the soil on the mobilization of heavy metals. Equilibrium and kinetics. *Chemosphere.* 131, 78-84.
- Xiao, Y., Lasaga, X., 1996. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH- catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 60, 2283-2295.
- Yin, N.H., 2015. Weathering of metallurgical slags: a comprehensive study on the importance of chemical and biological contributions. *Agricultural sciences.* Université Paris-Est.
- Zachariasen, W. H., 1932. The atomic arrangement in glass. *J. Amer. Chem. Soc.* 54, 3841-3851.
- Zhang, X., Li, J., Wei, D., Li, B., Ma, Y., 2015. Predicting soluble nickel in soils using soil properties and total nickel. *Plos One.* 10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0133920>
- Zhang, M.K., Liu, Z.Y., Wang, H., 2010. Use of Single Extraction Methods to Predict Bioavailability of Heavy Metals in Polluted Soils to Rice. *Commun. Soil. Sci. Plan.* 41-7, 820-831. <https://doi.org/10.1080/00103621003592341>.