

Les scories : aspects chimiques et minéralogiques

Objekttyp: **Chapter**

Zeitschrift: **Cahiers d'archéologie romande**

Band (Jahr): **61 (1993)**

PDF erstellt am: **11.09.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

LES SCORIES: ASPECTS CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES

I

LES SCORIES, LES MINÉRAIS ET LES TECHNIQUES

Pour l'archéologie, en raison de sa formation même, les aspects chimiques et minéralogiques de l'étude des scories sont difficiles à appréhender. Il est donc nécessaire de fixer quelques notions de base. Mais ce ne se n'y trouve pas, les scories anciennes sont, du point de vue chimique et minéralogique, fort différentes des roches naturelles; elles dérivent le plus souvent d'un résidu sidérurgique ainsi qu'il sera précisé.

Ce chapitre a pour but d'introduire les notions chimiques et minéralogiques des scories, en même temps que la notion pour laquelle nous sommes partis de notions élémentaires pour aboutir aux considérations spécialisées.

Les principales conclusions sont tirées de l'examen critique des propositions faites par d'autres chercheurs et surtout de l'état des résultats d'analyse des matériaux scorifiés de Suisse au début.

La grande variété des gisements de fer de par le monde et les spécificités des techniques mises en œuvre dans d'autres régions empêchent, dans l'état actuel des connaissances, de généraliser ces données propositionnelles. Leur confrontation avec les données issues des sites d'autres contextes sera certainement profitable pour la connaissance générale du système et l'interprétation archéologique des résidus sidérurgiques anciens.

L'atome peut être défini comme le plus petit volume de la division de la matière dans lequel les éléments chimiques conservent leur propriétés. Les atomes sont composés d'un noyau comportant un certain nombre de protons et de neutrons, autour duquel se déplacent des électrons. Deux atomes qui ont le même nombre de protons et d'électrons

possèdent les mêmes propriétés chimiques (même élément). S'ils diffèrent par le nombre de neutrons, nous avons des isotopes d'un même élément. Un certain nombre de protons et quelques autres qui peuvent être libérés (radioactivité). Les corps simples sont constitués d'atomes d'un seul élément. Les corps composés sont formés d'atomes d'éléments différents.

Les molécules sont constituées d'atomes d'un seul élément ou d'atomes d'éléments différents.

Les cristaux sont constitués d'atomes d'un seul élément ou d'atomes d'éléments différents. Ils sont formés de molécules d'un seul élément ou de molécules d'éléments différents. Les cristaux sont formés de molécules d'un seul élément ou de molécules d'éléments différents. Ils sont formés de molécules d'un seul élément ou de molécules d'éléments différents.

Les concentrations en éléments mineurs ont l'avantage privilégié pour les calculs de bilan chimique entre minerais et scories. Les éléments mineurs et traces permettent, dans une certaine mesure, d'identifier la source de la matière première. Le comportement de certains éléments fournit des indications sur les conditions physico-chimiques dans lesquelles se sont déroulées les opérations métallurgiques.

Les analyses chimiques postérieures portent sur des volumes de matières beaucoup plus petits. Elles donnent la composition, non pas de l'ensemble de l'objet, mais de ses constituants (métaux, roches, verre, etc.). Elles permettent donc de les identifier de manière précise et d'observer les variations intimes de la composition chimique.

Les analyses chimiques

Diverses méthodes permettent de détecter la présence d'un élément chimique donné et d'en mesurer la concentration. Quelle que soit la méthode utilisée, cette concentration

1

LES SCORIES: ASPECTS CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES

POUR l'archéologue, en raison de sa formation même, les aspects chimiques et minéralogiques de l'étude des scories sont difficiles à appréhender. Il est donc nécessaire de fixer quelques notions de base. Mais qu'on ne s'y trompe pas, les scories anciennes sont, du point de vue chimique et minéralogique, fort différentes des roches naturelles; elles déroutent le géologue. Elles se distinguent aussi nettement des résidus de la métallurgie moderne; le métallurgiste aussi s'interroge.

Ce chapitre a pour but d'introduire, pour tous, le système chimique et minéralogique des scories anciennes. C'est la raison pour laquelle nous sommes partis de notions élémentaires pour aboutir aux considérations spécialisées.

Les principales conclusions sont tirées de l'examen critique des propositions faites par d'autres chercheurs et surtout de l'étude des résultats d'analyse des matériaux scorifiés de Suisse occidentale.

La nature variée des minerais de fer de par le monde et les spécificités des techniques mises en œuvre dans d'autres régions empêchent, dans l'état actuel des connaissances, de généraliser ces nouvelles propositions. Leur confrontation avec les données obtenues dans d'autres contextes sera certainement profitable pour la compréhension générale du système et l'interprétation archéologique des résidus sidérurgiques anciens.

Chimie

L'atome peut être considéré comme le terme ultime de la division de la matière dans lequel les éléments chimiques conservent leur individualité. Les atomes sont composés d'un noyau, comportant un certain nombre de protons et de neutrons, autour duquel se meuvent des électrons. Deux atomes qui ont le même nombre de protons et d'électrons

possèdent les mêmes propriétés chimiques (même élément). S'ils diffèrent par le nombre de neutrons, leurs propriétés nucléaires sont différentes et ce sont deux isotopes d'un même élément. On connaît 89 éléments naturels et quelques autres qui peuvent être fabriqués (Annexe 1). Les corps simples sont constitués d'atomes d'un seul élément. Les corps composés sont formés d'atomes de différents éléments. Les molécules sont des groupements d'atomes caractéristiques. Diverses méthodes d'analyse permettent de connaître la composition chimique d'un corps à différentes échelles.

Les analyses chimiques globales portent sur un volume relativement important de matière qui devrait être représentatif de l'objet étudié. Elles donnent une impression d'ensemble du matériau. Elles fournissent des informations essentielles sur les minerais telles que la teneur en fer et la nature de la gangue. Dans le cas des scories de réduction, elles permettent de décrire l'héritage par rapport au minerai et de détecter d'éventuels ajouts et d'autres contaminations.

Les concentrations en éléments majeurs sont l'outil privilégié pour les calculs de bilan chimique entre minerais et scories. Les éléments mineurs et traces permettent, dans une certaine mesure, d'identifier la source de la matière première. Le comportement de certains éléments fournit des indications sur les conditions physico-chimiques dans lesquelles se sont déroulées les opérations métallurgiques.

Les analyses chimiques ponctuelles portent sur des volumes de matières beaucoup plus petits. Elles donnent la composition, non pas de l'ensemble de l'objet, mais de ses constituants (minéraux, métaux, verre, etc.). Elles permettent donc de les identifier de manière précise et d'observer les variations internes de la composition chimique.

Les analyses chimiques

Diverses méthodes permettent de déceler la présence d'un élément chimique donné et d'en mesurer la concentration. Quelle que soit la méthode utilisée, cette concentration

est toujours un rapport (de masse, de volume ou de nombre) entre l'élément considéré et l'échantillon entier (% , ppm, ppb).

Une analyse chimique complète devrait, en principe, donner les concentrations des 89 éléments chimiques naturels présents dans l'échantillon. En pratique, quelques éléments, les majeurs, jouent un rôle prépondérant. Ainsi, 9 éléments forment plus de 99,9% de la croûte terrestre:

O	45,5%	Fe	7,0%	Na	2,3%
Si	26,8%	Ca	5,3%	K	0,9%
Al	8,4%	Mg	3,2%	Ti	0,5%

Concentrations des 9 éléments chimiques les plus abondants dans la croûte terrestre (% poids) (Faure 1992).

Parmi ceux-ci, l'oxygène (O) est de loin le plus abondant. Pour cette raison, dans les tableaux d'analyses, les éléments majeurs sont donc présentés en % poids et sous forme d'oxydes.

Il convient également de tenir compte du carbone (C) et de l'hydrogène (H), très abondants à la surface de la Terre. Normalement, la somme des concentrations des éléments majeurs devrait être proche de 100%. On peut admettre une variation de 98 à 101%. Lorsque la somme est plus basse, l'analyse est suspecte et les résultats doivent être utilisés avec prudence (présence de soufre, etc.).

Les éléments traces sont donnés en ppm (1% = 10 000 ppm ; 1ppm = 1gr/t) et sous forme d'élément. Normalement, ils ne constituent ensemble que moins de 0,5% de l'échantillon. Si ce n'est pas le cas, dans certains calculs, il convient de tenir compte de leur présence et éventuellement de leurs combinaisons sous forme d'oxydes (scorie de cuivre, etc.).

Si le choix des éléments majeurs à doser est dicté par la nature, il n'en va pas de même pour les traces. Ce sont les possibilités d'analyse (spécificités de la méthode, sensibilité des appareils, gamme de standards disponibles, etc.) qui imposent des choix.

L'analyse chimique porte toujours sur un volume restreint de matériel, en général quelques grammes, et n'est, à proprement parler, représentative que de celui-ci. Il est donc essentiel de choisir cet échantillon selon une procédure qui permette de connaître sa représentativité à une plus grande échelle.

Les analyses chimiques globales ont été faites par la méthode de la spectrométrie de fluorescence des rayons x (XRF), au Centre d'analyse minérale de la Section des sciences de la Terre de l'Université de Lausanne et avec l'aide de l'ensemble de l'équipe qui y travaille, en particulier H.-R. Pfeifer, chef du centre et J.-C. Lavanchy, 1^{er} laborantin. Les procédures standards ont été adaptées au problème spécifique posé par l'analyse des matériaux riches en oxydes de fer (Annexe 1). Toute l'équipe du Centre d'analyse minérale a participé à la mise au point de ces procédures (Pfeifer *et al.* 1991). Quelque 500 analyses de scories, minerais de fer et matériaux associés ont été faites dans le cadre de ce travail.

La composition chimique des scories et le système $SiO_2-Al_2O_3-CaO-FeO_n$

Toutes sortes de matériaux peuvent prendre un aspect scorifié, en général sous l'influence de la chaleur. Les scories, au sens large, peuvent donc avoir des compositions chimiques extrêmement variées. Dans ce chapitre, il ne sera question que des scories qui sont des déchets résultant du travail du fer. La composition chimique des scories de fer est le reflet de l'ensemble du traitement dont elles sont les résidus, c'est-à-dire à la fois des matières premières utilisées et des travaux exécutés.

La grande majorité des résidus sidérurgiques anciens ont des compositions chimiques globales relativement proches les unes des autres, en tous cas pour ce qui est des constituants majeurs: silice, alumine, chaux et fer sous différentes formes (Fe, FeO, Fe_2O_3). Le système $SiO_2-Al_2O_3-CaO-FeO_n$ permet de les appréhender (fig. 3; Annexe 1).

Les scories étudiées dans ce travail n'occupent qu'une petite partie du tétraèdre représentant le système $SiO_2-Al_2O_3-CaO-FeO_n$. La grande majorité d'entre elles se projettent dans un volume restreint, proche du plan $SiO_2-Al_2O_3-FeO_n$ (fig. 3).

Le calcium est presque toujours un constituant mineur (< 5%). Dans la plupart des cas, la projection sur le plan $SiO_2-Al_2O_3-FeO_n$ sera la représentation la plus adéquate. Elle ne peut cependant pas être généralisée sans précaution.

Par rapport à l'ensemble des scories anciennes dont les analyses sont fournies par la bibliographie, les scories suisses, en particulier les scories de réduction, sont fréquemment riches en alumine ($Al_2O_3 > 5\%$). Ce caractère est à mettre en relation avec la composition chimique du minerai sidérolithique suisse dont la gangue est en général très aluminieuse.

Des exemples de scories anciennes nettement plus riches en calcium existent (par exemple à Ludres en Lorraine,

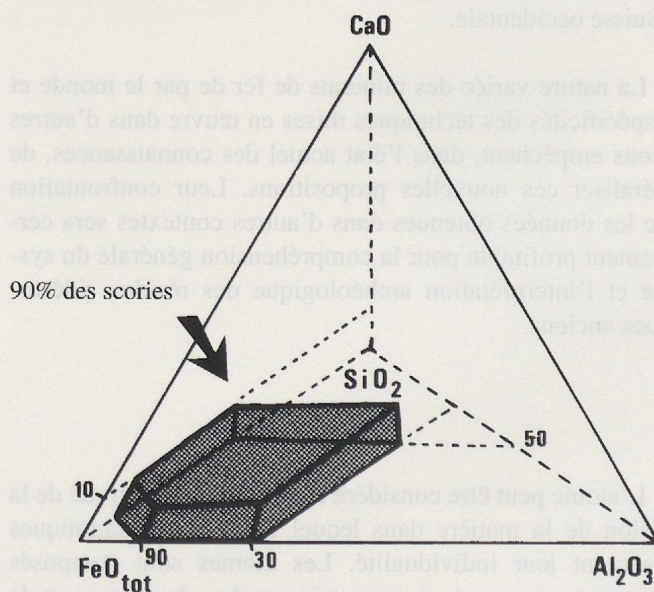
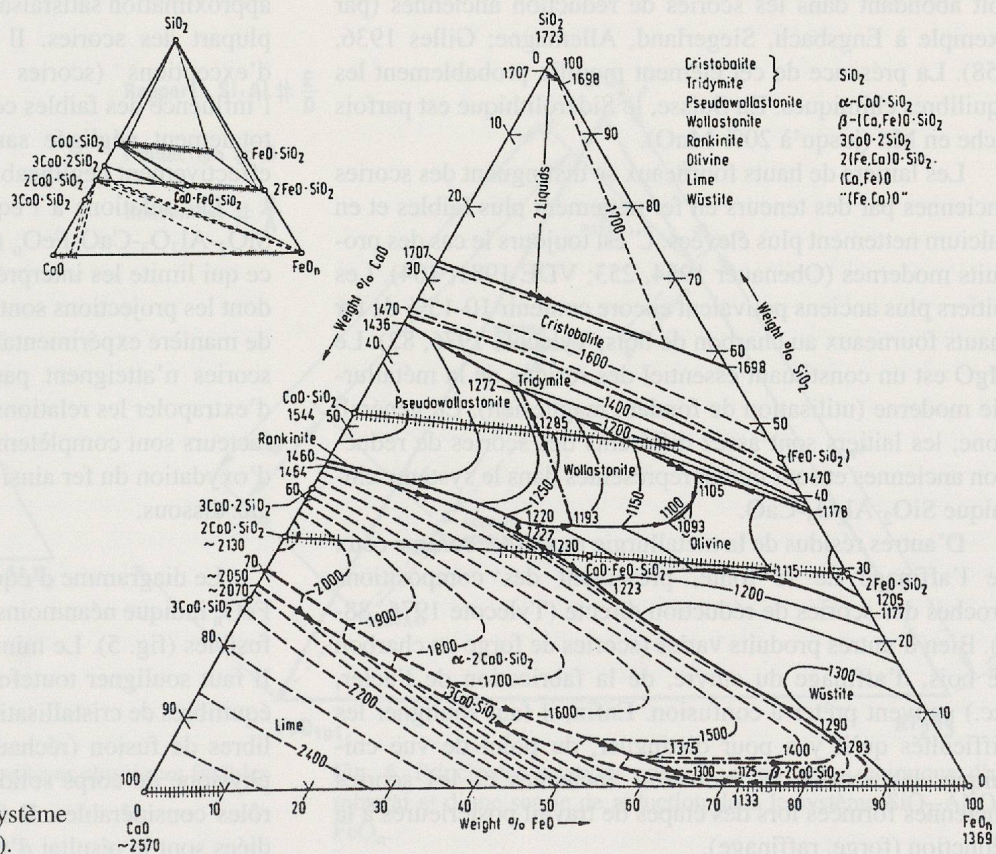
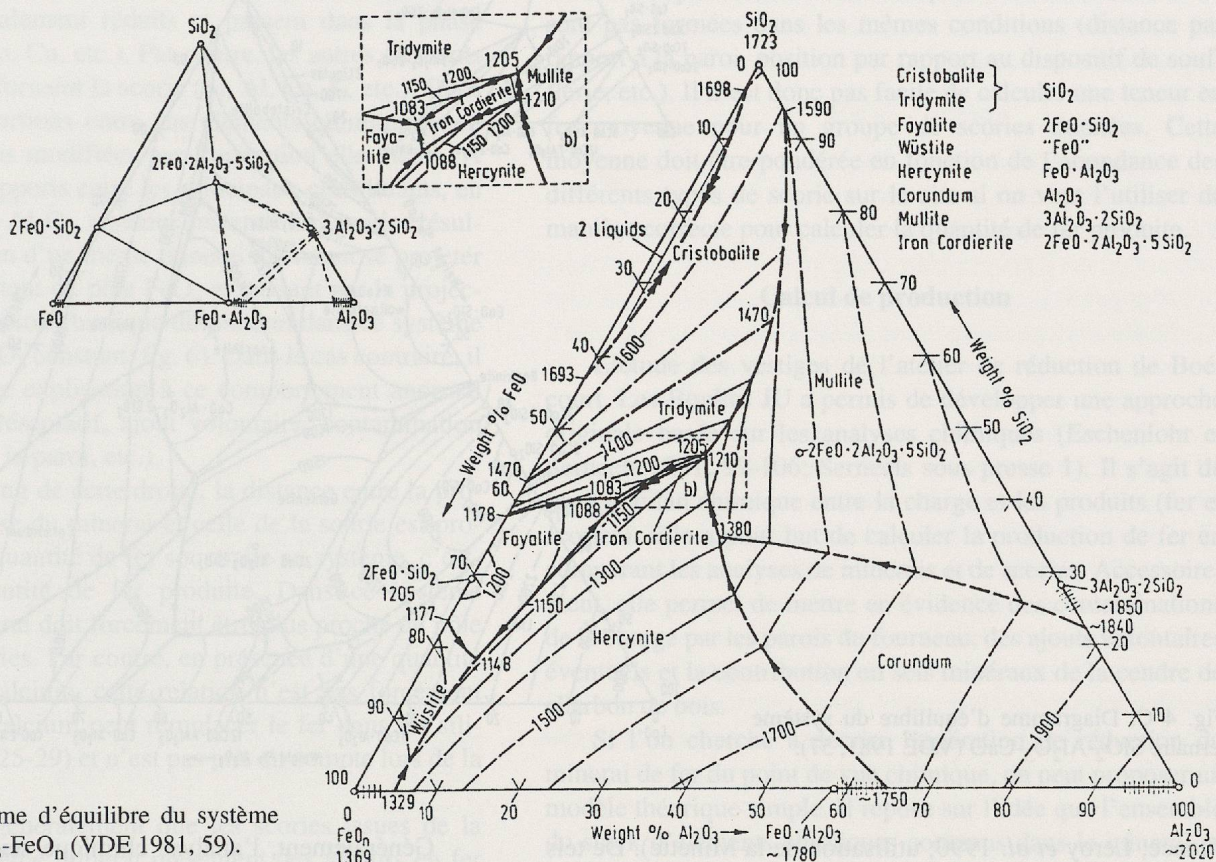


Fig. 3. Le système quaternaire $SiO_2-Al_2O_3-CaO-FeO_n$. 90% des scories analysées se projettent à l'intérieur du volume grisé.



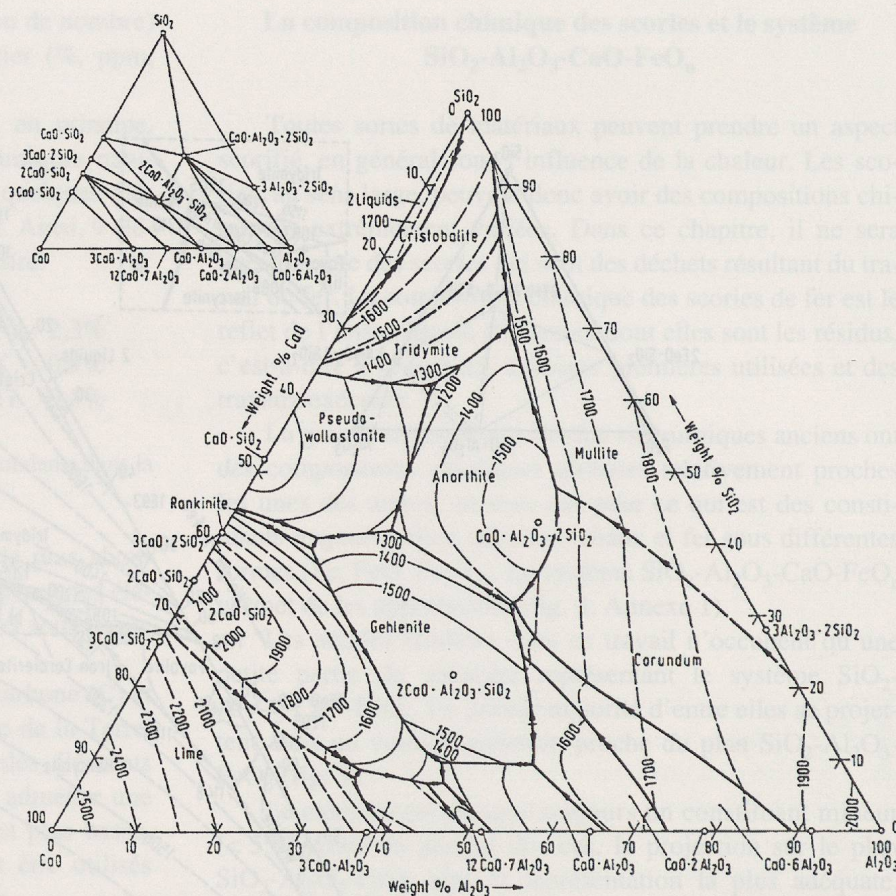


Fig. 4 C. Diagramme d'équilibre du système ternaire SiO₂-Al₂O₃-CaO (VDE 1981, 57).

France; Leroy *et al.* 1990; utilisation de la Minette). De tels cas sont encore très mal connus en Suisse (utilisation des oolites ferrugineuses du Dogger). Il est fréquent que le Mn soit abondant dans les scories de réduction anciennes (par exemple à Engsbach, Siegerland, Allemagne; Gilles 1936, 258). La présence de cet élément modifie probablement les équilibres chimiques. En Suisse, le Sidérolithique est parfois riche en Mn (jusqu'à 20% MnO).

Les laitiers de hauts fourneaux se distinguent des scories anciennes par des teneurs en fer nettement plus faibles et en calcium nettement plus élevées. C'est toujours le cas des produits modernes (Obenauer 1954, 253; VDE 1981, 104). Les laitiers plus anciens pouvaient encore contenir 10-15% de fer (hauts fourneaux au charbon de bois; Tylecote 1976, 82). Le MgO est un constituant essentiel des résidus de la métallurgie moderne (utilisation de fondant magnésien). En général, donc, les laitiers sont assez différents des scories de réduction anciennes et sont mieux représentés dans le système chimique SiO₂-Al₂O₃-CaO.

D'autres résidus de la métallurgie moderne, comme ceux de l'affinage de la fonte, présentent des compositions proches des scories de réduction directe (Tylecote 1976, 88-9). Bien d'autres produits variés (scories de forge au charbon de bois, d'affinage du cuivre, de la fabrication de l'acier, etc.) peuvent prêter à confusion. Enfin, il faut souligner les difficultés qu'il y a pour distinguer, du point de vue chimique, les scories de réduction anciennes et les scories anciennes formées lors des étapes de travail postérieures à la réduction (forge, raffinage).

Généralement, l'analyse chimique seule ne permet pas une interprétation univoque.

Le système quaternaire SiO₂-Al₂O₃-CaO-FeO_n est une approximation satisfaisante de la composition chimique de la plupart des scories. Il y a cependant un certain nombre d'exceptions (scories riches en Mn, etc.). De plus, l'influence des faibles concentrations des autres éléments est totalement négligée sans qu'il soit démontré qu'elle soit effectivement négligeable.

Les relations à l'équilibre dans le système quaternaire SiO₂-Al₂O₃-CaO-FeO_n ne sont qu'incomplètement connues, ce qui limite les interprétations pour toutes les compositions dont les projections sont éloignées des sous-systèmes étudiés de manière expérimentale. Par ailleurs, dans bien des cas, les scories n'atteignent pas l'équilibre et il est très difficile d'extrapoler les relations dans ces conditions. Enfin, certains facteurs sont complètement négligés, en particulier, le degré d'oxydation du fer ainsi que la nature et la concentration des gaz dissous.

Le diagramme d'équilibre du système SiO₂-Al₂O₃-CaO-FeO_n indique néanmoins les compositions chimiques les plus fusibles (fig. 5). Le minimum théorique se trouve à 1083°C. Il faut souligner toutefois que le diagramme représente des équilibres de cristallisation (refroidissement) et non des équilibres de fusion (réchauffement). Dans ce cas, la structure physique du corps solide et le temps de réaction jouent des rôles considérables. Il faut se souvenir que les scories étudiées sont le résultat d'un cycle chauffage-séparation-refroi-

dissement et que chaque étape peut avoir une influence sur la composition finale.

A la fin de l'opération de réduction, une partie du fer contenu dans le minerai est soustraite au système. Quelques éléments sont également réduits et passent dans la phase métallique (Ni, Co, Cu, etc.). Par contre, les autres éléments et le reste du fer, forment la scorie (Si, Al, Ca, K, etc.). Dans celle-ci, les proportions entre ces éléments chimiques non réduits ne sont pas modifiées par l'opération elle-même. A priori donc, les rapports entre les principaux constituants, en particulier SiO_2 et Al_2O_3 , restent constants. Les scories résultant de la réduction d'un même minerai devraient se projeter sur une droite partant du pôle FeO_n et passant par la projection de la composition chimique du minerai dans ce système (rapport $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ constant; fig. 6). Dans le cas contraire, il faudra trouver une explication à ce comportement anormal (minerai non représentatif, ajout volontaire, contamination due à la fusion de la paroi, etc.).

De plus, le long de cette droite, la distance entre la projection de l'analyse du minerai et celle de la scorie est proportionnelle à la quantité de fer soustraite au système, c'est-à-dire de la quantité de fer produite. Dans ce système chimique, le minerai doit forcément être plus proche du pôle FeO_n que les scories. Par contre, en présence d'une quantité significative de calcium, cette relation n'est pas forcément vraie puisque le calcium peut remplacer le fer dans les silicates formés (pp. 25-29) et n'est pas pris en compte lors de la projection.

On observe généralement que les scories issues de la réduction d'un même minerai présentent des teneurs en fer

très variables, pouvant aller du simple au double. Ces variations peuvent souvent être mises en relation avec des variations de l'aspect de la scorie. Dans quelques cas, on peut démontrer que les scories de compositions différentes ne se sont pas formées dans les mêmes conditions (distance par rapport à la paroi, position par rapport au dispositif de soufflerie, etc.). Il n'est donc pas facile de calculer une teneur en fer moyenne pour un groupe de scories données. Cette moyenne doit être pondérée en fonction de l'abondance des différents types de scorie sur le site si on veut l'utiliser de manière correcte pour calculer la quantité de fer produite.

Calcul de production

L'étude des vestiges de l'atelier de réduction de Boécourt, Les Boulies JU a permis de développer une approche originale basée sur les analyses chimiques (Eschenlohr et Serneels 1991, 99-106; Serneels sous presse 1). Il s'agit de faire le bilan chimique entre la charge et les produits (fer et scories). Elle a pour but de calculer la production de fer en comparant les analyses de minerais et de scories. Accessoirement, elle permet de mettre en évidence des contaminations de la charge par les parois du fourneau, des ajouts volontaires éventuels et la contribution en sels minéraux de la cendre de charbon de bois.

Si l'on cherche à décrire l'opération de réduction du minerai de fer du point de vue chimique, on peut proposer un modèle théorique simple. Il repose sur l'idée que l'ensemble du stock d'éléments chimiques contenus dans le minerai se scinde en deux composants, le fer et la scorie. Mis à part les

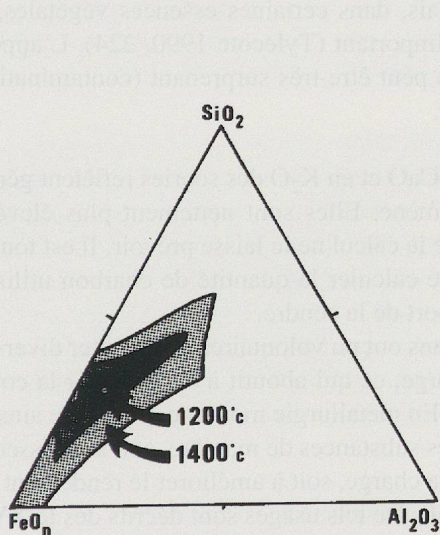


Fig. 5. Système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_n$: compositions chimiques fusibles à 1200°C (sombre) et 1400°C (clair).

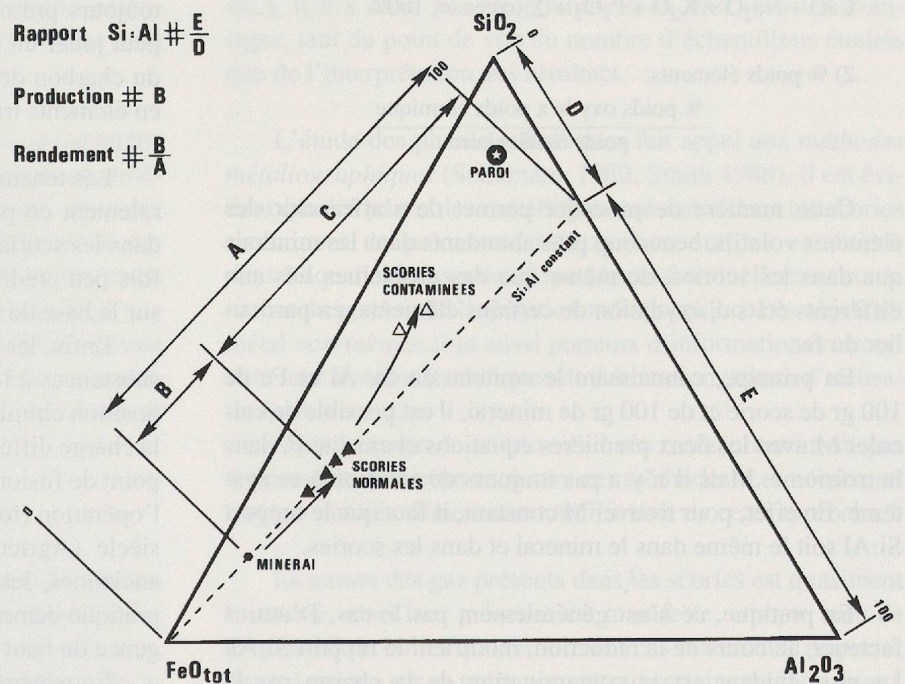


Fig. 6. Principales relations entre la composition chimique d'un minerai et d'une scorie de réduction dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_n$.

éléments volatils qui sont évacués sous forme de gaz, tous les constituants de la matière première devraient se retrouver dans le produit et les résidus.

Connaissant la composition du minerai et celle de la scorie, il est possible, selon ce modèle, de calculer simplement la quantité de fer produite selon l'équation suivante:

$$\text{Minerai} = \text{Scorie} + \text{Fer}$$

En considérant les trois éléments principaux et en prenant pour unité 100 gr de scorie, on peut écrire le système d'équations suivant:

$$\begin{aligned} M \text{ gr Si}/100 \text{ gr minerai} &= \text{gr Si}/100 \text{ gr scorie} \\ M \text{ gr Al}/100 \text{ gr minerai} &= \text{gr Al}/100 \text{ gr scorie} \\ M \text{ gr Fe}/100 \text{ gr minerai} &= \text{gr Fe}/100 \text{ gr scorie} + F \text{ gr Fe} \\ \text{avec } M \text{ constant et } > 1 \end{aligned}$$

Pour tenter de résoudre ce système, on travaille avec des moyennes arithmétiques des concentrations. Cette démarche n'est possible que si cette moyenne a un sens (nombre d'analyses suffisant, cohérence du groupe). Le choix des échantillons retenus dans le calcul de la moyenne peut avoir une influence non négligeable sur le résultat.

De manière à s'affranchir du calcul des produits gazeux, on calcule les concentrations en base anhydre normées à 100 pour les minerais et pour les scories. Enfin, les poids d'oxydes sont recalculés en poids d'éléments pour 100 gr d'échantillon.

Mode de calcul:

$$\begin{aligned} 1) \text{ base anhydre normée à } 100: \\ \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO} + \text{FeM} + \text{MnO} + \text{MgO} + \\ \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \sum \text{traces} = 100\% \end{aligned}$$

2) % poids éléments:

$$\frac{\% \text{ poids oxyde} \times \text{poids atomique}}{\text{poids moléculaire}}$$

Cette manière de procéder permet de s'affranchir des éléments volatils, beaucoup plus abondants dans les minerais que dans les scories, de même que des problèmes liés aux différents états d'oxydation de certains éléments, en particulier du fer.

En principe, connaissant le contenu en Si, Al et Fe de 100 gr de scorie et de 100 gr de minerai, il est possible de calculer M avec les deux premières équations et ensuite F, dans la troisième. Mais il n'y a pas toujours de solution à ce système. En effet, pour trouver M constant, il faut que le rapport Si:Al soit le même dans le minerai et dans les scories.

En pratique, ce n'est généralement pas le cas. D'autres facteurs, au cours de la réduction, modifient le rapport Si:Al. Le plus évident est la contamination de la charge par la fusion partielle de la paroi du fourneau. Comme le démontrent les pièces archéologiques, celle-ci participe à la réaction. Les reconstitutions expérimentales confirment cette

constatation (Andrieux 1990, 107-113). Les parois des fourneaux fondent effectivement au cours des opérations de réduction expérimentales.

Cet apport de la paroi, modifie la relation de base qui devient:

$$\text{Minerai} + \text{Paroi} = \text{Scorie} + \text{Fer}$$

Le système s'écrit alors de la manière suivante:

$$\begin{aligned} M \text{ gr Si}/100 \text{ gr minerai} + P \text{ gr Si}/100 \text{ gr paroi} \\ = \text{gr Si}/100 \text{ gr scorie} \\ M \text{ gr Al}/100 \text{ gr minerai} + P \text{ gr Al}/100 \text{ gr paroi} \\ = \text{gr Al}/100 \text{ gr scorie} \\ M \text{ gr Fe}/100 \text{ gr minerai} + P \text{ gr Fe}/100 \text{ gr paroi} \\ = \text{gr Fe}/100 \text{ gr scorie} + F \text{ gr Fer} \end{aligned}$$

avec M et P constants

M est la quantité de minerai nécessaire pour fabriquer 100 gr de scorie et P la quantité de paroi qu'il faut ajouter pour cela. F est la quantité de fer produite par cette opération. L'inégalité de poids apparente entre les deux termes des équations est due à la perte d'oxygène dans les produits solides lors de la réduction des oxydes.

La paroi n'est pas le seul vecteur possible d'une contamination. La cendre de charbon de bois intervient également toujours dans le bilan chimique. Celle-ci représente généralement de 2 à 3% du poids du charbon. Sa nature ne peut guère être précisée a priori et les données de la bibliographie sont encore très insuffisantes. Certains sels minéraux sont nécessaires à la croissance du bois: CaO, MgO, K₂O, P₂O₅, etc. Ils sont systématiquement présents mais en proportions très variables (Gilles 1958, Lessing 1926). SiO₂ ne sera pas toujours présent mais, dans certaines essences végétales, il peut jouer un rôle important (Tylecote 1990, 224). L'apport du charbon de bois peut être très surprenant (contamination en éléments traces).

Les teneurs en CaO et en K₂O des scories reflètent généralement ce phénomène. Elles sont nettement plus élevées dans les scories que le calcul ne le laisse prévoir. Il est toutefois peu crédible de calculer la quantité de charbon utilisée sur la base de l'apport de la cendre.

Enfin, les artisans ont pu volontairement ajouter diverses substances à la charge, ce qui aboutit à en modifier la composition chimique. En métallurgie moderne, on ajoute ainsi à la charge différentes substances de manière, soit à abaisser le point de fusion de la charge, soit à améliorer le rendement de l'opération (fondant). De tels usages sont décrits dès le XVI^e siècle (Agricola 1556, livre IX). Pour les périodes plus anciennes, les études sont insuffisantes. L'origine de cette pratique demeure très mal connue. Elle semble liée à l'émergence du haut fourneau (XIII^e-XIV^e siècles).

En général, c'est du calcium qui est rajouté, sous forme de calcaire concassé (castine). En fonction de la nature du minerai, il pourra être souhaitable de lui rajouter de la silice (sable) ou plus rarement de l'alumine (argile).

L'utilisation de végétaux verts peut également avoir une influence. Les parties vivantes des végétaux, feuilles, écorces, tiges, sont en général plus riches en sels minéraux que le bois lui-même (jusqu'à 10%). Dans ce cas, l'apport peut devenir important mais sa nature est difficile à préciser (silice, chaux, potasse, etc.).

Enfin, la sidérurgie se rapprochant parfois assez de la magie, diverses «poudres de perlinpinpin» qui n'ont pas forcément une influence sur le processus métallurgique, peuvent avoir été utilisées pour des raisons essentiellement culturelles.

Minéralogie

En fonction du type de liaisons qui existent entre les atomes ou les molécules, la matière peut se trouver dans des états d'agrégation différents (gaz, liquide, solide). Ces liaisons sont fortement influencées par les conditions physiques du milieu (pression, température) et chaque état possède un domaine de conditions physico-chimiques propre de stabilité.

Les corps solides se caractérisent par leur résistance aux actions mécaniques. Parmi ces corps, on distingue deux grands types d'organisation de la matière. Dans les solides cristallins, les atomes sont disposés de manière ordonnée dans l'espace selon un réseau (ordre à longue distance; minéraux). Dans les matériaux amorphes, cet ordre, quand il existe, n'est réalisé qu'à courte distance (verres; Zarzycki 1982).

Les minéraux sont des solides cristallins généralement convexes dont la structure cristalline et la composition chimique sont définies. On connaît plusieurs milliers de minéraux (Hurlbut et Klein 1977). Ce sont des constituants essentiels de la plus grande partie des matériaux solides non organiques (roches et matériaux synthétiques).

Les roches et les matériaux synthétiques ne se caractérisent pas seulement par leurs compositions chimique et minéralogique, mais aussi par leur mode de formation. Pour les identifier, il faut donc également connaître la disposition des minéraux à l'échelle microscopique et la position du corps dans son contexte (échelle centimétrique, métrique, etc.).

L'étude des scories, qui peuvent être considérées comme des roches artificielles, doit tenir compte en même temps de tous ces aspects: chimiques, minéralogiques, texturaux et structuraux.

Déterminations minéralogiques

Les observations au *microscope pétrographique* (lames minces classiques et lames minces polies) permettent d'identifier certaines phases minérales, en particulier les silicates, et de décrire leurs abondances relatives (estimation de la composition modale). Elles permettent surtout de connaître la texture microscopique des scories qui informe sur la dynamique de la cristallisation. En particulier, par l'observation

microscopique on peut distinguer les reliques non fondues et les inclusions (minerai, éléments de paroi, décapant, battitures, etc.).

Les lames minces étudiées dans le cadre de ce travail ont été réalisées dans l'atelier de préparation de la Section des sciences de la Terre de l'Université de Lausanne par R. Ansermoz et L. Nicod.

Les spectres de *diffraction des rayons x* indiquent les principales phases minérales présentes. Dans certains cas, ils aident à distinguer les membres d'une même solution solide (mélange intime de deux pôles purs au sein d'un même cristal). Ils apportent aussi des informations sur l'état général de l'échantillon (rapport phase amorphe / phases cristallisées).

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de rayons x de la Section des sciences de la Terre de l'Université de Lausanne (P. Thélin, responsable du laboratoire et L. Dufresne, 1^{re} laborantine). Telle qu'elle a été utilisée, c'est une méthode qui reste essentiellement qualitative (Annexe 1). Elle reste un complément fort utile pour la détermination des minéraux opaques en lame mince.

Les *analyses chimiques ponctuelles* permettent d'identifier de manière précise les constituants et d'observer des variations de composition (Annexe 1). Quelques analyses ont été faites dans le cadre de ce travail à l'aide de la microsonde électronique du Laboratoire de microanalyse électronique de la Section des sciences de la Terre de l'Université de Lausanne (J. Hernandez, professeur responsable du laboratoire et F. Bussy, 1^{er} assistant responsable). La microsonde n'a été mise en fonction qu'au moment où ce travail touchait à sa fin. De plus, cette méthode est assez lourde à mettre en œuvre (préparation des échantillons, problème de standards, etc.). Il n'a donc pas été possible d'en tirer tous les avantages, tant du point de vue du nombre d'échantillons étudiés que de l'interprétation des résultats.

L'étude des phases métalliques fait appel aux *méthodes métallographiques* (Schumann 1960, Smith 1988). Il est évident que les particules métalliques présentes dans les scories renferment de précieuses informations sur les conditions dans lesquelles elles se sont formées et éventuellement sur la nature du produit de l'opération métallurgique. Les objets en métal eux-mêmes sont aussi porteurs d'informations concernant leur histoire (techniques de fabrication, traces d'utilisation, etc.).

Dans le cadre de ce travail, il n'a malheureusement pas été possible de mettre en œuvre ces méthodes. Les nombreux travaux publiés démontrent tout l'intérêt de cette approche.

La nature des gaz présents dans les scories est quasiment inconnue, mais leur présence est manifeste, compte tenu de la quantité de bulles que renferment ces matériaux. Apporter des précisions sur ce point permettrait certainement de mieux comprendre les processus métallurgiques anciens. Cela pourrait se faire par l'*étude des inclusions fluides* dans les scories (Roedder 1984). Cette voie de recherche reste à explorer.

C'est sans doute elle qui permettrait de connaître réellement les conditions physico-chimiques qui règnent pendant la réduction.

Le comportement des scories au cours d'un *traitement thermique* est très intéressant. Il donne des informations sur le point de fusion et la viscosité. Des études de ce genre ont parfois été réalisées sur des scories anciennes et les métallurgistes étudient le comportement rhéologique des scories modernes (VDE 1981, 187-226). Le point de fusion est cependant largement influencé par la nature des gaz présents pendant l'expérience. Il n'est donc pas évident de transcrire en terme de températures de fonctionnement du fourneau, les mesures du point de fusion des produits solides.

D'autres méthodes d'analyse et d'autres approches de ces matériaux sont possibles et mériteraient d'être explorées dans le futur (*cathodoluminescence*, etc.).

Pour finir, il faut accorder une grande importance à la *description macroscopique* des échantillons. Elle est primordiale pour la compréhension des données fournies par les autres approches. La forme générale et les différents détails morphologiques d'une scorie permettent de comprendre la position dans laquelle elle s'est refroidie et dans une certaine mesure, les conditions de ce refroidissement.

C'est seulement à travers l'étude morphologique des scories et celle des vestiges archéologiques des ateliers (foyers, fourneaux, aires de travail) que l'on peut comprendre la dynamique des opérations métallurgiques.

Les scories sont des corps solides qui contiennent généralement des minéraux et une phase vitreuse. Les différents minéraux présents peuvent être soit des reliques non fondues (fragments de paroi ou de minerai), soit des produits de la cristallisation de la scorie, soit des produits d'altération secondaire.

Les minéraux que l'on peut trouver dans les scories sont très variés. Parmi les scories métallurgiques, les scories de fer sont celles qui présentent les compositions minéralogiques les moins complexes (Faber 1954; Obenauer 1954; Bachmann 1982; Schnorrer-Köhler 1987; Sperl 1980, fig. 6-39).

Le fer métallique et ses alliages

Les atomes de fer peuvent se combiner entre eux pour former des solides métalliques (fig. 7). A moins de 910°C, la structure cristalline possède un réseau cubique centré.

Dans ce cas, les atomes de fer occupent les sommets et le centre d'un cube (fer alpha). Entre 910 et 1392°C, les atomes sont disposés suivant un réseau cubique faces centrées (aux sommets du cube et aux centres des faces, fer gamma). De 1392 à 1536°C, on retrouve un réseau cubique centré (fer delta).

Le principal élément d'alliage du fer est le carbone. Le système Fe-C permet une approche des principaux constituants qui se forment dans un état d'équilibre. Il existe divers constituants hors d'équilibre (fig. 8 et 9; Keyser 1959, 186-202; Scott 1991, 9-21). Le carbone peut entrer de manière

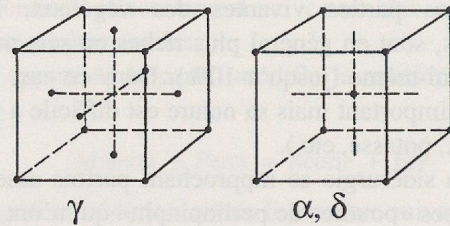


Fig. 7. Assemblages cubique faces centrées (fer gamma) et cubique centré (fer alpha et delta).

interstitielle dans le réseau cristallin du fer (solution solide interstitielle). Les atomes de carbone sont alors disposés entre les atomes de fer qui occupent leur place normale dans le réseau. Dans le fer alpha, cette solution est très peu développée (ferrite, max. 0,03% C). A plus haute température, dans le fer gamma, elle plus étendue (austénite, max. 2,05% C à 1146°C).

Le fer et le carbone peuvent également apparaître en combinaison dans la cémentite, Fe_3C (6,67% C). Des grains de cémentite peuvent être présents dans une pièce métallique. La perlite est un agrégat eutectoïde de cémentite et de ferrite (cristallisation symplectique des deux constituants). Lorsqu'il y a un excès de carbone encore plus grand, on voit apparaître des grains de graphite (C).

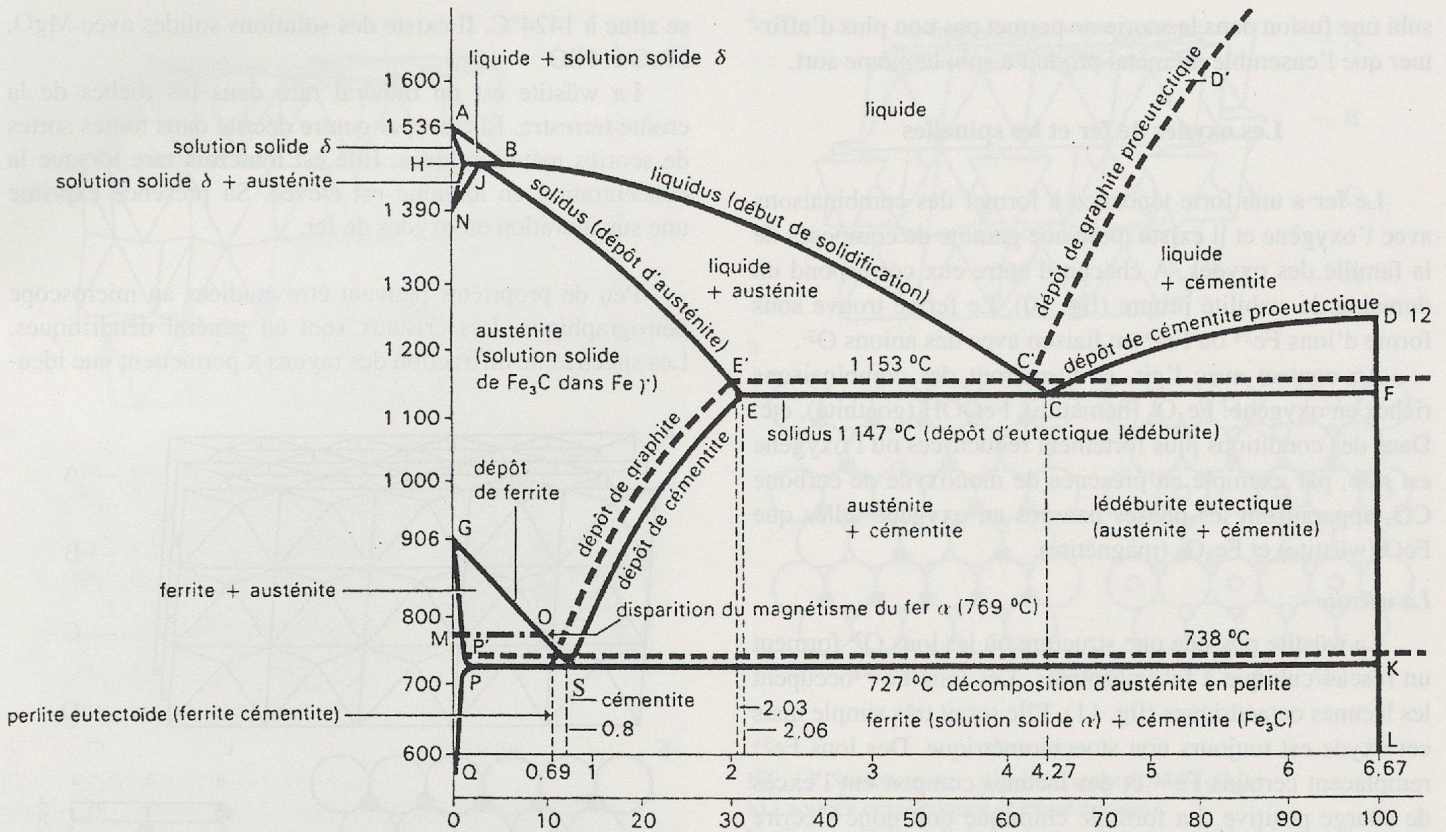
Dans le système Fe-C, des constituants métastables peuvent se former lorsque les conditions de refroidissement ne permettent pas d'atteindre l'équilibre (troostite, bainite et martensite; Keyser 1959, 202-15).

On considère que le fer est pur lorsqu'il contient moins de 0,02% de carbone. De 0,02 à 1,7 %, l'alliage est un acier. Au-delà et jusqu'à 6,67 %, on parle de fonte.

Le point de fusion du fer pur est assez élevé (1536°C). Lorsque la proportion de carbone dans l'alliage augmente, le point de fusion baisse considérablement. Au point eutectique (2,05% C), il n'est plus que de 1146°C. C'est la température minimale de fusion d'un alliage de fer et de carbone. Elle est très voisine des température de fusion des scories (p. 17).

D'autres éléments d'alliage peuvent se combiner avec le fer, en particulier, Cr, Mn et Ni. Leur présence peut modifier profondément les propriétés physiques du produit. Les aciers alliés modernes utilisent ces possibilités. En ce qui concerne les métaux anciens, il est difficile d'établir que les alliages ont été fabriqués intentionnellement et que l'on a cherché à profiter de ces qualités spécifiques.

Dans les scories, on observe fréquemment des phases métalliques en petites quantités (gouttelettes, billes, nodules, filaments, etc.). Les formes à tendance sphérique indiquent probablement que le métal est passé par l'état liquide. Cela ne donne aucune information précise sur la température de la scorie puisque le point de fusion du fer dépend essentiellement de la quantité de carbone en solution. Les autres morphologies ne renseignent guère. La présence de métal ayant



- A : Point de fusion du fer pur
- S : Point eutectoïde
- C, C' : Point eutectique
- diagramme métastable (cas général des aciers)
- - - équilibre stable (cas général des fontes - formation de graphite): dans chacune des zones d'équilibre des phases, la phase cémentite est remplacée par la phase graphite

Fig. 8. Diagramme d'équilibre partiel du système fer-carbone.

Fer pur : Métal gris bleuâtre, malléable, ductile, très tenace; poli, il possède beaucoup d'éclat. Son point de fusion est très élevé (1536°C) mais il se ramollit à des températures bien moindres. Il se laisse travailler et souder à lui-même facilement. Il est magnétique et s'oxyde facilement (rouille). Il cristallise avec des structures différentes en fonction de la température (alpha <910°C, gamma <1392°C, delta <1536°C).

Ferrite : Fer alpha contenant du carbone en solution solide (<0,02% C).

Austénite : Fer gamma contenant du carbone en solution solide (<2% C).

Acier : Alliage de fer et de carbone (0,02 à 1,7% C). Il se laisse travailler et souder plus difficilement que le fer pur mais acquiert, par refroidissement brusque (trempe), une dureté bien supérieure.

Acier hypoeutectoïde : Acier composé d'un mélange de grains de ferrite et de perlite (0,02-0,85% C).

Acier eutectoïde : Acier composé de grains de perlite (0,85% C).

Acier hypereutectoïde : Acier composé d'un mélange de grains de perlite et de cémentite (0,85-1,7% C).

Perlite : Structure en agrégat eutectoïde de ferrite et de cémentite.

Cémentite : Carbure de fer Fe₃C (6,67% C).

Troostite : Constituant hors d'équilibre de l'acier refroidi à vitesse moyenne.

Bainite : Constituant hors d'équilibre de l'acier refroidi à vitesse rapide: agrégat de grains de ferrite et de cémentite en aiguilles plus ou moins ramifiées.

Martensite : Constituant hors d'équilibre de l'acier refroidi à vitesse très rapide (trempe).

Fonte : Alliage de fer et de carbone laissant toujours apparaître de la cémentite (1,7-6,67% C). C'est un matériau très dur, très cassant, impossible à souder et à marteler. Son point de fusion est bas (min. 1146°C). La fonte convient au moulage.

Fonte hypoeutectique : Fonte contenant de 1,7 à 4,3% C.

Fonte hypereutectique : Fonte contenant de 4,3 à 6,67% C.

Graphite : Minéral, carbone natif C.

Fig. 9. Tableau récapitulatif des principaux constituants présents dans les métaux ferreux.

subi une fusion dans la scorie ne permet pas non plus d'affirmer que l'ensemble du métal produit a subi le même sort.

Les oxydes de fer et les spinelles

Le fer a une forte tendance à former des combinaisons avec l'oxygène et il existe toute une gamme de composés de la famille des oxydes. A chacun d'entre eux correspond un domaine de stabilité propre (fig. 10). Le fer se trouve sous forme d'ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} en liaison avec des anions O^{2-} .

Au contact avec l'air, se formeront des combinaisons riches en oxygène: Fe_2O_3 (hématite), $FeOOH$ (goethite), etc. Dans des conditions plus fortement réductrices où l'oxygène est rare, par exemple en présence de monoxyde de carbone CO, apparaîtront les phases pauvres en oxygène telles que FeO (wüstite) et Fe_3O_4 (magnétite).

La wüstite

La wüstite possède une structure où les ions O^{2-} forment un réseau cubique à faces centrées. Les ions Fe^{2+} occupent les lacunes octaédriques (fig. 11). Elle serait très simple mais cet oxyde est toujours non stoechiométrique. Des ions Fe^{3+} remplacent certains Fe^{2+} et des lacunes compensent l'excès de charge positive. La formule chimique doit donc s'écrire $Fe_{1-x}O$ (Waychunas 1991, 22-3; Lindsley 1991, 72-5). La wüstite est instable au-dessous de $570^\circ C$. Le point de fusion

se situe à $1424^\circ C$. Il existe des solutions solides avec MgO , MnO et NiO .

La wüstite est un minéral rare dans les roches de la croûte terrestre. Elle est par contre décrite dans toutes sortes de scories métallurgiques. Elle est toutefois rare lorsque la concentration en alumine est élevée. Sa présence exprime une sursaturation en oxydes de fer.

Peu de propriétés peuvent être étudiées au microscope pétrographique. Les cristaux sont en général dendritiques. Les spectres de diffraction des rayons x permettent une iden-

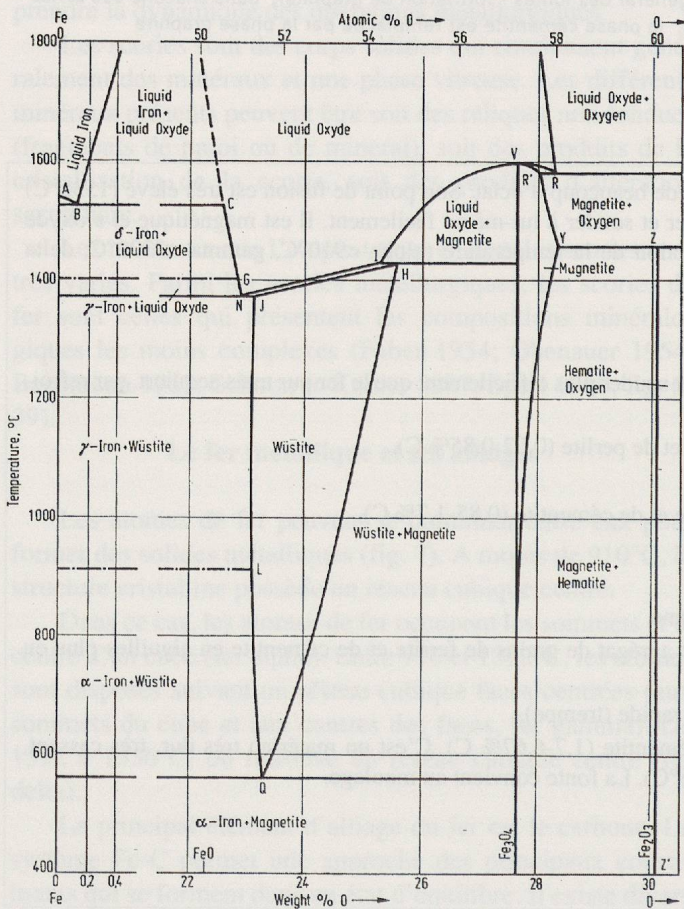


Fig. 10. Diagramme d'équilibre partiel fer-oxygène. VDE 1981, 41.

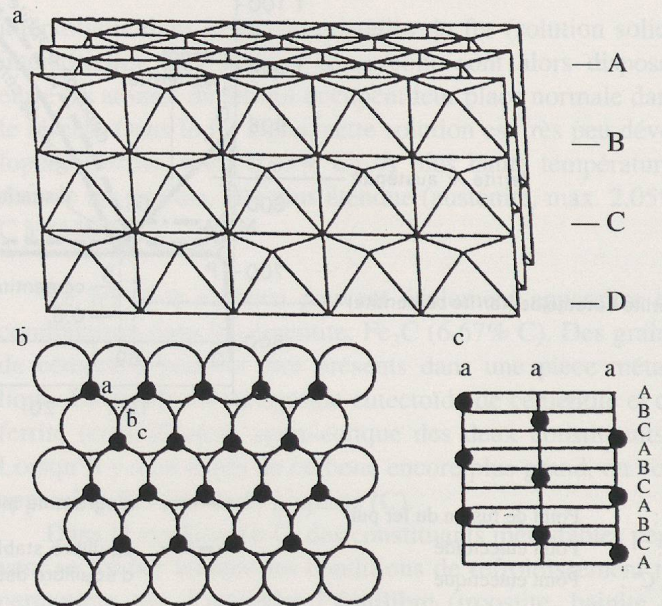


Fig. 11. Structure de type NaCl (wüstite, $Fe_{1-x}O$).

- a) Lacunes octaédriques (cubique faces centrées).
- b) Cations Fe^{2+} (noirs) et des anions O^{2-} (blancs) dans une couche octaédrique.
- c) Cations dans des couches octaédriques superposées.

tification sommaire. Les mesures à la microsonde sont peu satisfaisantes en raison du caractère non stoechiométrique de ce minéral.

L'hématite

La structure de l'hématite consiste en couche d'ions O^{2-} disposés en assemblage hexagonal compact déformé alternant avec des couches de cations Fe^{3+} occupant $2/3$ des lacunes octaédriques (Deer et al 1992, 540-2; fig. 12). La formule chimique est généralement proche de Fe_2O_3 . Il existe une solution solide entre l'hématite et l'ilménite ($FeTiO_3$). Al^{3+} peut également remplacer Fe^{3+} (jusqu'à 10% à $1000^\circ C$). Des ions OH^- peuvent remplacer O^{2-} en particulier lors de la déshydratation de la goethite donnant de l'hydrohématite ou de la protohématite (Waychunas 1991, 23-4).

L'hématite est une forme stable à la surface et est un constituant essentiel de nombreux minerais de fer. Dans les scories de fer, elle peut apparaître dans les produits d'altération ou comme relique.

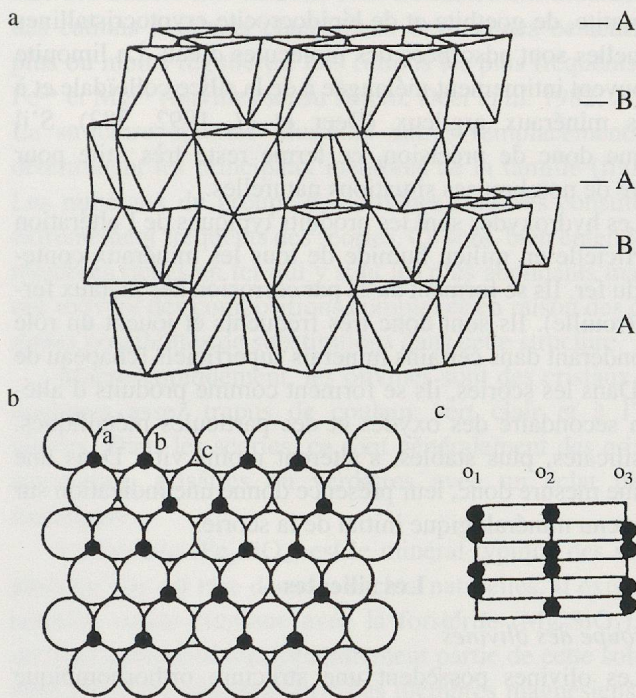


Fig. 12. Structure de l'hématite, Fe_2O_3 .
 a) Lacunes octaédriques (hexagonal compact déformé).
 b) Cations Fe^{3+} (noirs) et des anions O^{2-} (blancs) dans une couche octaédrique.
 c) Cations dans des couches octaédriques superposées.

La magnétite et les spinelles

La magnétite est un minéral contenant à la fois du Fe^{2+} et du Fe^{3+} . Il fait partie de la famille des spinelles (Haggerty 1976, 101-13). La structure de cette famille est dérivée de l'assemblage cubique faces centrées avec occupation de 1/4 des sites tétraédriques (site A) et 1/2 des sites octaédriques (site B). Cette répartition se fait de manière ordonnée (couches d'octaèdres / couches de tétraèdres) de manière à conserver une symétrie cubique (fig. 13).

La formule chimique générale est AB_2O_4 . De nombreux cations peuvent entrer dans cette structure ce qui permet un grand nombre de substitutions (fig. 14). Les pôles purs sont rares dans la nature. Les solutions solides entre la magnétite (Fe_3O_4) et l'ulvöspinel (Fe_2TiO_4) et la magnésioferrite (Fe_2MgO_4) sont continues.

La maghémite (Fe_2O_3 gamma) possède une structure dérivée de celle de la magnétite dans laquelle un certain nombre de sites ne sont pas occupés. Ce minéral est métastable et semble se former soit par oxydation de la magnétite soit par chauffage de l'hématite. La solution solide magnétite-maghémite semble complète (Lindsley 1976, 18-31).

Un autre spinelle joue un rôle important dans les scories, c'est la hercynite (FeAl_2O_4). Dans ce cas également, de nombreux remplacements sont possibles. La solution solide entre magnétite et hercynite n'existe qu'à haute température, mais en dessous de 858°C , on voit apparaître deux phases séparées (Turnock et Eugster 1962).

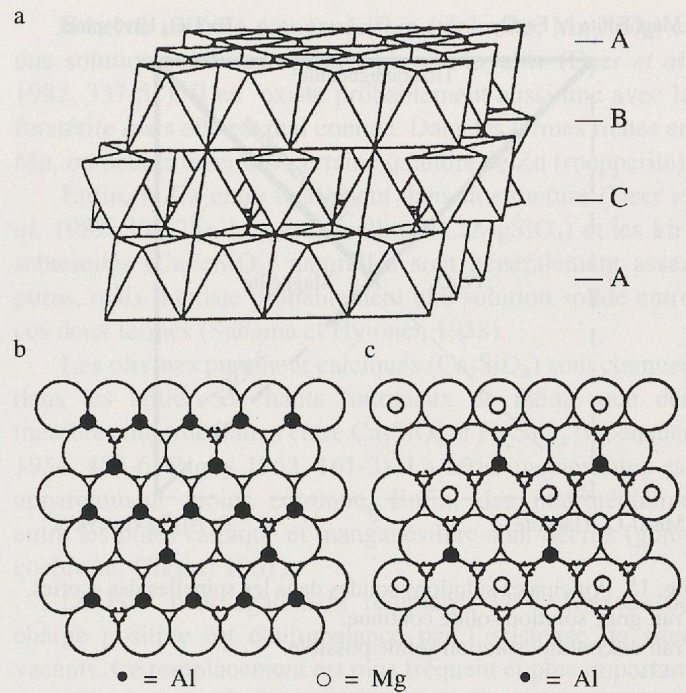


Fig. 13. Structure des spinelles (magnétite Fe_3O_4).
 a) Lacunes octaédriques et tétraédriques.
 b) Cations Fe^{2+} et Fe^{3+} (noirs) et des anions O^{2-} (blancs) dans une couche octaédrique.
 c) Cations dans une couche mixte.

Il existe également un spinelle manganésifère (galaxite, MnAl_2O_4). Les données sur les remplacements dans ce minéral sont rares. Les remplacements Fe/Al ; Fe/Mn pourraient fort bien être possibles (fig. 15.). Enfin, le V et le Cr peuvent entrer dans la structure en remplaçant les cations trivalents Al et Fe^{3+} .

site A (coordinnance 4) :	site B (coordinnance 6) :
2+: Fe, Mg, (Mn, Co, Cu, Zn, Ni)	3+: Fe, Al, (Cr, V)
3+: Fe	2+: Fe, Mg, (Mn)
4+: Ti	

Fig. 14. Répartition des différents cations dans les sites A et B de la structure des spinelles.

Les spinelles sont fréquents dans les roches et dans les scories. Les très nombreuses possibilités de remplacement ne sont, malheureusement, que rarement précisées. La magnétite est souvent décrite. La hercynite est un minéral typique des scories alumineuses (fig. 16). La maghémite se rencontre dans les minerais chauffés ou partiellement réduits.

Les spinelles riches en fer sont des minéraux généralement opaques et toujours isotropes en lame mince (fig. 17). La réflectance est beaucoup plus variable. Les analyses microsonde sont compliquées par la présence simultanée de Fe^{2+} et Fe^{3+} en proportion non prévisibles. Le rapport $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ est calculé (bilan de charges). Les spectres de diffraction des rayons x ne permettent pas d'identification très précise, souvent en raison d'un zonage.

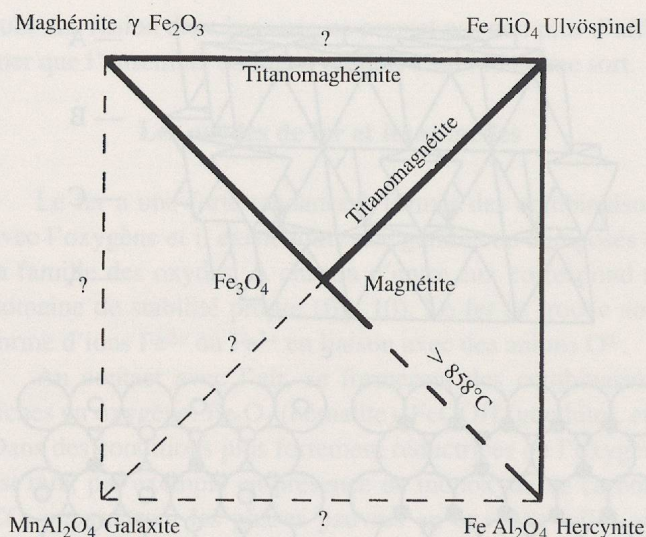


Fig. 15. Principales solutions solides dans les spinelles des scories. Trait gras: solution solide continue. Trait discontinu: solution solide possible.

Les hydroxydes simples

Le fer forme également des hydroxydes dont la formule générale est FeOOH . On distingue les différents polymorphes en fonction de leur structure: goéthite (= alpha), akaganeïte (= bêta), lépidocrocite (= gamma) et ferroxhyte (= delta) (Waychunas 1991, 33-8). Des composés amorphes de composition comparable existent également. Certains de ces produits contiennent des molécules d'eau supplémentaires incorporées à la structure en nombre variable. Compte tenu de ces particularités, ils sont très difficiles à étudier dans le détail.

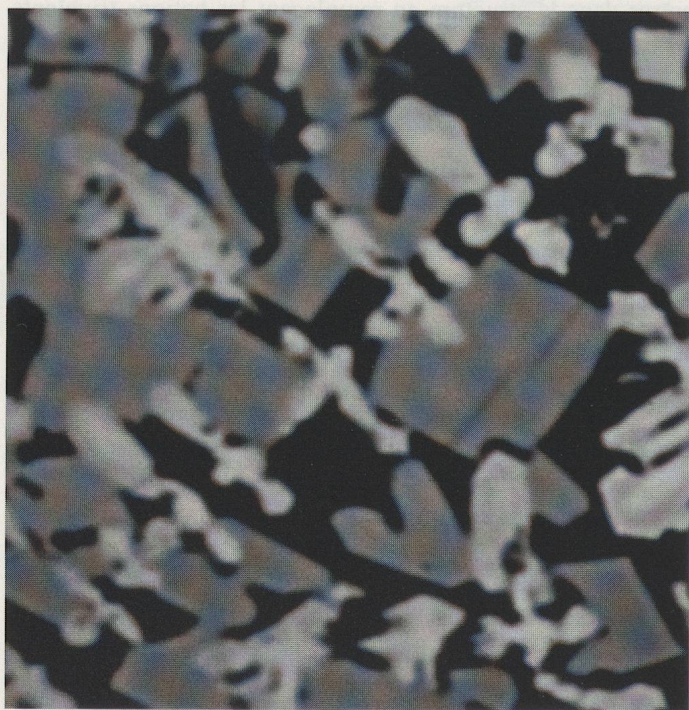


Fig. 16. Hercynite (clair). Ech. MON 67. Image en électrons rétro-diffusés (BSE).

Par le terme de limonite on désigne souvent un mélange d'hématite, de goéthite et de lépidocrocite cryptocristallines auxquelles sont adsorbées des molécules d'eau. La limonite est souvent intimement mélangée à de la silice colloïdale et à divers minéraux argileux (Deer *et al.* 1992, 582). S'il manque donc de précision, ce terme reste très utile pour décrire de nombreuses situations naturelles.

Les hydroxydes sont les produits typiques de l'altération superficielle en milieu humide de tous les minéraux contenant du fer. Ils se forment aussi par corrosion des métaux ferreux (rouille). Ils sont donc très fréquents et jouent un rôle prépondérant dans certains minerais superficiels (chapeau de fer). Dans les scories, ils se forment comme produits d'altération secondaire des oxydes et des particules métalliques. Les silicates, plus stables, s'altèrent moins vite. Dans une certaine mesure donc, leur présence donne une indication sur le contenu minéralogique initial de la scorie.

Les silicates

Le groupe des olivines

Les olivines possèdent une structure orthorhombique dans laquelle les tétraèdres de silice (SiO_4^{4-}) sont isolés les



Fig. 17. Spinelles (noir). Ech. MON 6. Lame mince vue en lumière transmise.

uns des autres. Les liaisons sont normalement assurées par des cations bivalents placés dans des lacunes octaédriques plus ou moins régulières. Les cations les plus fréquents sont Fe^{2+} et Mg^{2+} (olivines sensu stricto; Deer *et al.* 1982, 2-336). La structure autorise plusieurs autres remplacements qui déterminent les principaux membres de la famille (fig. 18). Les minéraux du groupe des olivines sont des constituants extrêmement fréquents des scories. Ce sont, bien entendu, les membres riches en fer qui y sont les plus abondants mais ils ont souvent des compositions complexes en raison des différentes possibilités de substitutions dans cette structure.

Macroscopiquement, les olivines sont des cristaux prismatiques assez trapus de couleur vert clair et à l'éclat vitreux. Dans les scories, ce sont généralement des cristaux aciculaires, grisâtres ou verdâtres avec un éclat parfois métallique.

La fayalite (Fe_2SiO_4) est le minéral typique des scories alors qu'elle est rare dans les roches naturelles. Il existe une solution solide continue avec la forstérite (Mg_2SiO_4). Les olivines naturelles font généralement partie de cette solution avec une forte représentation des membres magnésiens. Les cations bivalents Ni et Co peuvent entrer dans la structure en remplacement isostructural du fer. Ce ne sont, en général, que des éléments mineurs mais ils peuvent être abondants dans certaines olivines forstéritiques (Deer *et al.* 1982, 9-10).

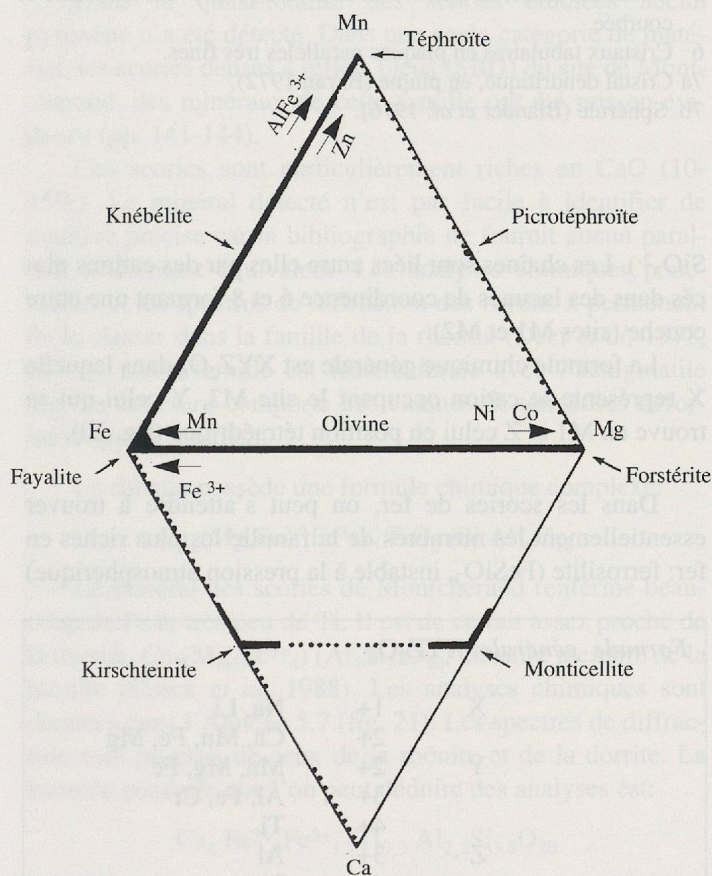


Fig. 18. Groupe des olivines: principales solutions solides.

Trait gras : solution solide continue.

Trait discontinu : solution solide probable, mal connue.

Il existe un pôle manganésifère (téphroïte, Mn_2SiO_4) et une solution solide complète téphroïte-fayalite (Deer *et al.* 1982, 337-51). Il en existe probablement aussi une avec la forstérite mais elle est mal connue. Dans les termes riches en Mn, on peut trouver une certaine quantité de Zn (roeppeite).

Enfin, le Ca entre également dans la structure (Deer *et al.* 1982, 352-75). Les monticellites (CaMgSiO_4) et les kirschsteinites (CaFeSiO_4) naturelles sont généralement assez pures, mais il existe probablement une solution solide entre ces deux termes (Sahama et Hytönen 1958).

Les olivines purement calciques (Ca_2SiO_4) sont connues dans les laitiers de hauts fourneaux de même que des membres intermédiaires entre Ca_2SiO_4 et Fe_2SiO_4 (Obenauer 1954, 485-6; Rigby 1953, 161-3). La série magnésienne est apparemment moins continue. Enfin, des intermédiaires entre les pôles calcique et manganésifère sont décrits (glaucochroïte; Glasser 1961).

Le Fe^{3+} peut également remplacer Fe^{2+} . L'excès de charge positive est contrebalancé par l'existence de sites vacants. Ce remplacement est plus fréquent et plus important dans les olivines fayalitiques et téphroïtiques. Dans la ferri-fayalite, les lacunes vides sont ordonnées, ce qui modifie légèrement la structure (Deer *et al.* 1982, 10-1). Al^{3+} n'est abondant que dans les termes les plus riches en Mn (Deer *et al.* 1992, 339).

Dans le système $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$, on constate que le point de fusion diminue considérablement avec croissance de la teneur en fer (Bowen et Schairer 1935).

La dynamique de la cristallisation des olivines magnésiennes dans les magmas a été étudiée (Donaldson 1974, 1976 et 1979). Il en ressort que la morphologie des grains peut être mise en relation à la fois avec la vitesse de refroidissement du magma et le degré de surfusion (différence entre la température théorique de solidification et la température réelle à laquelle le magma se fige; angl.: undercooling; ΔT).

Les formes équigranulaires pleines sont caractéristiques des conditions les plus proches de l'équilibre. Lorsque la vitesse de refroidissement ou le degré de surfusion augmente, on voit apparaître des formes incomplètes (formes de Hopper), puis allongées (en gerbe ou branchue; en chaîne) et enfin tabulaires (en treillis, en plaques). Lorsque les conditions sont extrêmes, les cristaux se forment en sphérules ou en plumes.

De telles observations ont été faites sur des roches naturelles et calibrées au laboratoire. Malheureusement, les deux facteurs, T et ΔT influencent la morphologie et il est donc impossible de déduire une température sur la seule base des habitus observés. De plus, les études expérimentales n'ont porté que sur les compositions chimiques riches en Mg et non pas en Fe.

Dans les scories, on observe des habitus comparables mais pour les olivines ferrifères (fig. 19). Les observations faites dans le cadre de ce travail sont, autant qu'il soit possible d'en juger, en accord avec ces propositions de la biblio-

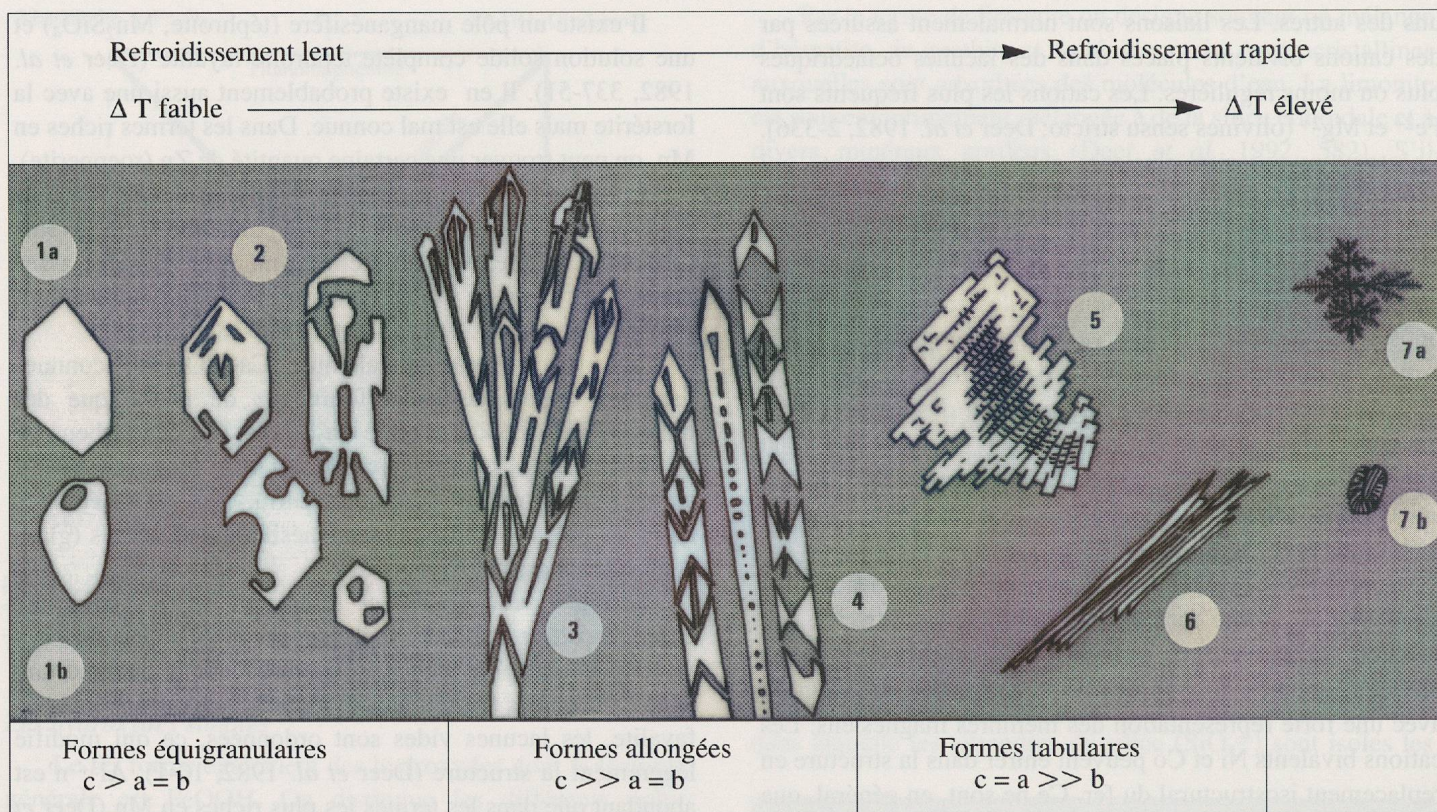


Fig. 19. Principaux habitus de la fayalite. 2 à 7a observés dans les scories. a, b et c: dimensions selon les axes cristallographiques.

- 1a Cristal équi-granulaire, prisme bipyramidé trapu (idiomorphe).
- 1b Cristal équi-granulaire, arrondi avec lacune de croissance.
- 2 Cristaux équi-granulaires, prismes plus ou moins développés, lacunes de croissance orientées ou non (formes de Hopper).
- 3 Cristaux allongés, en gerbe (en branche). Les «branches» se raccordent au «tronc» avec des angles précis ou non.
- 4 Cristaux allongés en chaîne. Dans les cas extrêmes, la chaîne est composée d'une suite d'éléments en forme de H.

- 5 Cristal tabulaire, en treillis. La structure est souvent déformée et courbée.
- 6 Cristaux tabulaires en plaques parallèles très fines.
- 7a Cristal dendritique, en plume (Bryan 1972).
- 7b Sphérule (Blander *et al.* 1976).

graphie. Seules les formes équi-granulaires complètes et les sphérules n'ont pas été observées dans les scories étudiées. On note aussi la présence fréquente de cristaux courbés. En général, la proportion de matériel vitreux est d'autant plus importante que les habitus témoignent d'une cristallisation rapide (et/ou d'un ΔT élevé).

Le groupe des pyroxènes

Certains minéraux du groupe des pyroxènes sont des constituants des scories modernes (Obenauer 1954, 482-3). Ils ne sont que rarement décrits dans les scories anciennes.

Le système des pyroxènes est relativement proche de celui des olivines mais plus complexe tant du point de vue des remplacements de cations dans la structure que des variations de cette structure (fig. 20; Deer *et al.* 1978, Deer *et al.* 1992, 143-222).

La proportion de Si par rapport aux autres cations est plus élevée dans les pyroxènes que dans les olivines. Ils incorporent aussi plus facilement Ca et Al. La structure est basée sur des chaînes de tétraèdres de silice parallèles les unes aux autres et disposées dans une même couche (radical

SiO_3^{2-}). Les chaînes sont liées entre elles par des cations placés dans des lacunes de coordinence 6 et 8 formant une autre couche (sites M1 et M2).

La formule chimique générale est XYZ_2O_6 dans laquelle X représente le cation occupant le site M2, Y celui qui se trouve en M1 et Z celui en position tétraédrique (fig. 20).

Dans les scories de fer, on peut s'attendre à trouver essentiellement les membres de la famille les plus riches en fer: ferrosilite (FeSiO_3 , instable à la pression atmosphérique)

<i>Formule générale: XYZ_2O_6</i>		
X	1+	Na, Li
	2+	Ca, Mn, Fe, Mg
Y	2+	Mn, Mg, Fe
	3+	Al, Fe, Cr
	4+	Ti
Z	3+	Al
	4+	Si

Fig. 20. Principales substitutions possibles pour les cations dans la structure des pyroxènes.

N° mesure	1	33	34	35	36	37	38	39	40	44	45	51	54	61	71	51/3	61/5	
Éléments / nombre de cations				bord	bord							incl.	incl.					
Si		3,75	4,07	3,92	4,17	4,47	4,06	3,95	3,87	3,88	3,75	3,72	3,89	3,74	3,89	3,81	3,97	4,01
Al	6,00	2,25	1,93	2,08	1,83	1,53	1,94	2,01	2,05	2,01	2,25	2,28	1,98	2,26	1,94	2,18	2,03	1,99
Fe ³⁺		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,08	0,11	0,00	0,00	0,13	0,00	0,17	0,00	0,00	0,00
Al		0,08	0,15	0,04	0,22	0,38	0,14	0,00	0,00	0,00	0,21	0,23	0,00	0,32	0,00	0,00	0,00	0,15
Fe ³⁺		1,56	1,50	1,56	1,27	0,89	1,40	1,59	1,68	1,54	1,44	1,52	1,65	1,60	2,72	1,66	1,75	1,62
Ti		0,21	0,15	0,19	0,14	0,12	0,17	0,17	0,18	0,22	0,23	0,18	0,16	0,18	0,15	0,22	0,14	0,13
V	6,00	0,20	0,08	0,12	0,08	0,06	0,08	0,12	0,11	0,14	0,16	0,15	0,14	0,10	0,11	0,14	0,90	0,06
Mg		0,08	0,08	0,09	0,09	0,10	0,09	0,10	0,11	0,09	0,12	0,13	0,11	0,14	0,13	0,07	0,11	0,08
Mn		0,08	0,10	0,09	0,09	0,10	0,08	0,09	0,10	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,90	0,09
Fe ²⁺		3,81	3,94	3,92	3,95	3,89	4,02	3,93	3,82	3,91	3,73	3,70	3,84	3,55	2,78	3,82	3,82	3,83
Ca		0,00	0,00	0,00	0,15	0,44	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Ca	2,00	1,99	1,99	1,98	2,00	2,00	2,00	2,00	1,99	2,01	1,96	1,93	1,97	2,00	1,95	1,98	1,97	2,00
Fe ²⁺		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,07	0,03	0,00	0,05	0,02	0,03	0,00

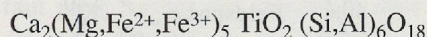
Fig. 21. Analyses chimiques du minéral de la famille de la rhönite (microsonde électronique). Ech. MON52. Normalisation à 14 cations.

et hedenbergite ($\text{FeCaSi}_2\text{O}_6$). Lorsque le système est très riche en calcium, on peut trouver des minéraux contenant cet élément dont les structures sont proches: wollastonite et pseudowollastonite (CaSiO_3 , pyroxénoïdes; cas de nombreux laitiers de hauts fourneaux).

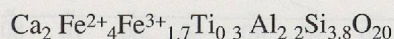
Dans la quasi-totalité des scories étudiées aucun pyroxène n'a été détecté. Dans une seule catégorie de matériel, les scories denses à reflets bleus (SBD) du site de Montcherand, des minéraux de cette famille ont été mis en évidence (pp. 141-144).

Ces scories sont particulièrement riches en CaO (10-15%). Le minéral détecté n'est pas facile à identifier de manière précise car la bibliographie ne fournit aucun parallèle strictement équivalent. Les analyses chimiques ponctuelles et les spectres de diffraction des rayons x permettent de le classer dans la famille de la rhönite (Deer *et al.* 1978, 654-8). Cette famille est isostructurale avec l'aenigmatite dont la structure comporte des chaînes de tétraèdres déformées (pyroxénoïdes).

La rhönite possède une formule chimique complexe:



Le minéral des scories de Montcherand renferme beaucoup de Fe et très peu de Ti. Il est de ce fait assez proche de la dorrite, $\text{Ca}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}_4)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}$, un autre membre de la famille (Cosca *et al.* 1988). Les analyses chimiques sont données dans l'Annexe 5.7 (fig. 21). Les spectres de diffraction sont proches de ceux de la rhönite et de la dorrite. La formule générale que l'on peut déduire des analyses est:



La proportion de Ti en position octaédrique est faible de même que pour Al en position tétraédrique.

Ce minéral ne peut donc pas être assimilé à ceux décrits dans la bibliographie (fig. 22).

Les grains ne sont pas visibles à l'œil nu (50 μ). Ils cristallisent après la fayalite. En lumière transmise, l'indice N est très élevé ($N > 1.8$) et on observe une couleur brun sombre très marquée. Un pléochroïsme d'intensité est très net. La biréfringence ne peut pas être estimée à cause de cette forte coloration. Les formes sont toujours relativement trapues et squelettiques (fig. 23). Les grains comportent fréquemment des lacunes de croissance orientées.

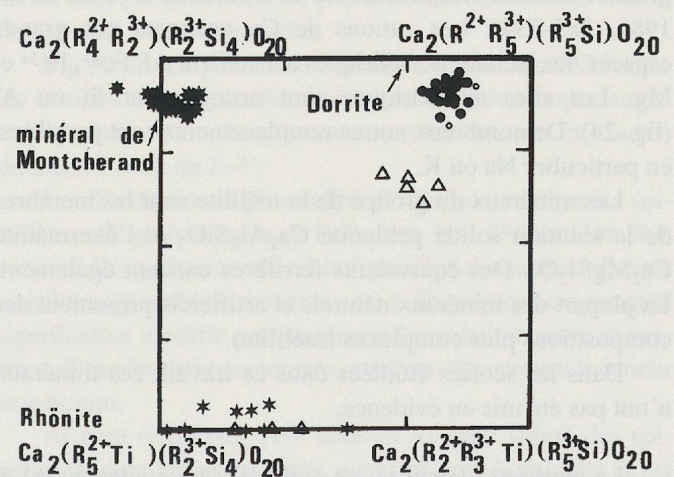


Fig. 22. Compositions chimiques de la rhönite, de la dorrite ainsi que des minéraux de la même famille observés dans les SBD de Montcherand. D'après Cosca *et al.* 1988, fig.6.

Certaines analyses se projettent à l'extérieur du diagramme en raison de la présence de plus de 4 Si dans le site tétraédrique.

Liste des données:

- * Montcherand : Annexe 5.7
- o Foit *et al.* 1987
- Cosca *et al.* 1988
- * Deer *et al.* 1978
- Δ Havette *et al.* 1982



Fig. 23. Les cristaux du minéral de la famille de la rhönite apparaissent en gris moyen. Ech. MON 52. Image en électrons retrodiffusés.

Le groupe des mélilites

Les minéraux du groupe des mélilites sont très fréquents dans les laitiers de haut fourneau mais plutôt rares dans la nature, en particulier pour les membres riches en fer (Rigby 1953, 164-9; Obenauer 1954, 478-83).

Ils possèdent une structure de sorosilicates, basée sur des paires de tétraèdres de silice liées par des lacunes octaédriques (radical $Si_2O_7^{6-}$). Cette structure détermine de grandes lacunes irrégulières de coordinence 8 (Deer *et al.* 1986, 285-334). Les cations de Ca occupent ces grands espaces, les lacunes octaédriques accueillent Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} et Mg. Les sites tétraédriques sont occupés par Si ou Al (fig. 24). De nombreux autres remplacements sont possibles, en particulier Na ou K.

Les minéraux du groupe de la mélilite sont les membres de la solution solide gehlenite $Ca_2Al_2SiO_7$ et l'åkermanite $Ca_2MgSi_2O_7$. Des équivalents ferrifères existent également. La plupart des minéraux naturels et artificiels présentent des compositions plus complexes (mélilite).

Dans les scories étudiées dans ce travail, ces minéraux n'ont pas été mis en évidence.

La cordiérite ferrifère, un autre silicate contenant Al et Fe, est également décrite comme un minéral pouvant se former dans les résidus de traitement métallurgique (Deer *et al.* 1986, 410-540; Rigby 1953, 169-70). Sa formule chimique générale est: $Fe_2Al_4Si_5O_{18}$. Elle n'a pas été rencontrée.

Les groupes des feldspaths et des feldspathoïdes

Les scories sont généralement pauvres en SiO_2 par rapport aux autres éléments chimiques. Cette sous-saturation est particulièrement marquée vis-à-vis du fer (formation d'oxydes de fer et pas seulement de silicates). Si les scories

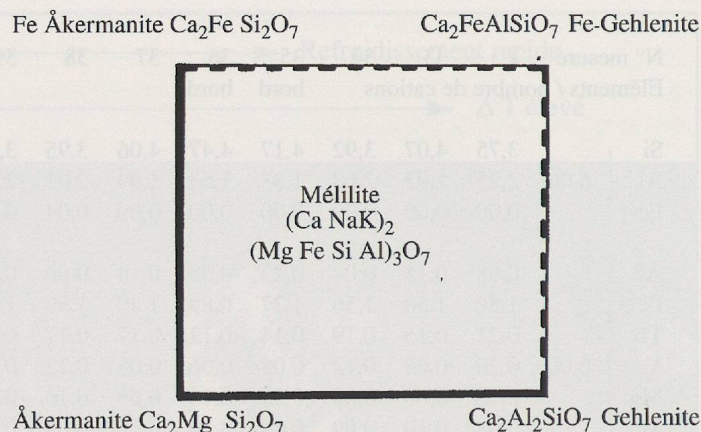


Fig. 24 Composition chimique des minéraux du groupe des mélilites.
 Trait gras: solution solide.
 Trait discontinu: solution solide probable.
 Les mélilites sl. occupent l'intérieur du carré (substitution partielle Na, K / Ca).

sont également riches en éléments alcalins (Na et K), une partie de la silice pourra être utilisée pour former des silicates alcalins, mais cette quantité doit être aussi minime que possible. Les minéraux de la famille des feldspathoïdes seront donc plus faciles à former que les feldspaths (fig. 25). Très fréquemment, les éléments alcalins restent dissous dans la phase vitreuse.

Le Na_2O est généralement très peu abondant dans les scories. La plus grande partie du Na_2O présent dans la charge sera vaporisé au cours du processus métallurgique (sublimation à $1275^\circ C$). Ce sont donc des feldspathoïdes potassiques qui se forment: la leucite ($KAlSi_2O_6$) et éventuellement la kalsilite ($KAlSiO_4$). L'un et l'autre peuvent incorporer une certaine quantité de Na.

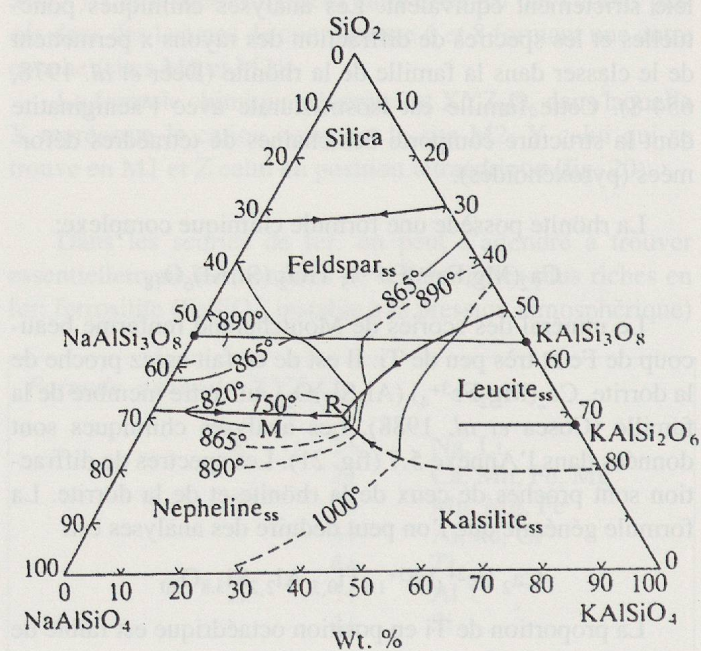


Fig. 25. Composition chimique des feldspaths et des feldspathoïdes. D'après Deer *et al.* 1992.

La leucite est un produit de cristallisation primaire qui a été observé dans les scories de raffinage étudiées. Dans un cas, il est probable que l'on ait affaire à la kalsilite (diffraction RX). Les feldspaths observés sont toujours des reliques non fondues (contamination par la paroi).

Le groupe de la silice

Il existe plusieurs formes de la silice cristallisée (SiO_2). Le quartz est la forme la plus abondante dans les roches. Il est souvent présent en petite quantité dans les scories. Chaque fois qu'il a été observé, c'est à l'état de relique non fondue et non pas de produit de cristallisation. Ce sont soit des reliques héritées de la charge soit incorporées dans la scorie au moment où elle s'écoule sur le sol à l'extérieur du fourneau.

Compte tenu de la sous-saturation globale en silice des scories, il est peu probable qu'un minéral de cette famille puisse se former. Dans les rares cas où cela pourrait être possible (parois fondues), on attendrait les polymorphes de haute température (trydimite et cristobalite). Ces minéraux n'ont pas été détectés au cours de ce travail.

Saturation en oxydes de fer

Le concept de saturation en oxydes de fer dans les scories est analogue à celui de saturation en silice pour les roches magmatiques (Shand 1943, 127-137). Originellement, le concept est basé sur le fait que, dans les roches ayant cristallisé à l'équilibre, on n'observe pas certaines associations de minéraux. En particulier, le quartz n'est pas compatible avec les feldspathoïdes. La présence de quartz (silice libre) définit les roches sursaturées, celle des feldspathoïdes, les roches sous-saturées. Cette idée a, par la suite, été étendue à une approche chimique, en particulier pour les roches volcaniques aphanitiques (rapport entre SiO_2 , Al_2O_3 et les éléments calco-alcalins).

Dans les scories, c'est le fer qui est l'élément le plus abondant. En admettant qu'il se combine avec les autres éléments présents pour former des minéraux on peut distinguer 3 cas en suivant la même idée:

1 *Sursaturation*: Il y a plus de fer dans le système qu'il n'en faut pour former des minéraux avec l'ensemble des autres éléments. L'excès de fer apparaît sous la forme d'un oxyde libre (wüstite, magnétite).

2 *Saturation*: Il y a juste assez de fer pour former des minéraux avec l'ensemble des autres éléments.

3 *Sous-saturation*: Il n'y a pas assez de fer pour former des minéraux avec l'ensemble des autres éléments. On voit alors apparaître des phases moins riches en fer (pyroxènes, etc.).

Les minéraux saturés

Parmi les silicates des scories, c'est la fayalite qui contient la plus grande proportion de Fe relativement au Si (2 Fe pour 1 Si). Tous les autres minéraux de ce groupe présen-

tent un rapport moins élevé (fig. 26). Dans un système SiO_2 - FeO_n , on verra donc apparaître des oxydes de fer libres (wüstite ou magnétite) à condition qu'il y ait plus de deux fois plus de Fe que de Si. Dans le cas contraire, on verra apparaître du quartz; la ferrosilite (FeSiO_3) n'étant pas stable à la pression atmosphérique (si le mélange contient un peu de Ca, un clinopyroxène peut se former). La fayalite est donc un minéral saturé en oxydes de fer.

Par ailleurs, la fayalite ne peut stocker dans son réseau que de faibles quantités de Al. Dans les scories étudiées, cet élément est abondant et il faut donc en tenir compte dans le système.

L'aluminium va contribuer à former un spinelle de la solution solide hercynite FeAl_2O_4 /magnétite Fe_3O_4 . Dans la hercynite, le rapport Fe:Al est de 1:2. Il est beaucoup plus bas que le rapport Fe:Si dans la fayalite. Par contre, à haute température (> 850°C), cette solution solide est continue. Il semble donc logique de choisir comme minéral alumineux saturé en oxydes de fer, un composé intermédiaire: «ferri-hercynite» $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{AlO}_4$ qui présente le même rapport Fe:X que la fayalite (2:1).

La paire fayalite + ferri-hercynite peut être considérée comme une limite significative dans le système Si-Al-Fe. Elle sépare un domaine sursaturé où apparaissent des minéraux très riches en fer (wüstite, wüstite alumineuse, magnétite, magnétite alumineuse) d'un domaine où l'on trouve des minéraux moins riches en fer (pyroxènes, clinopyroxènes, mélilites, hercynite, etc.).

Rôles des différents cations

Il convient cependant d'examiner également le rôle des autres ions présents dans les scories avant de chercher à donner un sens à cette démarche.

Mg et Mn remplacent de manière isostructurale Fe^{2+} dans les olivines et les spinelles, même en quantités importantes. Logiquement donc, leurs concentrations doivent être additionnées à celle du Fe^{2+} .

Le rôle du Ca est plus subtil. Il n'entre pas dans les spinelles mais peut remplacer Fe^{2+} dans les olivines. De plus c'est un élément nécessaire à la formation des autres silicates possibles (pyroxènes, mélilites, etc.). Sa présence en quantité significative modifie profondément les relations dans le système. Il faudra donc toujours considérer séparément la teneur en calcium.

Al peut remplacer Fe^{3+} dans la solution solide des spinelles. Il peut entrer en petite quantité dans la fayalite et est un constituant important dans les autres silicates. Sa présence est prise en compte.

Fe^{3+} est le cation qui pose le plus de problèmes: il peut se substituer de manière isomorphe à Fe^{2+} ou Al^{3+} . En plus, il peut témoigner de l'oxydation secondaire de phases réduites ou même provenir d'une précipitation postérieure à la formation de la scorie. Son dosage est toujours difficile à faire de manière précise.

Dans le système de projection triangulaire, on est obligé de calculer tout le fer sous une seule forme (Fe_2O_3 tot, FeO tot

ou Fetot). La plus judicieuse semble être Fetot. Le calcul en millièmes pour 100 gr d'échantillon permet de simplifier avantageusement la représentation et de la rendre beaucoup plus lisible (fig. 26).

Le Ti peut entrer dans toutes les structures cristallines décrites, généralement en remplacement des cations bivalents mais aussi des trivalents. Il est heureusement rarement abondant ce qui permet de ne pas en tenir compte dans la plupart des cas.

Les alcalins, K et dans une moindre mesure Na, toujours peu abondant, n'entrent que dans les mélilites en remplacement du Ca (très accessoirement dans les pyroxènes).

Si de tels minéraux ne se forment pas, les alcalins constituent des silicates dépourvus de fer comme les feldspathoïdes (leucite, kalsilite). Ce n'est qu'en présence d'une quantité très importante de silice que l'on verra éventuellement apparaître des feldspaths (orthose, albite, anorthite). A notre connaissance, ils ne sont pas décrits dans les scories anciennes comme produits de cristallisation mais seulement comme reliques.

Toutefois, des quantités significatives d'alcalins modifient les relations dans le système puisqu'ils se combinent avec la silice et l'alumine sans consommer d'oxydes de fer. Les alcalins n'apparaissent pas dans le triangle Fe-Si-Al. Cette représentation n'est donc pas utilisable s'ils sont abondants.

Les principales limitations à l'utilisation du concept de saturation en oxydes de fer sont donc liées à la présence d'autres éléments chimiques que Si, Al et Fe. L'abondance des calco-alcalins, Ca, Na et K est un point critique.

Ces éléments ne sont que très rarement abondants dans

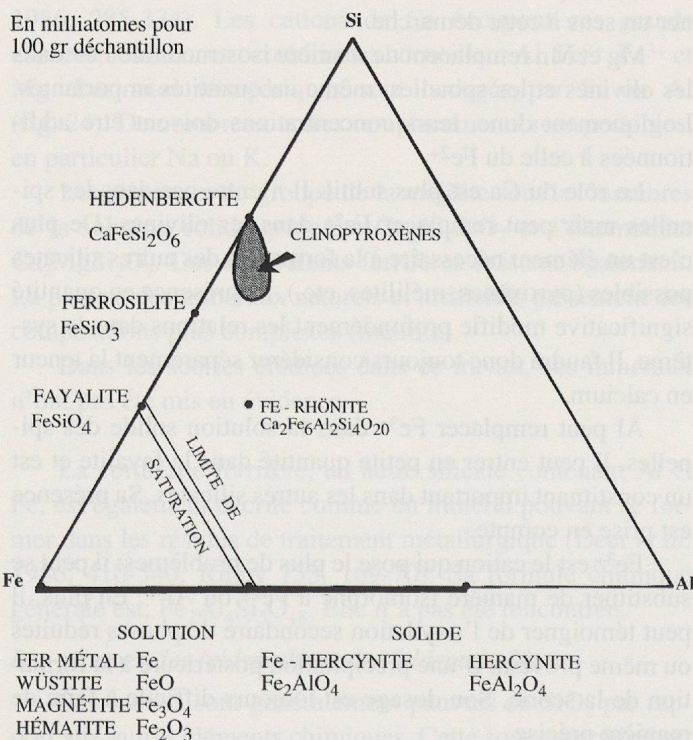


Fig. 26. Diagramme de saturation en oxydes de fer pour les scories.

Exprimé en millièmes pour 100 gr d'échantillon:

$$SF = \frac{Fe + Mg + Mn}{Si + Al}$$

sous-saturation < 2 → «pyroxène normatif»

saturation = 2 → fayalite + Fe-hercynite

sursaturation > 2 → «wüstite normative»

Sous réserve de faibles teneurs en Ca, K et Na.

Fig. 27. Calcul de l'indice de saturation en oxydes de fer dans les scories anciennes.

les scories étudiées. Celles-ci se prêtent donc à cette approche. Mais cette situation favorable n'est pas une règle absolue. Dans d'autres contextes (traitement de minerais calciques, etc.), il sera nécessaire de l'adapter en fonction des observations minéralogiques et des résultats des analyses chimiques.

Indice de saturation en oxydes de fer

Il y a donc de nombreuses limites à l'utilisation d'un tel indice de saturation en oxydes de fer dans les scories. Clairement, cette démarche n'est pas encore totalement aboutie et demande à être affinée. Toutefois, l'utilisation d'un indice de saturation simple peut être un guide dans l'interprétation des scories (fig. 27).

Cet indice est en quelque sorte un moyen d'apprécier l'efficacité d'un processus de réduction. Dans les résidus sursaturés, une partie du fer disponible n'a pas été récupérée. Au contraire, dans les scories sous-saturées, une proportion de fer supérieure à la normale a été extraite du minerai.

Pour les opérations de raffinage ou de forge, ce raisonnement n'est pas pertinent. Les résidus seront généralement sursaturés du fait de la présence de morceaux de métal provenant de la pièce travaillée.

Pour les laitiers de haut fourneau ($FeO_n < 5\%$), cet indice de saturation en fer n'a guère de sens. Dans ce cas, l'indice de basicité ($CaO + MgO / SiO_2$ et autres formules) développé pour approcher la pression partielle d'oxygène du laitier (pO_2) reflète mieux les propriétés essentielles de celui-ci (VDE 1981, 3-8). En revanche, sa signification pour les scories riches en oxydes de fer n'est pas évidente.

