

Une coloration passagère due à des ions polysulfures, sans impact sur les qualités d'usage

## L'essentiel

- ▶ Une coloration vert-bleu temporaire est observée sur les bétons contenant du laitier sous forme de ciment CEM III ou CEM I + addition, et ce, quelque soit le mode de mise en œuvre (BPE, pré-fabrication, gros œuvre...).
- ▶ Cette coloration se retrouve dans tous les matériaux contenant du laitier (béton, mortier, ciment, laitier seul).
- ▶ La couleur ne s'exprime qu'en l'absence d'oxygène (condition dite anoxique). C'est le cas, par exemple, avec un coffrage.
- ▶ La couleur des matériaux opaques peut être étudiée, expliquée et quantifiée par spectroscopie UV-visible-proche IR en mode réflectance diffuse.
- ▶ Le verdissement observé est dû à des constituants chimiques présents en faible quantité dans le laitier : les ions polysulfures  $S_2^-$ ,  $S_3^-$  et  $S_3^-$ .



**FIGURE 1 - Coloration bleu-vert observée sur des bétons contenant du laitier (à gauche, du BPE ; à droite, de la préfabrication)(© Eqiom)**

## INTRODUCTION

Depuis la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, le laitier de haut-fourneau est utilisé dans la fabrication de ciments – principalement de type CEM III et ultérieurement dans les ciments de type CEM II A ou B et CEM V A ou B – leur conférant des propriétés particulières de résistance aux chlorures et aux sulfates et limitant les émissions de CO<sub>2</sub> dues à la fabrication du clinker. Il a été observé que les bétons à base de ciments contenant du laitier de haut-fourneau exhibaient, peu après décoffrage, une coloration bleu-vert. Cette coloration, connue pour être un marqueur de la présence de laitier de haut-fourneau dans la composition du liant hydraulique, disparaît généralement de la surface du béton après quelques temps (de quelques heures à quelques jours, exceptionnellement quelques mois) d'exposition à l'air libre, même si elle peut persister des dizaines d'années au cœur du matériau. Si les performances du béton n'en sont pas affectées, cette coloration a un impact négatif temporaire sur l'esthétique de la construction. De plus, l'absence de compréhension de son origine soulève des questions quant à son éventuelle toxicité pour l'homme, par exemple par l'émission de composés volatils, ou pour l'environnement, par le biais du ruissellement des eaux de pluie sur le matériau.

Ce document rassemble les données de base nécessaires pour comprendre les conditions d'apparition de la coloration bleu-vert des matériaux contenant du ciment au laitier de haut-fourneau, caractériser cette couleur et identifier son origine.

## ÉTAT DE L'ART

Différentes hypothèses ont été émises pour expliquer l'origine du verdissement observé : présence de chrome, formation de sulfures de fer (FeS) et de manganèse (MnS) [1], oxydation de sulfures de fer en sulfates de fer hydratés de type sidérotile (FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) et mélanterite (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) [2], présence d'un minéral au fer sous forme de rouille verte ( $[Fe^{2+}_{(1-x)}Fe^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [x/n A^n, m H_2O]^{x-}$  avec  $x=Fe^{3+}/Fe_{tot}$ ,  $A=SO_4^{2-}$  ou  $CO_3^{2-}$  ou un autre anion) [3], présence de ferrocyanure comme dans le bleu de Prusse [4], [5] ou encore formation d'un aluminat de fer contenant des ions sulfures S<sup>2-</sup> [6].

Ce sont cependant uniquement des hypothèses puisque la présence de ces phases dans le laitier n'est pas démontrée et qu'aucune donnée spectroscopique n'est fournie pour confirmer que la couleur de ces phases est identique à celle observée dans les bétons au laitier.

## EXPRESSION DE LA COLORATION

L'étude en laboratoire des conditions d'expression de la coloration montre que celle-ci apparaît quelques jours après le gâchage et ce uniquement si le matériau (pâte pure de laitier, mortier ou béton contenant du CEM III) est hydraté et conservé en l'absence d'oxygène (conditions dites anoxiques). C'est ce qui se passe lorsque le béton est mis en œuvre dans un coffrage qui le sépare de l'air ambiant, créant ainsi ces conditions anoxiques.

Si l'échantillon est hydraté et conservé à l'air libre, la couleur n'apparaît pas. Toutefois, dans certaines conditions de mise en œuvre de dallage avec finition à la règle particulièrement soignée, même la face libre peut se colorer. Dans ce cas, c'est le procédé de finition « à la règle » qui génère une couche superficielle translucide constituée de cristaux de Portlandite (identifiés par diffraction des rayons X) orientée parallèlement au plan du dallage et isolant le reste du béton de l'atmosphère ambiante. La disparition de

la coloration pourra alors prendre plusieurs mois, le temps que la carbonatation fasse son effet sur cette surface très peu rugueuse. Si l'on tient compte de ce dernier cas de figure, la coloration temporaire s'exprime pour les bétons contenant du laitier sous forme de ciment CEM III ou CEM I + addition, et ce quel que soit le mode de mise en œuvre (BPE, préfabrication, gros œuvre), mais également pour les mortiers contenant du laitier, les ciments au laitier et les laitiers moulus gâchés en pâte pure.

C'est donc une caractéristique intrinsèque du laitier hydraté et non pas le résultat d'une interaction laitier/ciment.

La coloration apparaît d'autant plus rapidement que la finesse de mouture du laitier est importante (taille de grains faible), que le pH est élevé (conditions basiques) et que la température est élevée. Tous ces paramètres accélèrent l'hydratation du laitier ce qui explique l'apparition plus rapide de la coloration. Enfin, pour les ciments de type CEM II, il est souvent rapporté que la coloration ne s'exprime que pour des teneurs en laitier supérieures à 20 à 25 %. Cette valeur seuil est en effet confirmée par les mesures spectroscopiques qui montrent que la couleur n'est pas détectable sur des ciments hydratés à moins de 20-25 % de laitier.

## CARACTÉRISATION DE CETTE COLORATION

Cette couleur est trop souvent considérée comme un paramètre macroscopique qualitatif (vert pomme, vert amande, vert d'eau,...) alors qu'elle est révélatrice de la physico-chimie d'un matériau et peut être quantifiée. Deux méthodes d'étude de la couleur sont présentées ici : la spectroscopie UV-visible-proche IR en réflectance diffuse et la colorimétrie  $L^*a^*b^*$ .

### ■ Spectroscopie UV-visible-proche IR en réflectance diffuse

La spectroscopie ultra-violet (UV)-visible-proche infra-rouge (IR) permet d'identifier les bandes d'absorption de l'échantillon, qui correspondent aux longueurs d'onde absorbées par le matériau, et les fenêtres de transmission, qui correspondent aux longueurs d'onde qui ne sont pas absorbées et qui sont donc responsables de la couleur du matériau. Les bandes d'absorption sont caractéristiques d'un élément dans un type d'environnement et permettent donc d'identifier les éléments responsables de la coloration. Pour un matériau opaque comme la pâte pure de ciment ou de laitier, le mortier ou le béton massif, la mesure est réalisée en mode réflectance diffuse. En effet, le matériau ne laissant pas passer la lumière, il n'est pas possible de mesurer son absorption par transmission comme cela peut se faire traditionnellement pour des matériaux colorés transparents en lame mince ou pour des solutions. Un faisceau lumineux est envoyé sur l'échantillon. Celui-ci le diffuse dans toutes les directions. Les faisceaux diffusés sont collectés à l'aide d'une sphère revêtue d'un matériau blanc dans laquelle est placé l'échantillon, et envoyés

sur un détecteur, permettant ainsi d'identifier les bandes d'absorption du matériau.

Les mesures sont effectuées entre 5 000 et 30 000  $\text{cm}^{-1}$  (c'est-à-dire entre 2 000 et environ 330 nm) afin de couvrir à la fois la partie visible liée à la couleur (12 500 à 25 000  $\text{cm}^{-1}$ ), mais également le proche UV et le proche IR où des absorptions sélectives (transitions électroniques) peuvent également se produire. Bien que ces dernières ne puissent pas être à l'origine de la couleur observée par l'œil humain, elles font partie de la signature de l'échantillon et peuvent révéler la présence de certains éléments colorants qui présentent également des bandes d'absorption hors du domaine visible. Les spectres obtenus sont tracés comme la fonction de rémission  $f(R)$  en fonction du nombre d'onde. La fonction de rémission est une grandeur sans unité utilisée pour des mesures faites en réflectance diffuse sur des échantillons opaques. Elle est proportionnelle à l'absorbance du matériau. Le nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) est l'inverse de la longueur d'onde (en nm), il est couramment utilisé en spectroscopie parce qu'il est proportionnel à l'énergie.

Le spectre d'un laitier non-hydraté, provenant de Dunkerque, est présenté en Figure 2(a). Ce spectre présente une large bande d'absorption vers 8 000  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique du Fer(II) et une intense montée vers l'UV (région des grands nombres d'onde) caractéristique d'une interaction entre le fer et l'oxygène (on parle de « transfert de charge » fer-oxygène). Aucune autre bande n'est visible.

Le spectre du même laitier de Dunkerque, gâché avec un rapport eau/laitier de 0,5 et conservé à l'abri de l'air (conditions anoxiques), est présenté en Figure 2(b). Ce spectre présente trois bandes d'absorption, respectivement à 15 600  $\text{cm}^{-1}$ , 18 700  $\text{cm}^{-1}$  et 22 900  $\text{cm}^{-1}$ . Ces trois bandes créent deux fenêtres de transmission FT1 et FT2. La première se situe à 17 800  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à une coloration verte, et la seconde à 20 800  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond à une coloration bleue. Il en résulte donc un matériau d'apparence bleu-vert.

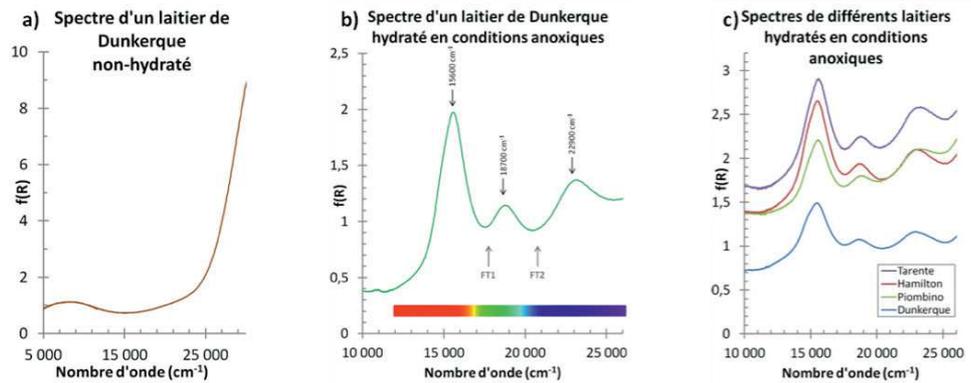
L'étude de laitiers d'origines et de compositions variées montre que ce spectre reste identique, tant pour la position des bandes d'absorption que pour leurs intensités relatives (Figure 2c). Il en va de même quand on compare les spectres, mesurés à 28 jours, d'un laitier pur, d'un mélange [30 % ciment CEM I + 70 % laitier], d'un mortier contenant du laitier et d'un béton à base de CEM III/A. La coloration est donc une caractéristique intrinsèque du laitier. Elle est due soit à une espèce colorante unique, qui présenterait 3 bandes d'absorption ; soit à plusieurs espèces mais qui seraient dans ce cas toujours dans les mêmes proportions. En effet, l'intensité relative des bandes, qui dépend de la concentration en espèce colorante reste toujours la même.

### ■ Colorimétrie $L^*a^*b^*$

Il est également possible de quantifier la couleur en calculant des paramètres appelés coordonnées chromatiques. Plusieurs modèles de

**COMITÉ DE LECTURE :**

- Anne DENOYELLE
- Jean-Philippe GANDY
- Xavier GUILLOT
- Dominique GUINOT
- Gilbert NOWORYTA
- Manuela TANCOCNE-DEJEAN



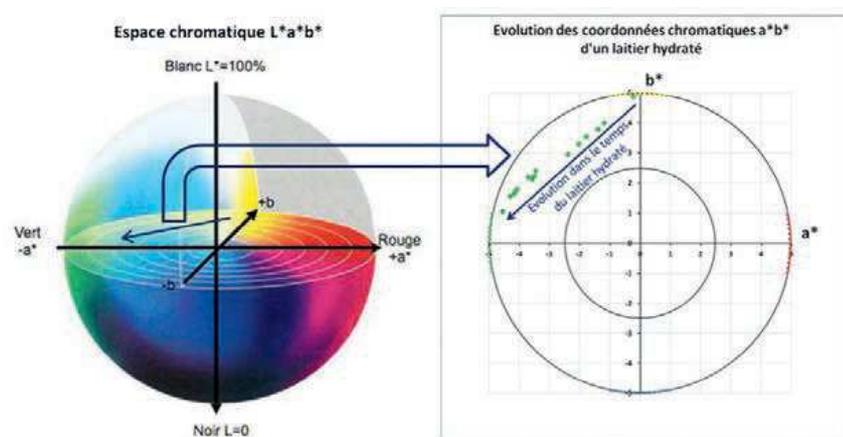
**FIGURE 2 - (a) Spectre UV-visible-proche IR, mesuré en réflectance diffuse, d'un laitier de Dunkerque non-hydraté. (b) Spectre UV-visible-proche IR, mesuré en réflectance diffuse, d'un laitier de Dunkerque hydraté en pâte pure en conditions anoxiques. (c) Spectres UV-visible-proche IR, mesurés en réflectance diffuse, de laitiers de différentes origines, hydratés en pâtes pures, en conditions anoxiques.**

quantification ont été définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) [7]. Parmi eux, le modèle  $L^*a^*b^*$  a l'avantage d'être isométrique c'est-à-dire que deux déplacements d'égale distance dans cet espace correspondent à des différences de perception de couleur égales.  $L^*$  représente la luminosité, variant de 0 (noir) à 100 (blanc). L'axe  $a^*$  varie du vert (valeurs négatives) au rouge (valeurs positives) et l'axe  $b^*$  du bleu (valeurs négatives) au jaune (valeurs positives). Les coordonnées  $L^*a^*b^*$  sont calculées à partir des spectres de réflectance diffuse précédents en considérant la réponse d'un œil humain modèle qui regarderait ce matériau à la lumière du soleil en milieu de journée en Europe occidentale. Ces caractéristiques colorimétriques peuvent aussi être mesurées très facilement à l'aide d'un spectroradiomètre portable par exemple. Le suivi des coordonnées  $L^*a^*b^*$  d'un laitier au cours de l'hydratation permet de rendre compte de l'apparition progressive de la couleur. Celle-ci peut en particulier être suivie au travers du paramètre  $a^*$  dont la valeur diminue à mesure que le matériau verdit (voir Figure 3).

**IDENTIFICATION DE L'ORIGINE DU VERDISSEMENT**

**■ Synthèse d'une phase AFm (aluminat de calcium hydraté) au soufre**

Lors de l'hydratation du laitier, une phase d'aluminat de calcium hydraté, appelée AFm, est formée. Cette phase AFm présente une structure d'hydroxyde double lamellaire (HDL) avec des feuillets d'aluminates de calcium  $[Ca_2Al(OH)_6]^+$  séparés par des molécules d'eau ainsi que des anions. Les HDL sont connus pour leur forte capacité à piéger et échanger des anions. Différents auteurs ont suggéré que la présence d'ions sulfures  $S^{2-}$ , en particulier dans une phase AFm, pouvait être à l'origine de la coloration des ciments au laitier mais sans pour autant en apporter une preuve [1], [6]. Pour vérifier cette hypothèse, une phase AFm a donc été synthétisée à partir de sulfures de calcium (CaS) et d'aluminium ( $Al_2S_3$ ). Cette synthèse a été réalisée sous flux d'azote, c'est-à-dire en l'absence d'oxygène, et en conditions basique (pH=13) afin de stabiliser les sulfures  $S^{2-}$ . La poudre obtenue, qui sera notée AFm-S en référence à la présence de soufre, est de couleur vert pâle [8].



**FIGURE 3 - Évolution dans le temps des coordonnées chromatiques  $a^*b^*$  d'un laitier hydraté. La diminution des paramètres  $a^*$  et  $b^*$  au cours de l'hydratation permet de quantifier l'apparition de la coloration bleu-vert.**

**ATILH**

7, place de la Défense  
92974 Paris-la-Défense  
Tél. : 01 55 23 01 30

Contact : contact@atilh.fr

Création : Studio 201

Édition : DÉCEMBRE 2017

Photos Figure 1 :

© Eqiom

Direction de la publication :

Anne Bernard-Gely

Directeur de la rédaction :

Laurent Izoret

### ■ Caractérisation de cette phase

La poudre vert pâle AFm-S a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par diffraction des rayons X (DRX) complétée d'un affinement Rietveld. Ces analyses ont confirmé que le composé formé faisait bien partie de la famille des AFm. Elles ont également montré que les anions présents dans l'interfeuillet n'étaient pas seulement des  $S_2^-$  et que la structure était compatible avec la présence d'ions radicaux polysulfures tels que  $S_2^-$  (c'est-à-dire S-S $\cdot^-$ ),  $S_3^-$  et  $S_4^-$  [8]. Le spectre UV-visible-proche-IR de l'AFm-S synthétisé, mesuré en réflectance diffuse, présente 3 bandes d'absorption respectivement à 15 600, 18 700 et 22 600  $cm^{-1}$  (Figure 4). La position de ces bandes, ainsi que leurs intensités respectives et leurs largeurs à mi-hauteur, sont similaires à celles observées sur le spectre d'un laitier hydraté en conditions anoxiques qui présente une coloration bleu-vert caractéristique. L'intensité globale du spectre est cependant beaucoup plus faible que dans le cas du laitier hydraté. Au niveau des coordonnées chromatiques, cela se traduit par des  $a^*$  et  $b^*$  similaires mais un  $L^*$  beaucoup plus élevé c'est-à-dire une couleur similaire mais beaucoup plus claire. Cette différence d'intensité de la couleur peut être due à une plus faible concentration en éléments colorants ou simplement au fait que la poudre d'AFm-S est finement divisée et qu'elle diffuse donc plus la lumière que le laitier coloré massif.

### ■ Origine du verdissement : les ions polysulfures

La similarité entre le spectre de l'AFm-S et ceux des laitiers colorés conduit à penser que la couleur de ces matériaux est due à des ions issus du soufre. Elle écarte en même temps toutes les hypothèses de coloration basées sur la présence de fer ou d'ions cyanure CN $^-$ . De même le chrome, soit sous forme de Cr(III) ou de Cr(VI), ne peut pas être responsable de la coloration. En effet, le Cr(VI), qui donne une coloration jaune « canari » dans le cas des ciments, n'absorbe que dans l'UV et n'a pas de bande d'absorption dans le domaine visible comme ici [9]. Le Cr(III), quant à lui, n'a que deux bandes d'absorption, qui se situent vers 15 000  $cm^{-1}$  et 22 000  $cm^{-1}$ , et non pas trois [10]. Ces bandes se situent à des positions proches de la première et troisième bandes d'absorption des spectres des laitiers et le laitier peut contenir un peu de chrome. Cependant, si le laitier contient du Cr(III), celui-ci est déjà présent avant hydratation donc ses bandes devraient déjà apparaître sur le spectre du laitier non-hydraté (Figure 2a), ce qui n'est pas le cas. La coloration n'est donc pas due au chrome.

L'ion sulfure  $S^{2-}$  est présent dans les laitiers qui sont formés en conditions réductrices

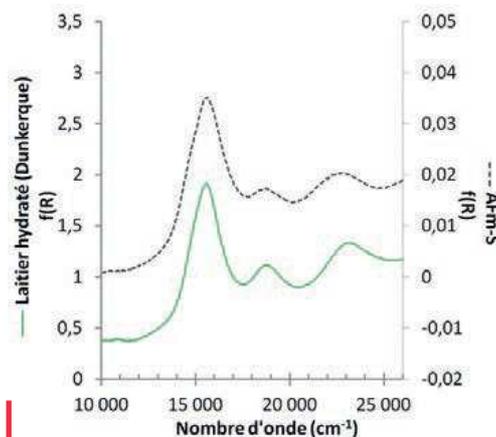


FIGURE 4 - Comparaison des spectres UV-visible-proche IR en réflectance diffuse du composé AFm-S synthétisé et d'un laitier hydraté en conditions anoxiques.

dans les hauts-fourneaux. Cet ion n'est cependant pas colorant et il ne peut donc pas être à l'origine du verdissement observé.

Les ions polysulfures comme  $S_2^-$  (c'est-à-dire S-S $\cdot^-$ ),  $S_3^-$  et  $S_4^-$  qui peuvent se former par oxydation contrôlée des ions sulfures  $S^{2-}$  (S $\cdot^-$ ) sont, quant à eux, des éléments colorants qui ont été très étudiés dans les pigments tels que l'outremer [11], [12]. D'après la littérature, les trois bandes du spectre peuvent être attribuées de la façon suivante :

- La première bande, à 15 600  $cm^{-1}$ , correspond à l'ion radicalaire trisulfure  $S_3^-$  [13]–[15]
- La deuxième bande, à 18 700  $cm^{-1}$ , correspond à l'ion radicalaire  $S_4^-$  (ou la forme neutre S4) [12], [13]
- La troisième bande, à 22 900  $cm^{-1}$ , correspond à l'ion radicalaire  $S_2^-$  [12], [14]

Le verdissement observé est donc dû uniquement à la présence de ces 3 radicaux polysulfures. Ces derniers se retrouvent toujours dans des proportions très similaires quelle que soit l'origine du laitier. Le même spectre à trois bandes peut d'ailleurs être observé dans des cas où les polysulfures sont associés à des matrices très différentes comme dans un hydroxyde double lamellaire (HDL) composé de magnésium et aluminium [16] ou encore avec de la kaolinite dans le cadre d'une usine de pâte à papier [17]. Cela montre qu'il existe un équilibre entre ces 3 polysulfures ou qu'ils sont associés entre eux.

Les polysulfures sont stables en l'absence d'élément oxydant comme l'oxygène de l'air, c'est pourquoi la couleur bleu-vert des laitiers est stable et reste permanente tant qu'ils sont à l'abri de l'air (conditions dites anoxiques). Ils ne sont cependant pas forcément stables à l'air. Lorsqu'ils sont en solution, les ions polysulfures s'oxydent rapidement au contact de l'oxygène atmosphérique [11]. En revanche, lorsqu'ils sont piégés dans certaines structures cristallines (comme dans

les pigments outremer qui contiennent deux des trois polysulfures), ils restent stables même à l'air libre. Dans le cas des laitiers hydratés, les ions polysulfures sont déstabilisés au contact de l'oxygène de l'air. La décoloration est plus lente qu'en solution à cause de l'environnement local des polysulfures qui est plus complexe. La coloration est visible pendant quelques heures ou jours mais elle disparaît petit à petit de la surface au contact de l'air. Le cœur du matériau est, quant à lui, peu en contact avec l'oxygène de l'air. C'est pourquoi la couleur peut rester présente à cœur. Il est ainsi possible d'observer des bétons dont le cœur est encore coloré des dizaines d'années plus tard.

### IMPACT SANITAIRE ET ENVIRONNEMENTAL

Ce phénomène est connu depuis presque 100 ans et n'a jamais été associé à une pathologie quelconque qui aurait pu affecter les opérateurs de chantier, ni à une pollution avérée de l'environnement. Cela nous conduit à penser que cette coloration temporaire n'a pas d'impact environnemental et sanitaire. Toutefois cette question étant posée de manière récurrente, la compréhens-

ion de l'origine de la coloration va maintenant permettre à l'ATILH d'entreprendre une étude spécifique de son impact sanitaire et environnemental.

### CONCLUSIONS

Les études de la coloration bleu-vert résultant de l'hydratation de matériaux cimentiers contenant du laitier de haut-fourneau (béton ou mortier à base de CEM III ou de CEM I + addition ciments au laitier, laitier seul,...) montrent que cette coloration n'apparaît qu'en l'absence d'oxygène (conditions dites anoxiques). Sa caractérisation par spectroscopie UV-visible-proche IR révèle qu'elle est due à la présence de 3 radicaux polysulfures  $S_2^-$ ,  $S_3^-$  et  $S_4^-$  issus du soufre présent dans le laitier, qui se retrouvent toujours dans les mêmes proportions quelle que soit l'origine du laitier. Ce sont les seuls éléments responsables de la coloration, le fer ou le chrome étant vraisemblablement hors de cause, du moins comme paramètres de premier ordre. La couleur est permanente en l'absence d'oxygène mais elle disparaît peu à peu au contact de l'air.

### Auteurs

Laurent IZORET  
ATILH

Domitille LE CORNEC  
ATILH et Sorbonne Université, UPMC, laboratoire IMPMC

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Fédération de l'Industrie Cimentière Belge (FEBELCEM), "L'aspect extérieur du béton," in *Dossier Ciment*, 2000, pp. 1-16.
- (2) B. Sioulas and J. G. Sanjayan, "The coloration phenomenon associated with slag blended cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 313-320, Feb. 2001.
- (3) A. P. Schwab, J. Hickey, J. Hunter, and M. K. Banks, "Characteristics of Blast Furnace Slag Leachate Produced Under Reduced and Oxidized Conditions," *J. Environ. Sci. Health Part A*, vol. 41, no. 3, pp. 381-395, Mar. 2006.
- (4) T. Mansfeldt and R. Dohrmann, "Identification of a Crystalline Cyanide-Containing Compound in Blast Furnace Sludge Deposits," *J. Environ. Qual.*, vol. 30, no. 6, p. 1927, 2001.
- (5) S. Chinchón, J. García, M. López-Atalaya, A. Linares, and R. Vera, "Cement paste colouring in concretes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 11, pp. 1987-1991, Nov. 2004.
- (6) C. Vernet, "Comportement de l'ion  $S^-$  au cours de l'hydratation des ciments riches en laitier (CLK)," *Silic. Ind.*, no. 47, pp. 85-89, 1982.
- (7) International Commission on Illumination, Ed., *Colorimetry*, 3. ed. Vienna: CIE, Central Bureau, 2004.
- (8) D. Le Comec, Q. Wang, L. Galois, G. Renaudin, L. Izoret, and G. Calas, "Greening effect in slag cement materials," *Cem. Concr. Compos.*, Aug. 2017.
- (9) T. Murata, M. Torisaka, H. Takebe, and K. Morinaga, "Compositional dependence of the valency state of Cr ions in oxide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 220, no. 2-3, pp. 139-146, Nov. 1997.

- [10] O. Villain, L. Galois, and G. Calas, "Spectroscopic and structural properties of  $Cr^{3+}$  in silicate glasses:  $Cr^{3+}$  does not probe the average glass structure," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 356, no. 43, pp. 2228-2234, Sep. 2010.
- [11] R. J. H. Clark and D. G. Cobbold, "Characterization of sulfur radical anions in solutions of alkali polysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide and in the solid state in ultramarine blue, green, and red," *Inorg. Chem.*, vol. 17, no. 11, pp. 3169-3174, Nov. 1978.
- [12] D. Reinen and G.-G. Lindner, "The nature of the chalcogen colour centres in ultramarine-type solids," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 28, no. 2, pp. 75-84, 1999.
- [13] R. Steudel, "Inorganic Polysulfides  $S_n^{2-}$  and Radical Anions  $S_n^{\cdot-}$ ," in *Topic in Current Chemistry*, vol. 231, R. Steudel, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, pp. 127-152.
- [14] T. Chivers and P. J. W. Elder, "Ubiquitous trisulfur radical anion: fundamentals and applications in materials science, electrochemistry, analytical chemistry and geochemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 14, p. 5996, 2013.
- [15] S. D. McLaughlan and D. J. Marshall, "Paramagnetic resonance of sulfur radicals in synthetic sodalites," *J. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 6, pp. 1359-1363, Mar. 1970.
- [16] M. Ogawa and F. Saito, "Easily oxidizable polysulfide anion occluded in the interlayer space of Mg/Al layered double hydroxide," *Chem. Lett.*, vol. 33, no. 8, pp. 1030-1031, 2004.
- [17] K. Taylor, "Effect of non-process elements on kraft mill efficiency," 2007.

## Conclusion

- La coloration bleu-vert est donc un effet temporaire (disparition au bout de quelques jours) traceur de la présence de laitier de haut-fourneau et n'a pas d'impact sur la qualité d'usage des bétons ou des mortiers dont les ciments en contiennent.
- En l'absence de pathologie déclarée et/ou de constat de pollution avéré, on peut estimer que cette coloration est sans risque pour la santé humaine et pour l'environnement.
- L'origine de la coloration étant maintenant connue, une étude spécifique de son impact sur la santé et l'environnement va être entreprise.