

N° d'ordre : 41288

MINES DOUAI



UNIVERSITE DE LILLE 1



THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Géosciences

par

Alexandra BOURDOT

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR MINES DOUAI ET L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1**

Titre de la thèse :

Étude de l'influence des schistes calcinés sur la Réaction Alkali-Silice pour une meilleure valorisation en béton de granulats réactifs

Soutenue le 12 Décembre 2013 devant le jury d'examen :

Président	<i>Eric GARCIA-DIAZ, Professeur, Ecole des Mines d'Alès</i>
Rapporteur	<i>Luc COURARD, Professeur, Université de Liège</i>
Rapporteur	<i>Martin CYR, Professeur, Université de Toulouse</i>
Membre	<i>Dimitri DENELEE, Chargé de recherche, IFSTTAR</i>
Membre	<i>Arnaud GAUTHIER, Professeur, Université de Lille 1</i>
Membre	<i>Jean-Gabriel HAMMERSCHLAG, Docteur, Holcim Suisse</i>
Directeur de thèse	<i>David BULTEEL, Maître assistant-HDR, Ecole des Mines de Douai</i>
Encadrant de thèse	<i>Vincent THIÉRY, Chargé de recherche, Ecole des Mines de Douai</i>

Laboratoire d'accueil : Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai en collaboration avec HOLCIM Suisse

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I)

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Département Génie Civil et Environnemental de l'École des Mines de Douai en collaboration avec Holcim Suisse. Je remercie chacun des collaborateurs d'Holcim Suisse, Holcim Group support, Holcim Europe et Holcim Benelux pour avoir partagé leurs connaissances sur la RAS et pour chacune des réunions qui ont été très enrichissantes. Je remercie également les collaborateurs qui ont pu assister à ma soutenance, Alain Bonvallat, Stéphane Cuchet, Manuel Eggigman et Pierre Vuillemin, ainsi que Jean-Gabriel Hammerschlag.

Je remercie en premier lieu le Professeur Denis Damidot, directeur du DGCE de m'avoir permis d'intégrer l'École des Mines de Douai. Je remercie David Bulteel pour m'avoir impliquée dans les travaux de recherche sur la RAS et son apport sur l'aspect pédagogique. Je remercie également Vincent Thiéry pour les connaissances en pétrographie qu'il a pu partager et également pour m'avoir accompagnée lors de ma première conférence au Danemark. Je remercie mes différents maîtres de stage E.van Hullebusch, G.Morin, G.Ona-Nguema et S.Nelieu, pour leur rigueur scientifique qui m'a aidée pour aborder cette thèse.

Je remercie les rapporteurs, le Professeur M.Cyr et le Professeur L.Courard qui ont accepté d'examiner cette thèse, et le Professeur E. Garcia-Diaz pour avoir présidé le jury. Je remercie vivement l'ensemble des membres du jury pour leur intérêt, leurs critiques constructives et leur enthousiasme lors de la soutenance.

Je tiens à remercier l'ensemble des laboratoires qui ont contribué à ce travail : Holcim, l'UMR Géosystèmes de Lille 1, Lille Eurofins, l'École des Mines de Saint-Etienne, l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologies de Lille 1 et l'Unité matériaux et transformation de Lille 1.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire. Merci à Rachid Zentar et Georges Aoud pour leur générosité et leur aide à la participation à l'enseignement. Merci aux techniciens, Jo, Dom, Damien, GPITO, et Christophe pour leur bonne humeur et les nombreuses analyses qu'ils ont pu réaliser dans le cadre de cette étude. Je remercie Jacqueline pour son accueil au sein d'une fête 'Chiti'. Merci à chaque personne qui a pu apporter de la bonne humeur aux pots et repas du midi où nous avons passé de bons moments. J'adresse de sincères remerciements à Carole pour son soutien et sa gentillesse au cours de ma thèse.

Je tiens également à remercier tous les doctorants, post-doctorants et anciens doctorants avec qui j'ai pu partager quelques temps aux laboratoires ... Caroline, Hung, Nassim, Adolphe, Zengfeng, Moussa, Dongxing, Kai, Samira, Fred, Walid, Khadija, Issam, Thomas D., Hassane, Abdel, Raouf et notamment la team Erwan, Thomas V., Coralie de P. et Jean pour les pauses quatre heures. Et bien sur merci à Coralie H. et Marius qui ont partagé mon bureau. Je remercie tout particulièrement Nathalie et Eminence pour tout ce que l'on a pu partager.

Enfin, je remercie profondément ma famille pour m'avoir soutenue durant cette thèse et toute ma scolarité et avoir assisté à ma présentation. Merci à Lauriane pour son amitié qui nous lie depuis 10 ans. Je terminerai en remerciant particulièrement ma mère qui a toujours été présente dans tout ce que j'ai entrepris.

SOMMAIRE

Index des Figures	11
Index des Tableaux.....	21
Glossaire	23
Lexique Pétrographique	25
<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	<u>27</u>
<u>PARTIE I : ÉTAT DE L'ART ET DÉMARCHE ENTREPRISE</u>	<u>31</u>
<u>CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</u>	<u>33</u>
I. La Réaction Alkali-Silice (RAS).....	33
I.1. Qu'est ce que la Réaction Alkali-Silice ?	33
I.2. Paramètres d'influence de la RAS	34
I.2.1. Les granulats	34
I.2.1.1. Formes de silices cristallines et cristallographiques.....	34
I.2.1.2. La silice micronique	38
I.2.1.3. La granulométrie	38
I.2.2. Les alcalins.....	40
I.2.3. La chaux	42
I.2.4. La température	42
I.2.5. L'Humidité Relative.....	43
I.2.6. Conclusion.....	43
I.3. Principaux mécanismes réactionnels développés	43
I.3.1. Mécanisme de Dent-Glasser et Kataoka	44
I.3.2. Mécanisme de Poole	44
I.3.3. Mécanisme de Wang et Gillott.....	44
I.3.4. Modèle de Dron.....	45
I.4. Principales hypothèses de gonflement.....	45
I.4.1. Gonflement engendré par la double couche électronique	46
I.4.2. Gonflement résultant de la pression osmotique	46
I.4.3. Gonflement résultant de pression de cristallisation	46
I.4.4. Gonflement granulaire	46
I.5. Mécanisme réactionnel considéré.....	49
I.6. Les produits de réaction	50
I.7. Conclusion sur la Réaction Alkali-Silice (RAS)	51

II.	Les mesures préventives pour se prémunir de la RAS.....	51
III.	Apport des additions minérales.....	58
III.1.	L'effet filler des fillers et des fines.....	59
III.2.	La réaction pouzzolanique.....	60
III.3.	Les pouzzolanes.....	61
III.3.1.	Définition.....	61
III.3.2.	Exemples de pouzzolanes artificielles et naturelles.....	62
III.4.	Influence des cendres volantes et fumées de silice.....	63
III.4.1.	Les propriétés du béton.....	63
III.4.2.	Mécanismes et implication sur les produits de réaction.....	65
III.5.	Influence des schistes calcinés vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS).....	67
III.6.	Conclusions.....	68
IV.	Conclusion de la synthèse bibliographique.....	69

CHAPITRE II : DÉMARCHE, MATÉRIELS ET MÉTHODES..... 71

I.	Démarche.....	71
II.	Les granulats étudiés.....	73
II.1.	Le calcaire du Boulonnais (n, N).....	73
II.2.	Le silex de Conchil le Temple (c, C).....	73
II.3.	Le calcaire siliceux du Tournaisis (t, T).....	74
II.4.	Le calcaire siliceux de Brunnen (b, B).....	74
II.5.	Les schistes calcinés.....	75
III.	Techniques pour la caractérisation des matériaux.....	77
III.1.	Tests Microbar.....	77
III.2.	Analyse cristallographique.....	78
III.3.	Analyse chimique.....	78
III.4.	Analyse physique.....	79
III.5.	Analyse pétrographique et minéralogique.....	79
III.5.1.	Microscopie optique et loupe binoculaire.....	79
III.5.2.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)/ Spectrométrie X par dispersion en énergie (EDS).....	79
III.5.3.	Spectroscopie Raman.....	80
III.5.4.	Micro-tomographe à rayons X.....	80
III.5.5.	Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	80
IV.	Méthodes pour l'étude de la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen.....	81
IV.1.	Composition chimique et proportion en silice libre.....	81
IV.2.	Le milieu réactionnel modèle : proportion en silice libre réactive.....	82
IV.2.1.	Mode opératoire.....	82
IV.2.2.	Variables d'avancement chimique suivies.....	84
IV.2.2.1.	Méthode calculatoire.....	84
IV.2.2.2.	Détermination de la silice libre réactive.....	85
IV.2.3.	Variables d'avancement physique suivies.....	85

V.	Méthodes pour l'étude de l'influence des schistes calcinés sur la réactivité des granulats en milieu réactionnel modèle	86
V.1.	Mode opératoire	86
V.2.	Variables d'avancement chimique suivies	88
V.3.	Variables physiques suivies	89
VI.	Méthodes pour l'étude de l'influence des schistes calcinés sur la RAS : application au système béton	89
VI.1.	Composition des bétons	89
VI.2.	Formulations étudiées au cours de la thèse	90
VI.3.	Essais et tests d'expansion	91
VI.4.	Analyse physico-chimique et pétrographique des prismes de bétons	92
VI.4.1.	Prétraitement mécanique	92
VI.4.2.	Détermination des avancements physico-chimiques des granulats altérés	92
VI.4.3.	Pétrographie des bétons	93
VII.	Conclusion	93

PARTIE II : CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX : IDENTIFICATION DES FORMES

DE SILICE **95**

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES GRANULATS CALCAIRES ET SILEX..... **97**

I.	Résumé de la minéralogie et de la pétrographie des granulats déjà employés	97
I.1.	Le calcaire du Boulonnais	97
I.2.	Le silex de Conchil le Temple	98
I.3.	Le calcaire siliceux du Tournaisis	100
II.	Caractérisation du calcaire siliceux de Brunnen	102
II.1.	Tests Microbar	102
II.2.	Composition chimique	102
II.3.	Minéralogie	104
II.4.	Pétrographie	106
II.4.1.	Morphologies et phases minérales principales	106
II.4.2.	Les phases secondaires	109
II.4.3.	Etude des fines	110
II.5.	Etude de la silice	111
II.5.1.	Répartition de la silice par micro-tomographie à rayons X	111
II.5.2.	Les formes de silice à la loupe binoculaire et au microscope optique	114
II.5.3.	Première approche de la minéralogie par spectroscopie Raman	115
II.5.4.	Identification de la silice micronique au MEB	116
II.5.4.1.	Mise en évidence de la silice micronique au MEB-BSE :	116
II.5.4.2.	Morphologie de la silice micronique au MEB-SE	118
II.5.5.	Minéralogie de la silice micronique au MET	119
II.6.	Réactivité du calcaire siliceux de Brunnen	121

II.6.1.	Les phases siliceuses du calcaire de Brunnen : proportion, composition et réactivité	121
II.6.2.	Détermination de la silice libre par recombinaison minéralogique	122
II.6.3.	Détermination de la silice libre réactive.....	125
II.6.4.	Conclusion sur la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen	127
III.	Conclusions.....	127

CHAPITRE IV : ÉTUDE DES SCHISTES CALCINÉS..... 129

I.	Minéralogie	129
II.	Composition chimique	135
III.	Péetrographie	137
III.1.	Les schistes non calcinés	137
III.2.	Les schistes calcinés non broyés.....	140
III.3.	Les schistes calcinés broyés.....	142
IV.	Généralités morphologiques et étude surfacique des schistes calcinés au MEB	149
V.	Etude de la silice dans les schistes calcinés	152
VI.	Conclusion	155

PARTIE III : ESSAIS EXPÉRIMENTAUX : ACTION DES SCHISTES CALCINES157

CHAPITRE V : ÉTUDE EN MILIEU RÉACTIONNEL MODÈLE..... 159

I.	Tests préalables.....	159
II.	Essais avec le silex de Conchil le Temple	161
II.1.	Essais sans schistes calcinés en fonction du temps	161
II.2.	Essais avec des schistes calcinés	161
II.2.1.	Evolution des variables physico-chimiques des résidus solides	161
II.2.1.1.	Essais avec une granulométrie 0,16/0,63 mm à 80°C	161
II.2.1.2.	Influence de la température (60°C et 80°C) et de la granulométrie (0,16/0,63 mm et 1/2,5 mm)	164
II.2.2.	Composition chimique de la solution surnageante.....	167
II.2.3.	Observation de l'altération du résidu solide au MEB	169
II.3.	Conclusion	173
III.	Essais avec le calcaire siliceux de Brunnen	173
III.1.	Essais sans schistes calcinés en fonction du temps	174
III.1.1.	Evolution des variables physico-chimiques du résidu solide.....	174
III.1.2.	Composition chimique de la solution surnageante.....	175
III.2.	Essais en présence de schistes calcinés	177
III.2.1.	Evolution des variables physico-chimiques du résidu solide.....	177
III.2.2.	Composition chimique de la solution surnageante.....	179
III.3.	Observation de l'altération du résidu solide au MEB.....	181
III.4.	Conclusion	186
IV.	Conclusions sur le milieu réactionnel	186

CHAPITRE VI : ETUDE DES BÉTONS	187
I. Expansions des bétons	187
II. Suivi des variables physico-chimiques	192
III. Pétrographie	194
III.1. Observation des bétons à la loupe binoculaire sous éclairage UV	194
III.2. Observation des faciès d'altération des bétons en microscopie	195
III.2.1. Morphologie des schistes calcinés dans la pâte de ciment.....	195
III.2.2. Silex de Conchil le Temple	197
III.2.3. Calcaire siliceux du Tournaisis	200
III.2.4. Calcaire siliceux de Brunnen	205
IV. Conclusions.....	211

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....213

BIBLIOGRAPHIE 217

ANNEXES 235

Annexe 1 : Compositions des bétons	235
Annexe 2 : Calcul de la formule structurale de la glauconite [Dercourt <i>et al.</i> 2006].....	236
Annexe 3 : Tableau des compositions chimiques obtenues par Fluorescence X du résidu insoluble du calcaire siliceux de Brunnen après attaque acide (exprimé en % massique).....	237
Annexe 4 : Diffractogrammes en haute température à partir de schistes non calcinés	238
Annexe 5 : Analyses EDS des schistes calcinés	238
Annexe 6 : Evolution des fractions molaires des milieux réactionnels à base de silex de Conchil le Temple en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutée.....	240
Annexe 7 : Evolutions des concentrations massiques d'éléments chimiques du surnageant issu des essais en milieu réactionnel modèle en fonction de la proportion en schistes calcinés ajoutée pour le silex de Conchil le Temple de granulométrie 1/2,5 mm ou 0,16/0,63 mm à deux températures 60 ou 80°C.	241
Annexe 8 : Analyses MEB-EDS des milieux réactionnels modèles.....	242

Index des Figures

Figure 1: Photo d'un ouvrage dégradé par la Réaction Alkali-Silice, présentant des fissurations, un écaillage de la structure et des exsudats. [Grimal 2007].	27
Figure I-1: Carte du monde représentant les pays ayant des cas de RAS, ici en noir (carte probablement incomplète et en cours d'expansion) [Broekmans 2012].	34
Figure I-2: Schéma des structures du silicium en configuration Q4 (a), Q3 (b) et Q0 (c).	35
Figure I-3: Représentation de l'effet pessimum et classification des granulats [Michel <i>et al.</i> , 2000].	41
Figure I-4: Expansions à 38 et 60 °C de bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis en fonction du temps (a) et en fonction de la proportion en silice libre réactive initiale (b) [Moundougou 2010].	43
Figure I-5: Diagramme du système CaO-KOH-SiO ₂ -H ₂ O [Dron 1990].	45
Figure I-6: Schéma du mécanisme d'expansion des bétons à base de calcaire siliceux selon un modèle granulaire avec la prise en compte de la neutralisation des alcalins par les silanols initiaux [Moundougou 2010].	49
Figure I-7: Schéma d'examen pétrographique des granulats pour évaluer leur potentiel par rapport à la Réaction Alkali-Granulats [Sims <i>et al.</i> 2004].	55
Figure I-8: Schéma pour évaluer les granulats RILEM TC-ARP [Sims <i>et al.</i> 2004].	57
Figure I-9: Effet d'hydratation, pouzzolanique et filler sur des pâtes de ciment avec de la fumée de silice [Goldman et Bentur 1993].	61
Figure I-10: Expansion nette due à la RAG dans des prismes de béton pendant 7 ans [Cyr et Carles-Gibergues 2002].	64
Figure I-11: Effet de la microsilice dans un ciment fibreux [Friede 2006].	66
Figure II-1: Schéma des différentes étapes de la démarche suivie au cours de la thèse.	72
Figure II-2: Carte de la zone du Lac Quatre Cantons en Suisse (a) issue de [Tschubby 2007]. Photo de la carrière de Brunnen (b).	74
Figure II-3: Carte du sud de l'Allemagne (a) sur laquelle sont représentées les affleurements de marnes du Lias où sont extraits les schistes ou « black shales » en noir [Röhl <i>et al.</i> 2001b]. Coupe stratigraphique du front de taille de la carrière de Dotternhausen (b) [Hilger 2003].	76
Figure II-4: Schéma d'installation de la cimenterie pour obtenir le ciment composé à partir du mélange entre un clinker et les schistes (basé sur les schémas de Holcim).	77
Figure II-5: Schéma de la préparation du milieu réactionnel pour l'étude de la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen	83

Figure II-6: Schéma des différents états du solide issu du milieu réactionnel développé à partir de calcaire siliceux. Etat 0 : état initial, Etat 1 : après autoclavage, Etat 2 : après attaque acide.	84
Figure II-7: Schéma de la préparation du milieu réactionnel modèle pour l'étude de l'influence des schistes calcinés sur la RAS pour deux granulats: le silex de Conchil le Temple et le calcaire siliceux de Brunnen.....	86
Figure II-8: Schéma du milieu réactionnel développé à partir de silex (a) et de calcaire siliceux (b) représentant l'évolution des produits après autoclavage et attaque acide.....	87
Figure II-9: Schéma du milieu réactionnel développé à partir de silex et de calcaire siliceux en présence de schistes calcinés, représentant l'évolution des produits après autoclavage et attaque acide.....	88
Figure II-10: Evolution schématique de l'expansion linéique des bétons en fonction du temps et représentation des étapes de manipulation : (A) en début d'asymptote à 38°C, (A') en début d'asymptote à 20°C.	92
Figure III-1: Photos en microscopie optique de calcaire du Boulonnais composé en majorité de calcite (a) et (b) dans laquelle sont observés des fossiles (c).....	98
Figure III-2: Diffractogrammes des sables (0/4 mm) et gravillons (4/14 mm) du calcaire du Boulonnais.....	98
Figure III-3: Diffractogramme de silex de Conchil le Temple de fraction granulométrique 4/14 mm.	99
Figure III-4: Photos au microscope optique en LPA de gravillons de silex de Conchil le Temple constitués de calcédoine (Cal) dans du quartz microcristallin (Qzμ) (a) et pouvant présenter une bordure de grain rouille (b).....	99
Figure III-5: Images MEB-SE de la surface de gravillons de silex de Conchil le Temple avec des porosités et grains de l'ordre de 10 μm (a). Géode (b) renfermant des cristaux de quartz (c). Cristaux de quartz bipyramidé (d).....	100
Figure III-6: Diffractogrammes des sables (0/4 mm) et gravillons (4/14 mm) du calcaire siliceux du Tournaisis [Moundoungou 2010].....	101
Figure III-7: Photo en microscopie optique de calcaire siliceux du Tournaisis composé de quartz onduleux (QzO), sub-automorphe (QzS) et xénomorphe (QzX) dans une matrice carbonatée micritique et sparitique (a). Image MEB-BSE de silice micronique (b) [Moundoungou 2010].....	101
Figure III-8: Expansions Microbar de sables (0/4 mm) et gravillons (4/8 et 8/16 mm) du calcaire siliceux de Brunnen.	102
Figure III-9: Courbes thermogravimétriques du calcaire siliceux de Brunnen selon trois granulométries (0/4, 4/8, 8/16 mm).....	103
Figure III-10: Diffractogrammes du calcaire siliceux du Brunnen pour trois fractions granulométriques : 0/4, 4/8 et 8/16 mm.....	105
Figure III-11: Diffractogrammes du calcaire siliceux de Brunnen après attaque acide pour trois granulométries : 0/4, 4/8 et 8/16 mm.	106

- Figure III-12:** Diffractogrammes du cortège argileux du calcaire siliceux de Brunnen pour la fraction 0/4 mm. C : après chauffage, G : après traitement aux vapeurs de glycol, N : sans traitement..... 106
- Figure III-13:** Photos à la loupe binoculaire (images multifocales) des faciès présents dans le calcaire siliceux de Brunnen: Gault grès marneux (a), Gault calcaire peu siliceux (< 10 %) (b), Gault grès (c), Gault calcaire siliceux (10-25 %) (d), Grunsandstein quartzeux (e), Gault calcaire très siliceux (> 25 %) (f). 107
- Figure III-14:** Photos au microscope optique des trois faciès du calcaire siliceux du Brunnen: F1 en LPNA (a) et LPA (b), F2 en LPNA (c) et LPA (d) et F3 en LPNA (e) et LPA (f). 109
- Figure III-15:** Photos au microscope optique (LPA) du faciès F3 de calcaire du Brunnen (a) dans lequel sont observés des micas (Ms) (b), de la glauconite (Glt) (c) et de la dolomite (Dol) (d). 110
- Figure III-16:** Images MEB-BSE d'une pyrite (Py) framboïdale (a), d'apatite (Ap) (b) et de rutile (Ru) laissant apparaître une association avec de la pyrite (c). Photos au microscope optique (LPA) d'une épidote (Ep) (d) et d'un feldspath potassique microcline (Mc) (e). Image MEB-BSE d'ilménite (Ilm) occasionnellement observée (f). 110
- Figure III-17:** Image au MEB-BSE de fines de calcaire siliceux de Brunnen avec présence d'albite (Ab) et de calcite rhomboédrique (a). Spectre EDS d'albite dans les fines de calcaire siliceux de Brunnen (i). 111
- Figure III-18:** Image 3D d'un gravillon de Brunnen (a). Répartition 3D des phases denses du gravillon de Brunnen (b). 112
- Figure III-19:** Photos à la loupe binoculaire du bâtonnet analysé (a) et (b). Image 3D du bâtonnet (c). Répartition des phases denses dans le bâtonnet (d). 112
- Figure III-20:** Tranche du bâtonnet de calcaire de Brunnen observé en microscopie optique en LR (a) et au MEB-BSE (b). Cartographie de la plage de silicium (c) et de calcium (d). 113
- Figure III-21:** Images 3D d'un cube issu du bâtonnet de base 1x1 mm. Répartition de la silice (a) et des phases denses (b). Association des phases denses en jaune et de la silice en bleu (c). 113
- Figure III-22:** Observation de granulats à la loupe binoculaire après attaque acide, peu siliceux soit moins de 5 % (avec présence de sphère) (a), siliceux à 10-25 % (b) et très siliceux (plus de 25 %) (c). 114
- Figure III-23:** Images en microscopie optique en lumière polarisée analysée (LPA): quartz xénomorphe (a), quartz sub-automorphe (b), quartz onduleux (c), quartz microcristallin (d). 115
- Figure III-24:** Images en microscopie optique (LR) de sphères de silice (a), d'un fin réseau de silice associé à de l'apatite (b). Spectres en spectroscopie Raman de quartz (i) et (ii) et d'apatite (iii) dans le calcaire siliceux de Brunnen après attaque acide. 116
- Figure III-25:** Images MEB-BSE : faciès général du calcaire siliceux de Brunnen (a), coalescence de silice micronique (b), silice micronique dans la matrice carbonatée (c) et dans une plage d'illite (d) cartographiées respectivement en (e) et (f), laissant apparaître le quartz. 117
- Figure III-26:** Images MEB-BSE de la silice (a) et de la silice micronique (b) mise en relief après polissage à l'alumine. 118

Figure III-27: Images MEB-SE de morphologies de la silice : zone (a) où a été observée une morphologie de la silice en plaquette G1 (b), G2 (c) et G3 (d) ; zone (e) où a été observée une silice de morphologie sphérique (f).	119
Figure III-28: Image MET en champ clair d'une lame FIB de calcaire siliceux de Brunnen. Cartographie de la lame en silicium (Si), calcium (Ca) et fer (Fe).	120
Figure III-29: Images MET en champ clair d'une zone sur laquelle a été analysé du quartz (Qz) et de la calcite (Cal) (a), les quartz peuvent être de très petites tailles (b) et assez bien cristallisés comme le montre leur figure de diffraction (c).	121
Figure III-30: Evolution des fractions molaires DFMQ ₄ , DFMQ ₃ et DFMQ ₀ , en fonction du temps pour les granulométries 0/4 mm (a), 4/8 mm (b) et 8/16 mm (c) du calcaire siliceux de Brunnen.	126
Figure IV-1: Diffractogrammes des poudres de schistes calcinés (SC) et non calcinés (SNC).....	130
Figure IV-2: Analyse en diffraction des rayons X du cortège argileux des schistes non calcinés.....	131
Figure IV-3: Diffractogramme des schistes calcinés mettant en évidence la présence d'un halo vitreux (en rouge).	131
Figure IV-4: Image MET en champ clair de schistes calcinés (a) et d'une zone dans laquelle ont été observés des silicates calciques (b). Analyse EDS des silicates calciques (i).....	132
Figure IV-5: Diffractogrammes hautes températures à partir de schistes non calcinés.	134
Figure IV-6: Analyse thermogravimétrique de schistes non calcinés (a) et calcinés (b).	137
Figure IV-7: Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse des schistes non calcinés (a) et calcinés (b).	137
Figure IV-8: Photos en microscopie optique des deux faciès en LPNA. Le faciès 1 de teinte brune présente un grain fin (a) ou un grain plus grossier (b). Le faciès 2 en dégradé de gris présente également un grain fin (c) ou grossier (d).	138
Figure IV-9: Photos en microscopie optique de fluorapatite dans les schistes non calcinés en LPNA (a) et LPA (b).	138
Figure IV-10: Images MEB-BSE des faciès 1 et 2 des schistes non calcinés. (a) Faciès 1 d'aspect très hétérogène. (b) Présence de fluorapatite (F-Ap) et de phases carbonées (« C ») dans le faciès 1. (c) Calcite (Cal), dolomite (Dol), pyrite (Py) et silice (Si) dans le faciès 1. (d) Aspect général du faciès 2 avec analyse de calcite (Cal), chlorite (Chl), pyrite (Py) et de phase carbonées (« C »).....	139
Figure IV-11: Photos du faciès 1 à grain fin (a, b) et plus grossier (c, d) et du faciès 2 (e, f) en microscopie optique en LPNA (à gauche) et LPA (à droite) des schistes calcinés non broyés.	141
Figure IV-12: Photos en microscopie optique en LPNA de deux grains de schistes calcinés non broyés présentant une différence de teinte entre le cœur et l'extérieur du grain.	141
Figure IV-13: Observation d'ensemble sans distinction de faciès. Présence d'une richesse en opaques en microscopie optique dans les schistes calcinés non broyés en LPNA (a) et en LPA (b). Anhydrite (c). Pyrite framboïdale pseudomorphosée en hématite en LR (d) et au MEB-BSE (e). Calcite parfois sous forme de coccolites au MEB-BSE (f).	142

- Figure IV-14:** Photos au microscope optique en LPA, de l'aspect général des schistes calcinés broyés (a), de trois grains régulièrement observés de taille inférieure à 100 μm (b) de diverses particules colorées de moins de 20 μm (c) et d'une particule d'oxyde de fer (d). 144
- Figure IV-15:** Granulométrie laser en dépression en voie humide des schistes calcinés broyés. 144
- Figure IV-16:** Photos au microscope optique en LPA, de quartz onduleux (a), quartz microcristallin (b), probable calcaire sparitique et chaux (c), particules argileuses (d), minéraux aciculaires, probable muscovite (e) et (f), dans les schistes calcinés broyés..... 145
- Figure IV-17:** Photos en microscopie optique de grains orangés à bruns en LPNA (a), rouges en LPA (b) et LR (c) et image MEB-BSE (d), d'une même zone d'observation des schistes calcinés broyés. 146
- Figure IV-18:** Photo en microscopie optique en LPA de quartz, de maghémite/magnétite et de calcite et d'anhydrite (a) dans les schistes calcinés broyés. Spectres en spectroscopie Raman de quartz (i), de maghémite/magnétite (ii), de calcite et d'anhydrite (iii)..... 147
- Figure IV-19:** Photos en microscopie optique en LPA d'apatite (a) et d'anatase (b) dans les schistes calcinés broyés. Spectres en spectroscopie Raman d'apatite (i) et d'anatase (ii)..... 148
- Figure IV-20:** Photos en microscopie optique en LR de pyrrhotite (a) et en LPA d'orthose (b) dans les schistes calcinés broyés. Spectres en spectroscopie Raman de pyrrhotite (i), et d'orthose (ii)..... 148
- Figure IV-21:** Images MEB-BSE des schistes calcinés broyés (sections polies) : image générale (a), diversité des grains et matrice (b), zoom sur les grains principaux de 50-100 μm , composés de micro grains rond correspondants à des oxydes de fer (Fe) et de silice (Si) (c), sphère brillante d'oxyde de fer de 15 μm (d), diversité de grains monophasés (M) ou polyphasés (P) (e), grain composé de zones riches en strontium (f)..... 150
- Figure IV-22:** Images MEB-SE des grains de schistes calcinés broyés (a). Aiguilles de phases micacées (b)..... 151
- Figure IV-23:** Images MEB-SE de la surface des schistes calcinés broyés. Observation générale et variabilité des tailles de grains (a). Grain de 10 μm (b). Grains et particules de petites tailles (< 1 μm à 10 μm) (c). 151
- Figure IV-24:** Images MEB-SE de la surface de grains de schistes calcinés broyés (a). Ces grains micrométriques sont entourés de grains de quelques nanomètres (b). Leurs surfaces sont variables: lisses (c) tels des amorphes, ou grumeleuses (d) avec une structure parfois pseudo lamellaire..... 152
- Figure IV-25:** Observation de deux zones en SE (a) et BSE (c) au MEB dans les schistes calcinés non broyés après attaque acide (section polie) dont la silice est mise en évidence par cartographie (b et d). 153
- Figure IV-26:** Observation d'une zone au MEB-BSE (a) dont la silice micronique et des phases ferreuses sont mises en évidence par cartographie (b) dans les schistes calcinés non broyés. 153
- Figure IV-27:** Image MEB-BSE de silice micronique (Si) dans les schistes calcinés non broyés après attaque acide (section polie). 154

- Figure IV-28:** Observation au MEB-SE d'une section polie de schistes calcinés non broyés après attaque acide : de silice en réseau complexe (a), de silice plus dense sous forme amorphe (b), et de silice en pétales (c) et (d). 154
- Figure IV-29:** Image MET de silice micronique à submicronique dans les schistes calcinés (a, b) assez bien cristallisée comme le montre la figure de diffraction (c)..... 155
- Figure V-1:** Evolutions des fractions molaires DFMQ₄, DFMQ₃ et DFMQ₀ du milieu réactionnel silex sans schistes calcinés pour la fraction gravillon (a) et la fraction fine (b) en fonction du temps [Moundoungou 2010]. 161
- Figure V-2:** Courbes d'évolution des paramètres physico-chimiques du résidu insoluble issu de milieux réactionnels à base de silex de Conchil le temple 0,16/0,63 mm autoclavés à 80°C en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutée pour différentes échéances (2, 7 et 21 jours): (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG..... 163
- Figure V-3:** Courbes d'évolution des fractions molaires DFMQ₄ (a), DFMQ₃ (b) et DFMQ₀ (c) en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutés pour les milieux réactionnels à base de silex de Conchil le Temple à une granulométrie de 0,16/0,63 mm autoclavés à 80°C pour différentes échéances. 164
- Figure V-4:** Courbes d'évolution des paramètres physiques du résidu insoluble issu de milieux réactionnels à base de silex de Conchil le Temple à 0,16/0,63 mm ou 1/2,5 mm autoclavés à 80°C ou 60°C en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutés: (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG..... 166
- Figure V-5:** Evolutions des concentrations massiques d'éléments chimiques du surnageant issu des essais en milieu réactionnel modèle à base de silex de granulométrie 0,16/0,63 mm, autoclavé à 80°C pendant 2, 7 et 21 jours, en fonction de la proportion en schistes calcinés ajoutée. 168
- Figure V-6:** Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de silex à l'Etat 1 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : silice dégradée (a), zoom sur la silice dégradée (b), grain de silice dégradée (c) avec C-S-H (d), C-N-S-H en aiguilles (e) et en feuillets (f), zone riche en C-N-S-H (g) composée d'aiguilles et présentant des fissures (h). 170
- Figure V-7:** Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de silex en présence de schistes calcinés à 0,5 g à l'Etat 1 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : silice dégradée (a) avec des fissures et des zones saines (b), plage 1 (c) présentant des schistes calcinés avec de la silice (Si) et des C-N-S-H (Z1) (d) ainsi que de la chaux (CH) (Z2) (e), plage 2 (f) présentant de la chaux (CH) et des C-N-S-H (Z1) (g) et des schistes calcinés avec de la silice (Si) (Z2) (h)..... 171
- Figure V-8:** Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de silex et sans schistes calcinés à l'Etat 2 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C et attaque acide : silice fissurée (a), résidu de silice en aiguilles (b), silice fissurée (F) et grumeleuse (G) (c) présentant des micro porosités (d)..... 172
- Figure V-9:** Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de silex en présence de schistes calcinés à 0,5 g à l'Etat 2 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C et attaque acide : (a) et (b) résidu de silex moyennement altéré, (c) et (d) résidus de schistes calcinés

- reconnu par la présence de phases micacées (Mi) de silice (Si) et d'oxydes de fer de forme sphérique (Fe)..... 172
- Figure V-10:** Courbes d'évolution des paramètres physico-chimiques du résidu solide issu du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux de Brunnen pour les trois granulométries initiales (0/4, 4/8, 8/16 mm) autoclavé à 80°C, en fonction du temps: (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG..... 175
- Figure V-11:** Evolution des concentrations en éléments chimiques du surnageant issu du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux de Brunnen sans schistes calcinés en fonction du temps d'autoclavage à 80°C, pour trois granulométries initiales (0/4, 4/8, 8/16 mm)..... 176
- Figure V-12:** Courbes d'évolution des paramètres physico-chimiques du résidu solide issu du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux de Brunnen pour les trois granulométries initiales (0/4, 4/8, 8/16 mm) à 80°C pendant 7 jours, en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutés: (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG. 178
- Figure V-13:** Evolution des fractions molaires DFMQ₄ (a), DFMQ₃ (b) et DFMQ₀ (c), en fonction de la proportion en schistes calcinés ajoutée pour les trois fractions granulométriques initiales : 0/4 (a), 4/8 (b) et 8/16 mm (c) à 7 jours d'autoclavage à 80°C. 179
- Figure V-14:** Evolutions des proportions en éléments chimiques du surnageant issu du milieu réactionnel composé de calcaire siliceux de Brunnen pour trois granulométries initiales : 0/4, 4/8 et 8/16 mm en fonction de la proportion en schistes calcinés ajoutés à 7 jours d'autoclavage à 80°C. 180
- Figure V-15 :** Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux à l'Etat 1 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : granulats dégradés avec de la silice micronique fissurée et du quartz peu dégradé (a), silice micronique dégradée (b) et (c), laissant apparaître des fissures (d), silice micronique et matrice fissurées (e), C-S-H en aiguilles (f). 182
- Figure V-16:** Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux en présence de schistes calcinés à 0,5 g à l'Etat 1 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : granulats peu altérés avec de la silice micronique et du quartz peu ou pas dégradés (a), matrice carbonatée avec quelques petites fissures entre les grains de silice micronique (b), silice micronique non dégradée ou avec quelques microfissures (c), silice micronique avec quelques fissures et des C-S-H autour des grains (d), schiste calciné et C-S-H (e), interface du schiste calciné présentant des C-S-H en aiguilles (f). 183
- Figure V-17 :** Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux à l'Etat 2 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : grains de calcaire siliceux après attaque acide (a), avec de la silice dégradée (b), agrandissement d'un granulats avec du quartz de surface grumeleuse (Qz) et de la glauconite (Glt) (c), silice micronique avec quelques fissures (d), silice micronique résiduelle en bordure de grain (e), silice micronique détachée des granulats dans la résine (f). 184
- Figure V-18 :** Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux en présence de schistes calcinés à 0,5 g à l'Etat 2 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C et attaque acide : (a) et (c) grains résiduels de calcaire siliceux de Brunnen dans lesquels sont observés de la silice micronique et des quartz peu altérés (b). Silice micronique dans la

résine (d). Schistes calcinés mis en évidence par le regroupement de silice (Si) et d'oxydes de fer de forme sphérique (Fe) (e) et (f). 185

Figure VI-1: Expansions linéiques moyennes de bétons de formulation à base de calcaire du Boulonnais nN sans schistes calcinés (SC_0) à 20°C [Moundougou 2010] et en présence de 30% de schistes calcinés (SC_2) à 20°C et 38°C..... 188

Figure VI-2: Expansions linéiques moyennes de bétons de formulation à base de silex de Conchil le Temple nC avec 0 % de schistes calcinés (SC_0) [Moundougou 2010], à 17 % de schistes calcinés (SC_1) et à 30% de schistes calcinés (SC_2) à 20°C (i) et à 38°C (ii). 189

Figure VI-3 : Expansions linéiques moyennes de bétons de formulation à base de calcaire siliceux de Brunnen bB (i) ou du Tournaisis tT (ii), sans schistes calcinés (SC_0), avec des schistes calcinés à 17 % (SC_1) et 30 % (SC_2) ou avec le CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) à 20°C..... 190

Figure VI-4: Expansions linéiques moyennes de bétons de formulation à base de calcaire siliceux de Brunnen bB(i) ou du Tournaisis tT (ii), sans schistes calcinés (SC_0), avec des schistes calcinés à 17 % (SC_1) et 30 % (SC_2) ou avec le CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) à 38°C..... 191

Figure VI-5: Evolutions des paramètres physico-chimiques des bétons à base de calcaires siliceux du Tournaisis (t, T) ou de Brunnen (b, B) avec l'ajout de schistes calcinés (SC_0 : 0 %, SC_1 : 17 %, SC_2 : 30 % de schistes calcinés) : (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG. 193

Figure VI-6: Photos à la loupe binoculaire de bétons imprégnés dans une résine fluorescente: bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen (a et b) ou du Tournaisis (c et d) sans schistes calcinés ($bB+SC_0$ et $tT+SC_0$ respectivement). 194

Figure VI-7: Photos à la loupe binoculaire de bétons imprégnés dans une résine fluorescente: bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen (a et b) ou du Tournaisis (c et d) avec 30 % de schistes calcinés ($bB+SC_2$ et $tT+SC_2$ respectivement). 195

Figure VI-8: Photos en microscopie optique de schistes calcinés dans la pâte de ciment en LR (a). Images multifocales au microscope optique de schistes calcinés en LR (b), LPA (c) et LPNA (d). 196

Figure VI-9: Images MEB-BSE de schistes calcinés dans la pâte de ciment, mis en évidence par leur litage et la présence d'oxydes de fer (a), la présence de silice (b), la présence de phases micacées (c) et/ou la présence de coccolites (d). 197

Figure VI-10: Images MEB de béton nC+ SC_0 à 38°C : granulats silex fissurés (a), large fissure dans le granulats silex avec gels de RAS (b), granulats silex altérés (c), interface granulats silex/pâte de ciment avec des produits de réaction de RAS (d). 198

Figure VI-11: Images MEB d'une interface altérée de granulats silex/pâte de ciment avec des produits de RAS dans le béton nC+ SC_0 à 38°C analysée par EDS (a). Spectres EDS correspondants à l'image (a) de C-(K,N)-S-H (i), d'une zone proche de l'interface granulats/ciment (ii), de granulats silex dégradés avec des alcalins (iii). 199

Figure VI-12: Images MEB de bétons nC+SC ₂ à 38°C : silex sain analysé par EDS (a), silex très peu altéré (b). Spectres EDS de silex proche de l'interface silex/ pâte de ciment avec des alcalins (i), de silex à cœur du granulat sans alcalins (ii).....	200
Figure VI-13: Images MEB de schistes calcinés fissurés dans le béton nC+SC ₂ à 38°C (a) et (b). ..	200
Figure VI-14: Images MEB de granulats calcaire du Tournaisis dans le béton tT+SC ₀ à 38°C : fissure remplie de gel traversant un granulat de gauche (a) à droite (b), autre fissure dans un granulat riche en silice micronique (c) dans laquelle sont observés des gels (d) analysés en EDS. Spectres EDS de gels de RAS de ratios C/S variables dans un granulat : point 1 (i), point 2 (ii) de l'image (d).	201
Figure VI-15: Images MEB d'un granulat calcaire siliceux du Tournaisis dans le béton tT+SC ₀ à 38°C : (a) fissures orientées selon l'axe des veines argileuses, (b) zoom sur une zone fissurée et altérée.	201
Figure VI-16: Images MEB de granulats de calcaire siliceux du Tournaisis du béton tT+SC ₀ à 38°C : granulat riche en silice micronique présentant une altération par micro fissures (a) et (b), zone dégradée poreuse avec altération de la silice micronique dans le granulat (c), zone fissurée avec une silice micronique altérée (d). Spectres EDS de silice micronique avec alcalins (sodium) dans un granulat: point 1 de l'image (c) (i) et point 1 de l'image (d) (ii).	202
Figure VI-17: Image MEB d'une zone altérée avec un quartz de plus de 20 µm non dégradé dans un granulat calcaire du Tournaisis analysée par EDS dans le béton tT+SC ₀ à 38°C (a). Spectre EDS du quartz de plus de 20 µm sans alcalins (i).	203
Figure VI-18: Images MEB de granulats calcaire siliceux du Tournaisis dans le béton tT+SC ₂ à 38°C : zone avec silice micronique et quartz de plus de 20 µm dans le granulat (a), grossissement sur la silice micronique du granulat (b). Spectres EDS de quartz dans l'image (a) sans alcalins (i), de silice micronique faiblement dégradée de l'image (d) avec un faible taux d'alcalins : point 1 (ii), point 2 (iii).	204
Figure VI-19: Images MEB de schistes calcinés dans la matrice cimentaire du béton tT+SC ₂ à 38°C (a) et (b). Spectres EDS de la silice des schistes calcinés de l'image (b) : (i) quartz de plus de 10 µm sans alcalins, (ii) quartz micronique avec alcalins, (iii) quartz de taille intermédiaire (environ 10 µm) avec peu d'alcalins.	205
Figure VI-20: Images MEB dans le béton bB+SC ₀ à 38°C d'une zone présentant une large fissure dans un granulat calcaire siliceux de Brunnen à l'interface grain/pâte (a) dans laquelle se trouve du gel de RAS (b).	206
Figure VI-21: Cartographie d'une zone fissurée du béton bB+SC ₀ correspondant à l'image 121 b, dans laquelle est analysé un gel C-(K, N)-S-H.	206
Figure VI-22: Carte réalisée avec le logiciel Compass, des principales phases d'une zone fortement altérée par la RAS dans le béton bB+SC ₀ dont la silice, la calcite, les argiles, et les C-S-H.	207
Figure VI-23: Images MEB de granulats de calcaire siliceux de Brunnen dans le béton bB+SC ₀ à 38°C : silice micronique ceinturée par des fissures (a, b et c), agrandissement sur une zone poreuse (d), grossissement sur l'interface entre la silice submicronique et la matrice calcaire avec des fissures (e et f).	208

- Figure VI-24:** Images MEB de granulats de calcaire de Brunnen dans le béton bB+SC₀ à 38°C : coalescence de grains de silice micronique fissurée (a), gros quartz non altérés dans le granulat calcaire (b). Spectres EDS de coalescence de grain de silice micronique pouvant présenter des alcalins (i), de gros quartz sans alcalins (ii)..... 209
- Figure VI-25:** Images MEB de granulats de calcaire siliceux de Brunnen dans le béton bB+SC₂ à 38°C : silice micronique peu altérée (a), silice micronique et gros quartz non altérés (b). Spectres EDS correspondant à l'image (a) de silice micronique sans alcalins (i) et de quartz sans alcalins (ii). Spectres EDS correspondant à l'image (b) de silice micronique sans alcalins (iii) et de quartz sans alcalins (iv). 210
- Figure VI-26:** Images MEB de schistes calcinés dans le béton bB+SC₂ à 38°C (a) avec de la silice micronique analysée par EDS (b). Spectre EDS de silice micronique dans le schiste calciné de l'image (b), présentant du sodium. 211

Index des Tableaux

Tableau I-1: Principales roches réactives vis-à-vis de la RAS [Le Roux, 1999].....	36
Tableau I-2: Classes des environnements des constructions selon le LCPC	52
Tableau I-3: Catégories d'ouvrage selon le LCPC.....	53
Tableau I-4: Niveaux de prévention en fonction de la catégorie d'ouvrage et de la classe environnementale selon le LCPC	53
Tableau I-5: Constituants siliceux potentiellement alcali-réactifs [Sims et Nixon, 2003b].	56
Tableau I-6: Expansion de mortiers composés de chert et de schistes calcinés [Yeğınobalı <i>et al.</i> 1993].....	68
Tableau II-1: Composition des formulations de béton.	90
Tableau II-2: Formulations de béton étudiées.	91
Tableau III-1: Pertes de masses obtenues pour différentes granulométries du calcaire siliceux de Brunnen par ATG.....	103
Tableau III-2: Composition chimique du calcaire siliceux de Brunnen par Fluorescence X et Analyse Thermogravimétrique (% massique).	104
Tableau III-3: Réactivité potentielle des formes de silice et leur abondance relative dans le calcaire siliceux de Brunnen (proportions qualitatives).....	122
Tableau III-4: Phases minérales prises en compte pour la recombinaison minéralogique : formules structurales et masses molaires.....	123
Tableau III-5: Composition minéralogique du résidu insoluble du calcaire siliceux de Brunnen attaqué à l'acide chlorhydrique après recombinaison minéralogique (% massique).	124
Tableau III-6: Composition minéralogique du calcaire siliceux de Brunnen brut après recombinaison minéralogique globale (% massique).	124
Tableau III-7: Pertes de masses obtenues pour trois granulométries du calcaire siliceux de Brunnen par ATG et comparaison avec les données issues de la recombinaison minéralogique.	125
Tableau III-8: Composition minéralogique du calcaire siliceux de Brunnen brut après recombinaison minéralogique globales et détermination de la part de silice libre réactive (% massique). 126	
Tableau IV-1: Composition chimique de schistes calcinés par fluorescence X et par ICP-OES (après mise en solution par attaque acide).	136
Tableau IV-2 : Récapitulatifs des phases cristallines dans les schistes calcinés.....	156

Tableau V-1: Masse de résidu récupéré après autoclavage et attaque acide pour le milieu sans granulat..... 160

Tableau V-2: Concentrations moyennes en éléments chimiques mesurées par ICP-OES du surnageant issu du milieu réactionnel sans granulat et à 1 g de schistes calcinés à l'issu de l'autoclavage pendant 7 jours à 80°C. 160

Glossaire

ATG: analyse thermogravimétrique

ATG-MS: analyse thermogravimétrique couplée à la spectro métrie de masse

C-A-S-H: alumino silicates de calcium hydratés

CEM.I: ciment portland (OPC)

CEM II: ciment portland composé

C-K-S-H : silicates-calco-potassiques hydratés

C-N-S-H: silicates-calco-sodiques hydratés

COT: carbone organique total

C-S-H: silicates de calcium hydratés

DFMQn: variation relative de la fraction molaire des tétraèdres Q_n, avec n, compris entre 0 et 4, indique le nombre de liaisons siloxanes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ pour un atome de Silicium au centre d'un tétraèdre

DRX : diffraction des rayons X

EDS ou EDXS : spectrométrie X par dispersion en énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

FIB : faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam)

FX : fluorescence des rayons X

ICP-OES: spectroscopie d'émission optique/Plasma couplé par induction (Induced Coupled Plasma/Optical Emission Spectroscopy)

ITZ : zone de transition interfaciale ciment/granulat (Interfacial Transition Zone)

LR : lumière réfléchie

LPA : lumière polarisée analysée

LPNA : lumière polarisée non analysée

MEB : microscope électronique à balayage

MET : microscope électronique en transmission

NR : non réactif

PR : potentiellement réactif

PRP : potentiellement réactif à effet de pessimum

RAG : Réaction Alkali-Granulat

RAS ou ASR : Réaction Alkali-Silice (Alkali-Silica Reaction)

RSI : Réaction Sulfatique Interne

Abréviations des matériaux utilisés :

b, B : calcaire siliceux de Brunnen

c, C : silex de Conchil le Temple

n, N : calcaire du Boulonnais

SC : schistes calcinés

t, T : calcaire siliceux du Tournaisis

Les minuscules sont utilisées pour le sable de granulométrie 0-4 mm et les majuscules pour les gravillons de taille 4/14 ou 4/16 mm.

Lexique Pétrographique

Automorphe* : s'applique à un minéral se présentant sous la forme d'un cristal parfait, limité par des faces cristallines planes.

Chert : roche sédimentaire siliceuse et accidents siliceux formés surtout de calcédoine et ou d'opale, d'origine chimique ou biochimique, terme regroupant souvent les chailles, les silex, les jaspes et les silexites.

Détritique : s'applique à un minéral qui à la différence de sub-automorphe, présente des bords tourmentés, émoussés, témoins d'une mobilisation antérieure au cours des processus sédimentaires.

Micrite : contraction de l'anglais « microcristalline calcite », ou boue carbonatée, calcite finement cristalline en particules de 1 à 4 μm , impliquant une formation en eau très calme

Oolithe : petite sphère de diamètre compris de 0,5 à 2 mm en moyenne, dont le centre (nucléus) est un débris (ex : grain de quartz) et l'enveloppe (cortex) est formé de minces couches donnant une structure concentrique à laquelle peut se superposer une structure radiaire affectant toutes les enveloppes, ou quelques unes seulement. Les oolithes sont souvent calcaires, parfois ferrugineuses, rarement glauconieuses ou phosphatées. Les oolithes calcaires se forment actuellement en milieu marin.

Silex* : roche siliceuse constituant des accidents dans des couches sédimentaires, formée de silice (calcédoine, quartz, un peu d'opale) d'origine biochimique, précipitant dès le début de la diagénèse dans le sédiment encore meuble. Roche dure, à grain très fin (calcédoine et quartz cryptocristallin).

Silice libre : silice susceptible de réagir avec la solution interstitielle.

Silice libre réactive : silice libre pouvant réellement être consommée lors de la Réaction Alkali-Silice

Silice micronique ou diffuse : silice issue d'un processus de cristallisation au sein même de la roche lors de la diagénèse. Dans ce manuscrit, elle est définie comme de la silice crypto à micro cristalline de taille inférieure à 10 μm .

Sparite : contraction de l'anglais « spar calcite », en cristaux supérieurs à 10 µm, le plus souvent de 20 à 100 µm, qui remplissent par précipitation directe les pores entre des éléments déjà accumulés, le milieu étant assez agité pour avoir empêché le dépôt de particules plus fines.

Stylolite : structure en forme de colonnettes s'interpénétrant au sein de roches calcaires ou marno-calcaires en dessinant des joints irréguliers, correspondant à des zones de dissolution sous pression, elles permettent de déterminer la direction de la compression qui leur a donné naissance.

Sub-Automorphe : s'applique à un minéral se présentant sous la forme d'un cristal presque parfait, au moins limité par quelques faces cristallines planes.

Xénomorphe* : s'applique à un minéral qui, bien que cristallisé, présente une forme quelconque, les faces caractéristiques du système cristallin n'ayant pu se développer. Cela est dû généralement au fait que les cristaux voisins, ou les éléments figurés voisins, déjà formés, ont empêché ce développement.

* Définitions issues de [Foucault et Raoult 2000]

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les premiers rapports sur l'interaction entre granulats et ciment remontent à 1923 par Pearson et Laughlin [Pearson et Laughlin 1923]. La Réaction Alkali-Silice (RAS) a été ensuite décrite en 1940 par Stanton [Stanton 1940] et a depuis fait l'objet de très nombreuses études ; le colloque ICAAR (International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, 14^{ème} édition en 2012) est même spécialement dédié à cette pathologie. Cette réaction met en jeu la silice présente dans les granulats et les alcalins de la solution interstitielle ainsi que la chaux présente dans la pâte de ciment hydratée. La RAS initie l'altération du réseau cristallographique des granulats et génère des produits de réaction responsables de l'expansion du béton. Cette dégradation est caractérisée par des fissurations, des exsudats, un écaillage ... (*Figure 1*). Il en résulte sur les ouvrages, tels que les ponts ou les barrages, des endommagements et d'éventuelles déformations des structures. Par la suite, elle permet à d'autres pathologies, telles que l'alternance gel/dégel, la corrosion par les chlorures ou l'attaque des sulfates par exemple, d'accroître les dégradations sur les constructions. Le béton est le matériau de construction le plus courant avec une production annuelle de 20 milliards de tonnes [Broekmans 2012]. La RAS touchant de nombreux édifices dans le monde, la compréhension et l'étude de cette réaction est un enjeu majeur pour l'économie et l'environnement.



Figure 1: Photo d'un ouvrage dégradé par la Réaction Alkali-Silice, présentant des fissurations, un écaillage de la structure et des exsudats. [Grimal 2007].

Au département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, la thèse de David Bulteel a permis de mettre en place une méthodologie sur la base d'un milieu réactionnel modèle afin de suivre l'évolution de la RAS en étudiant différents paramètres physico-chimiques [Bulteel 2000]. Jérémy Riche a ensuite montré l'influence de la chaux dans l'expansion du granulats siliceux qualifié de « potentiellement réactif à effet de pessimum » [Riche 2003]. À partir de ces observations, un modèle de gonflement multi-échelle basé sur l'expansion du squelette granulaire a été développé pour des mortiers et des bétons par Yann Monnin [Monnin 2005]. Plus récemment, Idriss Moundougou a étudié le développement de la RAS à partir du milieu réactionnel modèle développé par David Bulteel et à partir de mesures d'expansion de prismes de béton, constitués de granulats

potentiellement réactifs [Moundougou 2010]. Cette étude a montré qu'il existait un seuil de neutralisation des alcalins par le granulat au-delà duquel le squelette granulaire ne suffisait pas pour neutraliser les alcalins de la solution interstitielle et donc pour limiter l'expansion des bétons. En effet, dans le cas de calcaires siliceux, quelles que soient les formulations, une expansion a été observée. Ces calcaires siliceux ont un comportement potentiellement réactif (PR) contrairement au silex qui a un comportement potentiellement réactif à effet pessimum (PRP). L'exploitation de cet effet PRP permet d'ailleurs à ces bétons constitués entièrement de granulat silex (gravillons et sables silex) de ne pas être expansifs. L'emploi des calcaires siliceux reste donc problématique.

Afin de pouvoir utiliser ces matériaux potentiellement réactifs, il est alors nécessaire d'augmenter la capacité de neutralisation des alcalins. Pour cela, un nouveau ciment industriel, le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S), composé de schistes calcinés et de laitiers de haut fourneau permettrait d'utiliser ces granulats. L'emploi d'additions minérales serait un moyen de consommer des alcalins afin de ne pas dépasser le seuil de neutralisation des alcalins du squelette granulaire. Il en découlerait une non dégradation des bétons et donc une valorisation de ces granulats potentiellement réactifs. Néanmoins, l'action des schistes calcinés reste encore peu connue et peu étudiée.

Ainsi l'objectif de la thèse est d'utiliser des ajouts minéraux et plus particulièrement des schistes calcinés, au travers de ciments composés, afin de diminuer l'expansion liée à la RAS pour répondre à cette problématique industrielle. Pour mieux comprendre le mécanisme réactionnel mis en jeu par la RAS, il s'agira alors d'étudier le rôle de la silice et d'identifier les formes siliceuses réactives dans les granulats employés par Holcim, plus particulièrement le calcaire siliceux de Brunnen, mais aussi dans les schistes calcinés. Puis, il s'agira de suivre la fixation des alcalins sur les phases siliceuses des granulats en milieu simplifié et en milieu béton, afin de déterminer le dépassement ou non de la capacité de neutralisation des alcalins par le squelette granulaire, et d'aborder le lien entre les alcalins et les C-S-H cimentaires (C-S-H issus du clinker) et pouzzolaniques (C-S-H, C-N-S-H, C-K-S-H).

La thèse s'est articulée autour de trois axes. La première partie présente l'état de l'art sur la Réaction Alkali-Silice dans un premier chapitre, avec des développements sur les mécanismes mis en jeu, les méthodes de prévention et recommandations, et diverses additions minérales utilisées dans la fabrication de béton pour prévenir la RAS. La démarche expérimentale est ensuite développée dans un second chapitre. Les matériaux utilisés, les techniques et les méthodes y sont détaillées.

La seconde partie de ce mémoire s'est axée, dans le Chapitre III, sur la caractérisation des granulats, le silex de Conchil le Temple, le calcaire du Boulonnais, le calcaire siliceux du Tournaisis et principalement le calcaire siliceux de Brunnen, ainsi que dans le Chapitre IV, sur la caractérisation de

l'addition minérale utilisée : les schistes calcinés (résidus de la combustion de « Black Shales » à la centrale électrique de l'usine de ciment de Dotternhausen). La caractérisation de ces matériaux a été réalisée selon différentes méthodes d'analyse telles que la microscopie optique et électronique, la diffraction des rayons X ou la fluorescence X. Le but était de caractériser toutes les formes de silice susceptibles d'avoir un rôle dans la RAS, notamment une silice de très petite taille (cristaux et assemblages de cristaux < 10 µm) nommée silice diffuse ou micronique. Cette dernière a été observée par Idriss Moundoungou dans le calcaire siliceux du Tournaisis et pourrait être à l'origine du gonflement du béton.

La troisième partie est orientée sur l'action des schistes calcinés en milieu simplifié et en milieu béton. Dans le Chapitre V, des milieux réactionnels modèles (milieux simplifiés), composés de chaux, soude et granulats, basés sur les précédentes thèses au sein du département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai [Bulteel 2000; Riche 2003; Monnin 2005; Moundoungou 2010], ont été mis en place pour tenter de mieux cerner les mécanismes réactionnels. À ces composants ont été ajoutés ou non des schistes calcinés. Cette étape permettrait de modifier le mécanisme par la fixation des alcalins dans les produits pouzzolaniques et de voir si la réaction pouzzolanique est suffisante pour empêcher l'altération des granulats par les alcalins.

En parallèle, onze formulations ont été préparées à partir des quatre granulats étudiés auxquels sont ajoutés des schistes calcinés à 17 ou 30 % de substitution au clinker ou bien le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S), composé de schistes calcinés et de laitiers de haut fourneau (dont les teneurs totalisent près de 30 %). L'étude présentée dans le dernier Chapitre VI, est effectuée à 20°C et surtout à 38°C, cette dernière température permettant d'augmenter la cinétique de réaction sans en modifier le mécanisme. Toutes ces formulations ont pour but de voir l'action des différents ajouts sur l'expansion des bétons selon leur nature et le taux de substitution et de mieux comprendre le mécanisme de la réaction via une caractérisation physico-chimique et pétrographique.

PARTIE I :

État de l'art et démarche entreprise

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les Réactions Alkali-Granulats (RAG) se composent de la réaction alcali-silicate, la réaction alcali-carbonate et la Réaction Alkali-Silice (RAS) [Hornain 1993]. Les trois types de réactions ont en commun la réaction de la solution interstitielle d'un béton avec certains granulats, laquelle engendre des gonflements qui peuvent entraîner des fissures. La Réaction Alkali-Carbonate ou dédolomitisation peut intervenir en remplaçant progressivement la dolomite par la calcite. La Réaction Alkali-Silicate est semblable à la Réaction Alkali-Silice mais de cinétique plus lente. La Réaction Alkali-Silice est la plus courante, c'est cette dernière qui est étudiée dans ce travail.

Le but de cette thèse est de valoriser des granulats potentiellement réactifs vis-à-vis de la RAS via l'utilisation de ciments composés. Il s'agira donc de mieux comprendre les mécanismes de la RAS via l'étude de la silice. Ainsi, la bibliographie rappelle dans une première partie les grands principes de la RAS et s'intéresse plus particulièrement aux paramètres d'influence notamment la silice. Puis, il s'agira de pallier à la RAS, pour cela quelques mesures préventives et recommandations sont présentées en seconde partie. Dans cette thèse, des schistes calcinés sont employés afin d'inhiber la RAS. La troisième partie de cette étude bibliographique est donc axée sur les additions minérales et notamment celles ayant un effet pouzzolanique.

I. La Réaction Alkali-Silice (RAS)

I.1. Qu'est ce que la Réaction Alkali-Silice ?

Le phénomène d'altération lié à la Réaction Alkali-Silice (RAS) a été mis en évidence pour la première fois en 1940 sur un barrage en Californie [Stanton 1940]. Elle s'est traduite par un écaillage prononcé du béton. D'autres ouvrages ont été également touchés à travers le monde : ponts, tunnels et autres ouvrages en béton dans diverses régions telles que l'Amérique du Nord, l'Europe Occidentale, l'Afrique Australe, l'Asie ou l'Amérique du Sud. Les fissures du béton dues à la RAS ont été pour la première fois constatées en France en 1976 sur un barrage. La RAS est une cause majeure de détérioration des structures et pavements [Mehta et Monteiro 1993] et reste un problème mondial [Broekmans 2012] comme l'indique la carte en *Figure I-1*. D'après l'enquête menée par un groupe d'experts scientifiques de l'OCDE en 1989 sur de nombreux ouvrages (environ 800 000 ponts), la RAS apparaît parmi les causes de désordre recensées [OCDE 1989]. De plus, elle peut être aussi initiatrice d'autres pathologies à la suite de l'altération des granulats du béton qui entraîne des fissures, telles que la corrosion des armatures ou bien le phénomène de gel-dégel qui peuvent prendre le relais et accentuer la dégradation du béton.

La RAS met en jeu les granulats, les alcalins de la solution interstitielle et la chaux de la pâte de ciment hydraté du béton. La réaction a lieu lorsque la silice dite réactive des granulats réagit avec les alcalins de la solution interstitielle principalement avec une humidité relative supérieure à 70 %. Il en

résulte la formation de produits expansifs responsables de la dégradation des bétons. D'autres paramètres interviennent et influent sur le degré d'action de la RAS, ces derniers sont présentés dans le paragraphe suivant.



Figure I-1: Carte du monde représentant les pays ayant des cas de RAS, ici en noir (carte probablement incomplète et en cours d'expansion) [Broekmans 2012].

I.2. Paramètres d'influence de la RAS

I.2.1. Les granulats

Les granulats sont issus de roches meubles (alluvions) ou de roches massives (calcaire par exemple). Ils ont une grande influence sur la cinétique et l'amplitude du gonflement généré par la RAS. Les granulats ont en effet des minéralogies qui peuvent être très variables notamment par leur silice, ce qui influe sur le développement de la RAS [Broekmans et Jansen 1998].

I.2.1.1. Formes de silices cristallines et cristallographiques

La classification des différentes variétés cristallographiques de la silice est complexe. Neuf polymorphes au sens strict sont répertoriés dont les plus connus sont le quartz α , le quartz β , la tridymite, la cristobalite à haute température, la coesite et la stishovite à haute pression, et la moganite [Broekmans 2004b]. D'autres polymorphes ont été également identifiés : la lechâtellerieite et la keatite [Heaney 1994]. Le quartz α est le plus stable à l'ambiante. D'autres espèces de silice existent et ont un intérêt plus particulier vis-à-vis de la RAS : l'opale, les cherts et la calcédoine, mais ne sont pas des

polymorphes au sens strict du terme [Broekmans 2004b]. Ces minéraux présentent des déformations et seraient donc plus réactifs.

En effet, la silice de formule générale SiO_2 , se caractérise par des tétraèdres SiO_4 liés entre eux par les oxygènes. Ces tétraèdres notés « Q_n » où n, compris entre 0 et 4, indique le nombre de liaisons siloxanes $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ pour un atome de silicium au centre d'un tétraèdre. Les tétraèdres Q_4 correspondent aux tétraèdres de formule SiO_2 constitués de quatre liaisons siloxanes comme représentés sur la *Figure I-2a*. Certains minéraux présenteraient des défauts c'est-à-dire des tétraèdres sous forme ionique $\equiv\text{SiO}^-$ ou sous forme hydroxylée $\equiv\text{Si-OH}$ (les silanols), constitués de trois liaisons siloxanes et d'un oxygène non pontant, notés Q_3 (*Figure I-2b*). Ces défauts cristallins joueraient un rôle facilitant le développement de la RAS [McNally et Richardson 2005], avec une augmentation de la solubilité en présence d'alcalins par rapport à un quartz sans défaut [Dolar-Manantuani 1983]. Lors de la RAS, l'attaque des Q_4 par les ions hydroxyles entraîne une rupture des ponts siloxanes. Il en résulte des tétraèdres Q_3 (les silanols). De même pour les tétraèdres Q_2 et Q_1 avec deux et trois oxygènes non pontants respectivement. Les tétraèdres Q_0 n'ont donc plus de liaisons siloxanes (*Figure I-2c*). Ces monomères caractérisent la silice dissoute présente principalement sous deux formes en fonction de la basicité du milieu : $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ou H_3SiO_4^- [Iler 1955, 1979].

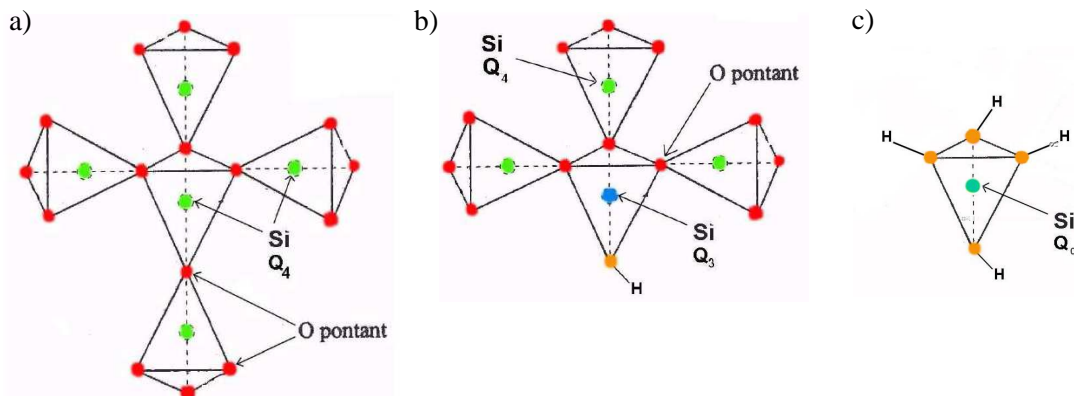


Figure I-2: Schéma des structures du silicium en configuration Q4 (a), Q3 (b) et Q0 (c).

Le Roux a répertorié les principales roches réactives vis-à-vis de la RAS et leurs formes de silices présentes dans le *Tableau I-1* [Le Roux 1999].

Différentes formes cristallines de silice pouvant avoir un rôle vis-à-vis de la RAS et donc intervenir dans les essais réalisés au cours de la thèse, sont présentées ci-après :

- *le quartz*

Le quartz est la forme la plus stable et presque inaltérable, elle est mise en évidence dans les roches sédimentaires, magmatiques et métamorphiques. De forme Q_4 , le quartz possède la solubilité la plus

faible de toutes les formes de silice [Broekmans 2004b]. Le quartz est composé de cristaux micrométriques à centimétriques. En microscopie optique, il apparaît quatre positions d'extinction totale à 90° les unes des autres, droites et nettes par opposition à ce qui peut être observé dans un quartz ayant subi des déformations.

Tableau I-1: Principales roches réactives vis-à-vis de la RAS [Le Roux, 1999].

ROCHES		MINÉRAUX SENSIBLES EN MILIEU ALCALIN
MAGMATIQUES	Granites, Granodiorites.	Quartz à réseau déformé, présentant une extinction ondulante, feldspaths altérés, joints de grains ouverts.
	Rhyolites, Dacites, Andésites, Trachyandésites, Basaltes.	Présence de verres siliceux ou de verres basaltiques plus ou moins dévitrifiés, présence de tridymite, cristobalite, d'opale.
	Obsidiennes, Tufs volcaniques, Rétinites.	Verres riches en silice, plus ou moins dévitrifiés, souvent microfissurés.
METAMORPHIQUES	Gneiss, Micaschistes.	Quartz à extinction ondulante. Micro quartz de seconde génération, joints de grains ouverts, minéraux feldspathiques et micacés altérés.
	Quartzites, Cornéennes.	Quartz associés à un ciment quartzeux et opalin. Présence de micro quartz de seconde génération. Présence de phyllosilicates. Présence de quartz à extinction ondulante ou de quartz microfissurés.
SEDIMENTAIRES	Grès, Quartzites.	Ciment siliceux mal cristallisé, joints de grains élargis.
	Grauwackes, Silites, Schistes quartzeux.	Minéraux phylliteux associés. Présence d'opale, de quartz microcristallins.
	Chailles, Silex.	Présence de calcédoine, d'opale.
	Calcaires, Calcaires dolomitiques, Dolomies.	Présence de silice de type opale en micronodules ou diffuse en réseau, associée ou non à des sulfures sédimentaires et des phyllites.

- *le quartz onduleux*

C'est un quartz ayant subi des déformations c'est-à-dire des dislocations [Götze 2009]. En microscopie optique son extinction est progressive et dite « onduleuse » [Hornain 1993; Le Roux 1999; Ponce et Batic 2006]. Dans le cas d'une déformation intense, le quartz recristallise, il est alors composé de cristallites (environ 20 µm) ce qui augmente sa réactivité avec la solution interstitielle [Michel *et al.* 2003].

- *le quartz microcristallin*

Cette famille de quartz regroupe de nombreuses formes telles que les calcédoines. Dans le cas de l'étude de la RAS, le terme microcristallin est réservé aux textures de 4 à 62 microns par le RILEM [Sims et Nixon 2003b]. Dans la présente thèse, le terme microcristallin est défini par une microstructure polycristalline de cristallites individuelles, tel que par Flörke *et al.* [Flörke *et al.* 1991]. Le quartz microcristallin ne se distingue pas à l'œil nu, les techniques de pétrographie restent limitées [Castro *et al.* 2012]. Le quartz microcristallin compose les silex [Jensen *et al.* 1957] et est observé dans les calcaires siliceux en plage d'environ 50 µm avec une infinité de cristaux de quartz onduleux aux contours diffus. Ils présentent donc des déformations telles que des dislocations.

- *Les calcédoines*

Elles sont constituées de fines cristallites, ou quartz cryptocristallin, et de défauts planaires structuraux [Miehe *et al.* 1984] c'est-à-dire des torsions des cristaux [Frondele 1978]. Les calcédoines sont dominantes parmi les différentes variétés de quartz microcristallins [Graetsch et Grünberg 2011]. Elles sont faites de fibres formées par un empilement de cristallites de quartz de 0,15 µm sous forme de veines ou nodules à structure fibrillaire. En microscopie optique, elles apparaissent tels que des cristaux onduleux allongés accolés les uns aux autres.

- *les opales cristallines avec un désordre*

La plupart des opales correspondent à des assemblages présentant des désordres et constitués de cristaux de cristobalites basse température, parfois mêlés à de la trydimite basse température [Michel *et al.* 2003]. Il s'agit d'un état dit « cryptocristallin » [Milot 1964] ni cristallin ni amorphe. Cet état, ainsi que la présence d'eau, d'ions étrangers, rendent ce minéral fortement réactif vis-à-vis de la solution interstitielle du béton. Stanton *et al.* [Stanton *et al.* 1942] ont ainsi montré qu'un pourcentage d'opale de 1 % était suffisant pour provoquer des désordres.

- *les opales non cristallines*

Deux groupes sont à distinguer notamment par leur microstructure [Langer et Flörke 1974] : les opales de type gel amorphe et celle de type verre amorphe. Les opales non cristallines de type gel amorphe possèdent des molécules d'eau interstitielles. Ce gel se compose de sphères secondaires, de structure

concentrique fine [Sanders 1964], qui consistent en un arrangement de petites sphères dites primaires [Jones et Segnit 1969]. L'eau est alors dans les interstices des sphères primaires et secondaires [Langer et Flörke 1974]. Les opales de type verre amorphe sont des verres de silice hydratés. Ces dernières contiennent une quantité importante de silanols.

- *La moganite*

Ce polymorphe a été initialement décrit par Flörke *et al.* [Flörke *et al.* 1976]. De forme microcristalline, polymorphe, dense, difficilement distinguable de la calcédoine (hormis au microscope électronique en transmission), elle se retrouve notamment sous forme d'inter-croissances [Miehe *et al.* 1984]. Sa structure consiste en un arrangement de fibres irrégulières formant des amas. Elle correspond à un empilement alterné de quartz droit et gauche [Miehe et Graetsch 1992]. La moganite est riche en défauts cristallins et pourrait ainsi avoir un impact sur la RAS [Broekmans 2002].

Une autre forme de silice de taille micronique a pu être observée et qualifiée de silice diffuse par le LCPC. Ses caractéristiques sont détaillées dans le paragraphe suivant.

I.2.1.2. La silice micronique

La silice micronique dite diffuse, de taille micronique (4 à 10 μm), présente une forte réactivité face à la solution alcaline [Guédon-Dubied *et al.* 2000] et donc vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS). Elle est présente surtout au sein des calcaires siliceux dans lesquels elle forme un fin réseau, elle peut être associée ou non aux veines argileuses, et parfois agglomérée ou disséminée dans la matrice carbonatée. Les plages de silice micronique possèdent dans certains cas une microporosité qui pourrait favoriser la diffusion des alcalins.

Lors de l'étude réalisée par Moundoungou [Moundoungou 2010], les zones caractérisées par de la silice diffuse dans le calcaire siliceux du Tournaisis montraient une concentration en alcalins relativement plus importante dans la silice micronique après altération des bétons, que dans le granulats brut non altéré. La silice micronique semble donc jouer un grand rôle dans la fixation des alcalins et l'expansion des bétons. Cependant, compte tenu de sa petite taille et du manque fréquent de contraste avec les autres phases en présence, l'identification de la silice micronique ne peut pas facilement s'effectuer par microscopie optique, il faut utiliser un microscope électronique. La proportion de silice micronique reste néanmoins difficile à estimer du fait des limites d'observation atteintes.

I.2.1.3. La granulométrie

Selon de nombreux auteurs, la classe granulométrique des granulats influe sur l'expansion du béton par la Réaction Alkali-Silice (RAS) [Diamond *et al.* 1981; Zhang *et al.* 1999; Ramyar *et al.* 2005; Multon *et al.* 2008; Multon *et al.* 2010; Alaejos et Lanza 2012]. En effet, la diminution de la

taille des grains diminue le caractère expansif du béton. Hanna fut probablement l'un des premiers à utiliser un minéral réduit en poudre afin de prévenir l'expansion causée par ce granulat réactif [Hanna 1947]. Dove a ainsi montré que la finesse du quartz pouvait jouer un rôle. La solubilité du quartz augmenterait significativement pour une granulométrie inférieure à 0,1 μm environ [Dove 1995]. Plusieurs recherches ont par la suite mis en évidence l'influence de la granulométrie lors de tests d'expansion sur des éprouvettes de mortier [Zhang *et al.* 1999; Cyr *et al.* 2009b; Ichikawa 2009; Multon *et al.* 2009] ou de béton [Cyr *et al.* 2009a].

Moisson a montré que l'emploi de particules fines réactives de taille inférieure à 80 μm a permis d'observer une réduction de l'expansion de bétons. En effet, le remplacement de sables par 20 % de fines inférieures à 80 μm réduisait les expansions de bétons ou mortiers et d'autant plus avec l'augmentation du taux de substitution [Moisson 2005]. Cette réduction est d'autant plus efficace que la poudre employée provient d'un granulat très réactif tel qu'une opale [Moisson 2005; Cyr *et al.* 2009b].

Pour expliquer cette baisse de l'expansion avec la diminution de la granulométrie, Multon suggère qu'un gel se forme au cours de la RAS puis migre dans la porosité du granulat et entraîne le gonflement de ce dernier. Le volume de chaque grain réagissant étant faible, le gonflement de l'ensemble s'en trouve réduit [Multon *et al.* 2008; Cyr *et al.* 2009b]. Une autre explication serait qu'une diminution de la granulométrie entraînerait une augmentation de la surface spécifique et donc de la réactivité, soit une croissance de la consommation des alcalins et plus particulièrement le calcium nécessaire à la création d'une barrière de diffusion. En présence de grains de petite taille, les alcalins et le calcium seraient donc consommés dans leur quasi-totalité selon la proportion des poudres, diminuant l'alcalinité de la solution et donc l'attaque des granulats plus gros [Cyr *et al.* 2009a]. Pour des grains de grande taille la réaction de consommation ne serait pas complète et entraînerait la formation de cette barrière de diffusion qui induit de fortes pressions de gonflement intragranulaire [Ichikawa et Miura 2007; Ichikawa 2009].

Cependant, il est important de remarquer que selon la granulométrie la proportion en silice peut varier et influencer le comportement expansif de mortiers ou bétons. Ce paramètre n'a pas été pris en compte lors des essais en laboratoire par certains de ces auteurs comme Multon [Multon *et al.* 2009].

D'autre part, il a été montré que le concassage pouvait influencer l'expansion due à la RAS. En effet, selon Ramyar *et al.* [Ramyar *et al.* 2005], les granulats concassés causent une expansion plus importante que les grains naturels quelle que soit la fraction granulométrique. En revanche, selon ce même auteur, l'angularité n'interviendrait pas.

Le gonflement des granulats dépendrait donc de la granulométrie et de la composition chimique c'est-à-dire de la proportion en silice. Or, ces seuls facteurs n'induisent pas la réaction, les alcalins sont les autres principaux acteurs entraînant un gonflement des granulats et donc des bétons.

I.2.2. Les alcalins

Les alcalins impliqués dans la Réaction Alkali-Silice (RAS), tels que les ions sodium et potassium, proviennent de différentes sources dans les bétons, principalement du clinker mais aussi des additions, des adjuvants, de l'eau et des granulats. Des apports extérieurs sont également possibles telle que l'eau de mer pour des constructions en front de mer.

Dans les granulats, les alcalins pourraient provenir des micas ou des argiles et ainsi intervenir dans la RAS [Broekmans et Jansen 1998]. Les phyllosilicates pourraient jouer un rôle de catalyseur. En effet, les feldspaths et micas pourraient libérer des alcalins lors de leur dissolution [van Aardt et Visser 1978; Bérubé *et al.* 2002; Constantiner et Diamond 2003]. Néanmoins, les alcalins disponibles ne sont présents dans les feldspaths, qu'en faible proportion (inférieure à 1 % en général) [Bérubé *et al.* 2002] et doivent faire un long parcours avant d'atteindre un site actif [Hornain 1993]. Ceux-ci ne participeraient donc que très faiblement à l'enrichissement du béton en comparaison avec les alcalins de la solution interstitielle du ciment et des ajouts. En effet, le relargage des alcalins issus des granulats est complexe et dépend de la porosité et de la perméabilité, ce qui influe sur la diffusion [Broekmans 2012]. Selon certains auteurs [Hornain 1993; Bérubé *et al.* 2002; Lukschová *et al.* 2009b], les feldspaths n'auraient donc pas d'influence sur la RAS. L'impact des feldspaths reste donc controversé.

Dans la pâte de ciment hydratée, les alcalins sont initialement présents dans les phases anhydres sous la forme de sulfates puis se dissolvent pour donner les bases KOH et NaOH lors de l'hydratation. Ils s'accumulent dans la solution interstitielle ou sont fixés par les hydrates du ciment [Dron et Brivot 1993; Hong et Glasser 1999]. Les deux principaux produits d'hydratation du ciment Portland dans les bétons ordinaires sont les C-S-H (environ 70 % de la pâte de ciment durcie [Black *et al.* 2006]) et la portlandite, phase cristalline de formule $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les alcalins ont un rôle majeur dans le démarrage et l'évolution de la RAS. Les alcalins seraient transportés de la solution interstitielle vers les granulats par la porosité de ces derniers [Poole 2004]. En revanche, chaque alcalin semble avoir son propre mécanisme diffusif qui varie également avec le béton usité [Poole 2004]. Le sodium aurait une plus grande capacité de diffusion au regard du lithium d'où l'absence d'expansion avec ce dernier [Feng *et al.* 2008]. Lorsque l'on obtient des sites ionisés après la cassure des ponts siloxanes, les alcalins vont neutraliser ces sites. En fonction de l'ion utilisé, la RAS se développera ou non. Ceci dépendrait du rayon hydraté des cations, notamment entre le sodium et le potassium avec une plus forte expansion pour le sodium. Selon Shomglin, l'altération des granulats par les alcalins est d'autant plus importante que les granulats présentent des défauts dans les structures cristallographiques des phases qui les composent [Shomglin *et al.* 2003], et ne dépendrait pas de la diffusion des ions.

Le gonflement des mortiers est lié au rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. La teneur en alcalins (sodium et potassium dans le ciment) est exprimée en Na_2O équivalent en Kg/m^3 ou en % de la masse du ciment selon : $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{ K}_2\text{O}$.

Pour une teneur en alcalin donnée, il existe une teneur en silice réactive correspondante qui induit une expansion maximale. Ce point est appelé « pessimum ». Trois zones sont distinguées pour caractériser les granulats sur la *Figure I-3* [Michel 2000] :

- Les granulats NR dits Non Réactifs : l'expansion de l'éprouvette est inférieure au seuil de 0,04 %.
- Les granulats PR dits Potentiellement Réactifs : l'expansion de l'éprouvette est supérieure au seuil admis.
- Les granulats PRP dits Potentiellement Réactifs à effet de Pessimum : l'expansion de l'éprouvette est supérieure au seuil et peut passer par un maximum en fonction de la teneur en silice soluble potentiellement réactive.

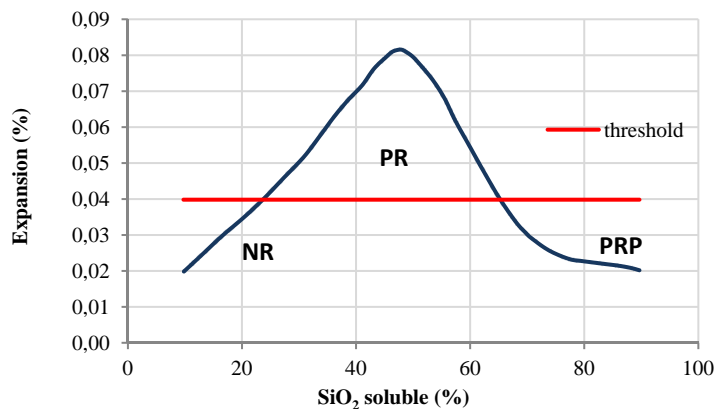


Figure I-3: Représentation de l'effet pessimum et classification des granulats [Michel *et al.*, 2000].

Les alcalins deviendraient préjudiciables pour la structure au-delà d'un certain seuil. En termes de conception, ce seuil se situe en général entre 1,5 et 5 Kg d'alcalins par m^3 de béton en fonction de la réactivité des granulats employés [Hobbs 1988; Nixon et Blackwell 2000]. D'autre part, Moundoungou a tiré de ses observations un seuil en-dessous duquel les phases siliceuses réactives sont capables de fixer des alcalins sans être dégradées au travers des silanols initiaux. Le seuil à l'intérieur des phases siliceuses réactives des granulats serait de l'ordre de 0,5 à 0,6 % en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ pour des bétons de silex de Conchil le Temple et entre 0,4 et 0,5 % pour des bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis [Moundoungou 2010].

D'après nombre de références, le gonflement serait dû à un autre paramètre essentiel : le calcium, libéré avec les ions hydroxydes lors de la solubilisation de la chaux. La chaux représente donc un paramètre essentiel.

I.2.3. La chaux

La chaux a un rôle important puisqu'elle est à la fois un réservoir à ions hydroxydes mais aussi à ions calcium qui favorisent la formation de C-S-H et/ou C-N-S-H et /ou C-K-S-H.

Après consommation des ions hydroxydes disponibles lors de la Réaction Alkali-Silice (RAS), le déficit induit la solubilisation de la chaux afin de libérer des ions hydroxydes OH^- et calcium Ca^{2+} pour réamorcer la RAS. La solubilisation de la chaux libère donc des ions calcium qui pourraient selon certains auteurs [Chatterji et Thaulow 2000; Hou *et al.* 2004; Ichikawa 2009] participer à la formation d'une barrière de diffusion constituée de C-S-H et/ou C-N-S-H et /ou C-K-S-H. Ce mécanisme sera développé plus amplement dans le paragraphe I.3. Néanmoins, la solubilisation de la chaux dépend de la concentration en alcalins et de la température. Durant la RAS, la soude et/ou la potasse sont partiellement consommées permettant ainsi d'augmenter la concentration en ions calcium [Wang et Gillott 1991]. En revanche, la chaux est moins soluble lors de l'augmentation de la température [Oates 1998].

I.2.4. La température

Il a été montré que la température intervenait dans la Réaction Alkali-Silice (RAS) [Jones et Tarleton 1958; Diamond *et al.* 1981]. En effet, l'augmentation de la température accélère le démarrage de la réaction et la réaction par la suite. Bulteel a de plus ajouté que cette augmentation accélérerait la cinétique de réaction de dissolution sans intervenir dans le mécanisme réactionnel en présence de silice en milieu modèle [Bulteel 2000]. D'autres études de laboratoire ont également montré une accélération de la vitesse initiale de l'expansion lors de l'augmentation de la température [Larive 1997; Dehaut 2002; Berra *et al.* 2005]. Ceci a été effectivement vérifié plus tard par Moundoungou [Moundoungou 2010] à 60 °C et 38 °C pour des calcaires siliceux (*Figure I-4a*). Toutefois, un changement de comportement a été noté lors de l'augmentation de la température avec une cinétique plus rapide en début de réaction et une asymptote plus faible [Larive 1997; Moundoungou 2010]. Des tests à 60 °C réalisés par Moundoungou ont également montré une inversion des courbes d'expansions de bétons tout calcaire siliceux du Tournaisis avec celles de bétons composés de sables de calcaire siliceux du Tournaisis et gravillons de calcaire du Boulonnais par rapport à des essais à 38°C (*Figure I-4a*). De plus, le calcaire siliceux du Tournaisis, utilisé par Moundoungou, pouvait être caractérisé de potentiellement réactif (PR) à 38 °C. À 60 °C, ce dernier se comportait en potentiellement réactif à effet de pessimum (PRP) (*Figure I-4b*). Un changement de comportement a donc été noté pour une température élevée lors de l'évolution de la proportion en silice libre. Une modification du mécanisme réactionnel serait donc possible avec une compétition entre la neutralisation des silanols initiaux et l'altération de la silice et/ou par une lixiviation des alcalins de la solution interstitielle.

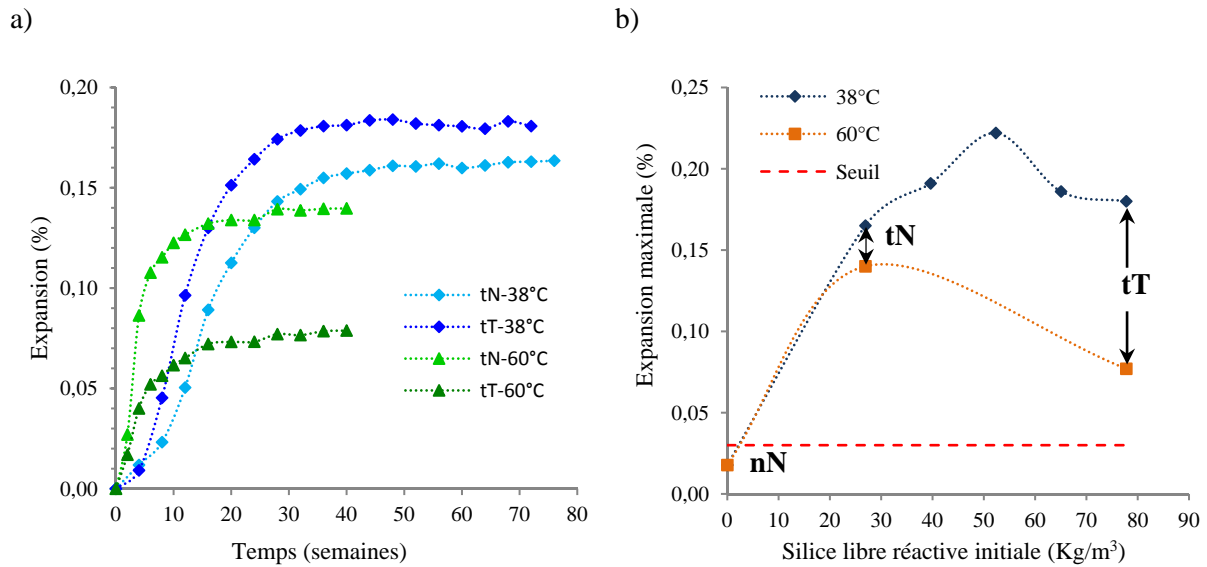


Figure I-4: Expansions à 38 et 60 °C de bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis en fonction du temps (a) et en fonction de la proportion en silice libre réactive initiale (b) [Moundougou 2010].

t,T : Tournaisis, n,N : Boulonnais

Lettres minuscules : sables, lettres majuscules : gravillons

I.2.5. L'Humidité Relative

L'eau est le vecteur de transport des alcalins, de la silice dissoute et de la chaux. La Réaction Alcali-Silice se produit le plus clairement à un niveau d'humidité relative supérieur à 70 % [Hornain 1993]. Cette réaction dépendrait donc d'un degré de saturation en eau [Larive *et al.* 2000; Poyet 2003]. En effet, pour que la réaction se fasse l'eau doit atteindre la porosité interne des granulats.

I.2.6. Conclusion

Les principaux paramètres influençant la Réaction Alcali-Silice sont donc les granulats c'est-à-dire leur granulométrie et le type de silice qu'ils renferment, les alcalins et la chaux. A ceux-ci s'ajoutent des paramètres secondaires comme la température et l'humidité relative. La silice est le paramètre récurrent le plus important, lié aux autres par son type, sa taille, sa proportion et sa réactivité. Cette silice sera plus particulièrement étudiée dans ce manuscrit.

I.3. Principaux mécanismes réactionnels développés

Différents modèles existent pour décrire la destruction du réseau siliceux et l'évolution des produits et réactifs dans le matériau. Les trois premiers modèles mis en évidence, le mécanisme de Dent-Glasser et Kataoka, celui de Poole ou encore de Wang et Gillott, décrivent la Réaction Alcali-Silice comme un processus topo-chimique c'est-à-dire une réaction avec rupture des liaisons du réseau

siliceux par les ions hydroxyles sans avoir nécessairement mise en solution de la silice. Un dernier processus, le modèle de Dron, est un processus de dissolution précipitation basé sur la mise en solution de la silice suite à la rupture des liaisons siloxanes.

I.3.1. Mécanisme de Dent-Glasser et Kataoka

Selon Dent-Glasser et Kataoka, l'attaque du réseau siliceux par les ions OH^- se décompose en deux phases [Dent Glasser et Kataoka 1981] :

- L'ionisation des groupements silanols : $\text{SiO}_{5/2}\text{H} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_{5/2}^- + \text{H}_2\text{O}$ [éq. I-1]
- La rupture des ponts siloxanes : $2 \text{SiO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{SiO}_{5/2}\text{H} + \text{SiO}_{5/2}^-$ [éq. I-2]

Les ions siliceux formés, $\text{SiO}_{5/2}^-$, sont ensuite neutralisés par les alcalins (Na^+ ou K^+)

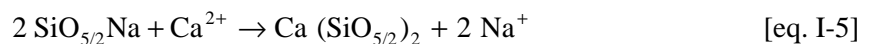


Ces réactions conduisent à la découpe du réseau siliceux et à la formation de gel silico-alcalin et au passage en solution de la silice réactive sous la forme de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ou H_3SiO_4^- en fonction de la valeur du pH.

Ce modèle qui est le plus explicite ne fait en revanche pas intervenir la chaux qui semble avoir un rôle important dans la Réaction Alkali-Silice. Le mécanisme de Poole répond donc à cette remarque en ajoutant ce paramètre dans les équations chimiques.

I.3.2. Mécanisme de Poole

Le modèle de Poole est basé sur le mécanisme de Dent-Glasser et Kataoka avec la prise en compte du rôle que joue la chaux [Poole 1992]. Selon Poole, la chaux aurait deux rôles, celui de réservoir d'ions hydroxyles pouvant remplacer ceux consommés par la Réaction Alkali-Silice, par dissolution de la chaux [éq. I-4] et celui de permettre la remise en solution de l'ion sodium [éq. I-5] via la substitution du sodium par le calcium issu de la chaux [éq. I-4]. La chaux permet ainsi l'entretien de la réaction.



I.3.3. Mécanisme de Wang et Gillott

D'après Wang et Gillott, le mécanisme réactionnel se déroule en quatre étapes [Wang et Gillott 1991]. La première correspond à un échange cationique en surface entre les protons des groupements silanols et les cations de la solution interstitielle (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}). Ensuite, l'attaque des ions hydroxyles entraîne la rupture des liaisons siloxanes. Cette seconde étape se poursuit grâce à la

libération d'ions hydroxydes par la chaux dissoute. S'en suit la formation des complexes alcalis-silice expansifs susceptibles d'adsorber de l'eau après échange cationique entre les protons des silanols et les alcalins (K^+ et Na^+) dans une troisième étape. Les ions calcium ont une diffusion inférieure à celle des alcalins qui peut s'expliquer par une solubilité de la chaux plus faible que les hydroxydes alcalins. De plus, le rayon hydraulique affectant la diffusion des cations vers les sites réactionnels, l'ion Ca^{2+} hydraté ayant un plus grand rayon hydraulique que les alcalins, diffusera moins. Ainsi, une fois l'expansion réalisée, les ions calcium peuvent diffuser vers les sites du complexe alcali-silice en dernière étape, l'échange cationique entre les alcalins et les ions calcium est alors possible. Les liaisons O-Ca étant plus fortes que les liaisons O-Na ou O-K [Greenberg 1956], les complexes chaux-alcalins-silice sont jugés non gonflants. Les alcalins partiellement remplacés par les ions calcium sont de nouveau disponibles pour poursuivre la réaction.

I.3.4. Modèle de Dron

Le modèle de Dron [Dron 1990] permet de décrire le processus de dissolution-précipitation. La première étape est la mise en solution de la silice issue de la rupture des ponts siloxanes par les ions hydroxydes. Les ions calcium et siliceux vont ensuite précipiter. Afin de schématiser son approche thermodynamique, il a établi le diagramme du système CaO-KOH-SiO₂-H₂O (*Figure I-5*). En fonction de la concentration en ions siliceux, calcium et potassium, les produits formés sont du type C-S-H et/ou C-K-S-H.

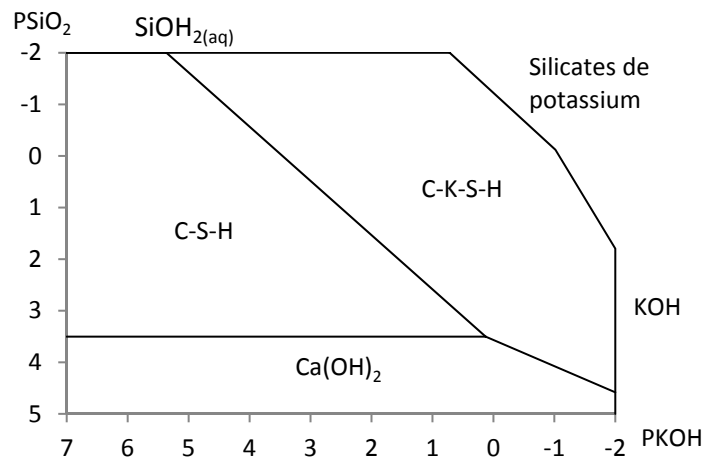


Figure I-5: Diagramme du système CaO-KOH-SiO₂-H₂O [Dron 1990].

I.4. Principales hypothèses de gonflement

Afin de décrire le mécanisme de gonflement des bétons, plusieurs hypothèses ont été émises, néanmoins un consensus n'est pas encore établi. La première hypothèse repose sur le modèle de Gouy-Chapman-Stern : le gonflement serait engendré par des forces de répulsions. La seconde hypothèse explique ce gonflement par l'absorption d'eau par les gels à travers une pression osmotique. La

troisième est basée sur le modèle de Dron (voir paragraphe I.3.4.) : la formation des C-S-H génèrerait une pression de cristallisation faisant gonfler le béton. Enfin, la dernière hypothèse développée selon trois approches, suppose qu'un gonflement granulaire serait à l'origine du gonflement du béton.

I.4.1. Gonflement engendré par la double couche électronique

Le gonflement induit par la double couche électronique (selon le modèle de Gouy-Chapman-Stern) serait dû à des phénomènes de répulsion à la surface des grains. En effet, l'attaque du réseau siliceux engendre la création de charges négatives qui sont compensées par les cations disponibles (alcalins et ions calcium). Selon Prezzi [Prezzi *et al.* 1997], le gonflement serait engendré par des forces de répulsion électriques entre les couches.

I.4.2. Gonflement résultant de la pression osmotique

Cette théorie a été initialement proposée par Dent-Glasser [Dent Glasser 1979, 1980; Dent Glasser et Kataoka 1981] puis émise par d'autres auteurs [Diamond 1989; Poole 1992]. Lors de l'altération du granulats et de la formation de gels, des charges négatives apparaissent. Afin de respecter l'électroneutralité, les ions alcalins solvatés diffusent dans les gels. L'eau contenue dans les gels ayant un potentiel chimique plus faible que l'eau de la solution interstitielle, une pression osmotique produit la migration de l'eau vers les gels. Cette absorption d'eau par les gels serait à l'origine du gonflement.

I.4.3. Gonflement résultant de pression de cristallisation

Cette approche est basée sur le modèle de Dron. La pression de cristallisation générée par la formation des produits de la réaction (C-S-H/C-K-S-H) issus du processus de dissolution-précipitation serait à l'origine du gonflement. La pression induite est donnée par la formule de Riecke :

$$P = \frac{-\Delta G}{V_{mol}} \quad [\text{éq. I-6}]$$

avec ΔG la variation d'enthalpie libre de la réaction de précipitation et V_{mol} le volume molaire du précipité [Dron 1990; Dron et Brivot 1993; Dron *et al.* 1998].

I.4.4. Gonflement granulaire

Le gonflement granulaire peut s'effectuer selon trois approches : un mécanisme basé sur le bilan de matière au sein du granulats [Chatterji et Clausson-Kaas 1984; Chatterji *et al.* 1986; Chatterji *et al.* 1987, 1988], un mécanisme basé sur la formation de gels hydratés expansifs conditionnée par l'existence d'une barrière de diffusion semi-perméable [Ichikawa et Miura 2007; Ichikawa 2009] et un processus de gonflement structural [Garcia-Diaz *et al.* 2006].

Le mécanisme proposé par Chatterji est fondé sur la coexistence de deux flux de matière opposés : un flux « entrant » dans le granulats réactif représentant les ions alcalins, d'ions hydroxyles (qui vont

neutraliser les silanols et contribuer à la rupture des liaisons siloxanes) et les molécules d'eau, et un flux « sortant » du grain constitué des ions siliceux (issus de la dissolution interne de la silice). Si le flux « entrant » est supérieur au flux « sortant » il y a accumulation d'espèces dans le granulat réactif menant à son expansion [Chatterji et Thaulow 2000]. Dans ce cas, il y aurait formation de produits siliceux (C-S-H et/ou C-N-S-H et/ou C-K-S-H) en périphérie qui vont former une barrière de diffusion.

Le mécanisme de gonflement décrit par Ichikawa conduirait à la formation de deux types de phases : des silicates alcalins hydratés (C-S-H et/ou C-K-S-H) dits « matures » en contact avec la pâte de ciment et des silicates alcalins hydratés dits « immatures ». Ces derniers seraient présents entre les C-K-S-H « matures » et le grain de silice et formeraient une barrière de diffusion fine et rigide semi-perméable. Ceci permettrait la poursuite de la réaction de rupture des ponts siloxanes en laissant entrer les alcalins et ions hydroxyles mais ne laisserait pas les ions siliceux passer vers l'extérieur de la barrière entourant le grain siliceux. Ceci générerait une pression à l'origine du gonflement et de la fissuration [Ichikawa et Miura 2007; Ichikawa 2009].

Selon Garcia-Diaz le processus réactionnel se fait selon trois étapes. Premièrement, la neutralisation des silanols par les alcalins puis, la rupture des ponts siloxanes par les ions hydroxyles et enfin la dissolution de la silice. Lors de la seconde étape, des produits silico-alcalins constitués de tétraèdres Q_3 se formeraient. Ces tétraèdres seraient à l'origine de l'augmentation du volume granulaire dans un milieu réactionnel modèle et dans une matrice de type mortier [Garcia-Diaz *et al.* 2006].

Monnin a développé un modèle de gonflement basé sur la variation de volume du béton composé de silex ou de calcaire siliceux [Monnin 2005]. Dans la présente thèse, le granulat calcaire siliceux de Brunnen a été plus particulièrement étudié. Ainsi, le modèle sur calcaire siliceux développé par Monnin est présenté ci-après. Le modèle prend en considération que le gonflement d'un béton peut se décomposer selon différentes échelles. Premièrement à l'échelle du réseau siliceux, la formation de tétraèdres Q_3 suite à la coupure des liaisons siloxanes par les ions hydroxyles est responsable du processus d'expansion de la silice libre réactive.

$$\left(\frac{DV}{V}\right)_{\text{silice libre réactive}} = \left(\frac{DV}{V}\right)_{Q_3} \times DMFQ_3 \quad [\text{éq. I-7}]$$

Avec :

$DMFQ_3$: fraction molaire de Q_3

$\left(\frac{DV}{V}\right)_{Q_3}$: dilatation chimique induite par la formation d'une mole de Q_3

Deuxièmement, le gonflement de cette silice libre réactive engendre le gonflement de la matrice carbonatée se traduisant par des fissurations micro et macroscopiques.

$$\left(\frac{DV}{V}\right)_{\text{granulat}} = (a_{\text{silice libre réactive}}^{\text{matrice calcaire}}) \times (\%V_{\text{silice libre réactive}}^{\text{granulat}}) \times \left(\frac{DV}{V}\right)_{\text{silice libre réactive}} \quad [\text{éq. I-8}]$$

Avec :

$(a_{\text{silicelibre}}^{\text{matricecalcaire}})$: amplification par la matrice calcaire de l'expansion de la silice libre réactive

$(\%V_{\text{silicelibre}}^{\text{granulat}})$: pourcentage volumique de la silice libre réactive dans le granulat (sable ou granulat)

Enfin, à l'échelle du béton le gonflement du composite particulaire calcaire siliceux mène au gonflement de la matrice poreuse cimentaire pouvant se traduire par des fissurations.

$$\left(\frac{DL}{L}\right)_{\text{béton}} = (a_{\text{matrice calcaire}}^{\text{pâte de ciment}}) \times (\%V_{\text{granulat}}^{\text{béton}}) \times \left(\frac{DV}{V}\right)_{\text{granulat}} \quad [\text{éq. I-9}]$$

Avec :

$(a_{\text{silicelibre}}^{\text{matricecalcaire}})$: amplification par la pâte de ciment de l'expansion du granulat

$(\%V_{\text{silicelibre}}^{\text{granulat}})$: pourcentage volumique du granulat (sable ou gravillon) dans le béton

Afin d'expliquer le phénomène d'expansion observée sur des bétons de calcaire siliceux, Monnin a donc proposé un premier modèle chimique de gonflement multi-échelle [Monnin 2005]. Moundougou a ensuite proposé un phénomène de neutralisation des alcalins par les silanols initiaux de la silice pour expliquer l'apparition ou non d'une expansion [Moundougou 2010]. La neutralisation des alcalins par les silanols s'effectuerait jusqu'à un certain seuil, au-delà, les liaisons siloxanes des Q₄ se rompent par l'attaque des ions hydroxyles et des alcalins pour entraîner une expansion des bétons. Pour résumer ce modèle, un schéma est présenté *Figure I-6*.

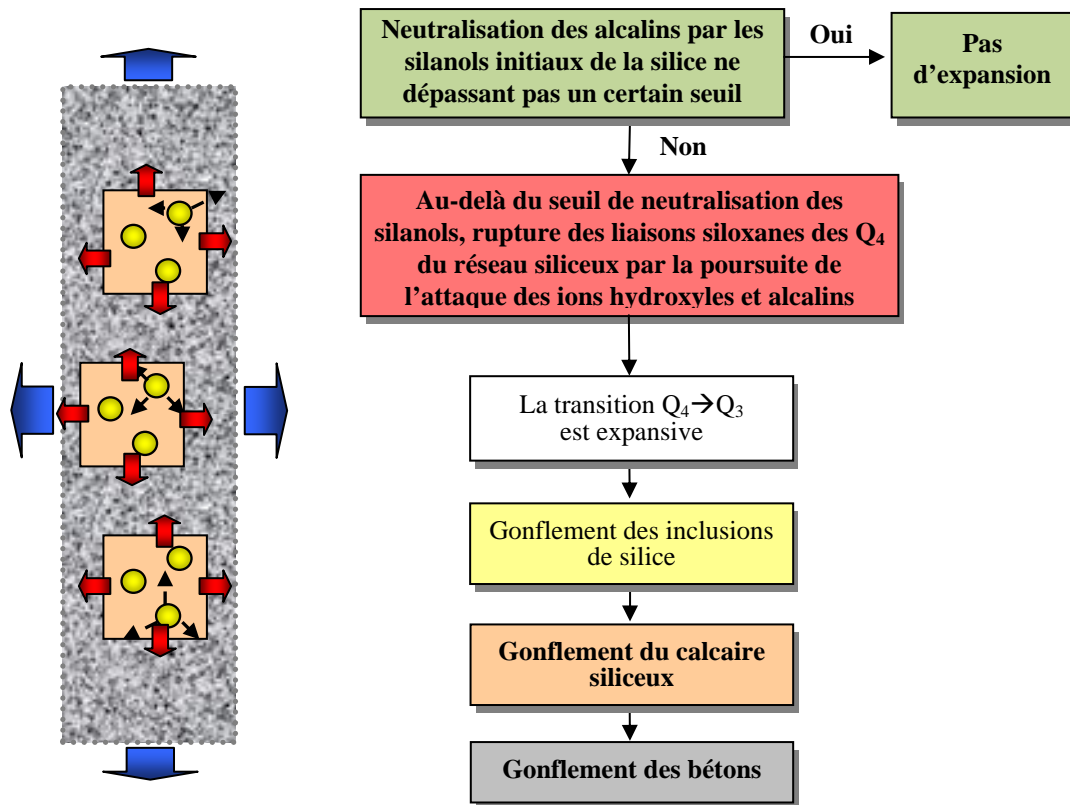


Figure I-6: Schéma du mécanisme d'expansion des bétons à base de calcaire siliceux selon un modèle granulaire avec la prise en compte de la neutralisation des alcalins par les silanols initiaux [Moundoungou 2010].

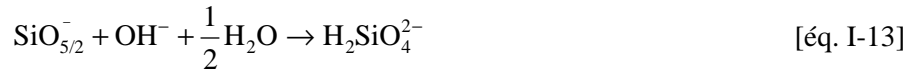
I.5. Mécanisme réactionnel considéré

À partir des différents mécanismes présentés, le mécanisme de la Réaction Alkali-Silice (RAS) pris en compte dans nos travaux est constitué de trois étapes :

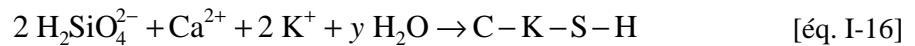
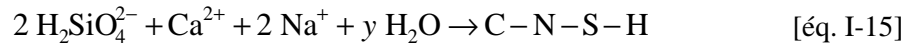
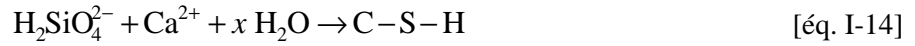
Etape 1 : Formation des tétraèdres Q_3 par l'attaque des ions hydroxyles selon les réactions [éq. I-10] et [éq. I-11]. Neutralisation des sites ionisés par les alcalins selon la réaction [éq. I-12]. Les Q_1 et Q_2 sont négligés [Bulteeel, 2000].



Etape 2 : Dissolution des tétraèdres Q_3 sous la forme de tétraèdres Q_0 en solution suite à la poursuite de la découpe des liaisons siloxanes. En considérant l'espèce $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$ comme prépondérante compte tenu de la forte concentration en ions hydroxyles, la réaction de dissolution se fait selon la réaction [éq. I-13].

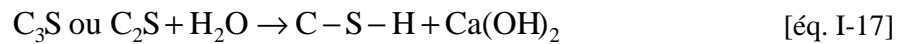


Etape 3 : Diffusion de la silice dissoute dans la solution interstitielle et formation avec des alcalins de silicates de calcium hydratés et/ou silicates calco-sodiques hydratés et/ou silicates calco-potassiques hydratés.

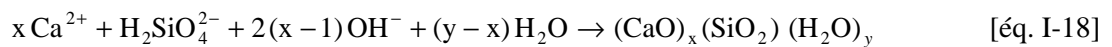


I.6. Les produits de réaction

Lors de l'hydratation du ciment se forme le principal constituant de la pâte de ciment hydraté: les Silicates de Calcium Hydratés ou C-S-H. Les C-S-H sont assimilés au système CaO-SiO₂-H₂O et possèdent une stœchiométrie variable qui est caractérisée par le rapport Ca/Si noté aussi C/S. Les silicates de calcium hydratés sont donc des produits de l'hydratation de silicates de calcium contenus dans le clinker du ciment, l'alite (C₃S) et la bélite (C₂S) :



Cette réaction résume plusieurs réactions chimiques dont la dissolution du C₃S et du C₂S qui conduisent à la formation d'autres espèces silicatées en solution (H₄SiO₄, H₃SiO₄⁻ et H₂SiO₄²⁻) en équilibre les unes avec les autres. Lors de la Réaction Alkali-Silice (RAS), la silice est dissoute pour former également ces espèces silicatées. L'espèce majoritaire, H₂SiO₄²⁻ au vu de la basicité du milieu, réagit avec les ions calcium et les ions hydroxyles pour former des C-S-H :



La taille des particules de C-S-H est estimée à 5 nm dans le sens de l'empilement des feuillets (soit environ 4 feuillets) [Gauffinet *et al.* 1998]. Les C-S-H sont caractérisés par une structure en aiguilles, ils présentent donc un certain ordre à l'échelle nanométrique [Lecoq 1993; Viehland *et al.* 1996; Xu et Viehland 1996; Nonat 2004] tandis qu'ils semblent avoir une structure plutôt désordonnée à plus grande échelle. Après plusieurs études, il a été rapidement reconnu que les C-S-H ont une structure lamellaire constituée de feuillets proche de celle des argiles [Powers et Brownyards 1948; Feldman et Serada 1970]. En effet, une région nanocristalline se formerait sous forme de lamelles empilées. Puis des aiguilles tendraient à croître proche de la zone centrale plus riche en silice pour

former des morphologies sphériques [Williamson 1968; Gartner 1997; Kurtis *et al.* 1998; Gartner *et al.* 2000].

Les C-S-H se caractérisent par des ratios C/S variables et des structures changeantes avec ceux-ci. Des classes [Black *et al.* 2006] et des modèles [Taylor 1950; Cong et Kirkpatrick 1996; Nonat et Lecoq 1998] ont été proposés pour les distinguer et pour mieux les décrire.

D'autre part, les gels de type alcali-silice issus de la RAS auraient typiquement des compositions avec des ratios $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 \approx 0,05-0,6$ et $(\text{CaO}+\text{MgO})/\text{SiO}_2 \approx 0-0,2$ [Knudsen et Thaulow 1975; Struble 1979] qui varient avec l'âge et la distance au site de réaction [Knudsen et Thaulow 1975; Dent Glasser et Kataoka 1981; Diamond 2000]. Ils auraient des compositions très similaires aux C-S-H d'après une étude pétrographique de Thomas [Thomas 2001]. Ces gels pourraient être plutôt à l'état liquide ou à l'état solide selon les concentrations de ses composants (sodium, potassium, silice, hydroxyde de calcium, etc.) [Ghanem *et al.* 2010]. Helmuth et Stark résumant la composition des gels issus de la RAS en détail [Helmuth et Stark 1992]. Ils seraient formés de deux composants : les silicates de calcium alcalins et les silicates alcalins. La structure des gels produits par la RAS serait variable au cours du temps et selon les méthodes d'essais. En effet des essais ont montré que les gels étaient amorphes pour des bétons jeunes et dans des essais de mortiers. En revanche, pour un béton vieux (ponts de 50-80 ans), le gel de RAS avait une structure partiellement cristalline riche en calcium [Šachlová *et al.* 2010].

I.7. Conclusion sur la Réaction Alcali-Silice (RAS)

La Réaction Alcali-Silice (RAS) est une réaction complexe qui fait intervenir de nombreux paramètres. Plusieurs auteurs ont ainsi tenté de simuler la RAS pour mieux comprendre les mécanismes qui interviennent [Nielsen 1983; Charlwood et Solymar 1994; Furusawa *et al.* 1994; Sellier 1995; Léger *et al.* 1996; Bulteel 2000; Ulm *et al.* 2000; Riche 2003; Farage *et al.* 2004; Monnin 2005; Fairbairn *et al.* 2006; Garcia-Diaz *et al.* 2006; Saouma et Perotti 2006; Comi *et al.* 2009; Grimal *et al.* 2010; Moundougou 2010; Comi *et al.* 2012]. Néanmoins, un certain consensus demeure sur le mécanisme chimique comme présenté dans le paragraphe I.5. En revanche, le mécanisme de gonflement est plus controversé. Pour pallier au développement de la RAS et donc au phénomène d'expansion des bétons, des recherches effectuées sur cette réaction ont toutefois permis de développer quelques mesures préventives de base permettant l'emploi de certains granulats réactifs et donc leur valorisation.

II. Les mesures préventives pour se prémunir de la RAS

Des travaux axés sur les paramètres influençant le gonflement ont permis d'aboutir à des méthodes préventives pour se prémunir de la Réaction Alcali-Silice (RAS). Les trois paramètres

essentiels au développement de la RAS (silice réactive, alcalins, humidité) font l'objet d'études afin d'éviter que ces trois acteurs déclenchants ne soient réunis. Les recherches menées ont ainsi permis au LCPC de proposer un certain nombre de recommandations [LCPC 1994]. Ces dernières ont pour but de définir en fonction de l'environnement (*Tableau I-2*) et du type d'ouvrage (*Tableau I-3*) un niveau de prévention (A, B ou C) à atteindre pour lequel il faudra s'orienter vers le ou les critères d'acceptation appropriés (*Tableau I-4*).

Tableau I-2: Classes des environnements des constructions selon le LCPC

CLASSES	TYPES D'OUVRAGES OU DE PARTIES D'OUVRAGES
<p>Classe 1 Environnement sec ou peu humide (hygrométrie inférieure à 80%)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Intérieurs de bâtiments ou de bureaux. - Ouvrages protégés contre les sources d'eau, les intempéries et les condensations, par une étanchéité régulièrement entretenue. - Dallages sur terre-plein drainé. - Pièces d'épaisseur inférieure à 50 cm.
<p>Classe 2 Environnement avec hygrométrie > 80% ou en contact avec l'eau</p>	<p>a) Gel peu fréquent et peu intense</p> <ul style="list-style-type: none"> - Intérieurs de bâtiments où l'humidité est élevée (laveries, réservoirs, piscines, etc.) - Parties extérieures exposées. - Parties en contact avec un sol non agressif et/ou l'eau. <p>b) Avec gel</p> <ul style="list-style-type: none"> - Parties extérieures exposées au gel - Parties en contact avec un sol non agressif et/ou l'eau et exposées au gel. - Parties intérieures où l'humidité est élevée et exposée au gel.
<p>Classe 3 Environnement avec hygrométrie > 80% et avec gel et fondants</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Parties intérieures et extérieures exposées au gel et aux fondants salins
<p>Classe 4 Environnement marin</p>	<p>a) Gel peu fréquent et peu intense</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eléments complètement ou partiellement immergés dans l'eau de mer ou éclaboussés par celle-ci. - Eléments exposés à un air chargé en sel (zone côtière). <p>b) Avec gel</p> <ul style="list-style-type: none"> - Eléments complètement ou partiellement immergés dans l'eau de mer ou éclaboussés par celle-ci et exposés au gel. - Eléments exposés à un air chargé en sel et au gel.

Tableau I-3: Catégories d'ouvrage selon le LCPC

CATEGORIES	OUVRAGES
Catégorie I	- Ouvrages en béton de classe < B 16, les blocs. - Eléments non porteurs situés à l'intérieur de bâtiments - Eléments aisément remplaçables. - Ouvrages provisoires. - La plupart des produits préfabriqués en béton.
Catégorie II	- La plupart des bâtiments et des ouvrages de génie civil.
Catégorie III	- Ouvrages de génie civil pour lesquels le maître d'ouvrage juge l'apparition du risque d'alcali-réaction inadmissibles, tels que : Bâtiments réacteurs des centrales nucléaires et réfrigérants- Barrages – Tunnels – Ponts et viaducs exceptionnels au sens de l'annexe B, page prévention des désordres dus à l'alcali-réaction – Monuments ou bâtiments de prestige.

Tableau I-4: Niveaux de prévention en fonction de la catégorie d'ouvrage et de la classe environnementale selon le LCPC

Classe d'environnement Catégorie d'ouvrage	1 Sec ou peu humide	2 Humide et eau	3 Humide avec gel et fondant	4 Milieu marin
Catégorie I Risque faible - acceptable	A	A	A	A
Catégorie II Risque peu tolérable	A	B	B	B
Catégorie III Risque inacceptable	C	C	C	C

Selon le niveau de prévention, les recommandations sont les suivantes :

- Niveau A : pas de préventions particulières à prendre vis-à-vis de la RAS
- Niveau B : ce niveau de prévention concerne une part importante des ouvrages rencontrés en génie civil. Afin de répondre aux critères économiques (utilisation des granulats proches du lieu de production même s'ils sont réactifs), la formulation doit répondre à l'un de ces six critères :

- L'utilisation de granulats non réactifs
- La formulation satisfait à un critère analytique (bilan en alcalins)
- La formulation satisfait à un critère de performance (essais de gonflement)
- La formulation présente des références d'emploi suffisamment convaincantes
- Le béton contient des additions minérales inhibitrices en proportion suffisante
- Les conditions particulières aux potentiellement réactif à effet de pessimum (PRP) sont satisfaites

- Niveau C : ce niveau de prévention concerne les ouvrages exceptionnels pour lesquels l'utilisation de granulats non réactifs (NR) est recommandée. Cependant, dans le cas où l'approvisionnement en granulats serait difficile, l'utilisation de granulats potentiellement réactifs (PR) est possible à condition de procéder à une étude expérimentale approfondie.

Deux critères principaux peuvent être contrôlés comme dit ci-dessus : un critère analytique et un critère de performance.

Le critère analytique consiste en la réalisation d'un bilan en alcalins de la formulation à partir de la composition chimique et du dosage de chacun des constituants du béton, c'est-à-dire le taux d'alcalins actifs dans le béton selon la norme NF EN 196-2 [AFNOR NF EN 196-2 2006]. Ce taux doit être inférieur à une valeur limite de 3,3 % exprimé en Na_2O équivalent [LCPC 1994]. Cependant, cette valeur initiale en alcalins potentiellement réactifs peut être faible mais la migration et la concentration locale des alcalins peut accélérer la réaction et entraîner localement des effets néfastes pour l'ouvrage [Hornain 1993; Berra *et al.* 1999].

Le critère de performance quant à lui consiste à tester les formulations correspondant à celles utilisées sur chantier par des essais accélérés en laboratoire selon la norme NF P 18-454 [AFNOR NF P 18-454 2004]. Ces essais permettent de vérifier la stabilité dimensionnelle des éprouvettes de béton et de valider ou non la formulation choisie selon le résultat obtenu comparativement au seuil admis. Cependant, ces essais sont relativement longs : 3 mois pour un essai accéléré à 60°C et environ un an pour un essai à 38°C . Pour pallier à cela, des tests accélérés sur mortiers peuvent être réalisés afin de tester la réactivité potentielle vis-à-vis de la RAS [AFNOR NF P 18-594 2013]. Néanmoins, les tests sur des prismes de bétons [AFNOR NF P 18-454 2004] sont reconnus comme plus cohérent avec le développement de la RAS dans les constructions. Il est à noter que des tests réalisés sur bétons exposés aux conditions climatiques naturelles, ont montré des résultats très satisfaisants pour suivre le développement de la RAS. Toutefois, ces essais restent très longs (plusieurs années) et dépendants de l'environnement dans lequel le test est réalisé [Fournier *et al.* 2009].

Préalablement, des analyses telles que l'analyse pétrographique (diagnostic macroscopique, microscopie optique de lames minces, analyse chimique ponctuelle au MEB couplé à une sonde EDS) et une étude cinétique afin d'observer l'évolution des concentrations en SiO_2 et Na_2O de la solution interstitielle, doivent être réalisées. Le RILEM a en ce sens publié des recommandations pour classer les matériaux selon leur réactivité vis-à-vis de la RAS [Sims et Nixon 2003b]. Cette méthode dépend toutefois de l'expérience de l'examineur [Haugen *et al.* 2008]. Un schéma récapitulatif des différentes étapes pour classer les matériaux est ainsi résumé par le RILEM AAR-1 [Sims et Nixon 2003b] (*Figure I-7*). Trois classes sont ainsi distinguées :

- ➡ Classe I : probablement peu alcali-réactif
- ➡ Classe II : potentiellement alcali-réactif

➔ Classe III : probablement très alcali-réactif

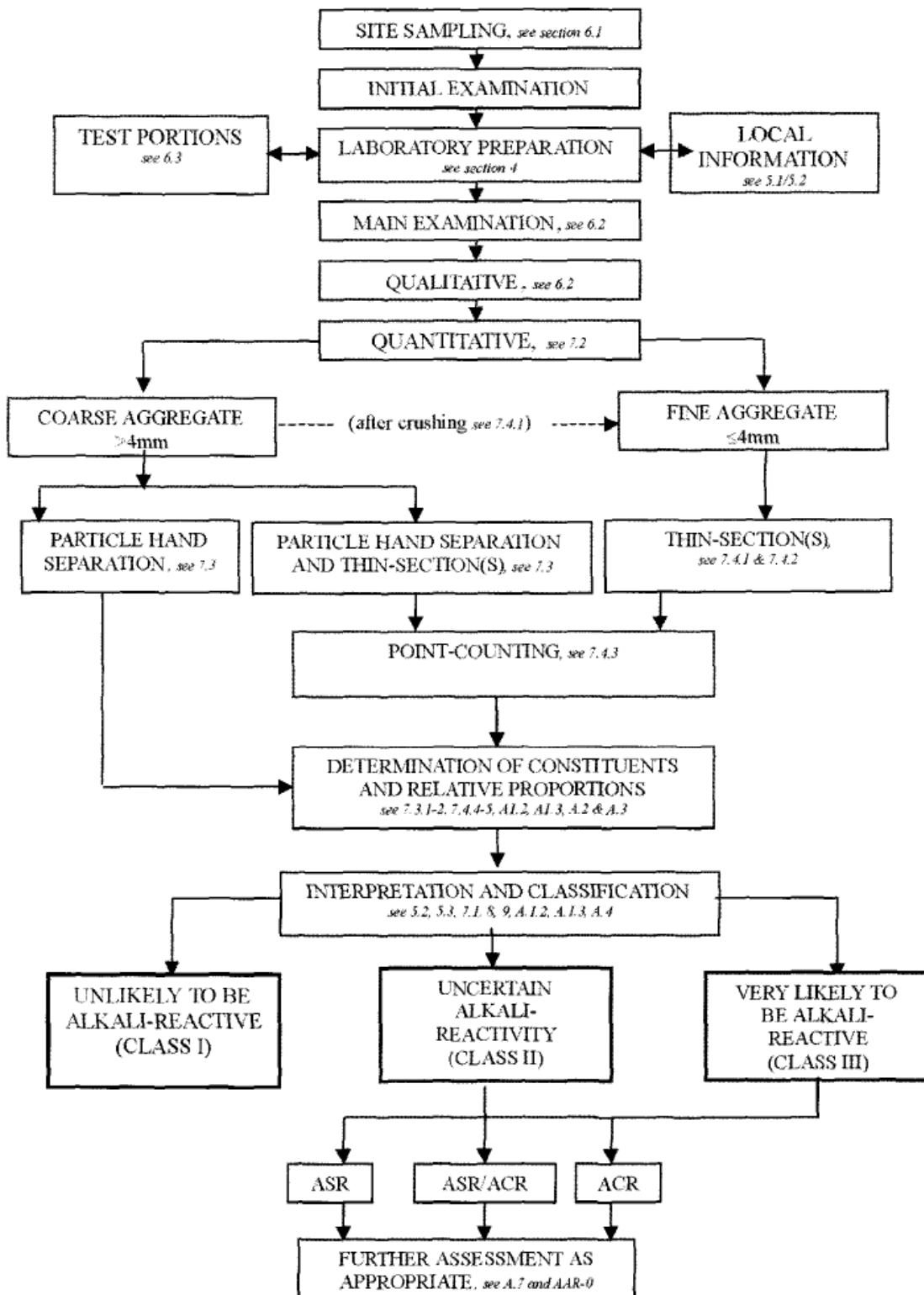


Figure I-7: Schéma d'examen pétrographique des granulats pour évaluer leur potentiel par rapport à la Réaction Alcali-Granulats [Sims *et al.* 2004]

Parmi ces classes II et III, les sous classes II-S et III-S caractérisent les granulats faits de constituants jugés comme potentiellement alcali-réactifs. Pour classer les matériaux, un guide de réactivité des constituants siliceux par rapport à la RAS est annexé aux recommandations du RILEM et présenté dans le *Tableau I-5*.

Tableau I-5: Constituants siliceux potentiellement alcali-réactifs [Sims et Nixon, 2003b].

Mineral type	Occurrence	Alkali-silica reactive components
Chalcedony, Chalcedonic silica	Very fine-grained quartz with a distinctive fibrous microstructure	Chalcedony is reactive
Cristobalite	Very high temperature form of silica (not quartz) occurring as a metastable constituent in some acid volcanic rocks and as a low temperature form in some sandstones, containing siliceous fossils and in some flints with a lower density than quartz.	Cristobalite is reactive
Opal or Opaline silica	Essentially hydrated amorphous silica and disordered forms of cristobalite	Opaline silica is highly reactive
Quartz	The most common crystalline form of silica	Highly-strained quartz is possibly reactive. Some microcrystalline or cryptocrystalline forms are reactive
Volcanic Glass	Non-crystalline phase within some volcanic rocks, may be 'devitrified' to very fine or incipient crystals	Some volcanic glass (rhyolitic glass, hydrated rhyolitic glass) or devitrified volcanic glass is reactive. Tridymite or cristobalite might be present when devitrified
Tridymite	High temperature form of silica occurring as a metastable constituent in some acid volcanic rocks and as a low temperature form in some sandstones, containing siliceous fossils and in some flints with a lower density than quartz.	Tridymite is reactive
Artificial Glass	Alkali-silica-rich glass phases (e.g. Pyrex)	Disordered opaline phases

Des schémas récapitulatifs ont été également proposés avec les étapes à suivre pour accepter un béton [Thalman *et al.* 2008] et pour contrôler la RAS. Trois étapes semblent donc nécessaires : l'observation pétrographique, le test accéléré sur mortier et le test sur prisme de béton, sur lesquelles sont développées les recommandations du RILEM [Sims et Nixon 2003a]. Le RILEM résume dans un schéma l'évaluation des granulats à partir de ses différentes recommandations AAR-1, AAR-2 (similaire aux normes ASTM C1260 et AASHTO T303), AAR-3 (similaire à la norme ASTM C1293), AAR-4 et AAR-5 [Sims et Nixon 2003a; Sims *et al.* 2004] (*Figure I-8*).

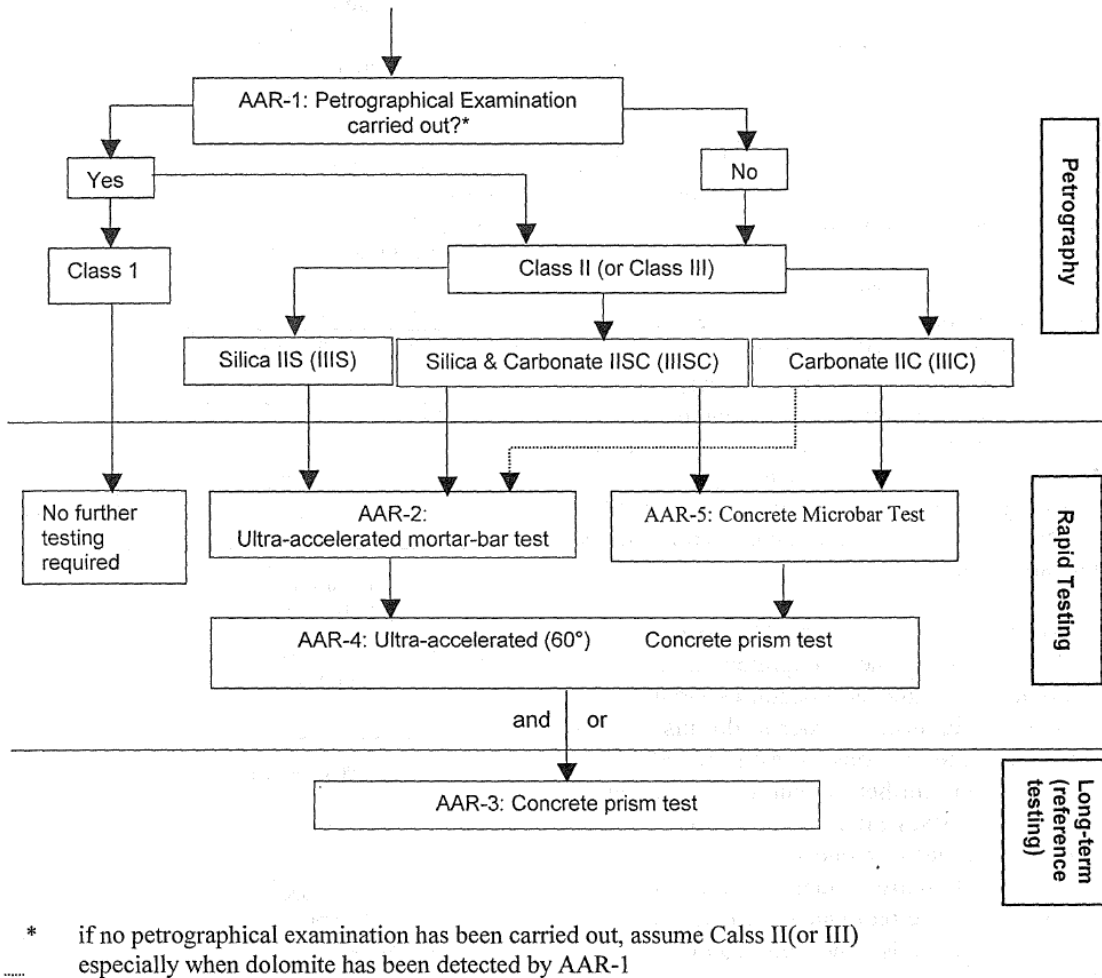


Figure I-8: Schéma pour évaluer les granulats RILEM TC-ARP [Sims *et al.* 2004]

Un résumé de la littérature sur les tests en laboratoire a été publié par Lindgård [Lindgård *et al.* 2012]. Les auteurs en tirent différentes recommandations dépendantes du granulat, du liant et des différents facteurs à prendre en compte tel que le rapport E/C par exemple.

D'autre part, afin de pouvoir utiliser certains granulats dits potentiellement réactifs (PR) des ajouts minéraux peuvent être utilisés en remplacement d'une proportion de clinker surtout si celui-ci a une teneur élevée en alcalins, ceci dans le but de diminuer l'expansion du béton grâce à leur effet inhibiteur. Des recommandations sur leur emploi ont été publiées, certaines sont résumées par Malvar *et al.* [Malvar *et al.* 2002]. Parmi les ajouts sont recensés les fillers calcaires, les cendres volantes, les laitiers de haut fourneau, les fumées de silice, les pouzzolanes naturelles et calcinées, ainsi que les schistes calcinés. Ces derniers, employés dans cette étude, doivent pour cela répondre aux caractéristiques définies par la norme NF EN 197-1 [AFNOR NF EN 197-1 2012] :

- la résistance à la compression de mortiers, préparés à partir de schistes calcinés seuls, à 28 jours, déterminée par la norme NF EN 196-1 [AFNOR NF EN 196-1 2006], doit être supérieure ou égale à 25 MPa,

- l'expansion de mortiers à 30 % de schistes calcinés substitués au CEM I, déterminée par la norme NF EN 196-3 [AFNOR NF EN 196-3+A1 2009], ne doit pas dépasser 10 mm.

Lors de l'emploi de substituants minéraux, les tests sur béton sont les plus appropriés avec un ciment riche en alcalins et des granulats réactifs [Thomas *et al.* 2006], c'est ce qui a été réalisé durant cette thèse.

Cette partie a permis de mettre en évidence différents niveaux de prévention afin de prendre des précautions par rapport à la RAS selon l'environnement et l'ouvrage. D'autre part, cette partie a permis de souligner les différents essais pour sélectionner les granulats et donc éviter le développement de la RAS. En effet, des critères de performance notamment le bilan en alcalins et des essais de gonflement de béton en laboratoire, permettent de mettre en exergue une réactivité des granulats vis-à-vis de la RAS. Ainsi, une classification en fonction de leur réactivité potentielle est possible. De plus, l'étude bibliographique a montré qu'il était nécessaire de faire une étude pétrographique des granulats et d'étudier plus particulièrement la silice. Cette phase minérale jouant un rôle important, elle sera plus spécifiquement caractérisée dans les granulats et suivie au cours d'essais en milieu modèle et en milieu béton.

Les mesures présentées sont toutefois restrictives et ne permettent pas de valoriser au mieux des granulats réactifs tels que les calcaires siliceux employés par Moundoungou [Moundoungou 2010]. En effet, il est possible d'utiliser le silex de Conchil le Temple en jouant sur la composition sable/gravillon via un effet pessimum. En revanche, pour les calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis il s'est avéré impossible de pallier à l'expansion des bétons en jouant sur la composition des granulats. Ainsi, un moyen d'utiliser ces calcaires siliceux est l'ajout d'additions minérales dans les formulations de béton. Au cours de cette thèse, des schistes calcinés seront employés en tant qu'addition minérale. Des normes ont donc été présentées sur l'emploi de ces derniers en milieu béton.

III. Apport des additions minérales

Diverses additions minérales ont été utilisées pour tenter de limiter les effets de l'alcali-réaction sur le béton. Certaines se sont avérées avoir une influence très positive lors de substitution au clinker. Ces additions sont introduites soit par le biais de ciments composés (en cimenterie), soit ajoutées lors de la fabrication du béton (substitution au ciment en centrale à béton). Les ajouts peuvent être des fines de granulats naturels, des matériaux bruts ou calcinés broyés finement tels que les schistes calcinés ou des sous produits industriels (SPI) broyés finement tels que des scories ou des cendres volantes, pour minimiser l'expansion due à la RAS. Ces ajouts ont un effet filler et un effet

pouzzolanique et génèrent donc des C-S-H pouzzolaniques qui incorporeraient des alcalins. Une diminution de la quantité d'alcalins en solution disponibles pour la RAS pourrait être à l'origine du phénomène d'inhibition.

III.1. L'effet filler des fillers et des fines

L'ajout de granulats réactifs ou matériaux broyés qui diffèrent de ceux employés initialement, consiste en une substitution par des fines ou fillers. Les fillers sont des "constituants secondaires" des ciments. Ce sont des matières minérales, naturelles ou artificielles qui agissent par leur granulométrie sur les propriétés physiques des liants (maniabilité, pouvoir de rétention d'eau).

Les fillers ont une grande surface spécifique et des capacités à retenir l'eau qui entraînent des raidissements du béton et mènent à une augmentation du ratio E/C [Çelik et Marar 1996]. Topçu et Ugurlu obtiennent pour une proportion de 7 à 10 % de substitution du sable calcaire par des fillers minéraux (55,6 % CaO, 0,33 % SiO₂), une amélioration des propriétés pour des ciments faits à partir de granulats calcaires [Topçu et Ugurlu 2003]. En effet, l'ajout de filler augmente la demande en eau, ce qui augmente la proportion en eau adsorbée et remplit les porosités diminuant donc la proportion en eau libre [Benachour *et al.* 2008].

Cet effet filler est lié à la granulométrie, les fillers complètent donc le squelette granulaire et permettent ainsi d'améliorer la compacité et donc de diminuer la porosité. L'effet filler est complété par des effets de dilution et de germination qui s'opposent. L'effet de dilution est lié au fait que l'ajout de fines diminue la proportion de ciment par substitution, ce qui diminue la formation d'hydrates. Néanmoins, les fines offrent des sites de nucléation aux hydrates, cet effet de germination favorise donc l'hydratation des ciments.

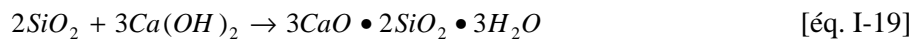
Il existe également des fines de granulats réactifs qui permettent de pallier au développement de la Réaction Alkali-Silice (RAS) et de les valoriser. En effet, ces ajouts permettent de supprimer l'expansion de bétons ou de mortiers à base de granulats réactifs [Stanton 1950; Bennett et Vivian 1955; Tang et Han 1983; Asgeirsson 1986; Guédon-Dubied *et al.* 2000; Cyr *et al.* 2009a; Cyr *et al.* 2009b] et donc de produire des matériaux adéquates pour la construction [Pipilikaki et Beazi-Katsioti 2009] et d'augmenter la vitesse d'hydratation du ciment [Lothenbach *et al.* 2008]. L'intérêt d'employer des fines est leur double effet filler et pouzzolanique de par leur granulométrie fine et leur réactivité à travers les phases siliceuses.

Dans le cadre de cette thèse, c'est ce double effet filler et pouzzolanique qui est étudié pour des additions minérales notamment les pouzzolanes telles que les schistes calcinés.

En effet, les ciments composés utilisés comme une alternative à l'OPC (Ordinary Portland Cement) permettent dans certains cas, une durabilité et une performance environnementale supérieures des bétons notamment de part l'inhibition de la RAS [Li *et al.* 2010]. Pour cela, une autre réaction peut intervenir en présence d'additions minérales : la réaction pouzzolanique.

III.2. La réaction pouzzolanique

En présence d'additions minérales, deux réactions seraient impliquées: la Réaction Alkali-Silice (RAS) mais aussi la réaction pouzzolanique [Xu *et al.* 1995]. La réaction pouzzolanique est très similaire à la RAS. Elle se produit, dans le sens strict du terme, en présence de pouzzolane. Le processus est complexe et dépend des conditions et de la proportion en pouzzolane [Mostafa *et al.* 2010]. En premier lieu, la silice réactive des pouzzolanes réagit avec les hydroxydes alcalins de la solution interstitielle [Shafaatian *et al.* 2012]. Puis, les ions calcium des CH provenant de l'hydratation du clinker, vont se combiner avec la silice altérée des pouzzolanes et former des C-S-H pouzzolaniques de faible concentration en calcium [Juenger et Ostertag 2004]. Ces C-S-H pouzzolaniques de faible rapport C/S se forment avec des proportions en eau variables [Meny et Schiessl 1997] et pourraient absorber des alcalins. La réaction pouzzolanique typique est donnée par Persoff et Fox [Persoff et Fox 1979] :



En fonction de la proportion en pouzzolane, d'autres processus peuvent intervenir. Dans le cas d'un ajout de pouzzolanes en grande proportion, la silice réactive réagit avec les C-S-H produits par l'hydratation du clinker pour produire des C-S-H avec un C/S faible et une faible proportion en eau [El-Hemaly *et al.* 1978; Taylor 1997]. Avec une faible proportion en pouzzolanes, les CH sont consommés et réagissent avec les acides hydroxylés des C-S-H à travers un mécanisme de condensation qui causerait l'augmentation de la proportion en eau et du C/S [El-Hemaly *et al.* 1978; Taylor 1997].

Au contraire de la RAS, la réaction pouzzolanique ne produit pas d'expansion et apparaît sur une échelle de temps plus courte [Thomas 2010]. La réaction des ajouts avec les CH est lente sans accélérateur, la présence d'alcalins sembleraient jouer un rôle catalytique pour accélérer la réaction [Bensted et Barnes 2008]. La réactivité pouzzolanique serait également liée à la granulométrie [Ramachandran 1998]. En effet, une diminution de la granulométrie et donc une augmentation de la surface spécifique, entrainerait la croissance de la réaction pouzzolanique [Colleparidi *et al.* 1976; Takemoto et Uchikawa 1980; Buttler et Walker 1982; Madani *et al.* 2012]. La réaction pouzzolanique serait également plus importante lors de l'augmentation de la température [Takemoto et Uchikawa 1980]. Les paramètres influençant la réaction pouzzolanique sont résumés par Lea [Lea et Hewlett 2004] et sont : la teneur en silice, le rapport chaux/pouzzolane, la proportion en pouzzolane, le type de pouzzolane, la finesse de la pouzzolane (la granulométrie [Gieergiczny et Werynska 1989] et la surface spécifique), le rapport E/C, le temps de prise/séchage, la température et le ciment Portland [Sybertz 1989].

Antiohos et Tsimas montrent en ce sens, que la finesse des cendres volantes est à prendre en considération dans la contribution de l'action pouzzolanique dans le système ciment [Antiohos et Tsimas 2005]. En effet, les ajouts ont à la fois un effet pouzzolanique mais se comportent aussi comme des fillers lorsqu'ils sont de taille faible (inférieure à 80 µm). Il y aurait ainsi une relation entre

l'hydratation du ciment, l'effet pouzzolanique et l'effet filler des ajouts, qui influencerait le comportement mécanique des bétons [Isaia *et al.* 2003]. La réaction pouzzolanique dépendrait du taux d'hydratation du clinker [Mostafa *et al.* 2010]. Goldman et Bentur [Goldman et Bentur 1993] ont ainsi représenté la différence entre les trois effets sur la résistance à la compression en utilisant un micro-filler et de la fumée de silice (*Figure I-9*).

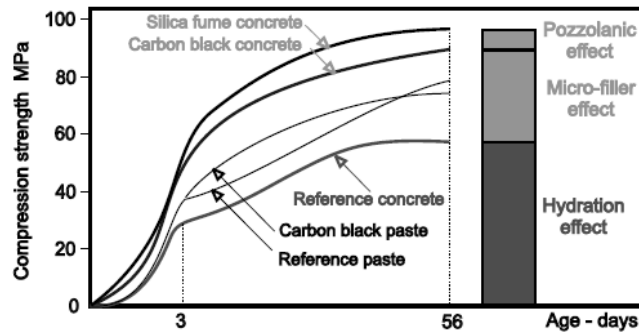


Figure I-9: Effet d'hydratation, pouzzolanique et filler sur des pâtes de ciment avec de la fumée de silice [Goldman et Bentur 1993].

Il y aurait donc un intérêt certain à utiliser des pouzzolanes puisque cela à un double impact : un effet filler et un effet pouzzolanique. En effet, les pouzzolanes permettent une amélioration supplémentaire des résistances mécaniques par rapport à l'emploi de fillers.

III.3. Les pouzzolanes

III.3.1. Définition

Les pouzzolanes sont initialement associées aux cendres volcaniques et terres calcinées réagissant avec la chaux en présence d'eau à l'ambiante. Elles peuvent être employées comme additions dans les ciments [Türkmenoglu et Tankut 2002] et pour la confection de routes [Lambert *et al.* 1973]. Récemment ce terme a été défini comme un « matériau siliceux, ou siliceux/alumineux, de forme finement divisée, ne possédant pas ou peu de caractéristiques cimentaires mais qui en présence d'humidité, réagit chimiquement avec les hydroxydes de calcium CH à l'ambiante pour former des composés possédant des propriétés cimentaires » [ASTM C595 1998; ACI 116R 2000; Sabir *et al.* 2001; ASTM C125 2007]. Cette définition généralisée comprend des produits tels que les cendres volantes, les fumées de silice ou les schistes calcinés. Ces différents ajouts peuvent être séparés en deux catégories : les pouzzolanes naturelles et les pouzzolanes artificielles. Néanmoins, cette classification reste difficile à déterminer pour certains ajouts tels que les schistes calcinés. Des normes de classifications ont donc été établies mais varient selon les pays.

III.3.2. Exemples de pouzzolanes artificielles et naturelles

Les résidus issus de l'industrie peuvent être utilisés dans le génie civil notamment dans la fabrication des bétons afin d'améliorer leur propriétés [Gutt et Nixon 1979]. Ces additions minérales issues de l'industrie, reconnues pour leur effet inhibiteur de la Réaction Alkali-Silice (RAS), sont des pouzzolanes artificielles, telles que les cendres volantes et les fumées de silice.

Les cendres volantes sont des produits pulvérulents de grande finesse, provenant du dépoussiérage des gaz de combustion des centrales thermiques. La majorité des cendres volantes utilisées pour pallier à la RAS sont siliceuses. Elles ont une composition chimique de l'ordre de : 42-50 % SiO_2 , 16-30 % Al_2O_3 , 5-10 % FeO et Fe_2O_3 , 2-4 % CaO , et varie en fonction de leur origine [Ahmaruzzaman 2010]. Les particules de cendres volantes sont des particules fines ayant une forme sphérique pleine ou creuse et principalement de nature vitreuse. Les particules ont une taille moyenne entre 0,5 et 200 μm . Les cendres volantes possèdent une surface spécifique de 100 à 170 m^2/kg . Elles sont utilisées pour le remplacement de ciment Portland pour une meilleure ouvrabilité du béton et permettent d'inhiber la RAS [Alasali et Malhotra 1991]. Les différentes utilisations des cendres volantes telles que l'addition au ciment, le remblais ou la construction de routes, sont répertoriées par Ahmaruzzaman [Ahmaruzzaman 2010].

Les fumées de silice sont des sous-produits de l'industrie du silicium et de ses alliages [Malhotra 1993]. Elles sont formées de particules sphériques de très faible diamètre (de l'ordre de 0,1 à 0,5 μm [Bonen et Khayat 1995]) qui s'agglomèrent en sphères de quelques centaines de microns de diamètre [Mitchell *et al.* 1998]. Les fumées de silice possèdent des propriétés pouzzolaniques grâce à une composition riche en silice amorphe (> 90 %) et une surface spécifique de l'ordre de 20000 m^2/kg (près de 100 fois supérieure à celle d'un ciment Portland) [ACI Committee 234 1994].

Les schistes calcinés sont des résidus de la combustion de schistes. Dans la littérature, pour nommer les résidus issus de la calcination de schistes (« oil shales »), différents termes sont utilisés : « spent shale » [Wildeman et Melchior 1983], « spent oil shale » [Gutt et Nixon 1979; Netzel et Turner 2001; Winter 2001; Wang *et al.* 2013], « burnt shale » [Hanni 1996], « oil shale ash » [Yeğınobalı *et al.* 1993; Smadi et Haddad 2003; Bityukova *et al.* 2010] ou plus simplement « shale ash » [Feng *et al.* 1997]. Les schistes sont dits pouzzolanes naturelles car ils peuvent présenter des propriétés hydrauliques [Santos *et al.* 1997]. Les dépôts de schistes ont été mis en évidence dans de nombreuses parties du monde, de l'âge du Cambrien au Tertiaire et formés dans divers environnements (marins, continental, lacustre) [Dyini 2005]. Hutton a ainsi développé une classification des schistes selon leur origine et leur matière organique [Hutton 1987, 1991].

Afin d'améliorer leur propriétés pouzzolaniques et/ou suite à une utilisation parallèle telle que la production d'énergie, ils sont portés à une température de 600 à 900 °C, températures optimales pour une meilleure pouzzolanité [Thevarasah *et al.* 1979; Feng *et al.* 2007; Cheng *et al.* 2012]. Suite à leur calcination, les schistes sont alors dits pouzzolanes naturelles [ASTM C618-12 2012],

pouzzolanes naturelles calcinées [CSA A3001-08 2008] ou pouzzolanes artificielles [Lea et Hewlett 2004] selon les normes et auteurs. Néanmoins, la norme ACI 116R définit une pouzzolane naturelle comme un matériau brut ou calciné avec des propriétés pouzzolaniques comme par exemple les cendres volcaniques, les cherts opalins ou les schistes [ACI 116R 2000]. Les schistes calcinés peuvent donc être considérés comme pouzzolane naturelle calcinée. Les schistes sont semblables à des argiles, la calcination de celles-ci entraîne de la même façon une augmentation de la pouzzolanité [He *et al.* 1995a; He *et al.* 1995b; He *et al.* 1996]. Finement broyés, de la finesse du ciment, les schistes calcinés présentent de fortes propriétés pouzzolaniques [Smadi *et al.* 1989; Khedaywi *et al.* 1990; Cheng *et al.* 2012] tels que les pouzzolanes naturelles calcinées [Shi 2001; Shi et Day 2001; Habert *et al.* 2008]. Les schistes calcinés sont utilisés depuis 1920 dans la production de ciment. Les pays précurseurs sont l'Allemagne, la Russie et la Chine. Le premier brevet date de 1918, puis plus de quarante autres brevets ont été déposés sur l'utilisation des schistes calcinés dans la production de ciment d'après Knuston [Knutson *et al.* 1989].

Les schistes calcinés se composent généralement en majorité de Al_2O_3 (6-25 %), SiO_2 (12-50 %), CaO (16-60 %), en termes de composition chimique. C'est la présence de silice réactive qui aurait pour conséquence de développer la réaction pouzzolanique [Bentur *et al.* 1986]. Avant calcination, la silice a été mise en évidence sous forme d'inclusion de quartz et les argiles observées avec une morphologie sphérique [Bobko et Ulm 2008]. Les schistes calcinés se composent également de silicate bicalcique qui leur conférerait des propriétés cimentaires [Baum *et al.* 1985]. Ainsi, une étude récente par Gao *et al.* [Gao *et al.* 2009] a montré que les schistes (souvent laissés en décharge) pourraient subir un traitement peu coûteux pour en extraire leur silice et ainsi l'utiliser en tant que nanoparticules de silice. D'autre part, les schistes calcinés pouvant présenter de fortes teneurs en soufre, des doutes sur des réactions parallèles peuvent exister [Winter 2001]. Il est donc nécessaire de ne pas trop charger les bétons en schistes calcinés afin de limiter le développement de réactions telles que la Réaction Sulfatique Interne (RSI).

Les schistes calcinés présentant des propriétés pouzzolaniques, ils ont été utilisés dans cette thèse pour pallier à la RAS développée lors de l'emploi de granulats réactifs. Les schistes calcinés n'ont été que peu utilisés au regard des fumées de silice ou des cendres volantes [Malvar *et al.* 2002]. La bibliographie de l'influence de ces pouzzolanes artificielles et leurs mécanismes d'action sont donc présentés en comparaison des quelques essais réalisés avec des schistes calcinés.

III.4. Influence des cendres volantes et fumées de silice

III.4.1. Les propriétés du béton

L'utilisation de cendres volantes permet de réduire l'expansion de bétons ou mortiers [Alasali et Malhotra 1991]. Selon Shehata et Thomas, cette influence est d'autant plus importante que la proportion en alcalins et en calcium dans les cendres volantes est faible et que la proportion en silice

est élevée [Shehata et Thomas 2000]. De même, Barringer et McKeen *et al.* ont montré que l'utilisation de cendres volantes à 24 et 27 % réduisait l'expansion de bétons [McKeen *et al.* 1998; Barringer 2000]. L'emploi de cendres volantes ou de fumées de silice a montré une réduction de l'expansion liée à la Réaction Alkali-Granulat (RAG) à 60 °C [Cyr et Carles-Gibergues 2002]. Cyr et Carles-Gibergues ont montré que l'expansion atteignait des paliers stables après un à deux ans et ce pendant 6 ans (*Figure I-10*), date de fin des mesures. Boddy *et al.* [Boddy *et al.* 2003] ont également observé une réduction de l'expansion de mortiers de calcaire Spratt remplacé par 8 ou 12 % de fumées de silice. Les fumées de silice permettent aussi d'augmenter la résistance à la compression du béton [Bentur *et al.* 1987; Mazloom *et al.* 2004; Behnood et Ziari 2008; Barbhuiya *et al.* 2009]. L'effet des fumées de silice ou des cendres volantes est attribuée à un effet filler [Goldman et Bentur 1993] et à un effet pouzzolanique [Bonen et Khayat 1995; Donatello *et al.* 2010] comme discuté dans le paragraphe III.2. D'autre part, Moisson a comparé l'influence de différentes fines et de cendres volantes sur l'expansion de bétons avec des substitutions de sables par les ajouts à 6 ou 20 %. Il a ainsi montré que les cendres volantes avaient un impact plus important sur la réduction des expansions que des fines. Ces pouzzolanes permettent donc de part leur effet pouzzolanique supplémentaire à l'effet filler de réduire l'expansion de béton de façon plus importante que des fines. Il serait donc plus intéressant d'employer des pouzzolanes par rapport à des fines de granulats réactifs en termes de diminution de l'expansion due à la RAS.

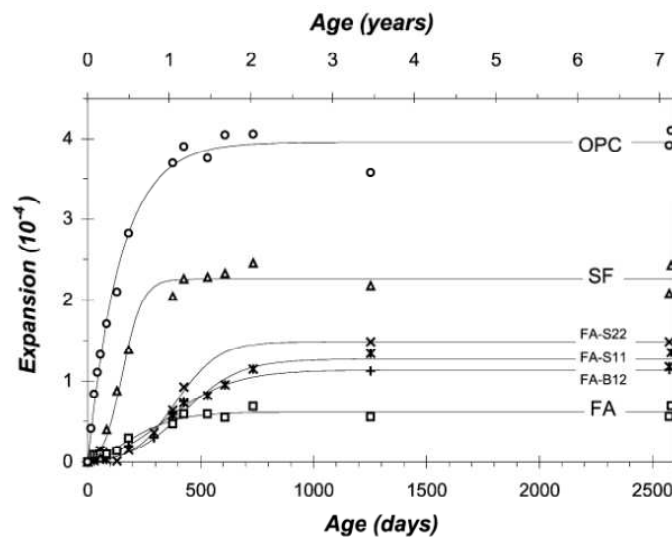


Figure I-10: Expansion nette due à la RAG dans des prismes de béton pendant 7 ans [Cyr et Carles-Gibergues 2002].

OPC : ciment Portland ordinaire ; SF : fumées de silice (10 % de remplacement); FA : cendres volantes (25 % de remplacement)

Cependant, l'efficacité et le mode d'action de ces additions minérales sont encore méconnus et controversés [Diamond 1997; Couty 1999]. Lors de l'utilisation de granulats non réactifs l'expansion s'avère plus élevée avec l'ajout de 20 % de fumée de silice dense [Shayan *et al.* 1993, 1994]. Toutefois, la réaction pouzzolanique peut être lente, cela serait probablement dû à l'agglomération des fumées de silice [Wei *et al.* 2012]. En effet, la dispersion des particules joue un rôle important dans la cinétique de la réaction pouzzolanique [Bonen et Khayat 1995] comme résumé par Malvar *et al.* [Malvar *et al.* 2002]. Il est à noter que dans certains cas, l'utilisation de fumées de silice mal dispersées [Shayan *et al.* 1994; Gudmundsson et Olafsson 2004], ou de certaines cendres volantes [Thalman *et al.* 2004], s'est avérée néfaste [Shayan *et al.* 1994]. Pettersson a montré une augmentation du craquellement autour des grains dans des mortiers contenant 10 % de fumées de silice agglomérées, comparé à un ajout de fumées de silice dispersées, ainsi que la présence d'un gel alcali-siliceux [Pettersson 1992]. De même, Juenger et Ostertag observent une bordure dense à l'interface pâte de ciment/ agglomérat de fumée de silice caractéristique de gels alcali-siliceux dans les granulats naturels [Juenger et Ostertag 2004]. Il a été suggéré que les agglomérats ou des particules larges de silice dans les fumées de silice se comportent comme de petits agrégats au lieu de pouzzolanes et réagissent expansivement [Diamond 1997]. Il est donc nécessaire de faire attention à la bonne dispersion des fumées de silice qui peuvent permettre d'augmenter les propriétés mécaniques, et dans le cas contraire les diminuer [Chandra et Berntsson 1996]. Maas *et al.* concluent qu'il est donc préférable d'utiliser des agglomérats inférieurs à 150 µm afin de prévenir tout problème futur [Maas *et al.* 2007].

III.4.2. Mécanismes et implication sur les produits de réaction

La présence de cendres volantes ou de fumées de silice augmenterait donc la durabilité du béton par le développement de la réaction pouzzolanique. L'effet des fumées de silice est résumé par Siddique [Siddique 2011]. Elles modifient la réaction chimique mais agissent aussi sur la microstructure du béton. Les particules n'ayant pas complètement réagi rempliraient les vides accroissant la densité de la pâte de ciment [Berry *et al.* 1994]. Cette densification est particulièrement observée aussi à l'ITZ (zone de transition interfaciale ciment/granat) avec une diminution de l'interface matrice/granat [Rossignolo 2008]. Cet effet permet d'accélérer la réaction d'hydratation du clinker [Zelić *et al.* 2000b; Langan *et al.* 2002; Lothenbach *et al.* 2011]. La densification de la matrice du béton diminue ainsi la perméabilité [Ghanem *et al.* 2012] et donc la porosité [Khan 2003; Igarashi *et al.* 2005; Poon *et al.* 2006; Barbhuiya *et al.* 2009]. Les C-S-H formés par la réaction pouzzolanique lors de l'ajout d'additions minérales pourraient croître dans les pores de la pâte de ciment durcie [Uchikawa 1986; Glasser 1992; Xu et Hooton 1993; Chunxiang *et al.* 1994; Duchesne et Bérubé 1994; Xu *et al.* 1995; Monteiro *et al.* 1997]. Cette évolution éviterait l'augmentation de la pression et donc le craquellement. Le schéma de la *Figure I-11* issu de Friede [Friede 2006] montre en ce sens l'effet de la microsilice (ou fumée de silice) dans un ciment fibreux. Le ciment réagit d'abord

avec l'eau, créant des liants (C-S-H) et des hydroxydes de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Ces derniers réagissent avec la microsilice créant ainsi plus de C-S-H. L'action pouzzolanique est donc également observée par la consommation de CH [Zelić *et al.* 2000a]. La microsilice remplissant les vides, des liaisons supplémentaires se créent notamment avec les fibres.

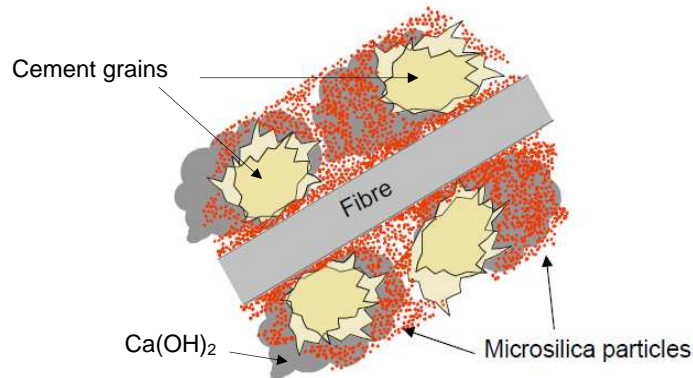


Figure I-11: Effet de la microsilice dans un ciment fibreux [Friede 2006].

Cette matrice dense et imperméable inhiberait le mouvement de l'eau et la mobilité ionique gênant ainsi la migration des ions vers les granulats réactifs [Kropp 1995]. Les ions se lieraient avec les alcalins disponibles dans des C-S-H ou par adsorption sur la surface spécifique large des C-S-H. La concentration des hydroxydes en solution diminuerait alors. En effet, une augmentation de la concentration en calcium et en sodium dans des agglomérats de fumées de silice a été observée suite à une exposition à la soude [Juenger et Ostertag 2004]. Les agglomérats de fumées de silice semblent donc réagir avec les alcalins de la solution interstitielle [Bonen et Diamond 1992; Juenger et Ostertag 2004]

L'emploi d'ajouts minéraux influencerait alors le ratio C/S des C-S-H, en l'augmentant ou le diminuant, et changerait la composition des produits de réaction [Monteiro *et al.* 1997]. Les additions minérales formeraient des C-S-H dits pouzzolaniques à l'issue de la réaction pouzzolanique [Moropoulou *et al.* 2004], de morphologie similaire à celle développée par l'hydratation de C_2S et C_3S du ciment Portland mais de configuration chimique différente [Kar *et al.* 2012]. En effet, l'ajout de fumées de silice ou de cendres volantes diminuerait le rapport C/S [Bhatty et Greening 1978; Aquino *et al.* 2001]. La réaction pouzzolanique crée un produit riche en calcium non expansif et de faible C/S c'est-à-dire inférieur à 1 [El-Didamony *et al.* 2012].

C'est donc la réaction pouzzolanique mise en jeu qui influencerait la composition des C-S-H [Uchikawa *et al.* 1989] et par conséquent leurs propriétés. Les C-S-H auraient une plus grande capacité de liaison avec les alcalins par l'addition de cendres volantes [Thomas *et al.* 1991]. De même, l'emploi de fumées de silice augmenterait la sorption d'ions potassium. Ces derniers iraient dans les

feuillet de C-S-H pour compenser les charges [Bach *et al.* 2013]. Ces C-S-H de faible rapport C/S, neutraliseraient ainsi, par le biais des silanols $\equiv\text{Si-OH}$, des quantités importantes d'alcalins de la solution interstitielle, abaissant donc l'alcalinité de celle-ci et réduisant ainsi l'altération des granulats. Selon Glasser et Marr les différences de sorption proviendraient de la charge de surface des C-S-H et donc du rapport C/S [Glasser et Marr 1985]. Pour des ratios élevés la charge est positive et les C-S-H tendent à repousser les cations. Au cours de la réaction, le C/S diminue et la charge de surface devient négative. Les cations se voient alors sorbés, notamment les alcalins.

D'autre part, les additions minérales telles que les scories, cendres volantes ou fumées de silice contiennent de l'aluminium qui se substituerait au silicium dans les tétraèdres pontants dans la structure Dreierketten des silicates C-S-H [Richardson et Groves 1993; Richardson 1999] pour former des C-A-S-H [Wei *et al.* 2012] avec un C/S de 0,5 à 0,7 [García Lodeiro *et al.* 2010] de type géhlénite [Collepari *et al.* 1995]. Ces gels de C-A-S-H seraient des formes stables [García-Lodeiro *et al.* 2011]. En effet, lors d'ajout uniquement d'aluminium à des C-S-H synthétisés, l'aluminium se substitue en partie au silicium [Richardson 2008]. Cette substitution de Si par Al entraînerait selon Hong et Glasser une augmentation de la capacité de liaison avec les alcalins ce qui expliquerait les effets bénéfiques des ciments composés par des aluminosilicates avec la réduction de l'alcalinité de la solution interstitielle et le potentiel de la RAS [Hong et Glasser 2002]. Puertas et Fernández-Jiménez obtiennent ainsi la formation d'un C-S-H de ratio C/S égal à 0,8, riche en aluminium et incluant du sodium dans sa structure en présence de cendres volantes [Puertas et Fernández-Jiménez 2003]. L'aluminium formerait des ponts entre les tétraèdres de silicates, ce qui diminuerait le ratio C/S [Skibsted et Hall 2008; García Lodeiro *et al.* 2010]. D'après Puertas et Fernández-Jiménez, un autre produit se formerait et serait un gel d'aluminosilicate hydraté alcalin avec une structure tridimensionnelle [Puertas et Fernández-Jiménez 2003]. Différents auteurs [Sun *et al.* 2006; Pardal *et al.* 2009; García Lodeiro *et al.* 2010] ont en effet observé des aluminosilicates alcalins de type strätlingite.

III.5. Influence des schistes calcinés vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS)

Une pouzzolane naturelle employée pour la confection de béton est le schiste calciné. Plusieurs études ont montré l'impact bénéfique des schistes calcinés pour améliorer les propriétés mécaniques des ciments [Baum *et al.* 1985], bétons ou mortiers [Ish-Shalom *et al.* 1980; Bentur 1982; Smadi *et al.* 1989; Yeğınobalı *et al.* 1993; Feng *et al.* 1997; Kikas *et al.* 1999; Smadi et Haddad 2003; Válek *et al.* 2012]. L'ajout de schistes calcinés a permis également de diminuer ou de faire disparaître les macro fissures, des micro fissures restaient mais sans être réellement néfastes pour la résistance. Vejmelkova *et al.* ont effectivement observé une amélioration de la résistance à la compression pour des mortiers composés de schistes argileux calcinés lorsque la granulométrie diminue [Vejmelková *et al.* 2012].

Smadi et Haddad ont également montré que le remplacement de 10 % de sable ou de ciment par des schistes calcinés permet d'améliorer les résistances à la compression d'un mortier ou d'un béton [Smadi et Haddad 2003]. Dès 1950, Stanton a démontré que le remplacement partiel du ciment Portland par une quantité suffisante de schistes calcinés éliminait l'expansion liée à la RAS néfaste aux bétons [Stanton 1950]. En effet, l'ajout de schistes calcinés avec un taux de substitution de 10 et 20 %, a permis de réduire visiblement l'expansion de mortier pour deux granulats réactifs : un verre pyrex et un granulats essentiellement composé de chert [Yeğınobalı *et al.* 1993]. Les schistes calcinés se sont avérés plus efficaces que deux autres pouzzolanes naturelles (*Tableau I-6*). De même, Kikas *et al.* [Kikas *et al.* 1999] ont montré une réduction de l'expansion de mortier lors de l'ajout de schistes calcinés en présence de calcédoine et de verre pyrex avec un clinker dopé en alcalins.

Tableau I-6: Expansion de mortiers composés de chert et de schistes calcinés [Yeğınobalı *et al.* 1993].

Type of admixture	Cement replaced (%)	Average expansion (%)			
		14 days	1 month	2 months	3 months
Oil shale ash	0	0,028	0,029	0,032	0,048
	10	0,011	0,018	0,025	0,032
	20	0,012	0,019	0,023	0,029
Jordanian pozzolan	10	0,027	0,025	0,028	0,033
	20	0,018	0,019	0,023	0,029
Greek pozzolan	10	0,017	0,019	0,026	0,037
	20	0,012	0,018	0,023	Cracked

En effet, selon Winter [Winter 2001], les schistes calcinés broyés finement permettraient de combler les espaces vides tout comme les fumées de silice et les cendres volantes. L'utilisation de schistes calcinés pour pallier au développement de la RAS dans les ciments hautement alcalins semble donc intéressante [Yeğınobalı *et al.* 1993; Malvar *et al.* 2002]. C'est cette dernière pouzzolane qui sera employée dans cette étude.

III.6. Conclusions

L'emploi d'additions minérales est un bon moyen de pallier aux pathologies du béton comme la Réaction Alcali-Silice (RAS). En effet, elles permettent d'améliorer les propriétés du béton et de diminuer l'expansion due à la RAS. L'action de pouzzolanes artificielles comme les fumées de silice ou les cendres volantes a été largement étudiée. L'ajout de ces pouzzolanes permettrait de développer la réaction pouzzolanique pour former des C-S-H pouzzolaniques non gonflants de faible rapport C/S et donc ayant une plus grande capacité de liaison. Les pouzzolanes remplissant les vides et créant des

produits liants ; une matrice dense se formerait et inhiberait la migration des alcalins vers les granulats réactifs. Les C-S-H pouzzolaniques neutraliseraient alors les alcalins de la solution interstitielle.

Quelques études ont montré une influence positive des schistes calcinés sur les bétons notamment par la diminution de l'expansion liée à la RAS. Néanmoins, leur mécanisme n'a pas été approfondi.

IV. Conclusion de la synthèse bibliographique

Ce premier chapitre bibliographique a rappelé les différentes notions sur la Réaction Alcali-Silice (RAS) notamment les paramètres impliqués dont la silice. Cette phase minérale ayant un rôle prépondérant, la caractérisation des matériaux de cette thèse sera focalisée sur les différentes formes de silice. Les effets de la RAS sont bien connus : gonflement, expansion, fissures. Des mécanismes réactionnels ont pu être développés selon un certain consensus tandis que différentes hypothèses ont été émises pour expliquer le gonflement des bétons. Afin d'éviter le développement de cette pathologie, des mesures de prévention ont été créées. Les principales recommandations, citées dans ce chapitre, permettent également d'évaluer les granulats selon leur réactivité vis-à-vis de la RAS. Toutefois, celles-ci peuvent être restrictives pour l'emploi de certains matériaux réactifs. Pour permettre la valorisation de ces granulats, un moyen est possible : l'utilisation d'additions minérales. Ainsi, dans cette étude, des schistes calcinés ont été employés. Ceux-ci auraient un effet filler et un effet pouzzolanique. Ils permettraient donc de réduire les expansions liées à la RAS en utilisant plus rapidement les ions hydroxyles et les alcalins via les C-S-H pouzzolaniques telles que d'autres pouzzolanes (fumées de silice et cendres volantes). Il s'agira donc de tenter d'améliorer la compréhension des mécanismes de la RAS et l'action des schistes calcinés en présence de granulats réactifs. La méthodologie mise en place au cours de la thèse est présentée dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II : DÉMARCHE, MATÉRIELS ET MÉTHODES

I. Démarche

La Réaction Alkali-Silice (RAS) est une problématique mondiale. Ce sujet est étudié depuis plus de quinze ans au département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai. Moundoungou a montré que l'emploi de calcaires siliceux générerait une expansion des bétons quelles que soient les formulations [Moundoungou 2010]. En effet, il existerait un seuil de neutralisation des alcalins par les silanols des granulats. Les phases siliceuses réactives des granulats seraient capables de fixer les alcalins de la solution interstitielle jusqu'à un certain seuil. Lorsque cette capacité de neutralisation est dépassée, la réaction de dégradation s'engage par coupure hydroxylique des liaisons siloxanes et les bétons gonflent.

Ainsi, la présente thèse a pour but l'utilisation de granulats potentiellement réactifs (calcaires siliceux) et potentiellement réactifs à effet de pessimum (silex) pour réaliser des bétons non expansifs au moyen de l'emploi d'ajouts minéraux. Pour cela, une meilleure connaissance des matériaux est nécessaire. Le calcaire siliceux de Brunnen et les schistes calcinés ont donc été plus particulièrement caractérisés avec l'accent mis sur les formes de silice. Ensuite, afin d'étudier l'action des schistes calcinés vis-à-vis de la RAS tout d'abord en milieu simplifié, un milieu modèle a été utilisé pour tenter de mieux comprendre le mécanisme réactionnel. Enfin, l'influence des schistes calcinés a été étudiée en milieu béton pour mieux comprendre le comportement de ceux-ci. Un schéma récapitulatif de la démarche utilisée est présentée *Figure II-1*.

Trois granulats réactifs sont utilisés : le silex de Conchil le Temple potentiellement réactif à effet de pessimum, les calcaires siliceux de Brunnen et du Tournais, tous deux potentiellement réactifs. Le silex est utilisé comme référence réactive vis-à-vis de la RAS. En comparaison, un granulats non réactif, le calcaire du Boulonnais est utilisé comme référence non réactive. Le calcaire siliceux du Tournais a fait l'objet d'une caractérisation développée dans les précédentes thèses du département Génie Civil et Environnemental [Monnin *et al.* 2006; Moundoungou 2010]. De même, le silex de Conchil le Temple et le calcaire du Boulonnais ont déjà fait l'objet d'une caractérisation vis-à-vis de la RAS [Moundoungou 2010]. Les principaux résultats de caractérisation de ces derniers sont donc rappelés succinctement dans ce mémoire. Une première caractérisation du calcaire siliceux de Brunnen a été effectuée par Moundoungou [Moundoungou *et al.* 2009; Moundoungou 2010]. Dans cette thèse, l'étude du calcaire siliceux de Brunnen a été particulièrement approfondie faisant ainsi l'objet d'une caractérisation pétrographique, minéralogique et chimique. Dans le but principal de mettre en évidence la réactivité des phases siliceuses vis-à-vis de la RAS, la proportion de silice libre, potentiellement réactive, a été calculée par recombinaison minéralogique à partir d'analyses par

diffraction des rayons X, par fluorescence X et par thermogravimétrie. La proportion de silice libre dite réactive, c'est-à-dire pouvant effectivement réagir vis-à-vis de la RAS, est calculée par recombinaison minéralogique sur le résidu solide, essentiellement constitué de silice, à l'issue de la mise en place du milieu réactionnel modèle utilisé par Monnin [Monnin *et al.* 2004].

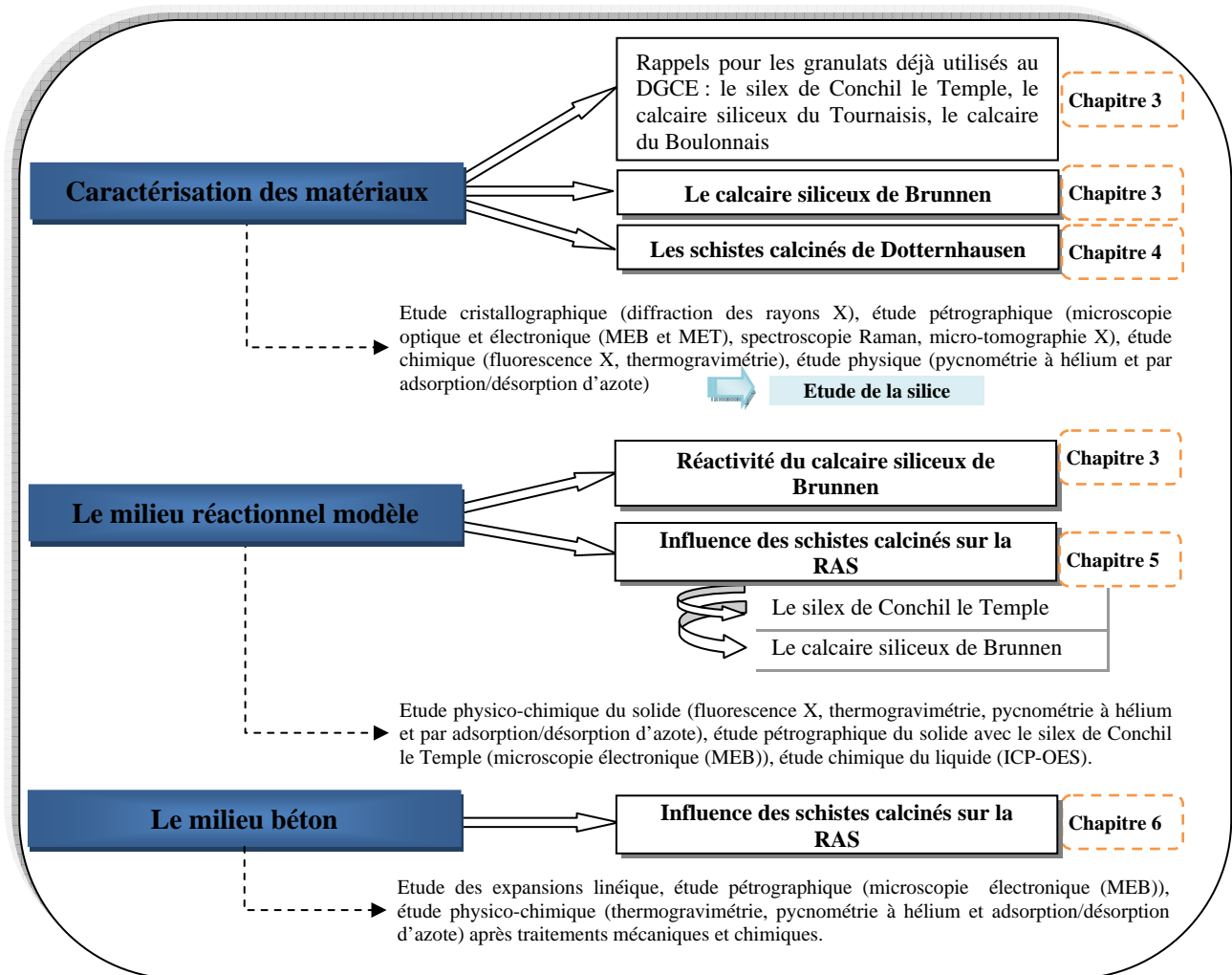


Figure II-1: Schéma des différentes étapes de la démarche suivie au cours de la thèse.

Les schistes calcinés ont également fait l'objet d'une caractérisation détaillée par microscopie optique et électronique, fluorescence X, diffraction des rayons X et thermo-diffraction des rayons X, ICP-OES, spectroscopie Raman, micro-tomographie X, adsorption/désorption d'azote, pycnométrie à hélium et COT mètre, dans le but de mieux comprendre leur action d'inhibiteur de la RAS au sein des bétons. Les phases siliceuses ont donc été plus particulièrement étudiées.

Afin d'étudier l'action des schistes calcinés sur la RAS, le milieu réactionnel modèle est utilisé dans un premier temps avec le silex de Conchil le Temple (granulat modèle constitué essentiellement de silice) puis dans un second temps avec le calcaire siliceux de Brunnen. Le

surnageant est analysé par ICP-OES afin de suivre l'évolution des proportions en éléments notamment les alcalins, en fonction de la proportion en schistes calcinés et en fonction du temps. Le résidu solide est analysé par fluorescence X et thermogravimétrie. Les évolutions des paramètres physiques : masse volumique, porosité et surface spécifique, ont aussi été suivies sur la silice afin d'évaluer son niveau de dégradation.

Parallèlement, des bétons composés des différents granulats, étudiés dans le cadre de cette thèse, ont été confectionnés afin de réaliser des bétons non expansifs. Pour cela, le ciment nommé CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S), qui vise à être utilisé par Holcim Suisse, est employé dans cette thèse en tant que ciment composé. Les schistes calcinés sont l'un des deux ajouts utilisés dans le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) avec des laitiers de haut fourneau. Des bétons composés de CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) ont donc été réalisés. L'impact des schistes calcinés a été étudié par la confection de bétons à base de schistes calcinés à taux variables. Ces bétons ont été suivis en termes d'expansion. La silice des granulats extraire par traitement chimique des bétons constitués de schistes calcinés, sont également suivis par thermogravimétrie, BET et pycnométrie à hélium afin de suivre la dégradation de celle-ci. Enfin, les bétons ont été observés par microscopie électronique dans le but de mettre en évidence le développement de fissures, l'apparition de produits de réaction, la dégradation de la silice par la présence d'alcalins et l'altération des schistes calcinés.

II. Les granulats étudiés

II.1. Le calcaire du Boulonnais (n, N)

Le calcaire du Boulonnais est utilisé comme granulats non réactif de référence. Il est extrait dans le Nord de la France à partir de roches massives. Des informations géologiques sont par exemple notées dans la note explicative associée à la carte géologique de la région nord du Boulonnais par Mansy *et al.* [Mansy *et al.* 2007]. Les blocs de calcaire sont réduits sous la forme d'une fraction gravillon (4/10 et 10/14 mm) notée « **N** » et d'une fraction sable (0/4 mm) notée « **n** ».

II.2. Le silex de Conchil le Temple (c, C)

Le silex de Conchil le Temple est utilisé comme granulats réactif de référence dans cette thèse car il a une composition chimique relativement simple puisque quasi exclusivement constitué de silice. C'est un granulats très réactif qui a fait l'objet d'études précédentes dans le cadre de la Réaction Alcali-Silice au département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai [Moundoungou 2010]. Le silex de Conchil le Temple est extrait d'une formation littorale de galets de silex et de sable marin reposant sur un substratum crayeux [Petit 1962; Matteredne et Lepetz 2003]. Deux fractions seront étudiées : une fraction de gravillon 4/14 mm notée « **C** » et une fraction sable 0/4 mm notée « **c** ».

II.3. Le calcaire siliceux du Tournaisis (t, T)

Le calcaire siliceux du Tournaisis a fait également l'objet d'études sur la Réaction Alkali-Silice au département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai [Monnin 2005; Moundoungou 2010]. Quelques informations géologiques figurent dans la note explicative de la carte géologique de Wallonie 37 5-6 [Hennebert et Doremus 1997]. Ce calcaire siliceux provient d'une carrière en Belgique, constituée de différents niveaux d'exploitation déterminés en fonction de la composition chimique du matériau. Le calcaire siliceux du Tournaisis a été reconnu comme potentiellement réactif [Monnin 2005; Moundoungou 2010]. Les échantillons analysés par Monnin étaient issus de deux niveaux spécifiques, l'un pauvre en silice (6,5 % SiO_2) et l'autre riche en silice (13,5 % SiO_2) [Monnin 2005]. Les matériaux utilisés dans cette étude sont un tout venant provenant du mélange de différents niveaux de la carrière, tels que dans la thèse de Moundoungou [Moundoungou 2010]. Les fractions étudiées sont des gravillons 4/14 mm notés « T » et des sables 0/4 mm notés « t ».

II.4. Le calcaire siliceux de Brunnen (b, B)

Le calcaire siliceux de Brunnen, est généralement employé dans la construction de routes. Il est extrait d'un banc incliné à 40° environ (*Figure II-2b*), proche du Lac des Quatre cantons en Suisse (*Figure II-2a*), très dur et difficile à exploiter. Ce calcaire siliceux a subi un faible métamorphisme c'est-à-dire des modifications structurales, chimiques et physiques à l'origine de changements minéralogiques [Murchison 1849; Murchison 2011].

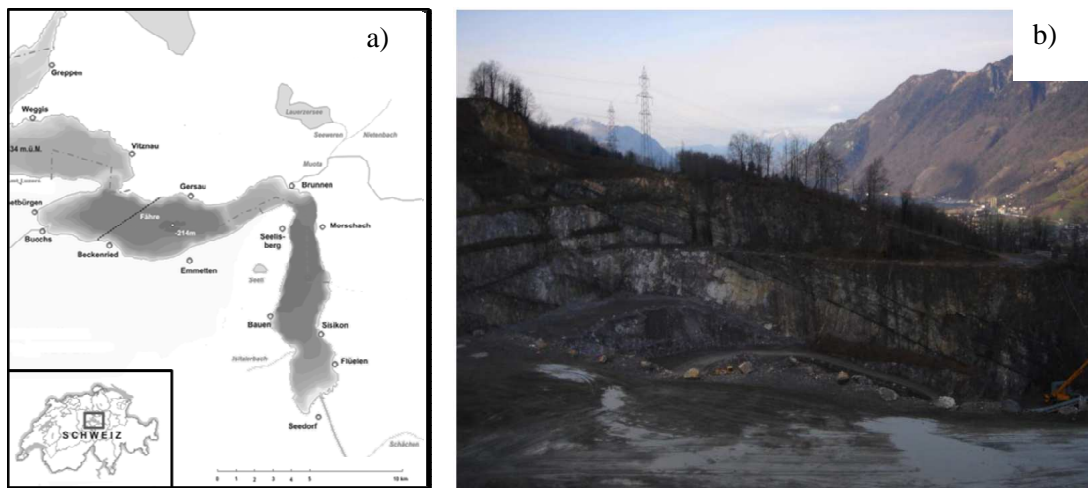


Figure II-2: Carte de la zone du Lac Quatre Cantons en Suisse (a) issue de [Tschubby 2007]. Photo de la carrière de Brunnen (b).

Les échantillons proviennent d'un banc spécifique de la carrière, la strate de l'Albien (« Gault »). La caractérisation du calcaire a été faite sur cette zone particulière connue pour être alcali-réactive, il n'est donc pas représentatif de toute la carrière. Les échantillons peuvent présenter de fréquentes variations de faciès et une certaine proportion en silice pouvant ainsi générer une certaine réactivité par rapport à la Réaction Alkali-Silice (RAS). En effet, des essais de gonflement sur ces matériaux ont montré une réactivité vis-à-vis de la RAS [Moundougou 2010].

Les bétons confectionnés lors de la thèse se composent de gravillons (4/8 et 8/16 mm) notés « **B** » et de sables (0/4 mm) notés « **b** ».

II.5. Les schistes calcinés

Les schistes calcinés utilisés dans cette étude sont des résidus issus de la combustion de schistes dits « Black Shales » dans la littérature, à la centrale électrique de l'usine de ciment de Dotternhausen (Allemagne, *Figure II-3a*). Une coupe stratigraphique présentée par Hilger [Hilger 2003] est reprise en *Figure II-3b*. Le processus de combustion produit de l'énergie avec une capacité de 170 000 KWh/jours [Peters 1987], grâce au pouvoir calorifique des schistes [Brendow 2002]. En effet, les schistes sont initialement riches en matière organique (kérogène, 10-11 % en moyenne [Rohrbach 1969; Peters 1987; Flechsenhar et Sasse 1995; Hilger 2003]), plusieurs études ont permis de la caractériser de façon détaillée en termes de pétrologie [von Gaertner 1955; Littke et Rullkötter 1987; Prauss *et al.* 1991; Littke 1993; Borrego *et al.* 2006] et en termes de chimie organique [Bergmann *et al.* 1984a; Bergmann *et al.* 1984b]. En effet, les schistes à Posidonia sont riches en fossiles datant du Jurassique (Lias supérieur, 184-175 Ma). Ils ont donc fait l'objet de nombreuses caractérisations en termes de stratigraphie et de lithologie [Röhl *et al.* 2001a, 2001b; Schmid-Röhl *et al.* 2002; Frimmel *et al.* 2004; Mattioli *et al.* 2004]. D'autre part, la sédimentation des schistes a été étudiée et débattue par de nombreux auteurs [Hallam 1967; Hallam et Bradshaw 1979; Jenkyns 1985; Jenkyns et Clayton 1986; Jenkyns 1988; Jenkyns et Clayton 1997; Jenkyns *et al.* 2001; Röhl *et al.* 2001a, 2001b]. Les différents modèles sont cités par Wignall [Wignall 1994]. Ainsi, les schistes non calcinés ont été largement étudiés mais ils restent encore peu connus en termes de pétrographie et de minéralogie [Kanitpanyacharoen *et al.* 2012] et surtout de réactivité vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS) après leur calcination.

Les résidus qui découlent de la calcination des schistes sont des schistes calcinés. La calcination des schistes entraîne la décomposition de différentes phases en fonction de la température [Prauss *et al.* 1991; Lempp *et al.* 1994; Flechsenhar et Sasse 1995] dont la matière organique et les carbonates. Les schistes calcinés se composent principalement de chaux libre (CaO), de sulfate de calcium, silice et calcite. Les autres phases présentes en plus faibles proportions sont des oxydes de fer par exemple. Les schistes calcinés utilisés comportent 10 % de sulfates (notés sous la forme SO₃) et des alcalins à 1,5 % en Na₂O_{eq}, principalement potassiques. Les teneurs de ces éléments sont à prendre en compte

afin de déterminer le pourcentage de substitution du clinker par les schistes calcinés lors de la confection des bétons. En effet, une trop forte proportion de sulfates dans les ciments entrainerait la formation d'ettringite. Afin de limiter cette formation, le taux de substitution de schistes calcinés doit être au maximum de 30 %. Les schistes calcinés s'avèrent donc avoir une composition intéressante, permettant leur emploi dans le ciment en tant qu'addition minérale. Ainsi, ils ont été employés dans la fabrication de ciments depuis des dizaines d'années [Wuhrer 1950; Rohrbach 1969; Wefing 1981; Feige 1992; Frimmel *et al.* 2004; Al-Otoom 2006]. La centrale de Dotternhausen reste donc un exemple dans l'emploi de schistes calcinés. En effet, 350 000 tonnes de schistes (soit 210 000 tonnes de schistes calcinés) permettent de produire 650 000 tonnes de ciment par an d'après une communication de Reidhammer en 1993 [Taulbee *et al.* 1995].

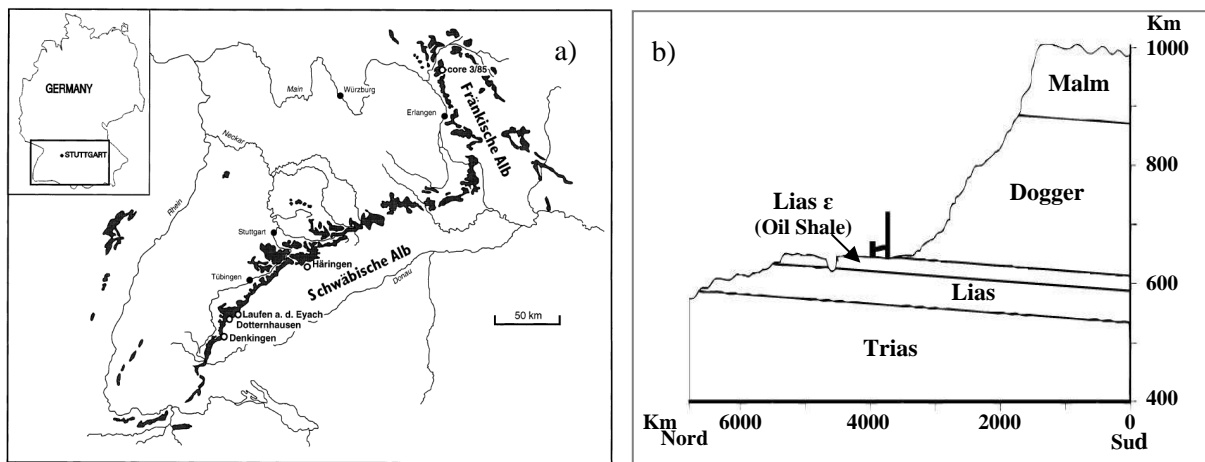


Figure II-3: Carte du sud de l'Allemagne (a) sur laquelle sont représentées les affleurements de marnes du Lias où sont extraits les schistes ou « black shales » en noir [Röhl *et al.* 2001b]. Coupe stratigraphique du front de taille de la carrière de Dotternhausen (b) [Hilger 2003].

Les ciments composés sont réalisés principalement avec des schistes qui sont calcinés, du clinker et du gypse.

Pour cela, les schistes sont extraits de la carrière de Dotternhausen puis stockés dans des hangars. Ils sont ensuite calcinés à 800-850°C avec un temps de résidence dans le four de 30 minutes en moyenne. Les cendres volantes et les cendres de foyer sont rassemblées et broyées pour former des schistes calcinés qui seront ajoutés au clinker (*Figure II-4*).

Le clinker est réalisé à partir de matériaux (calcaires, marnes, argiles) contenant les proportions en calcium, silicium, aluminium et oxydes de fer, réduits à une granulométrie de 1,2 à 8 cm. Les matières premières sont broyées finement et séchées dans un broyeur à rouleaux. Puis, le matériau est préchauffé à environ 1000°C pour augmenter le rendement énergétique par une calcination de celui-ci

de 20 à 40 % avant l'entrée dans le four. Dans le four rotatif, la clinkérisation se fait à 1450°C, les minéraux fusionnent partiellement pour former principalement des cristaux de silicate de calcium (C_2S et C_3S) ainsi que des aluminates de calcium (C_3A et C_4AF) qui constituent le clinker.

Le clinker est ensuite broyé avec du gypse, des schistes calcinés et d'autres ajouts (cendres volantes, laitiers de haut fourneau...) pour obtenir un ciment composé (*Figure II-4*).

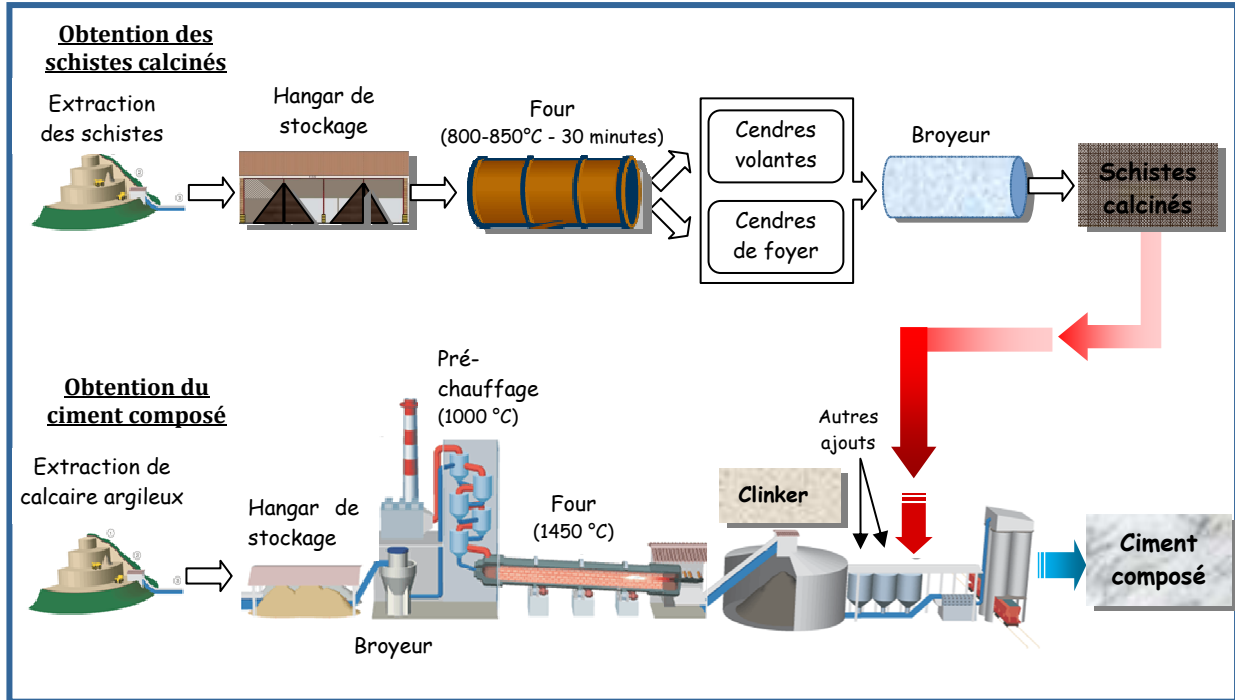


Figure II-4: Schéma d'installation de la cimenterie pour obtenir le ciment composé à partir du mélange entre un clinker et les schistes (basé sur les schémas de Holcim).

III. Techniques pour la caractérisation des matériaux

La caractérisation des granulats étudiés et des schistes calcinés repose sur une approche multi-techniques. Les différentes techniques employées, qui ont permis de caractériser les matériaux, sont présentées dans les paragraphes suivants. Certaines de ces techniques ont été ensuite réutilisées pour l'étude du milieu réactionnel modèle et du milieu béton.

III.1. Tests Microbar

Le calcaire siliceux de Brunnen ayant montré des signes de réactivité vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice, a été étudié par tests Microbar selon la norme NF P18-594 [AFNOR NF P 18-594 2013]. La caractérisation du matériau a été faite sur trois granulométries : 0/4, 4/8 et 8/16 mm. Ainsi, le calcaire siliceux a été classifié en fonction de sa réactivité en milieu mortier selon la norme NF P18-542 [AFNOR FD P 18-542 2004].

III.2. Analyse cristallographique

Les phases majeures sont identifiées par diffraction des rayons X (DRX) sur poudre par un diffractomètre D8 ADVANCE BRÜKER monté en configuration Debye - Scherrer, utilisant une anticathode au Cobalt ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,178$ nm). Les analyses sont faites sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA.

Les granulats étudiés sont analysés sans traitement. Dans le cas du calcaire siliceux de Brunnen, ils subissent dans un deuxième temps une attaque à l'acide chlorhydrique à 37 % pendant 24h environ pour éliminer la matrice carbonatée et concentrer les autres phases minérales. Les échantillons sont filtrés et rincés à l'eau distillée puis séchés à 40°C.

Une autre analyse, faite à l'UMR Géosystèmes de l'Université de Lille 1, a été réalisée sur le cortège argileux du calcaire siliceux de Brunnen. De même, le cortège argileux des schistes bruts et calcinés a été analysé par Holcim après sédimentation. Les analyses DRX ont été faites à trois états différents :

- après un traitement aux vapeurs de glycol,
- après chauffage à 490-500°C,
- sans traitement.

Parallèlement, une analyse par DRX à haute température a été réalisée à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sur les schistes non calcinés avec un D8 ADVANCE BRÜKER utilisant une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 0,154$ nm). L'échantillon est placé sur un barreau en platine chauffant. Les diffractogrammes ont été collectés à 30°C, à chaque palier de 100°C entre 100°C et 900°C avec une montée de 5°C/s puis à 700°C et 400°C avec une descente de 5°C/s puis 1°C/s. L'atmosphère est de l'air injecté avec un flux de 8 l/h.

III.3. Analyse chimique

La composition chimique de deux matériaux a été analysée : le calcaire siliceux de Brunnen et le schiste calciné dans le cadre de leur caractérisation.

Le calcaire siliceux de Brunnen a été analysé par fluorescence X (FX) mais aussi par thermogravimétrie (ATG) pour mesurer la perte de CO₂ et donc calculer la proportion de carbone, afin d'obtenir une meilleure estimation de la composition chimique. L'analyse par FX est effectuée avec un appareil BRÜKER S4 Pioneer. L'ATG a été effectuée par un analyseur NETZSCH STA 409 C, entre 105°C et 1100°C avec une rampe de température de 3°C par minute. Les mesures de perte de masse correspondant au CO₂ perdu lors de la décarbonatation, ont été faites autour de 700°C. Pour chacune des granulométries, une moyenne sur trois répliquats analysés a été faite.

La composition chimique des schistes calcinés est obtenue selon deux méthodes : la FX et la spectrométrie d'émission optique (ICP-OES). En FX, deux méthodes de préparation sont utilisées, par pastillage (la poudre est pressée sur un porte-échantillon) et par perles (coulées après fusion avec un fondant mixte de tétraborate de lithium et métaborate de lithium). La composition chimique est

également déterminée en ICP-OES par un spectromètre VARIAN 720-ES après mise en solution par digestion acide avec de l'acide nitrique. Des analyses thermogravimétriques couplées à un spectromètre de masse (ATG-MS) ont été réalisées sur les schistes non calcinés et calcinés afin de mettre en évidence les phases présentes grâce à l'analyse des gaz émis lors de leur décomposition. Des analyses complémentaires par COT-mètre ont été effectuées par méthode NF ISO 14235 au laboratoire de Lille Eurofins afin de connaître la proportion moyenne en carbone organique total (COT).

III.4. Analyse physique

Des mesures de porosité et surfaces spécifiques par adsorption/désorption d'azote ($P_0 = 720$ Torr) ont été effectuées sur les matériaux bruts. Les mesures ont été faites par un analyseur Micromeritics 2010 ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry), avec une température de travail qui est celle de l'azote liquide (77 K).

Les échantillons ont été également analysés par pycnométrie à hélium avec un appareil Micromeritics AccuPyc 1330 sur une série de 80 mesures afin d'obtenir une moyenne fiable de masse volumique.

III.5. Analyse pétrographique et minéralogique

III.5.1. Microscopie optique et loupe binoculaire

Des observations ont été menées en lumière transmise polarisée analysée (LPA) ou non analysée (LPNA) et en lumière réfléchie (LR) avec un microscope LEICA DMRXP équipé d'une caméra LEICA DFC 295. Les échantillons de roches et de schistes calcinés broyés ont été montés sur lames minces pour effectuer les observations et étudier la nature, la forme et la texture des minéraux constitutifs des matériaux. Les proportions de certains minéraux ont été estimées par le logiciel Image J [Rasband 1997-2012].

L'étude du calcaire siliceux de Brunnen a été également faite à l'aide d'une loupe binoculaire LEICA MZ12, après attaque acide, afin de s'affranchir de la matrice carbonatée en surface et de mettre en relief les autres minéraux et notamment la silice. Dans le but d'améliorer la netteté, les photos sont des images multifocales, en utilisant Combine Z [Hadley 2010] aussi utilisé par Thiéry et Green [Thiéry et Green 2012]. Le procédé est expliqué en détail par Goshtasby et Nikolov [Goshtasby et Nikolov 2007].

III.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)/ Spectrométrie X par dispersion en énergie (EDS)

Les observations au microscope optique sont complétées par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de type FEG-HITACHI S-4300SE/N afin d'obtenir plus

d'informations sur la nature, la forme et la texture. Les compositions chimiques des matériaux sont déterminées également à l'aide d'analyses locales semi-quantitatives en spectrométrie X par dispersion en énergie (EDS) au moyen d'un détecteur thermo-couplé.

Les analyses au MEB ont été réalisées dans des conditions similaires : une tension d'accélération des électrons de 15 à 20 kV, une distance de travail (WD) de 15 à 18 mm entre la sonde et l'échantillon au niveau duquel se maintient un courant de l'ordre de 3 nA et un temps mort (DT) de 20 % en moyenne au détecteur EDS.

Les échantillons sous forme de lames minces ou sections polies sont préalablement métallisés par une couche de carbone afin de les rendre conducteurs. Des échantillons de roches montés sur résine coulée, sont également étudiés avant et après attaque acide.

Pour étudier la silice présente dans le calcaire siliceux de Brunnen, une seconde méthode de préparation avec une étape finale sur disque feutré à l'alumine a été réalisée sur sections polies.

III.5.3. Spectroscopie Raman

Cette méthode d'analyse a été utilisée pour caractériser certaines phases présentes dans les schistes calcinés. Les observations et analyses ont été réalisées avec un appareil LabRam HR 800 UV de la société Jobin Yvon. Il est équipé d'un laser vert (532 nm), d'un microscope confocal BX 41 des logiciels Labspec et SpectralID.

Des analyses ont également été faites sur le calcaire siliceux de Brunnen dans le cadre de la détermination de la minéralogie de la silice micronique.

III.5.4. Micro-tomographe à rayons X

Des observations de granulats de calcaire siliceux de Brunnen et de schistes calcinés ont été réalisées à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sur un appareil Nanotom 180kV/15W de la société Phoenix|X-ray. Les analyses ont pour but d'observer la distribution de la silice dans le granulat calcaire de Brunnen.

III.5.5. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie en transmission a été utilisée en complément des autres analyses sur le calcaire siliceux de Brunnen afin d'étudier la minéralogie de la silice micronique. Les analyses ont été faites sur un microscope FEI Tecnai G2 20, avec un filament LaB₆ fonctionnant avec une tension d'accélération de 200kV.

Les échantillons de calcaire siliceux de Brunnen ont été au préalable attaqués à l'acide chlorhydrique. Puis, la silice micronique a été repérée au MEB. Les échantillons ont ensuite été préparés par méthode FIB (Focused Ion Beam) avec un appareil FEI STRATA DB 235 à l'Institut d'électronique, de microélectronique et de nanotechnologies de Lille 1. Les traitements ont été effectués à une tension de 30kV et à des courants de 7 nA à 100 pA.

IV. Méthodes pour l'étude de la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen

Le granulat calcaire siliceux de Brunnen est caractérisé par sa réactivité vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS) pour trois granulométries (0/4, 4/8 et 8/16 mm). Le granulat se compose de silice dite libre susceptible d'interagir dans la RAS. En effet, la silice totale mesurée par fluorescence X (FX) comprend cette silice libre mais également la silice d'autres phases comme les argiles par exemple. Le taux de silice libre a été déterminé par une recombinaison minéralogique basée sur les analyses en FX et diffraction des rayons X (DRX) et sur la pétrographie du matériau (voir paragraphe IV.1.). L'alcali-réactivité d'un granulat dépend de la quantité de silice mais surtout de la proportion en silice réactive [Hasdemir *et al.* 2012]. La réactivité du calcaire siliceux de Brunnen a donc été étudiée via un milieu réactionnel modèle. Le but du milieu réactionnel modèle est de simuler la RAS et de mesurer l'évolution de la silice libre en fonction du temps. La silice libre réactive a ensuite été déterminée (voir paragraphe IV.2.).

IV.1. Composition chimique et proportion en silice libre

La composition chimique du calcaire siliceux de Brunnen est déterminée par recombinaison minéralogique. L'intérêt est de quantifier les phases minérales et plus particulièrement la silice libre. La méthode est appliquée au granulat après attaque acide afin d'ôter les phases carbonatées qui sont majoritaires dans le but d'avoir une meilleure estimation des proportions des autres phases minérales. Les phases majeures ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX) et choisies pour procéder à la recombinaison minéralogique. Le résidu est ensuite analysé par fluorescence X (FX) selon la méthode de pastillage pour quantifier chaque élément chimique. Un bilan minéralogique, c'est-à-dire un bilan de matière par élément, exprimé en moles, a permis de connaître les proportions de chacune des phases retenues pour une recombinaison minéralogique comme décrit par Monnin et Moundougou [Monnin *et al.* 2004; Moundougou 2010]. Certaines phases subissant des substitutions dans les sites octaédriques et tétraédriques, leurs formules structurales ont pu être calculées à partir de la méthode employée par Dercourt *et al.* [Dercourt *et al.* 2006].

Pour résoudre le système d'équations du bilan de matière, la relation $n_X = m_X/M_X$ est utilisée avec n_X le nombre de mole d'un élément, m_X le pourcentage massique d'un élément obtenu par analyses en FX et M_X la masse molaire. $n_{\text{minéral}}$ est le nombre de mole à déterminer pour chaque minéral. Le bilan de matière est ainsi tel que le système [éq. II-1], avec les coefficients $a_n \dots k_n$, les stœchiométries des éléments chimiques présents dans chaque phase minérale.

$$\left. \begin{array}{l} nX_1 = a_1 \times n_{\text{minéral } 1} + a_2 \times n_{\text{minéral } 2} + \dots + a_j \times n_{\text{minéral } j} \\ nX_2 = b_1 \times n_{\text{minéral } 1} + b_2 \times n_{\text{minéral } 2} + \dots + b_j \times n_{\text{minéral } j} \\ \dots \\ nX_k = k_1 \times n_{\text{minéral } 1} + k_2 \times n_{\text{minéral } 2} + \dots + k_j \times n_{\text{minéral } j} \end{array} \right\} \quad [\text{éq. II-1}]$$

Dans le but d'obtenir les proportions de chaque phase dans le granulat brut, il est nécessaire de faire un bilan minéralogique global. À partir des proportions en carbonates, les proportions des autres minéraux sont recalculées dans une recombinaison minéralogique globale.

Les mesures par FX du granulat brut permettent d'obtenir les quantités totales de magnésium et de calcium. À partir de ces valeurs, les proportions en calcite et dolomite c'est-à-dire en carbonates sont obtenues selon les équations [éq. II-2] et [éq. II-3].

$$m_{\text{dolomite}} = \frac{M_{\text{dolomite}}}{M_{\text{Mg}}} \times \left(m_{\text{Mg}}^{\text{total}} - m_{\text{Mg}}^{\text{residu}} \times \frac{100 - \% \text{ perte de masse}}{100} \right) \quad [\text{éq. II-2}]$$

$$m_{\text{calcite}} = \frac{M_{\text{calcite}}}{M_{\text{Ca}}} \times \left(m_{\text{Ca}}^{\text{total}} - m_{\text{dolomite}} \times \frac{M_{\text{Ca}}}{M_{\text{dolomite}}} \right) \quad [\text{éq. II-3}]$$

Les proportions obtenues pour chaque phase du résidu insoluble, sont ainsi multipliées par le pourcentage de masse restante après attaque acide tel que dans l'équation [éq. II-4].

$$\%_{\text{minéral}}^{\text{brut}} = \%_{\text{minéral}}^{\text{insoluble}} \times \frac{(100 - \% \text{ perte de masse})}{100} \quad [\text{éq. II-4}]$$

La proportion en silice libre ainsi que celles des phases présentes sont ainsi obtenues.

IV.2. Le milieu réactionnel modèle : proportion en silice libre réactive

Le milieu réactionnel modèle a pour but de simuler la Réaction Alkali-Silice (RAS) et de mesurer l'évolution de la silice libre des granulats. Ainsi est déterminée la proportion de silice « libre réactive », c'est-à-dire la silice effectivement réactive vis-à-vis de la RAS. La mise en présence de chaux, de soude et du granulat étudié dans un autoclave, constitue la base du milieu réactionnel modèle. La chaux et la soude jouent respectivement le rôle de la pâte de ciment hydratée et de la solution interstitielle de façon très simplifiée par rapport au milieu réel qu'est le béton.

IV.2.1. Mode opératoire

Le milieu réactionnel utilisé pour cette étude, basé sur la norme AFNOR P18-594 [AFNOR NF P 18-594 2013], a été initialement décrit par Bulteel *et al.* [Bulteel 2000; Bulteel *et al.* 2002]. Le milieu réactionnel modèle utilisé est le modèle calcaire-chaux-soude décrit par Monnin *et al.* [Monnin *et al.* 2004]. Les granulats initiaux de granulométrie 0/4, 4/8 et 8/16 mm, sont préalablement concassés et broyés à un fuseau granulométrique de 0,16/0,63 mm. Le concassage et le criblage permettent de limiter l'influence de la distribution granulométrique et d'augmenter la surface réactionnelle avec la solution afin d'accélérer la cinétique de la réaction. Le milieu, introduit dans un autoclave, est constitué d'une masse de calcaire siliceux correspondant à 1 g en équivalent silice (d'après les

analyses FX), de 0,3784 g de chaux vive et de 10 mL de soude à 0,79 M. Les autoclaves sont placés à l'étuve à 80°C pour accélérer la cinétique chimique, jusqu'aux échéances désirées (*Figure II-5*).

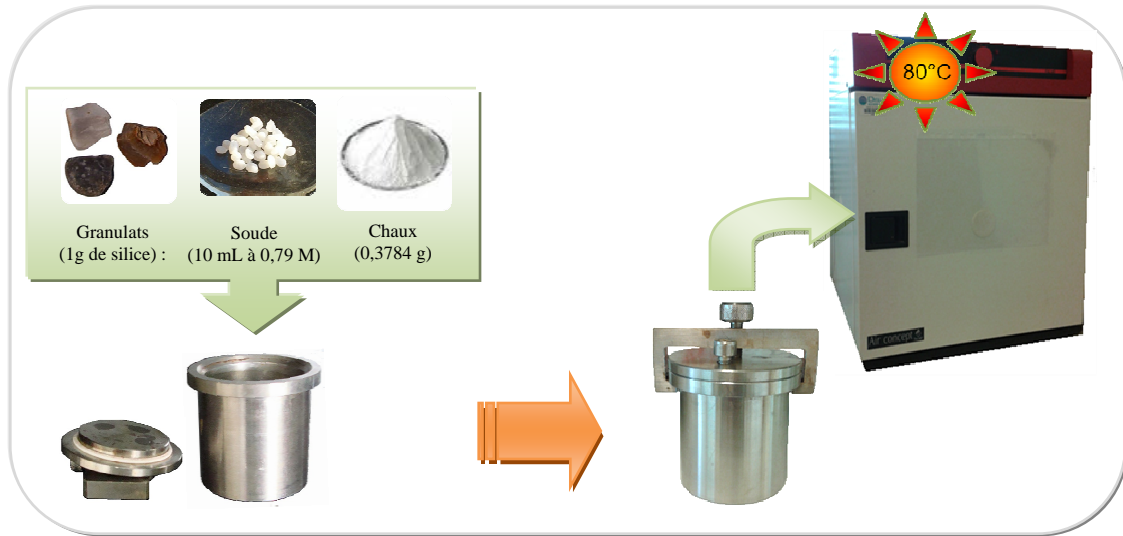


Figure II-5: Schéma de la préparation du milieu réactionnel pour l'étude de la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen

Le solide est dit initialement à un Etat 0. Arrivé à échéance, l'autoclave est sorti de l'étuve et refroidi dans la glace. Le surnageant est ensuite prélevé. Le solide est dit à l'Etat 1 après l'autoclavage. À l'issue de la récupération des produits solides de réaction, une attaque acide est effectuée avec de 300 mL d'acide chlorhydrique à 1 M. Elle permet de ne garder que la silice saine et la silice dégradée sous forme de silanol (Si-O-H). Le solide est alors à l'Etat 2 (*Figure II-6*).

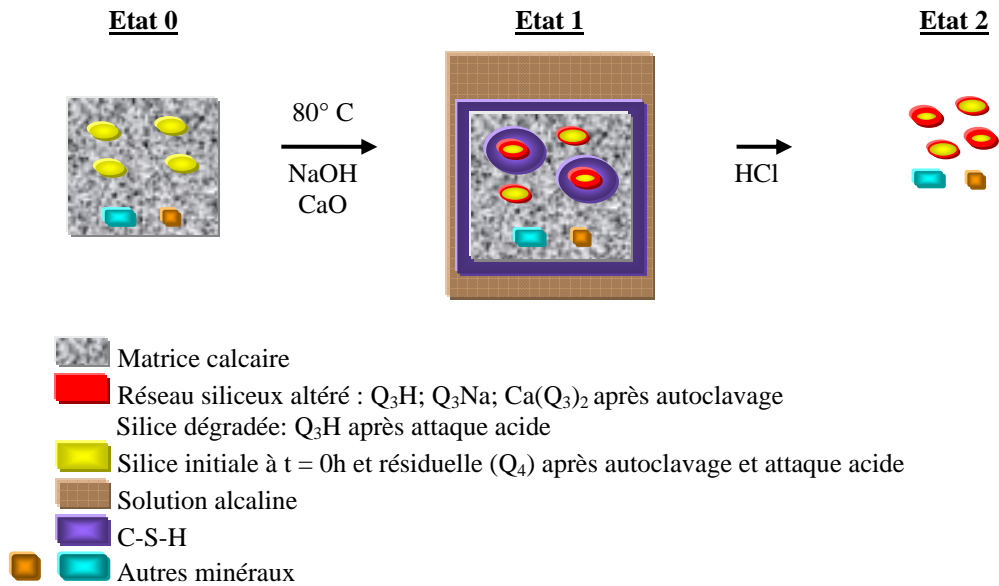


Figure II-6: Schéma des différents états du solide issu du milieu réactionnel développé à partir de calcaire siliceux. Etat 0 : état initial, Etat 1 : après autoclavage, Etat 2 : après attaque acide.

IV.2.2. Variables d'avancement chimique suivies

IV.2.2.1. Méthode calculatoire

Des variables chimiques ont été établies pour suivre la dégradation de la silice dans la phase solide.

Lors de la première étape (équation [éq. I-10] citée dans le paragraphe I.5. du Chapitre I), les Q₄ sont consommés. Des tétraèdres Q₃ sont ainsi produits dans l'étape 1 mais aussi consommés dans l'étape 2 de l'équation [éq. I-13] pour former des tétraèdres Q₀. Il s'agit donc de déterminer les fractions molaires des tétraèdres Q₄, Q₃ et Q₀ notées respectivement DFMQ₄, DFMQ₃ et DFMQ₀.

Le mode de calcul de ces variables d'avancement est basé sur deux hypothèses :

- Le granulat est uniquement constitué d'un enchaînement de tétraèdres Q₃ et Q₄, Q₁ et Q₂ étant en faibles proportions devant Q₃ et Q₄ [Bulteel 2000].
- La silice est dissoute sous forme de tétraèdres Q₀.

Dans le cas du silex, le nombre de moles de tétraèdres Q₃ et Q₄ présents dans le granulat initial (Q₃(0) et Q₄(0)) peut être déterminé. À partir de ces valeurs les fractions molaires des Q₄, Q₃ et Q₀ sont calculées :

$$DFMQ_4 = \frac{nQ_4(0) - nQ_4(t)}{nQ_3(0) + nQ_4(0)} \quad [\text{éq. II-5}]$$

$$DFMQ_3 = \frac{nQ_3(t) - nQ_3(0)}{nQ_3(0) + nQ_4(0)} \quad [\text{éq. II-6}]$$

$$DFMQ_0 = \frac{nQ_0(t)}{nQ_3(0) + nQ_4(0)} = DFMQ_4 - DFMQ_3 \quad [\text{éq. II-7}]$$

Avec : nQ_4 le nombre de mole de Q_4 , nQ_3 le nombre de mole de Q_3 , et nQ_0 le nombre de mole de Q_0 .

Dans le cas des calcaires siliceux, il s'est avéré impossible de mesurer directement le nombre de moles initial des tétraèdres Q_3 . Il est donc nécessaire de faire une recombinaison minéralogique [Monnin *et al.* 2004; Monnin 2005; Monnin *et al.* 2006; Moundougou 2010], en considérant la silice initiale uniquement constituée de tétraèdres Q_4 ($Q_3(0)=0$) et de travailler en différentiels.

Après la dégradation par la RAS, des Q_3 sont formés. Ceux-ci sont présents dans la silice du résidu insoluble de l'attaque acide. Ces Q_3 formés sont ensuite mesurés par ATG. En effet, entre 105 et 1100°C, la déshydroxylation des silanols permet de déterminer dnQ_3 , la variation de tétraèdres Q_3 formés entre $t=0$ et t . Puis, la recombinaison minéralogique basée sur les données de FX permet de calculer dnQ_4 , la variation de tétraèdres Q_4 consommés entre $t=0$ et t .

Les fractions molaires $DFMQ_4$, $DFMQ_3$ et $DFMQ_0$, sont donc exprimées en termes de variations relatives [Monnin 2005] et calculées selon les équations [éq. II-8], [éq. II-9] et [éq. II-10].

$$DFMQ_4 = \frac{dnQ_4(t)}{nQ_4(0)} \quad [\text{éq. II-8}]$$

$$DFMQ_3 = \frac{dnQ_3(t)}{nQ_4(0)} \quad [\text{éq. II-9}]$$

$$DFMQ_0 = \frac{nQ_0(t)}{nQ_4(0)} = DFMQ_4 - DFMQ_3 \quad [\text{éq. II-10}]$$

Avec : nQ_4 le nombre de mole de Q_4 , nQ_3 le nombre de mole de Q_3 , et nQ_0 le nombre de mole de Q_0 .

IV.2.2.2. Détermination de la silice libre réactive

Au sein du milieu réactionnel, la réactivité de la silice est maximale lorsqu'une asymptote est atteinte en termes d'altération. Celle-ci est atteinte à 7 jours selon les précédentes études [Bulteel *et al.* 2002; Monnin *et al.* 2004]. La réactivité de la silice correspond donc au taux de tétraèdres Q_4 consommés pendant la réaction en milieu modèle c'est-à-dire la valeur de $DFMQ_4$ à l'asymptote. La multiplication du taux de réactivité avec la proportion en silice libre permet d'obtenir la proportion en silice libre réactive. La silice libre réactive est donc la quantité maximale de silice libre qui peut être réellement consommée par la réaction.

IV.2.3. Variables d'avancement physique suivies

L'étude de paramètres physiques a été faite d'une part sur le produit solide issu de l'autoclavage après attaque acide comportant essentiellement de la silice (c'est-à-dire à l'Etat 2) et d'autre part sur le

matériau brut comme valeur de référence pour comparaison. Les échantillons ont été analysés par pycnométrie à hélium et par adsorption/désorption d'azote afin de suivre l'évolution de la masse volumique, de la porosité et de la surface spécifique en fonction du temps pour les trois granulométries 0/4, 4/8 et 8/16 mm.

V. Méthodes pour l'étude de l'influence des schistes calcinés sur la réactivité des granulats en milieu réactionnel modèle

Pour simuler l'action des schistes calcinés au sein des ciments composés, des schistes calcinés sont ajoutés, au milieu réactionnel granulat-chaux-soude, afin de voir leur influence sur la Réaction Alkali-Silice en autoclave. Les granulats employés sont le silex de Conchil le Temple, qui est le granulat réactif de référence, puis le calcaire siliceux de Brunnen.

V.1. Mode opératoire

Le milieu réactionnel utilisé pour cette étude est le modèle granulat-chaux-soude-schistes calcinés. Au milieu initial granulat-chaux-soude sont donc ajoutés des schistes calcinés. Le milieu est alors constitué de 1 g de silex ou 1 g en équivalent silice de calcaire siliceux de granulométrie 0,16/0,63 mm, 0,3784 g de chaux vive et 10 mL de soude à 0,79 M, ainsi que de schistes calcinés en proportions variables (de 0 à 1 g). Seule la proportion en schistes calcinés varie afin de n'avoir qu'une variable dans un premier temps. Les autoclaves sont placés à l'étuve à 80°C pour accélérer la cinétique chimique, jusqu'aux échéances désirées (*Figure II-7*).

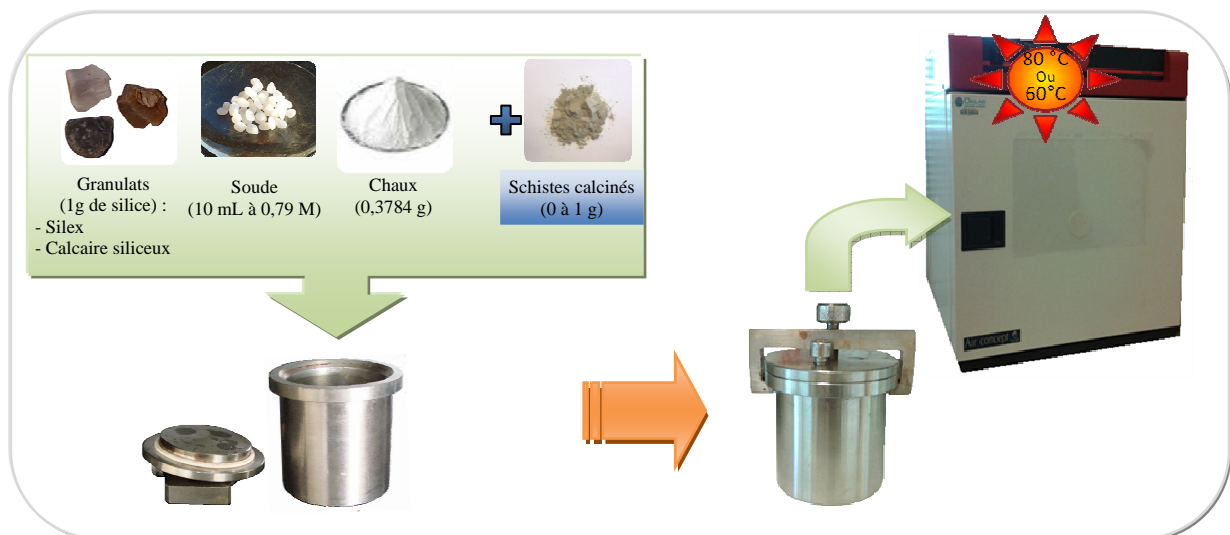


Figure II-7: Schéma de la préparation du milieu réactionnel modèle pour l'étude de l'influence des schistes calcinés sur la RAS pour deux granulats: le silex de Conchil le Temple et le calcaire siliceux de Brunnen.

Arrivé à échéance, l'autoclave est sorti de l'étuve et refroidi dans la glace. Le surnageant est ensuite prélevé pour analyses chimiques. A l'issue de la récupération des produits (solides) de réaction, une attaque acide est effectuée avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 M pour le silex et 1 M pour le calcaire siliceux. Elle permet de ne garder que la silice saine et la silice dégradée sous forme de silanol (Si-O-H). Le modèle réactionnel considéré est résumé dans le schéma de la *Figure II-8* pour le modèle sans ajout de schistes calcinés et de la *Figure II-9* en présence de schistes calcinés. Le résidu solide est ensuite récupéré pour analyses physico-chimiques.

Des variantes ont également été réalisées dans un second temps. En présence de silex, les essais ont été réalisés à 80°C et 60°C afin de voir un éventuel effet de la température sur l'action des schistes calcinés. Le silex est réduit à un fuseau granulométrique de 0,16/0,63 mm et 1/2,5 mm. Le premier fuseau est comparable à celui employé par Moundoungou, le second pourrait permettre une action plus rapide ou complète des schistes calcinés de par l'écart granulométrique entre granulats et schistes calcinés. Des essais sont également réalisés avec le calcaire siliceux de Brunnen, milieu plus complexe, à 80°C pour un fuseau granulométrique 0,16/0,63 mm.

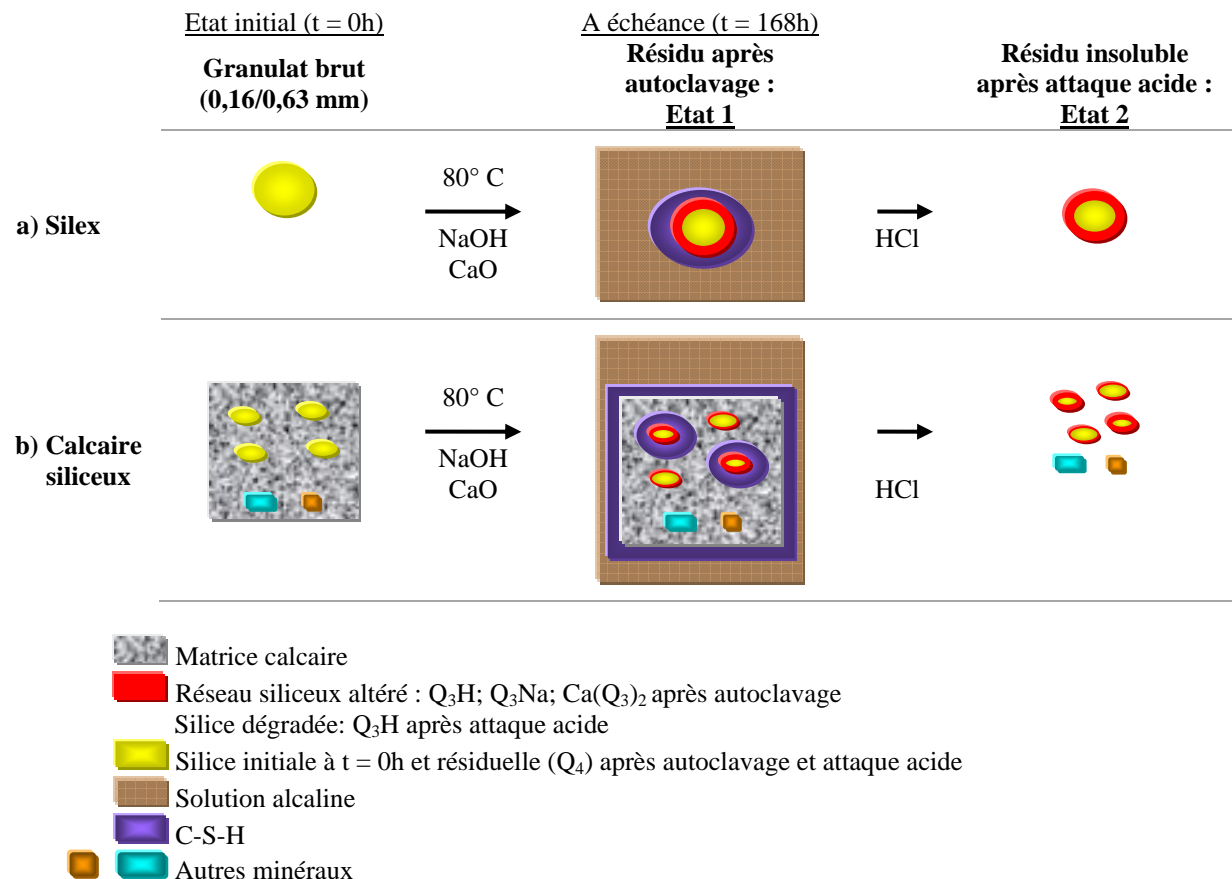


Figure II-8: Schéma du milieu réactionnel développé à partir de silex (a) et de calcaire siliceux (b) représentant l'évolution des produits après autoclavage et attaque acide.

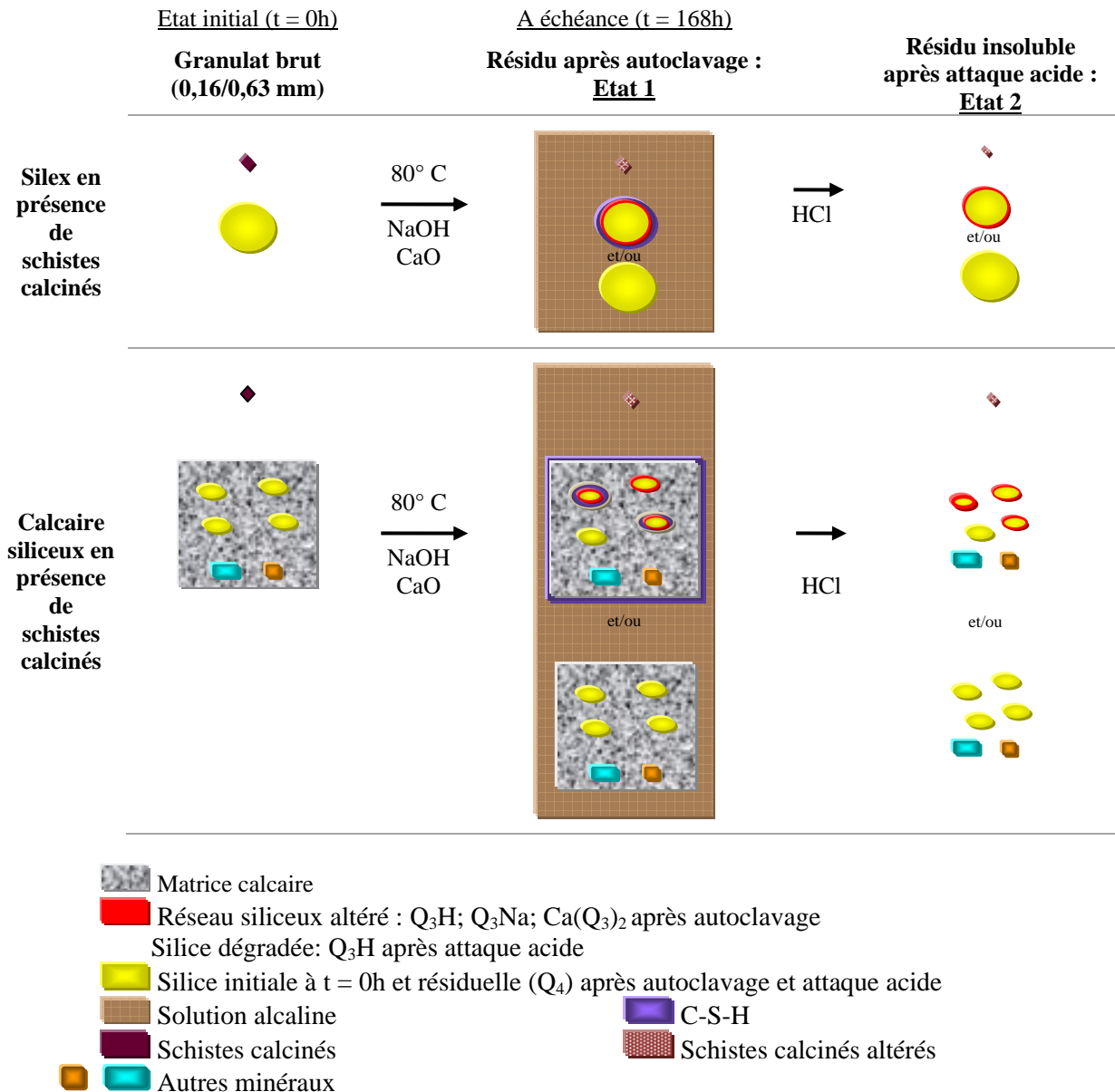


Figure II-9: Schéma du milieu réactionnel développé à partir de silex et de calcaire siliceux en présence de schistes calcinés, représentant l'évolution des produits après autoclavage et attaque acide.

V.2. Variables d'avancement chimique suivies

La phase liquide est analysée par ICP-OES. Les éléments suivis sont ceux intervenant au cours de la Réaction Alkali-Silice (RAS), c'est-à-dire : Si, Ca, Na, K, Al et S. En effet, l'augmentation en silicium et la diminution des concentrations en alcalins (Ca, Na, K) peuvent être des témoins de la dégradation de la silice. Le soufre et l'aluminium sont suivis car présents dans les schistes calcinés. L'évolution de chacun de ces éléments permettra de mettre en évidence le développement de la RAS et l'action des schistes calcinés.

V.3. Variables physiques suivies

L'étude des paramètres physiques a été faite sur le produit solide issu de l'autoclavage après attaque acide c'est-à-dire à l'Etat 2 par pycnométrie à hélium et par adsorption/désorption d'azote dans le but de suivre l'évolution de la masse volumique, la porosité et la surface spécifique en fonction des conditions étudiées à savoir : selon le granulat, la granulométrie, la température, le temps et selon la proportion en schistes calcinés.

VI. Méthodes pour l'étude de l'influence des schistes calcinés sur la RAS : application au système béton

Dans cette partie, des formulations de béton avec et sans additions minérales ont été effectuées sur le silex de Conchil le Temple, le calcaire du Boulonnais, ainsi que sur les calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis.

D'après l'étude effectuée par Moundougou [Moundougou 2010], l'augmentation de la température accélère la réaction. Cependant, pour des températures élevées comme 60°C, l'évolution des courbes d'expansion des bétons peut être affectée par un possible changement de mécanisme réactionnel. Afin de s'affranchir de cette modification, nos essais ont été réalisés à 20°C et 38°C, cette dernière température permet une accélération de la cinétique de réaction sans en changer le mécanisme.

VI.1. Composition des bétons

Les formulations de béton sont constituées d'un squelette granulaire formé de sable et de gravillons et d'une matrice poreuse constituée par la pâte de ciment et la solution interstitielle. Les formulations ont été réalisées suivant la norme NF XP 18-454 [AFNOR NF P 18-454 2004]. Les formulations ont un rapport gravillon sur sable (G/S) de 2 et un rapport eau sur ciment (E/C) de 0,47. L'alcalinité du béton a été portée à 5,125 kg/m³ grâce à un dopage en soude dans l'eau de gâchage en complément de l'apport principal en alcalins dû au ciment qui contient 0,89 % en Na₂O_{eq}. Les compositions des formulations de béton sont présentées dans le *Tableau II-1*. Le détail des compositions sables/gravillons est présenté en *Annexe 1*.

Tableau II-1: Composition des formulations de béton.

Les quantités peuvent quelque peu varier selon les granulats utilisés pour avoir 1 m³ de béton

	Taille des grains (mm)	Quantités (Kg/m ³)
Sables (34%)	0/4	606 - 622
Gravillons (66%)	4/14 ou 4/16	1142 - 1200
Ciment CEM I 42,5 alcalinisé à 1,25% total		410
Eau		193
Teneur en alcalins du béton		5,125

VI.2. Formulations étudiées au cours de la thèse

Onze formulations de béton à base de silex de Conchil le Temple (c, C), de calcaire non réactif du Boulonnais (n, N) et de calcaires siliceux réactifs de Brunnen (b, B) et du Tournaisis (t, T) ont été préparées avec et sans ajouts minéraux. Ces formulations sont répertoriées dans le *Tableau II-2*. Les calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen ont été caractérisés par des expansions à 38°C sans additions minérales par Moundougou [Moundougou 2010]. L'utilisation d'ajouts ou d'un ciment composé permettrait la réduction voire la suppression de l'expansion due à la Réaction Alkali-Silice (RAS) pour ces bétons à granulats potentiellement réactifs. En ce sens, un ciment composé nommé CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) a été employé dans cette thèse car il vise à être utilisé dans l'industrie. Le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R est un ciment portland composé (M) de schistes calcinés (T) et de laitiers de haut fourneau (S) qui totalisent près de 30 %, avec une résistance à 28 jours de 42,5 MPa et une résistance élevée à court terme (R), d'où le classement de CEM II/B-M (S,T) 42,5 R selon la norme NF EN 197-1 [AFNOR NF EN 197-1 2012]. Le CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) comportant deux genres d'additions, le ou les mécanismes mis en jeu peuvent s'avérer complexes. Des formulations à partir de schistes calcinés seuls pourront permettre ainsi d'avoir une approche plus simplifiée de l'action de ces derniers vis-à-vis de la RAS. Des bétons ont donc été confectionnés à base du même clinker d'Obourg et avec un gypage adapté au taux de schistes calcinés ajoutés (lié à la proportion en sulfates). Les formulations sans ajouts minéraux se composent du clinker d'Obourg et de gypse (c'est-à-dire un équivalent ciment de type CEM I), et sont notées SC₀. Dans les bétons composés de schistes calcinés, le clinker est substitué à hauteur de 17 % (tel que dans le ciment Robusto 4R-S) ou 30 %, notés respectivement SC₁ et SC₂. Le silex de Conchil le Temple est un granulats moins complexe et est utilisé comme référence, des formulations ont donc été réalisées avec des schistes calcinés. D'autre part, afin de s'assurer que les expansions ne sont pas liées à une autre pathologie (formation d'ettringite différée par exemple), des formulations à base de calcaire non réactif du Boulonnais ont été réalisées avec le taux le plus élevé de schistes calcinés utilisés.

Tableau II-2: Formulations de béton étudiées.

	nC	nN	bB	tT
SC ₀			bB + SC ₀	tT + SC ₀
SC ₁	nC+SC ₁		bB + SC ₁	tT + SC ₁
SC ₂	nC+SC ₂	nN+ SC ₂	bB + SC ₂	tT + SC ₂
CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S)			bB+ Robusto 4R-S	tT + Robusto 4R-S

Notations :

c, C : Conchil le Temple (c = sable ; C = gravillon)

n, N : Boulonnais (n = sable ; N = gravillon)

t, T : Tournaisis (t = sable ; T = gravillon)

b, B : Brunnen (b = sable ; B = gravillon)

SC₀ : clinker d'Obourg + gypse

SC₁ : clinker d'Obourg + gypse + schistes calcinés à 17 %

SC₂ : clinker d'Obourg + gypse + schistes calcinés à 30 %

CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) : clinker d'Obourg + gypse + laitiers de haut fourneau + schistes calcinés

VI.3. Essais et tests d'expansion

Le fascicule FD P 18-456 [AFNOR FD P 18-456 2004] indique les caractéristiques de réactivité ou non d'un béton. Un béton est considéré non réactif si deux critères sont respectés :

- le gonflement linéique moyen des trois éprouvettes est inférieur à 0,02 % à 20 semaines et aucune valeur individuelle ne dépasse 0,025 %.
- le gonflement linéique moyen des tripliquats est inférieur à 0,03 % au-delà de 20 semaines et aucune valeur individuelle ne dépasse 0,035 %.

Les résultats des tests de gonflement sur les éprouvettes de béton sont représentés par l'évolution de l'expansion en fonction du temps (*Figure II-10*). L'état initial de la cure débute après une période de conservation dans l'eau de 7 jours à 20°C. Puis lors de la cure à 38°C à 100 % HR l'expansion atteint le début de l'asymptote et reste asymptotique à un temps plus long. Les éprouvettes sont stockées lors de la cure dans des grands containers au bain marie tels que photographiés par Fournier *et al.* [Fournier *et al.* 2004].

Les formulations ont été réalisées sous forme d'éprouvettes. Les éprouvettes ont été suivies en mesure linéique tous les mois à 38°C et 20°C par Holcim Suisse au Laboratoire des Matériaux à Eclérens, pour mesurer le gonflement. Les courbes d'expansion sont des moyennes. Puis, des éprouvettes ont été analysées par physico-chimie à l'Ecole des Mines de Douai. Les bétons à base de calcaires siliceux, sous forme d'éprouvettes (7x7x28 cm) ont été récupérées tout au début de l'asymptote à 38°C (point A) afin de faire des analyses physico-chimiques à un état dégradé. Les éprouvettes à 20 °C équivalentes à celles à 38°C sont également récupérées (point A').

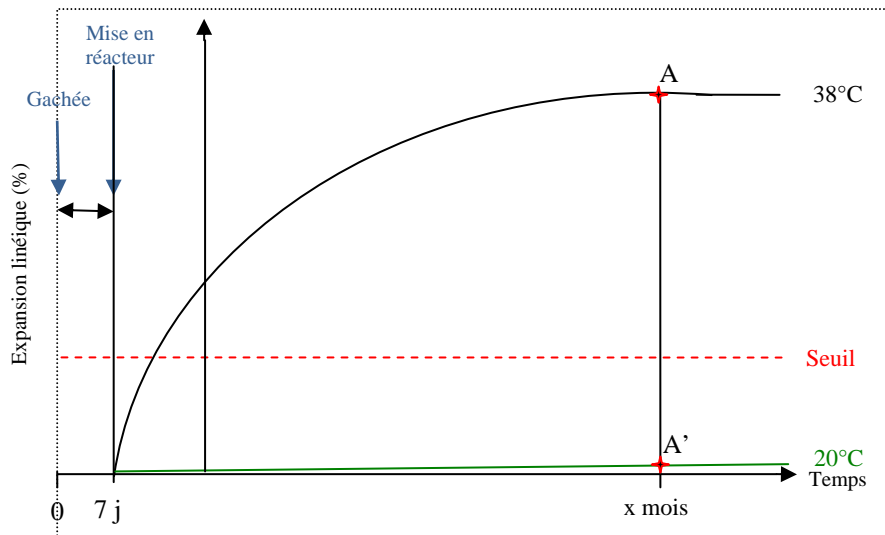


Figure II-10: Evolution schématique de l'expansion linéique des bétons en fonction du temps et représentation des étapes de manipulation : (A) en début d'asymptote à 38°C, (A') en début d'asymptote à 20°C.

VI.4. Analyse physico-chimique et pétrographique des prismes de bétons

Les analyses physico-chimiques ainsi que les observations pétrographiques ont été réalisées sur les bétons sans addition minérale (SC₀) et sur les bétons composés de schistes calcinés (SC₁ et SC₂) dans le but de mettre en évidence l'action des schistes calcinés sur la RAS.

VI.4.1. Prétraitement mécanique

Les éprouvettes 7x7x28 cm ont été préalablement sciées en trois blocs. Le bloc central de dimension 7x7x10 cm environ a servi aux analyses physico-chimiques. Afin de s'affranchir des effets de bords, un sciage des bords extérieurs a été effectué. Ensuite, ce dernier est fragmenté puis séché à 105°C durant environ 24 heures. Enfin, les fragments sont concassés et broyés pour obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 200 µm. Les blocs extérieurs sont destinés à une observation pétrographique. Ils sont sciés en tranches 1x7x7 cm puis découpés en « sucres » de la dimension d'une lame mince.

VI.4.2. Détermination des avancements physico-chimiques des granulats altérés

La silice résiduelle des granulats, sur laquelle les mesures d'avancements chimiques et physiques sont faites, est extraite de la matrice béton par une série de traitements chimiques. Les extractions réalisées sur les bétons à base de calcaires siliceux et de schistes calcinés à 0, 17 ou 30 %, ont pour but de dissoudre les produits de réaction, la pâte de ciment hydraté et de soustraire la matrice carbonatée. Trois étapes sont nécessaires au cours desquelles le solide initial est attaqué par différents traitements, sous agitation à froid, puis filtré. Chaque étape est précédée de 2 mn d'ultrasons.

La première étape est une attaque acide avec 300 mL d'acide chlorhydrique à 1 M pour solubiliser la pâte de ciment et la matrice carbonatée pour les calcaires durant 2 heures.

La seconde étape est une attaque complexante avec 100 mL de solution en milieu basique pour éliminer les impuretés apportées par le ciment (MgO , Fe_2O_3 ...), durant 30 minutes.

Enfin la dernière étape est une attaque acide avec 100 mL d'acide chlorhydrique à 1 M durant 30 min, avant filtration et séchage à l'acétone-éther. Cette dernière attaque permet d'enlever les impuretés résiduelles et de protoner les Q_3 formés après la découpe des liaisons « Si-O-Si » par la réaction.

Le résidu insoluble obtenu à l'issue de ces trois étapes représente le granulats altéré sur lequel sont effectuées les mesures d'avancements chimiques et physiques. Pour les bétons à base de calcaire siliceux, il s'agit d'un mélange de Q_3 , Q_4 , de phases minérales stables vis-à-vis de la RAS et une faible proportion de phases insolubles aux traitements appliqués (telles argiles, phases composées de fer ou aluminium). La variable d'avancement chimique correspondant au taux de silanols Q_3 est mesurée par ATG. Elle est suivie de façon indirecte au travers du pourcentage de perte de masse des silanols dans le cas des bétons mis en œuvre avec les calcaires siliceux du Tournaisis et de Brunnen. Les variations de masse volumique, du volume poreux massique, de la surface spécifique et de la porosité (analysées par pycnométrie à hélium et adsorption/désorption d'azote), sont étudiées pour différents bétons, selon leur altération et leur degré d'expansion.

VI.4.3. Pétrographie des bétons

Il semble indispensable d'effectuer des observations pétrographiques des bétons pour caractériser la réactivité de ceux-ci [Broekmans 2009]. Les bétons à base de granulats réactifs (silex, et calcaires siliceux) et de schistes calcinés à 0 et 30 %, c'est à dire des bétons dégradés (SC_0) et non dégradés (SC_2) ont été étudiés.

Pour ce faire, des sures de béton ont été montés en sections polies puis observés en microscopie optique et électronique afin de mettre en évidence la présence de fissures, gels, schistes calcinés dégradés et de silice plus ou moins altérée.

Les bétons à calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis, ont été étudiés à la loupe binoculaire couplée à un système UV. Ils ont été imprégnés dans une résine fluorescente afin d'observer le niveau de dégradation des granulats.

Des analyses EDS lors d'observation au MEB ont été réalisées pour montrer la présence ou non d'alcalins et ce en fonction de l'altération de la silice et de la présence de schistes calcinés.

VII. Conclusion

Dans ce second chapitre, la démarche entreprise au cours de la thèse a été décrite. Une présentation des différents matériaux utilisés que sont les granulats et les schistes calcinés a été faite. Les techniques et méthodes nécessaires à leurs caractérisations, présentées dans ce chapitre, seront

appliquées dans les Chapitres III et IV. Enfin, les méthodologies d'étude de la réactivité des granulats et de l'action des schistes calcinés vis-à-vis de la RAS en milieu réactionnel modèle et en milieu béton, seront appliquées aux Chapitres III, V et VI.

PARTIE II:

Caractérisation des matériaux :
Identification des formes de silice

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES GRANULATS CALCAIRES ET SILEX

Dans ce chapitre, la minéralogie et la pétrographie des références que sont le calcaire non réactif du Boulonnais et le silex de Conchil le Temple étudiés dans la thèse précédente [Moundougou 2010] sont présentées succinctement. Le calcaire siliceux du Tournaisis ayant déjà fait l'objet d'une caractérisation [Monnin *et al.* 2004; Monnin 2005; Monnin *et al.* 2006; Moundougou *et al.* 2009; Moundougou 2010], un résumé des observations effectuées par Idriss Moundougou est présenté. Le calcaire siliceux de Brunnen a été caractérisé sommairement par Moundougou [Moundougou *et al.* 2009; Moundougou 2010]. Dans la présente thèse, une caractérisation détaillée a été réalisée sur ce dernier matériau. Les phases siliceuses qui le composent ont été déterminées via une analyse pétrographique. Des investigations plus poussées en microscopie ont été faites sur la silice, notamment la silice micronique qui a pu être mise en évidence par Moundougou dans le calcaire siliceux du Tournaisis [Moundougou 2010]. La détermination de ces phases siliceuses donne les moyens d'estimer la réactivité de ce granulats. A partir d'analyses en fluorescence X, une recombinaison minéralogique a été employée pour déterminer la proportion de silice « libre ». La réactivité du calcaire siliceux a été étudiée via un milieu réactionnel modèle développé par Bulteel [Bulteel 2000; Bulteel *et al.* 2002] et décrite pour un calcaire siliceux par Monnin *et al.* [Monnin *et al.* 2004; Monnin *et al.* 2006].

I. Résumé de la minéralogie et de la pétrographie des granulats déjà employés

I.1. Le calcaire du Boulonnais

Le calcaire du Boulonnais est constitué à environ 50 % de CaO, 44 % de CO₂, 1 à 2 % de MgO et moins de 2 % de SiO₂ d'après des analyses par fluorescence X et par thermogravimétrie [Moundougou 2010]. Il se compose ainsi majoritairement de calcite sparitique (*Figures III-1a et b*) dans laquelle sont souvent observés des fossiles (*Figure III-1c*). L'analyse par diffraction des rayons X montre en ce sens qu'il se compose de calcite et dolomite et d'une très faible quantité de quartz (*Figure III-2*), ce qui explique sa non réactivité vis-à-vis de la RAS. En effet, suite à des tests Microbar réalisés selon la norme NF P 18-594 [AFNOR NF P 18-594 2013], il a pu être caractérisé comme non réactif d'après le fascicule [AFNOR FD P 18-542 2004] lors de la thèse de Moundougou. Ainsi, des essais de suivi d'expansion de béton à base de calcaire du Boulonnais ont montré que ces bétons généraient une expansion inférieure aux seuils limites à 60°C [Moundougou 2010].

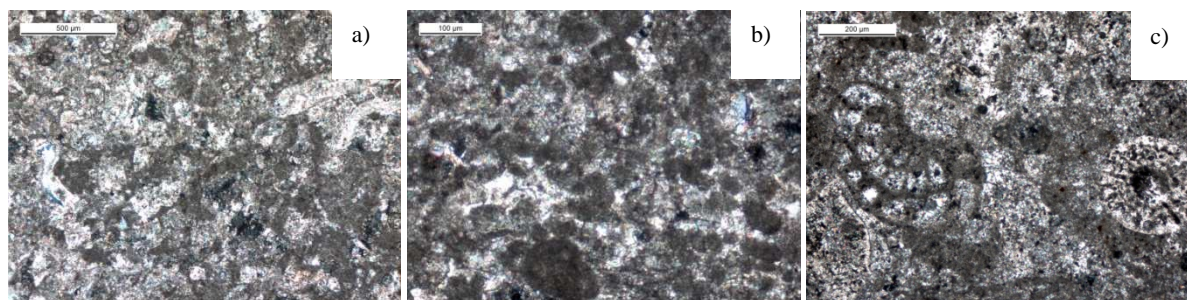


Figure III-1: Photos en microscopie optique de calcaire du Boulonnais composé en majorité de calcite (a) et (b) dans laquelle sont observés des fossiles (c).

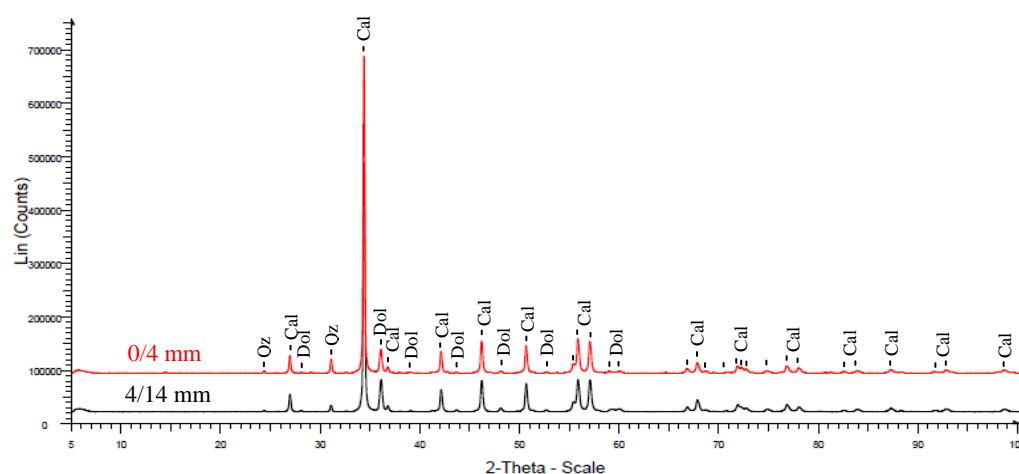


Figure III-2: Diffractogrammes des sables (0/4 mm) et gravillons (4/14 mm) du calcaire du Boulonnais. Cal : Calcite (CaCO_3), Dol : Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Qz : Quartz (SiO_2)

I.2. Le silex de Conchil le Temple

Le silex de Conchil le Temple se compose de près de 98 % de silice [Moundoungou 2010]. La seule phase cristallisée détectée par diffraction des rayons X est le quartz (*Figure III-3*). La fraction de gravillon est un assemblage de fragments de silex constitués de silice micro et cryptocristalline et de calcédoine (*Figure III-4a*). Les gravillons de silex peuvent présenter en surface des traces d'oxydation de teinte rouille dans le cortex, zone plus poreuse que le reste du grain (*Figure III-4b*). La fraction sableuse se compose de fragments de silex qui sont associés à de nombreux grains de quartz détritiques. Ainsi, les gravillons de silex ont été qualifiés de potentiellement réactifs à effet de pessimum selon le fascicule [AFNOR FD P 18-542 2004] après tests Microbar selon la norme [AFNOR NF P 18-594 2013] tandis que les sables de silex présentaient des expansions plus faibles et ont été qualifiés de potentiellement réactifs dans la thèse précédente [Moundoungou 2010]. Des essais de gonflement de bétons ont, en ce sens, montré un comportement pessimal de ce granulats avec un maximum d'expansion avec la formulation gravillons de silex de Conchil le Temple (nC), puis une

expansion sous le seuil pour des formulations à base de sables et gravillons de silex de Conchil le Temple (cC). En revanche, les expansions de la formulation avec les sables seuls de silex de Conchil le Temple (cN) sont apparues à la limite du seuil de réactivité.

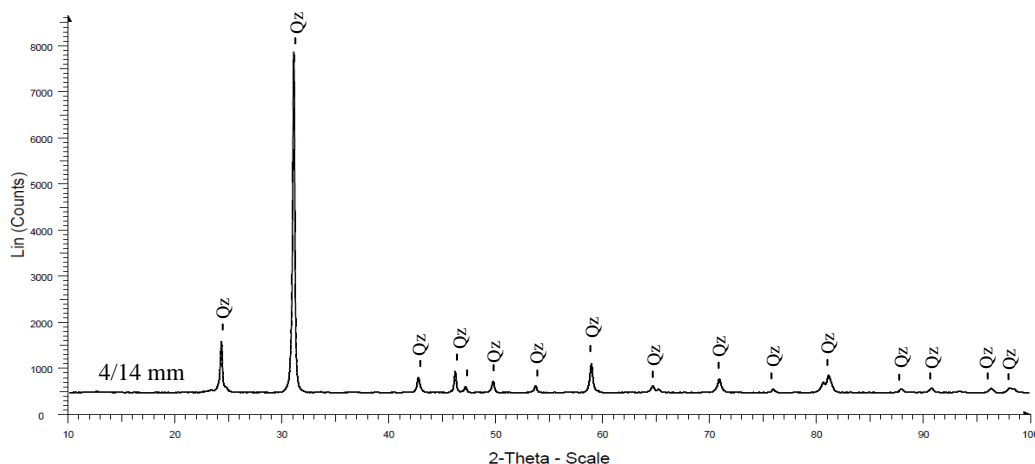


Figure III-3: Diffractogramme de silex de Conchil le Temple de fraction granulométrique 4/14 mm.

Qz : Quartz (SiO_2)

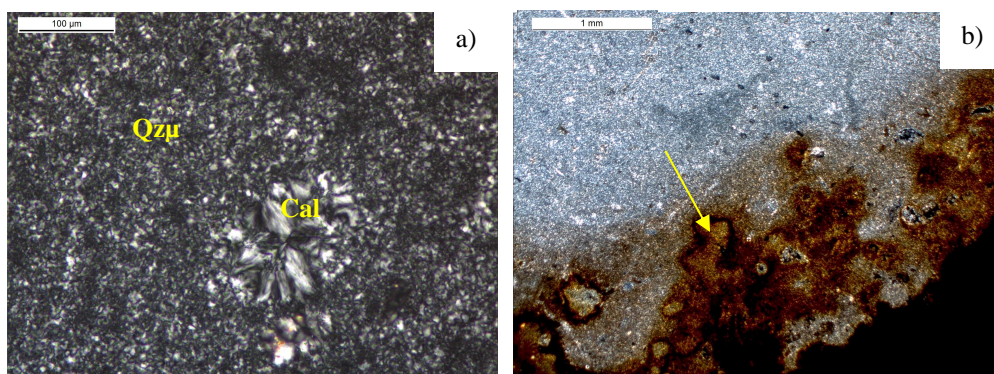


Figure III-4: Photos au microscope optique en LPA de gravillons de silex de Conchil le Temple constitués de calcédoine (Cal) dans du quartz microcristallin ($\text{Qz}\mu$) (a) et pouvant présenter une bordure de grain rouille (b).

Les images au MEB de la surface de gravillons de silex de Conchil le Temple montrent une certaine rugosité présentant des porosités et des grains de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ (*Figure III-5a*) incorporés dans la structure. Quelques grains plus clairs semblent superposés. La porosité peut se présenter avec un volume lisse ou partiellement occupée par des cristaux de quartz (*Figure III-5c*) formant ainsi des géodes (*Figure III-5b*). Les cristaux de quartz prismatiques sont de forme bipyramidée (*Figure III-5d*) [Joshi et Paul 1977] mesurant entre 3 et $5\ \mu\text{m}$ de longueur.

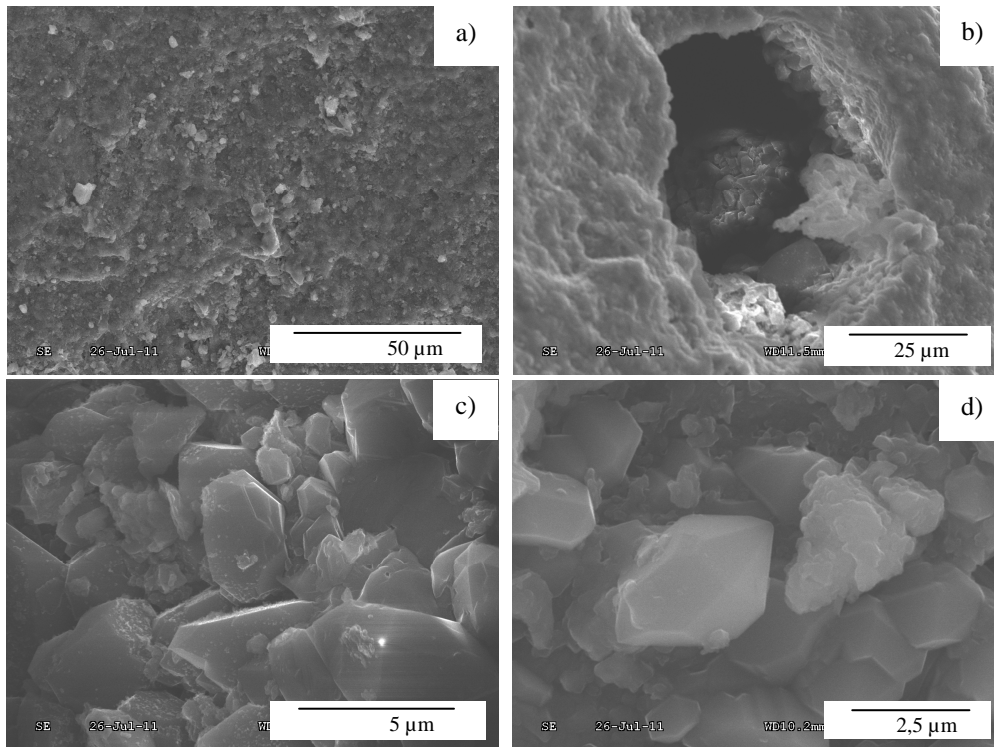


Figure III-5: Images MEB-SE de la surface de gravillons de silex de Conchil le Temple avec des porosités et grains de l'ordre de 10 µm (a). Géode (b) renfermant des cristaux de quartz (c). Cristaux de quartz bipyramidés (d).

I.3. Le calcaire siliceux du Tournaisis

Le calcaire siliceux du Tournaisis se compose majoritairement de 46 % de CaO, 36 à 39 % de CO₂, 10 à 14 % de SiO₂, 1 à 2 % d'Al₂O₃. D'après des analyses par DRX, le calcaire siliceux du Tournaisis est constitué principalement de calcite, quartz et dolomite (*Figure III-6*). Deux autres phases sont également présentes en DRX et observées de manière plus occasionnelle : la pyrite et l'orthoclase. Le cortège argileux est constitué de kaolinite et d'illite [Moundoungou 2010]. Les fractions de sables et de gravillons utilisées sont constituées majoritairement de calcite notamment de micrite (cristaux de taille inférieure à 4 µm) et de sparite (cristaux de taille supérieure à 10 µm) pour former une matrice carbonatée. La silice se présente sous forme de quartz xénomorphe principalement, de quartz sub-automorphe et plus rarement de quartz onduleux (*Figure III-7a*). La silice est également présente sous forme de calcédoine et de petits amas de quartz microcristallin. De la silice diffuse répartie au sein du calcaire siliceux a été observée par Moundoungou [Moundoungou 2010]. Une image par microscopie électronique à balayage est présentée *Figure III-7b*. De la fluorite et de l'apatite ont été aussi identifiées dans ce calcaire siliceux [Moundoungou 2010].

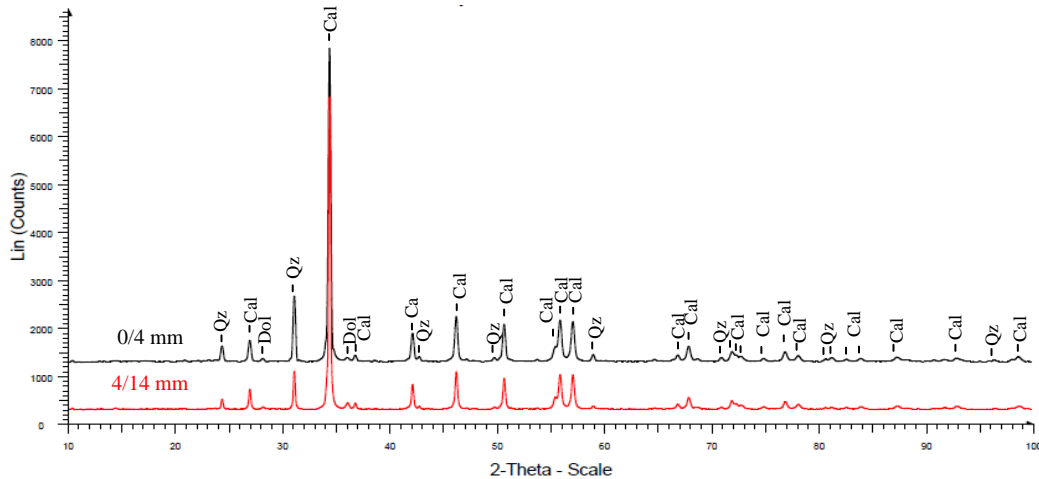


Figure III-6: Diffractogrammes des sables (0/4 mm) et gravillons (4/14 mm) du calcaire siliceux du Tournaisis [Moundougou 2010].

Cal : Calcite (CaCO_3), Dol : Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Qz : Quartz (SiO_2)

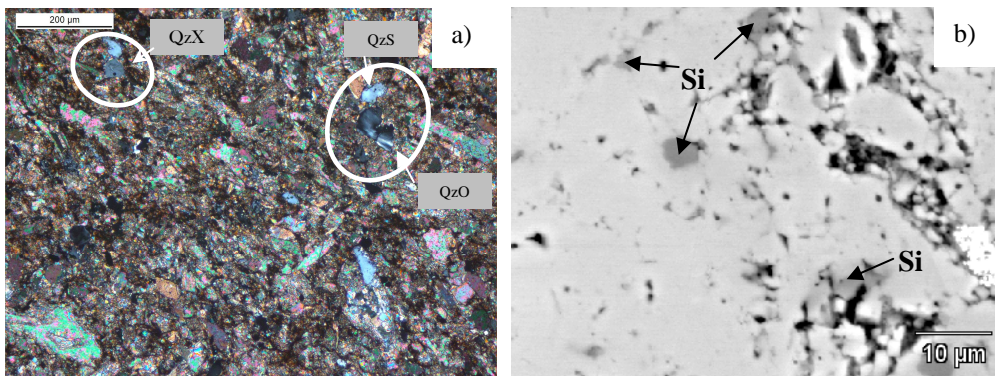


Figure III-7: Photo en microscopie optique de calcaire siliceux du Tournaisis composé de quartz onduleux (QzO), sub-automorphe (QzS) et xénomorphe (QzX) dans une matrice carbonatée micritique et sparitique (a). Image MEB-BSE de silice micronique (b) [Moundougou 2010].

Le calcaire siliceux du Tournaisis présentant des phases potentiellement réactives vis-à-vis de la RAS, des tests Microbar ont été réalisés selon la norme [AFNOR NF P 18-594 2013] lors de la thèse précédente [Moundougou 2010]. Ces essais ont montré un comportement potentiellement réactif du granulat (sables et gravillons) d'après le fascicule [AFNOR FD P 18-542 2004]. De la même manière, la réactivité du granulat a été montrée par des essais de gonflement de bétons qui ont mis en évidence des expansions linéiques très au-dessus des seuils d'acceptabilité à 38°C et ce quelles soient les formulations (constituées partiellement ou totalement de calcaire siliceux du Tournaisis).

II. Caractérisation du calcaire siliceux de Brunnen

II.1. Tests Microbar

La caractérisation du matériau a été faite sur trois granulométries : 0/4, 4/8 et 8/16 mm. Les tests Microbar selon la norme NF P18-594 [AFNOR NF P 18-594 2013] montrent une expansion linéique des mortiers de calcaire siliceux de Brunnen de 0,25 % environ pour les fractions 4/8 et 8/16 mm et d'un peu plus de 0,20 % pour la fraction 0/4 mm pour un ratio ciment/granulat (C/G) de 2 (*Figure III-8*). Cette expansion tend à décroître avec l'augmentation du rapport C/G pour passer sous le seuil de 0,11 % pour C/G = 10. Selon la norme NF P18-542 [AFNOR FD P 18-542 2004], le calcaire siliceux de Brunnen est ainsi qualifié de potentiellement réactif (PR).

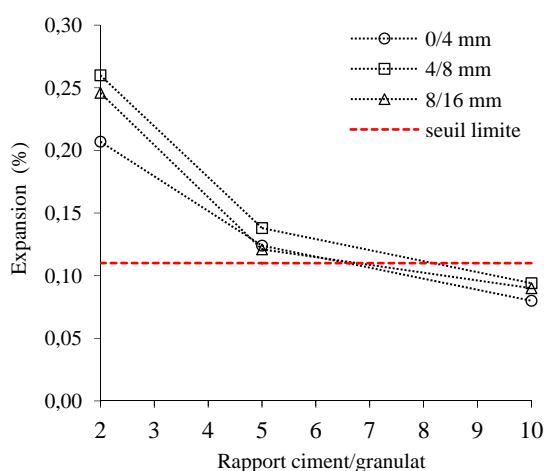


Figure III-8: Expansions Microbar de sables (0/4 mm) et gravillons (4/8 et 8/16 mm) du calcaire siliceux de Brunnen.

Des essais de gonflement sur béton, réalisés lors de la précédente thèse [Moundoungou 2010], ont confirmé la réactivité du granulat avec une expansion linéique supérieure au seuil d'acceptabilité à 38°C quelles que soient les formulations constituées partiellement ou totalement de calcaire siliceux de Brunnen).

II.2. Composition chimique

La composition chimique du calcaire siliceux de Brunnen a été obtenue par fluorescence des rayons X (FX) et par thermogravimétrie (ATG) sur chacune des trois granulométries initiales (0/4, 4/8 et 8/16 mm). Les ATG entre 650 à 1000°C permettent d'obtenir la proportion de carbone du granulat calculée à partir des pertes de masse correspondant au CO₂. Les courbes thermogravimétriques sont présentées *Figure III-9*. Pour chacune des granulométries 0/4, 4/8 et 8/16 mm, une moyenne sur trois répliquats analysés a été faite. Une analyse a été également réalisée sur des fines de granulométrie

0/0,16 mm, cette fraction étant incluse dans la fraction 0/4 mm. Les résultats figurent dans le *Tableau III-1*. Ces derniers montrent une petite variabilité des pertes de masse pour une même granulométrie. Cependant, une tendance est à noter sur l'ensemble des mesures avec une augmentation de la proportion de carbone et par conséquent de la part de la matrice carbonatée, lors de l'augmentation de la granulométrie.

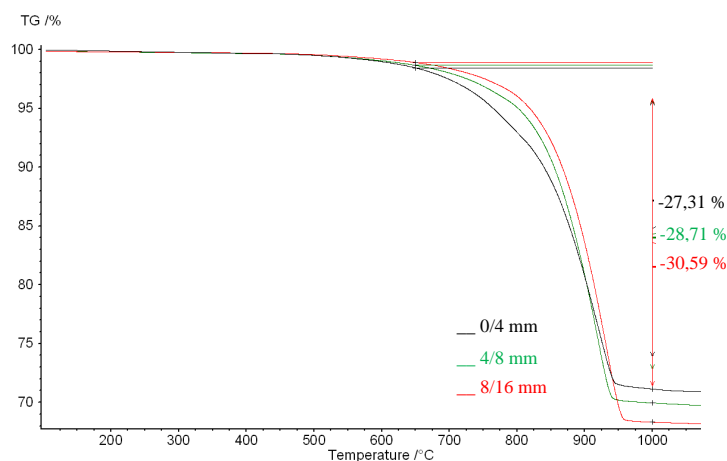


Figure III-9: Courbes thermogravimétriques du calcaire siliceux de Brunnen selon trois granulométries (0/4, 4/8, 8/16 mm).

Tableau III-1: Pertes de masses obtenues pour différentes granulométries du calcaire siliceux de Brunnen par ATG.

Granulométrie (mm)	Perte de masse (%)			Moyenne des pertes de masse (%)	Proportion de Carbone (% massique)
	Essai 1	Essai 2	Essai 3		
0/0,16*	23,2	-	-	23,2	6,3
0/4	27,8	27,3	27,0	27,4	7,5
4/8	27,9	30,0	28,7	28,9	7,9
8/16	30,6	33,8	31,3	31,9	8,7

* la fraction 0/0,16 mm analysée est extraite de la fraction 0/4 mm, c'est donc un sous ensemble de cette dernière

La composition chimique est déterminée par FX en incluant la valeur de carbone déduit des mesures en ATG (*Tableau III-2*). Les analyses décèlent la présence majoritaire de calcium (28 %), silicium (8 %) et carbone (8 %). Le calcaire siliceux de Brunnen se compose également d'autres éléments minoritaires à environ 1 % (Fe, K, Al, Mg) et d'éléments traces. Il est à noter que les proportions en calcium et en carbone, constituants de la calcite, tendent à augmenter avec la

granulométrie tandis que la proportion en silicium tend à diminuer avec l'augmentation de la taille des grains.

Tableau III-2: Composition chimique du calcaire siliceux de Brunnen par Fluorescence X et Analyse Thermogravimétrique (% massique).
Carbone obtenu par analyse thermogravimétrique

Élément	Granulométrie (mm)		
	0/4	4/8	8/16
C	7,5	7,9	8,7
O	51,7	51,2	51,3
F	n.d.	n.d.	0,1
Na	Traces	Traces	Traces
Mg	0,7	0,7	0,6
Al	1,5	1,2	0,9
Si	9,6	8,7	7,0
P	0,3	0,2	0,2
S	0,2	0,1	0,1
K	0,9	0,8	0,6
Ca	25,9	27,7	29,4
Ti	0,1	0,1	Traces
Mn	Traces	Traces	Traces
Fe	1,6	1,4	1,1
Sr	Traces	Traces	Traces
Zr	Traces	Traces	Traces
total	99,9	99,8	99,8

n.d. : non détecté

Traces : concentration comprise entre 0,01 et 0,1 %

II.3. Minéralogie

Les phases cristallines majeures du calcaire siliceux de Brunnen obtenues par diffraction des rayons X (DRX) sont identiques à celles du calcaire siliceux du Tournaisis avec la présence de calcite et de quartz (*Figure III-10*). Parmi les phases secondaires, sont détectées la pyrite et la dolomite. Il est constaté que la proportion de quartz diminue avec l'augmentation de la granulométrie, vis-à-vis de la calcite par normalisation au pic de la raie (104) à environ 34° sur les diffractogrammes sélectionnés. Cette remarque est cohérente avec les proportions en silicium obtenues par FX, qui diminuent avec une granulométrie croissante. Le calcaire siliceux de Brunnen a aussi été analysé par DRX après attaque acide afin de s'affranchir de la matrice carbonatée. Les pertes massiques ont tendance à être

d'autant plus grandes que la granulométrie augmente ce qui corrobore les résultats précédents obtenus en FX et par ATG. En effet, l'attaque acide entraîne une perte massique moyenne de 71, 73 et 78 % pour les fractions 0/4, 4/8 et 8/16 mm, correspondant aux phases carbonatées. Cette attaque acide permet donc de faire apparaître les phases secondaires. L'analyse par DRX décèle alors la présence de feldspath potassique microcline, de glauconite et de muscovite (*Figure III-11*). Le cortège argileux a pu être caractérisé à la suite de différents traitements présentés dans le Chapitre II. Il se compose de chlorite et principalement d'illite quelle que soit la fraction granulométrique. Le diffractogramme du cortège argileux de la fraction 0/4 mm est présenté *Figure III-12*.

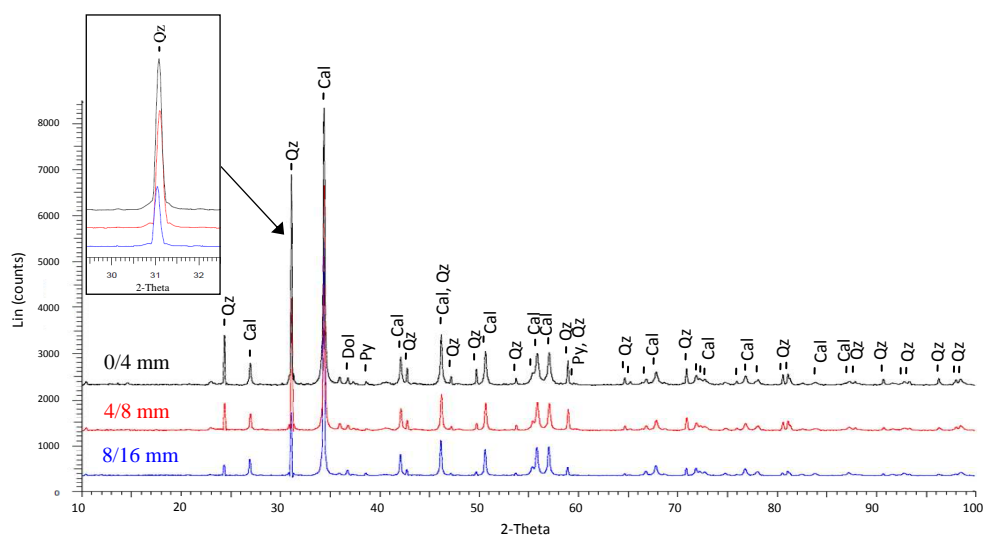


Figure III-10: Diffractogrammes du calcaire siliceux du Brunnen pour trois fractions granulométriques : 0/4, 4/8 et 8/16 mm.

Cal : Calcite (CaCO_3), Dol : Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Py : Pyrite (FeS_2), Qz : Quartz (SiO_2).

visuelles : peu siliceux (< 10 %) (*Figure III-13b*), siliceux (10-25 %) (*Figure III-13d*) et très siliceux (> 25 %) (*Figure III-13f*). Les autres faciès sont : un grès marneux (*Figure III-13a*), un grès (*Figure III-13c*) et un grès quartzueux (« Grunsandstein ») (*Figure III-13e*). Les photos sont des images multifocales afin d'améliorer la netteté, à l'aide du logiciel Combine Z [Hadley 2010] aussi utilisé par Thiéry et Green [Thiéry et Green 2012]. Le processus utilisé est décrit par Goshtasby et Nikolov [Goshtasby et Nikolov 2007].

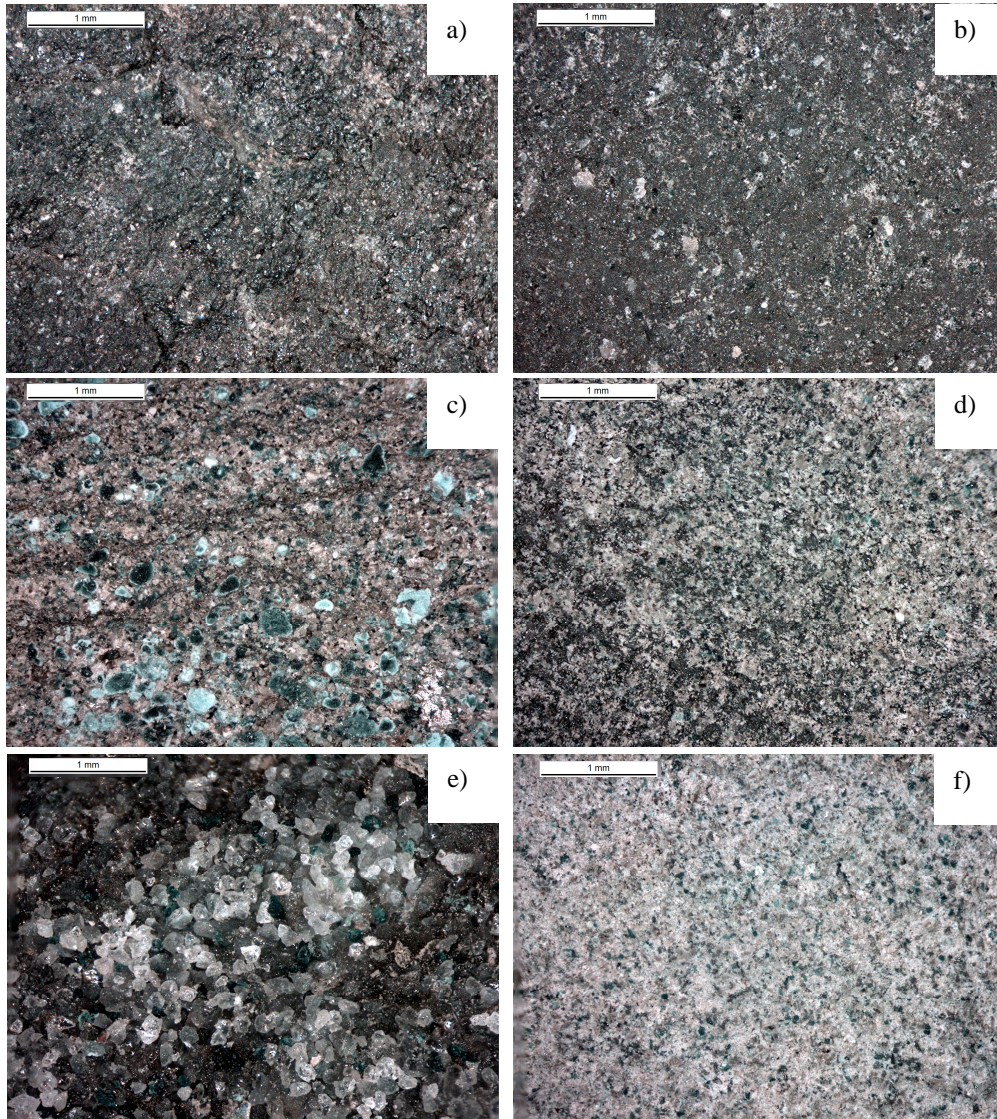


Figure III-13: Photos à la loupe binoculaire (images multifocales) des faciès présents dans le calcaire siliceux de Brunnen: Gault grès marneux (a), Gault calcaire peu siliceux (< 10 %) (b), Gault grès (c), Gault calcaire siliceux (10-25 %) (d), Grunsandstein quartzueux (e), Gault calcaire très siliceux (> 25 %) (f).

Le calcaire siliceux de Brunnen a été ensuite observé en microscopie optique sous forme de lames minces. Trois types de faciès (distincts de ceux définis précédemment) ont été mis en évidence par cette méthode de préparation. Ces faciès se différencient de par leur richesse ou pauvreté en quartz et glauconite. Le premier faciès noté F1 est très pauvre en quartz et glauconite (soit 1 à 2 %) vis-à-vis de la matrice carbonatée. Cette dernière présente d'abondants cristaux de calcite sparitique et d'oolithes (*Figures III-14a et b*) avec des stylolites. Il peut présenter des veines argileuses. Le second faciès noté F2, présente une plus forte proportion de quartz et glauconite (*Figures III-14c et d*) soit 7 à 15 % en glauconite d'après des analyses via le logiciel Image J. La matrice carbonatée se compose de calcite micritique et sparitique avec peu d'oolithes. Des veines argileuses sont observées, de tailles et proportions variables. Le troisième faciès noté F3 possède une matrice carbonatée riche en calcite micritique. Il est riche en quartz et glauconite (soit 20 à 22 %) (*Figures III-14e et f*). Les veines argileuses sont très abondantes rendant le faciès F3 plus foncé que les deux autres. Les phases minérales peuvent présenter une orientation selon ces veines argileuses dans ce faciès. Quel que soit le faciès des plages de calcite sparitique sont observées. Il est aussi possible d'observer des plages argileuses et ferreuses ainsi que de la calcite micritique avec une certaine orientation. Ces trois faciès, F1, F2 et F3 pourraient s'apparenter respectivement aux trois faciès de Gault peu siliceux (< 10 %), siliceux (10-25 %) et très siliceux (> 25 %), définis par leur proportion en silice à la loupe binoculaire. Des observations complémentaires assez longues et des estimations statistiques pourraient être réalisées afin de confirmer cette hypothèse. Cette partie pétrographique ne sera pas présentée dans cette thèse visant l'étude de la silice dans le calcaire siliceux de Brunnen.

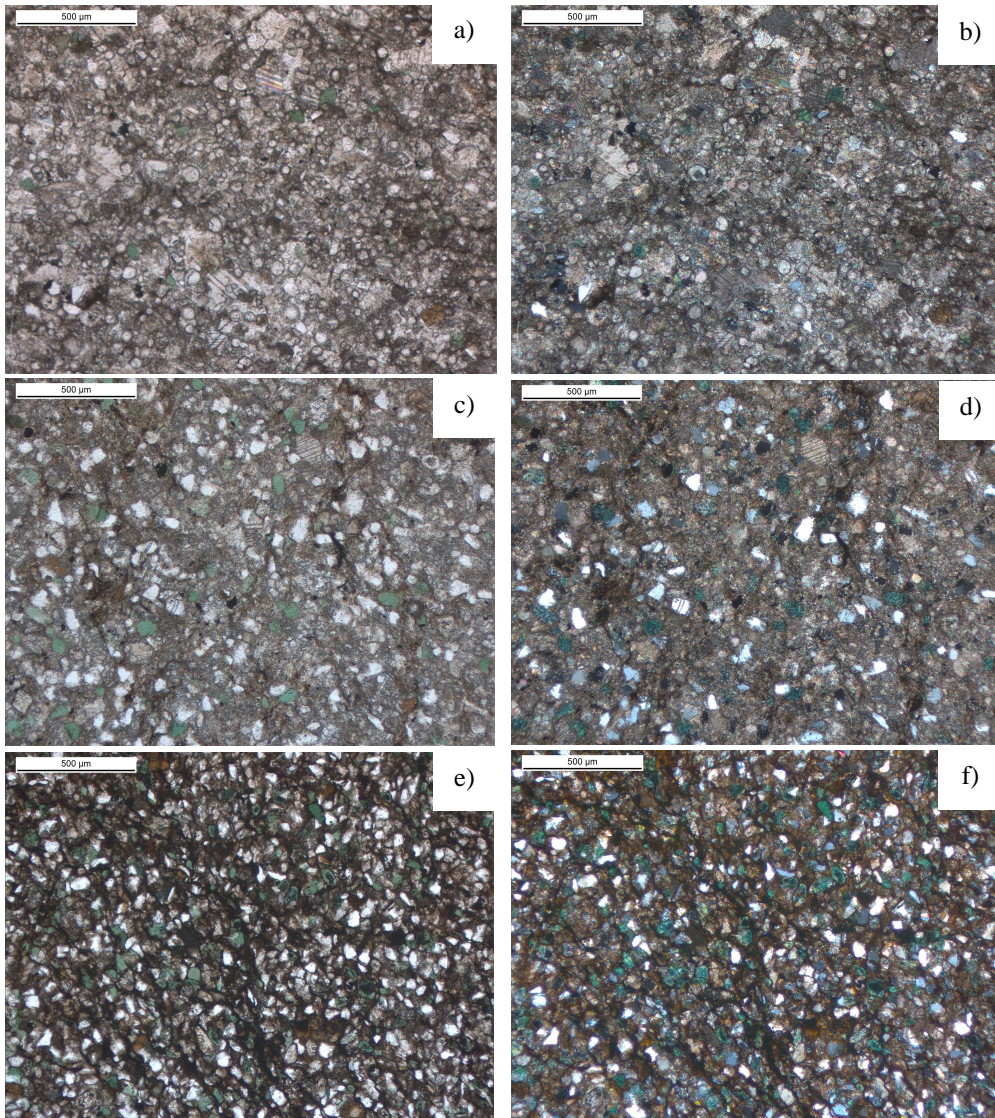


Figure III-14: Photos au microscope optique des trois faciès du calcaire siliceux du Brunnen: F1 en LPNA (a) et LPA (b), F2 en LPNA (c) et LPA (d) et F3 en LPNA (e) et LPA (f).

II.4.2. Les phases secondaires

Parmi les phases secondaires, de la glauconite (*Figure III-15c*) et de la dolomite (*Figure III-15d*) ont pu être observées quel que soit le faciès, tel que dans le F3 (*Figure III-15a*). La dolomite est souvent associée à de la pyrite. La pyrite peut aussi être dispersée pouvant prendre la forme framboïdale (*Figure III-16a*) ou abondante localement sous forme d'un assemblage de cristaux. D'autres phases supplémentaires sont observées comme des micas blancs (*Figure III-15b*), des apatites (*Figure III-16b*), plus rarement du rutile (*Figure III-16c*) souvent associé à de la pyrite, des épidotes (*Figure III-16d*) et des feldspaths potassiques microclines (*Figure III-16e*). Occasionnellement a été analysée de l'ilménite (*Figure III-16f*).

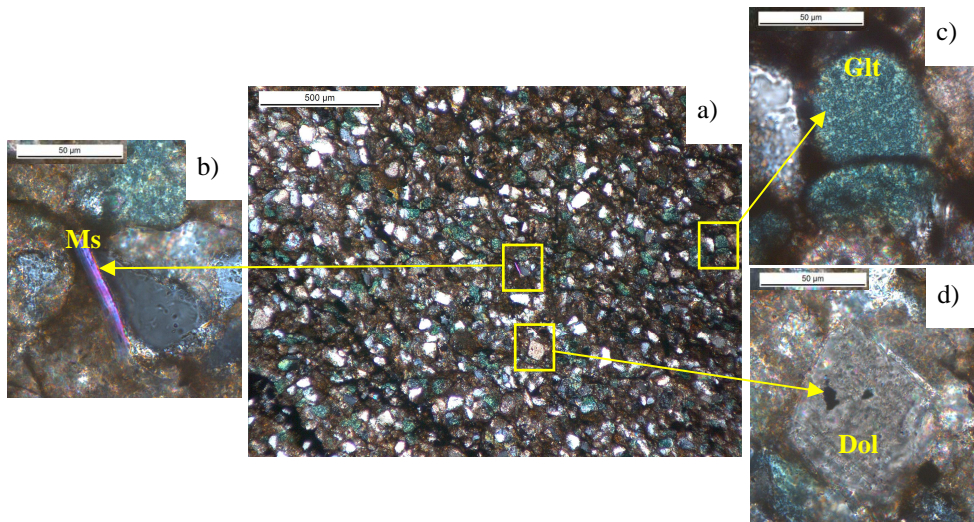


Figure III-15: Photos au microscope optique (LPA) du faciès F3 de calcaire du Brunnen (a) dans lequel sont observés des micas (Ms) (b), de la glauconite (Glt) (c) et de la dolomite (Dol) (d).

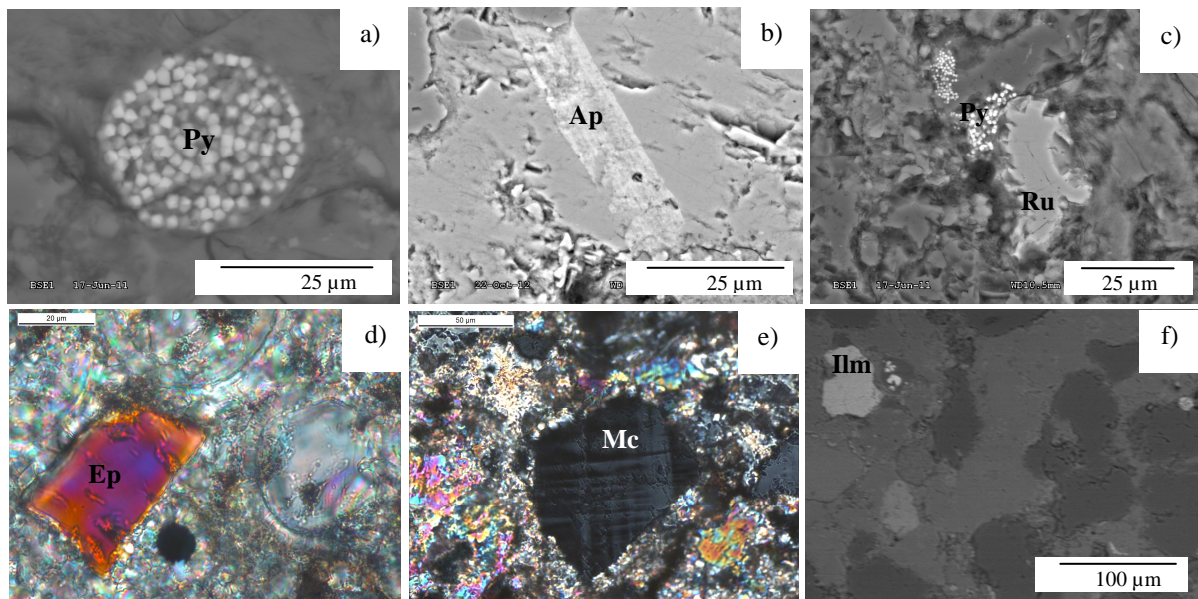


Figure III-16: Images MEB-BSE d'une pyrite (Py) framboïdale (a), d'apatite (Ap) (b) et de rutile (Ru) laissant apparaître une association avec de la pyrite (c). Photos au microscope optique (LPA) d'une épidote (Ep) (d) et d'un feldspath potassique microcline (Mc) (e). Image MEB-BSE d'ilménite (Ilm) occasionnellement observée (f).

II.4.3. Etude des fines

Les fines étudiées ont une granulométrie de 0/0,16 mm. Elles apparaissent de taille assez homogène et souvent polyphasées (*Figure III-17a*). Elles sont, tout comme les gravillons et sables de

calcaire siliceux de Brunnen, composées principalement de calcite et quartz d'après les analyses EDS. La calcite apparaît plutôt de forme rhomboédrique (*Figure III-17a*) tandis que les quartz ont une morphologie tantôt arrondie tantôt anguleuse, voire aléatoire sans préférence. De l'albite a été également mise en évidence (*Figure III-17a*) et analysée en EDS (*Figure III-17b*).

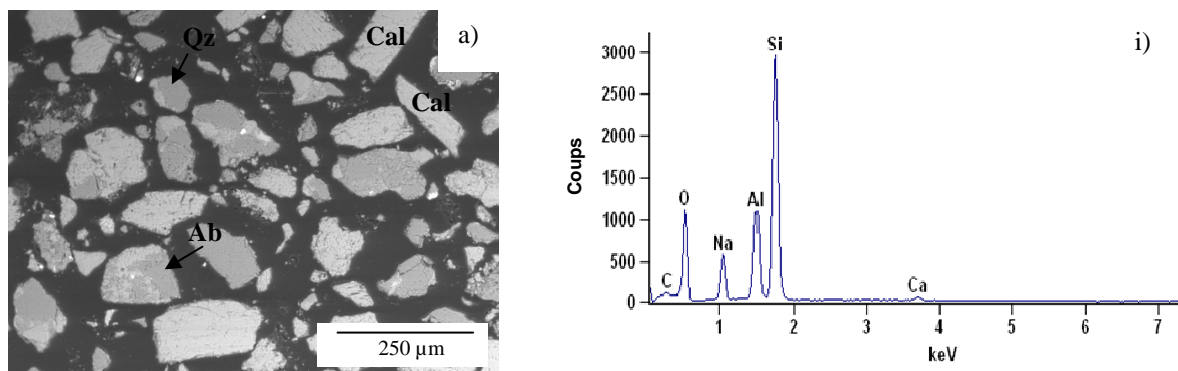


Figure III-17: Image au MEB-BSE de fines de calcaire siliceux de Brunnen avec présence d'albite (Ab) et de calcite rhomboédrique (a). Spectre EDS d'albite dans les fines de calcaire siliceux de Brunnen (i).

II.5. Etude de la silice

II.5.1. Répartition de la silice par micro-tomographie à rayons X

Afin d'étudier la taille, la forme et la répartition des différentes phases notamment la silice, des analyses tomographiques ont été réalisées sur des gravillons puis sur un bâtonnet de 10x1x1 mm environ pour obtenir une meilleure résolution.

Une représentation en trois dimensions d'un gravillon du calcaire siliceux de Brunnen est présentée *Figure III-18a*. Les analyses ont permis de faire apparaître les phases denses de type apatite ou oxydes de fer (*Figure III-18b*).

Le bâtonnet étudié est présenté *Figures III-19a et b*. Il est représenté en trois dimensions sur la *Figure III-19c*. La répartition des phases denses est montrée *Figure III-19d*. Des représentations 3D de l'espace occupé par la silice ont été ensuite faites sur le bâtonnet par traitement d'images afin d'obtenir une meilleure représentation de l'espace occupé par les phases denses et la silice. Pour cela, des observations d'une tranche ont été réalisées au MEB. La tranche étudiée a été observée en microscopie optique en lumière réfléchie (*Figure III-20a*) et en microscopie électronique à balayage (*Figure III-20b*) pour être cartographiée. Les cartographies du silicium et du calcium sont présentées *Figures III-20c et d*. Les répartitions de la silice (*Figure III-21a*) et des phases denses (*Figure III-21b*) en sont déduites. La silice semble occuper un volume très important. Une dernière image *Figure III-21c* montre l'association des phases denses (en jaune) et de la silice (en bleu). La silice semble occuper un volume non négligeable du cube étudié, néanmoins, il s'agit d'un effet

d'empilement lié à l'image. Une silice de petite taille semble être devinée dans la matrice carbonatée. Toutefois, cette technique reste limitée pour étudier la silice par manque de résolution par rapport à la taille de la silice.

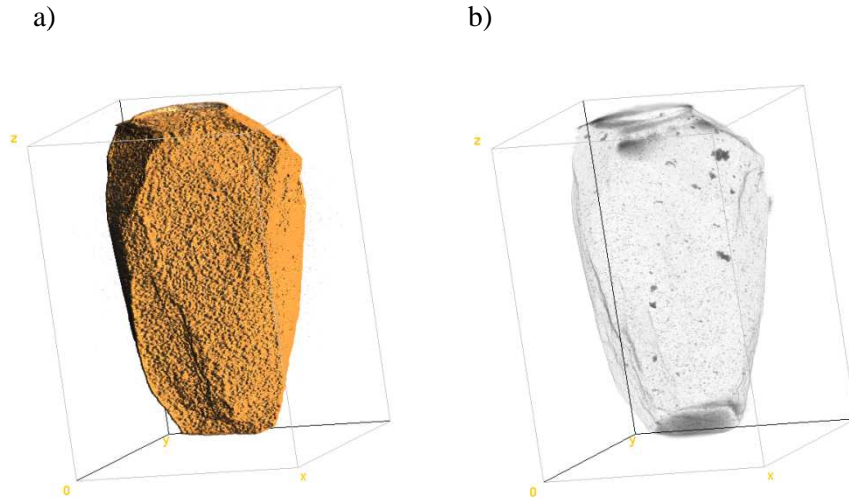


Figure III-18: Image 3D d'un gravillon de Brunnen (a). Répartition 3D des phases denses du gravillon de Brunnen (b).

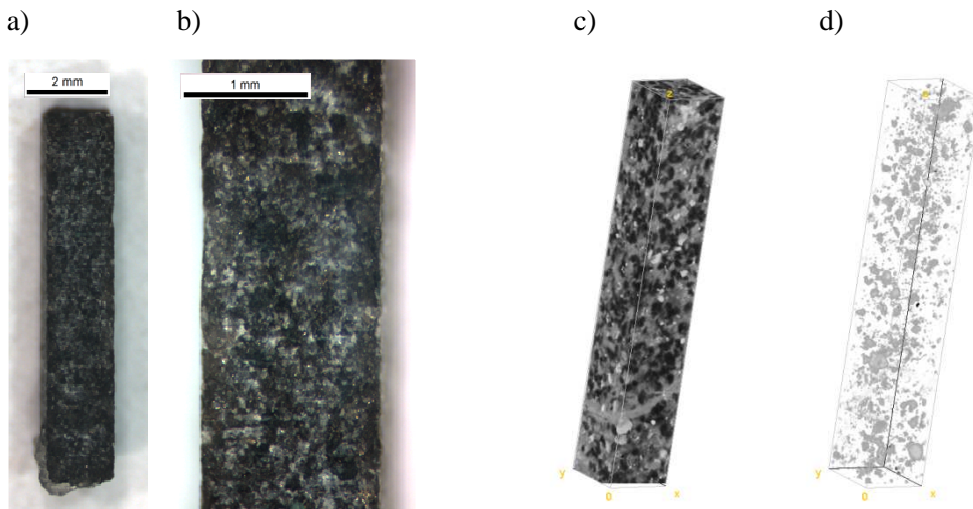


Figure III-19: Photos à la loupe binoculaire du bâtonnet analysé (a) et (b). Image 3D du bâtonnet (c). Répartition des phases denses dans le bâtonnet (d).

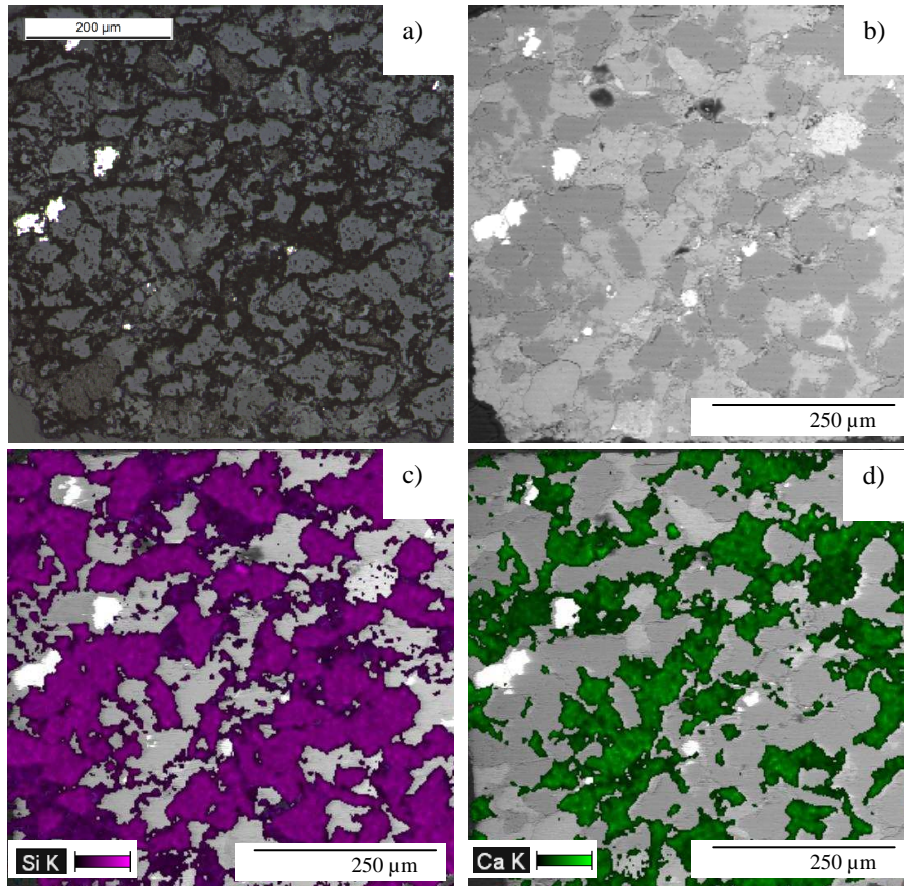


Figure III-20:Tranche du bâtonnet de calcaire de Brunnen observé en microscopie optique en LR (a) et au MEB-BSE (b). Cartographie de la plage de silicium (c) et de calcium (d).

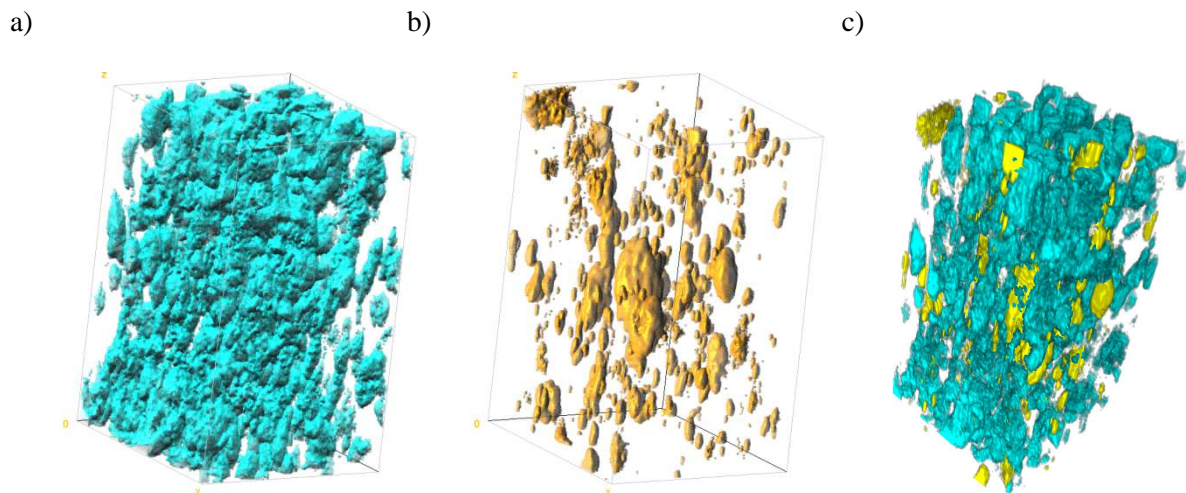


Figure III-21: Images 3D d'un cube issu du bâtonnet de base 1x1 mm. Répartition de la silice (a) et des phases denses (b). Association des phases denses en jaune et de la silice en bleu (c).

II.5.2. Les formes de silice à la loupe binoculaire et au microscope optique

Les observations à la loupe binoculaire du calcaire de Brunnen après attaque acide ont fait ressortir trois faciès selon la proportion d'un réseau « siliceux » d'après les observations visuelles à la loupe binoculaire (voir paragraphe II.4.1.). Des images à plus fort grossissement sont présentées dans cette partie. Le premier faciès est pauvre en « silice » (moins de 10 %) (*Figure III-22a*), le second présente 10 à 25 % de réseau (*Figure III-22b*) et le dernier semble riche avec plus de 25 % (*Figure III-22c*). Ce dernier faciès possède une richesse en glauconite comparé aux autres. Dans ces faciès, et plus particulièrement dans les faciès peu siliceux, des sphères telles que *Figure III-22a* ont été mises en évidence. Ces sphères pourraient s'apparenter à de la silice. Des analyses complémentaires ont ainsi été réalisées et sont présentées dans le paragraphe suivant.

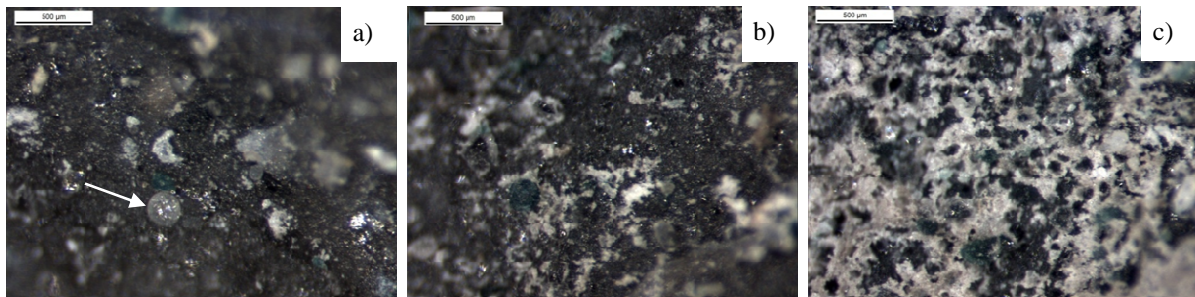


Figure III-22: Observation de granulats à la loupe binoculaire après attaque acide, peu siliceux soit moins de 5 % (avec présence de sphère) (a), siliceux à 10-25 % (b) et très siliceux (plus de 25 %) (c).

Les observations de lames minces en microscopie optique ont permis de caractériser la minéralogie de cette silice. Elle se présente sous forme de quartz, un certain nombre pouvant être fragmenté, de quartz xénomorphe (*Figure III-23a*) avec des bords tourmentés ou bien anguleux sous forme de quartz sub-automorphe (*Figure III-23b*). De nombreux quartz possèdent des extinctions ondulantes (*Figure III-23c*). Du quartz microcristallin est observé sous forme de plages et le plus souvent de façon dispersée dans les faciès F2 ou F3 (*Figure III-23d*). La calcédoine n'est que rarement observée ou confondue dans le quartz microcristallin.

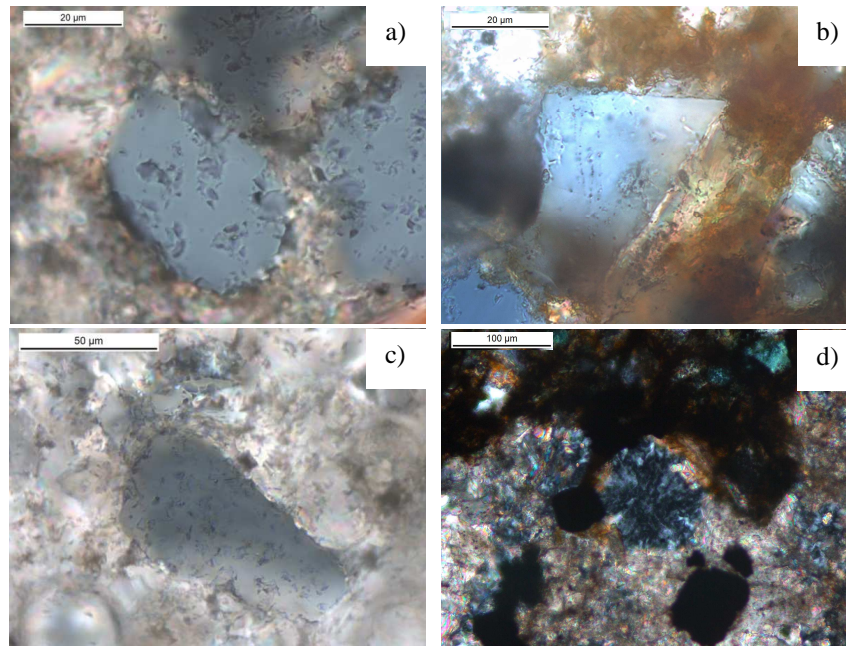


Figure III-23: Images en microscopie optique en lumière polarisée analysée (LPA): quartz xénomorphe (a), quartz sub-automorphe (b), quartz onduleux (c), quartz microcristallin (d).

II.5.3. Première approche de la minéralogie par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été employée afin d'obtenir plus d'information sur la phase siliceuse qui compose la silice du calcaire siliceux de Brunnen observée à la loupe binoculaire dans le paragraphe précédent (II.5.2). Des sections polies et lames minces de calcaire siliceux attaqué à l'acide chlorhydrique ont donc été étudiées. Deux zones observées en microscopie optique et analysées par spectroscopie Raman sont présentées. La silice est mise en évidence sous forme de sphères dans la première zone (*Figure III-24a*) et de fin réseau dans la seconde zone (*Figure III-24b*). Cette silice serait en fait du quartz d'après les analyses par spectroscopie Raman (*Figure III-24i*). Cependant, il est à noter que cette silice en réseau (*Figure III-24ii*) peut être associée à de l'apatite (*Figure III-24iii*). L'imagerie ne permet pas de les distinguer, il est donc nécessaire qu'une analyse soit faite.

Ainsi, il apparaît une silice micronique souvent en réseau à la loupe binoculaire, caractérisée comme étant du quartz en spectroscopie Raman. Ces observations ont été complétées par la microscopie électronique à balayage pour l'imagerie et par la microscopie électronique en transmission pour l'étude de la minéralogie de cette silice de taille micronique.

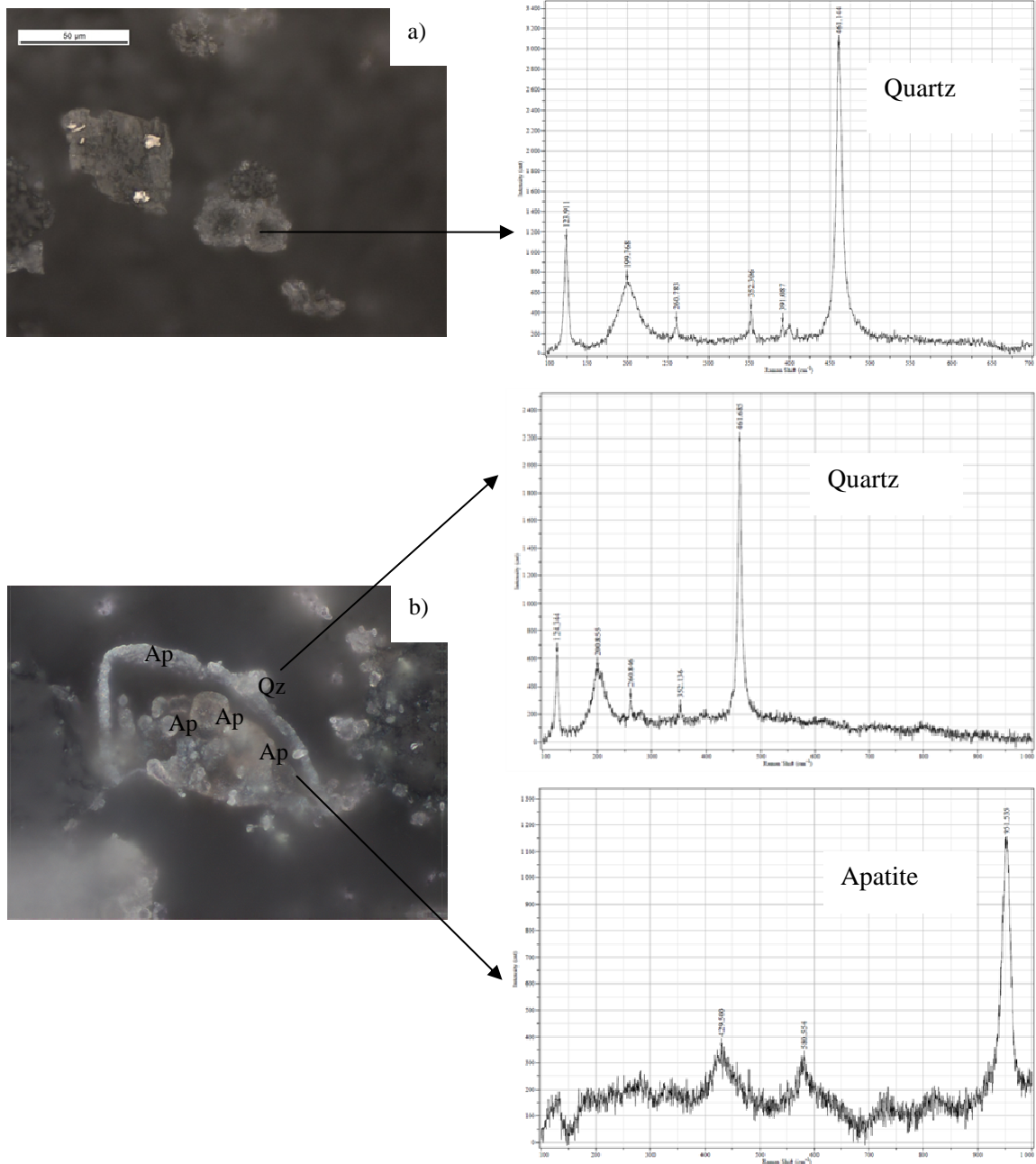


Figure III-24: Images en microscopie optique (LR) de sphères de silice (a), d'un fin réseau de silice associé à de l'apatite (b). Spectres en spectroscopie Raman de quartz (i) et (ii) et d'apatite (iii) dans le calcaire siliceux de Brunnen après attaque acide.

II.5.4. Identification de la silice micronique au MEB

II.5.4.1. Mise en évidence de la silice micronique au MEB-BSE :

La silice et notamment la silice de taille micronique, a été étudiée par microscopie électronique à balayage. Une image MEB en électrons rétrodiffusés, présentée *Figure III-25a*, montre l'aspect général du calcaire siliceux avec des grains de quartz.

La silice micronique a ensuite été plus particulièrement étudiée. Elle a pu être mise en évidence aussi bien dans la matrice carbonatée, surtout dans le faciès F2 (*Figure III-25 c*), que dans des zones plus argileuses (illite) notamment dans le faciès F3 (*Figure III-25d*), des cartographies permettent de mieux la distinguer (*Figures III-25e et f*). La silice micronique apparaît généralement de façon dispersée mais peut aussi être observée sous forme de coalescence de grains (*Figure III-25b*).

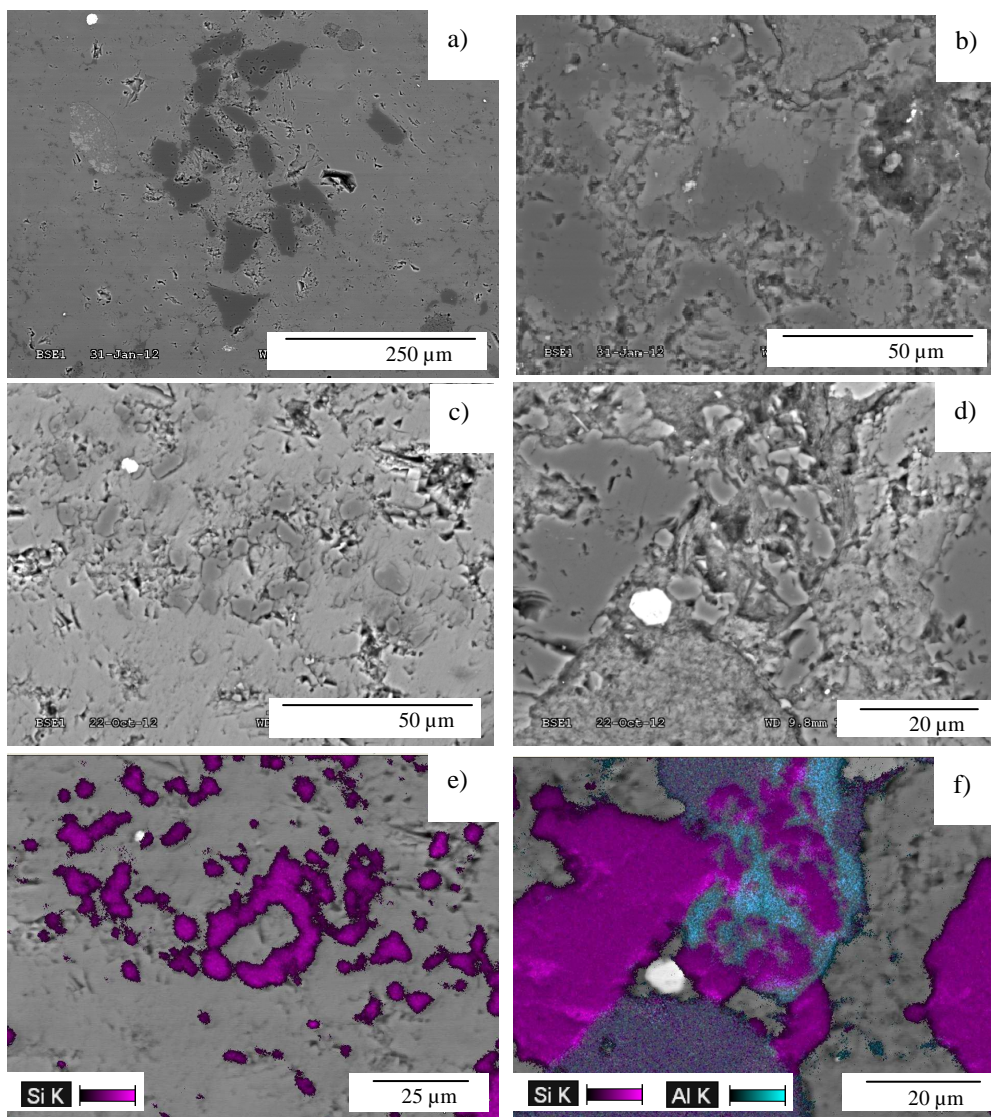


Figure III-25: Images MEB-BSE : faciès général du calcaire siliceux de Brunnen (a), coalescence de silice micronique (b), silice micronique dans la matrice carbonatée (c) et dans une plage d'illite (d) cartographiées respectivement en (e) et (f), laissant apparaître le quartz.

En termes de comparaison, des sections polies de grains riches et pauvres ont été également observées par loupe binoculaire. Il est à noter que les observations MEB peuvent parfois aller à l'encontre des observations optiques. Ainsi, des échantillons paraissant riches en silice après attaque

acide à la loupe binoculaire peuvent présenter au contraire de faibles teneurs en cartographie EDS. De même, des échantillons semblant pauvres en silice en optique peuvent révéler une forte teneur en silice en cartographie EDS. Cette méthode peut donc présenter un biais comme dit ci-dessus, dans la mesure où l'attaque acide dissout essentiellement des phases carbonatées et entraîne un enrichissement relatif en toutes phases insolubles : quartz, feldspaths ... En effet, le réseau « siliceux » apparent à la loupe binoculaire peut comporter d'autres phases telles que l'apatite comme analysé en spectroscopie Raman, qui peuvent être confondues avec la silice. Il est alors nécessaire de prendre en compte la variabilité de la méthode. Toutefois, ces quelques cas n'entachent pas la validité de la méthode. Les observations à la loupe binoculaire après attaque acide restent donc un bon moyen de départager une majorité des grains selon leur proportion en silice.

Une autre méthode de préparation avec étape finale de polissage à l'alumine a pu mettre en relief toute la silice (*Figure III-26a*) notamment la silice micronique (*Figure III-26b*).

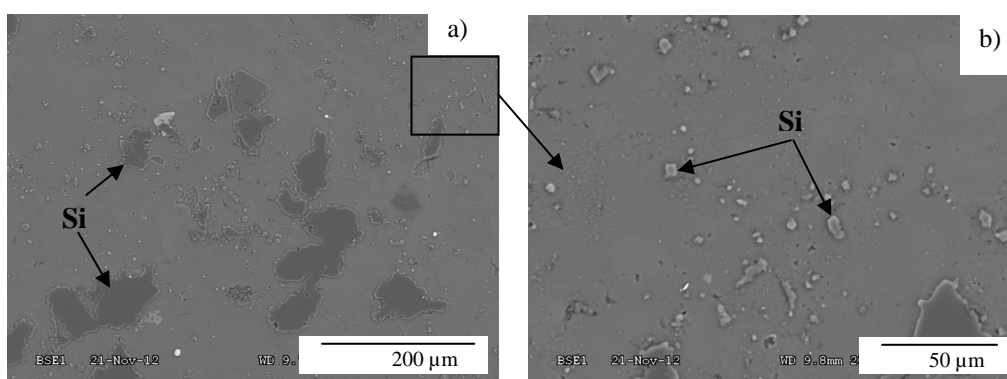


Figure III-26: Images MEB-BSE de la silice (a) et de la silice micronique (b) mise en relief après polissage à l'alumine.

II.5.4.2. Morphologie de la silice micronique au MEB-SE

Des observations à plus fort grossissement en microscopie électronique en électrons secondaires, de la silice micronique analysée par spectroscopie Raman, sont présentées dans cette partie (*Figure III-27a*). Deux morphologies sont ressorties de l'étude dont principalement sous forme de coalescence de particules de 5 à 10 µm (*Figures III-27b, c et d*), et plus ponctuellement de morphologie sphérique avec un diamètre de l'ordre de 15 µm (*Figures III-27e et f*).

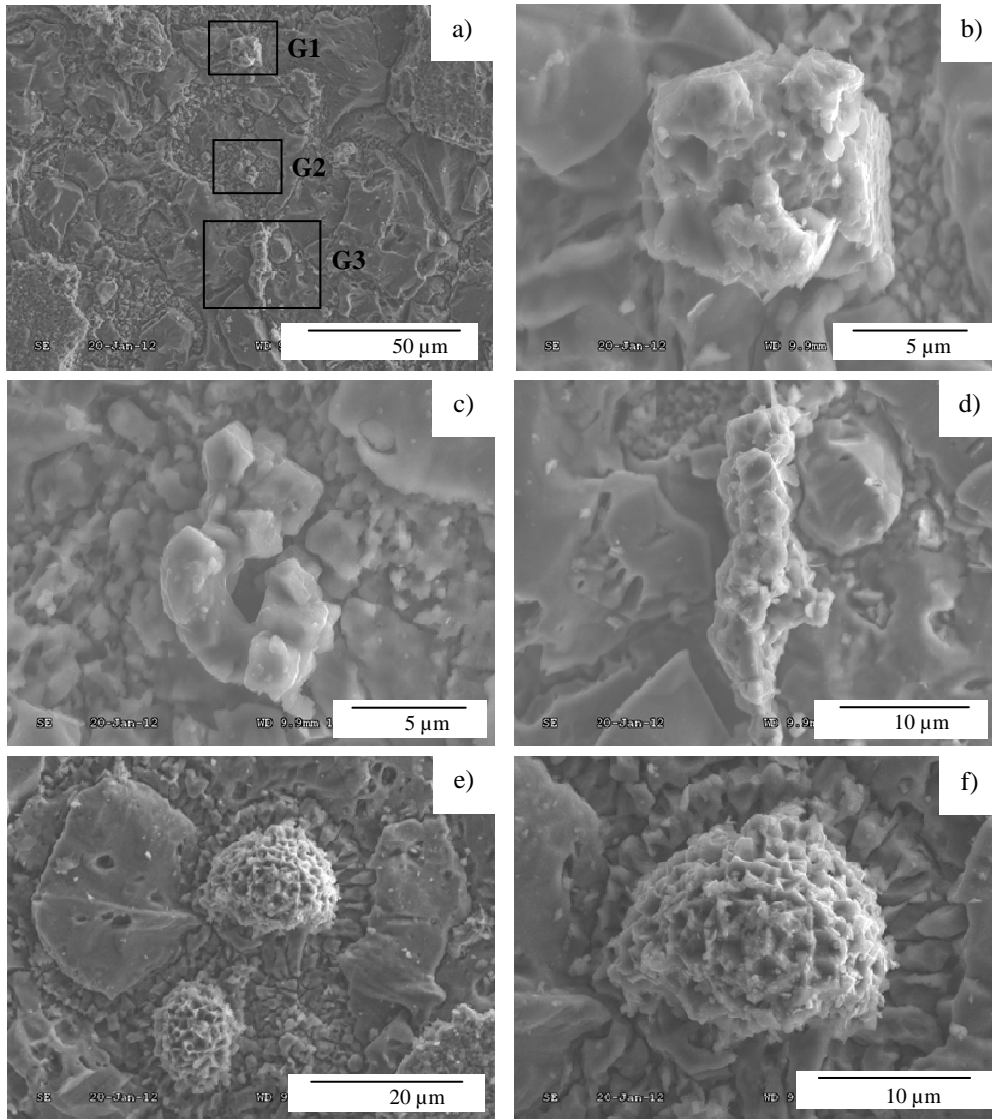


Figure III-27: Images MEB-SE de morphologies de la silice : zone (a) où a été observée une morphologie de la silice en plaquette G1 (b), G2 (c) et G3 (d) ; zone (e) où a été observée une silice de morphologie sphérique (f).

II.5.5. Minéralogie de la silice micronique au MET

Les lames FIB de calcaire siliceux de Brunnen ont été observées au MET afin d'étudier la minéralogie de la silice micronique. Une première lame a été cartographiée et a permis de mettre en évidence la silice (*Figure III-28*). Une seconde lame a été plus particulièrement observée dans laquelle a pu être analysée de la silice sous forme de quartz (*Figure III-29a*). Cette silice de taille micronique voire submicronique apparaît très complexe en imagerie (*Figure III-29b*). Cependant, l'analyse montre une figure de diffraction bien ordonnée (*Figure III-29c*), la structure serait monocristalline. Il pourrait s'agir de la macle du Dauphiné, macle la plus couramment observée [Frondele 1945; Broekmans 2002].

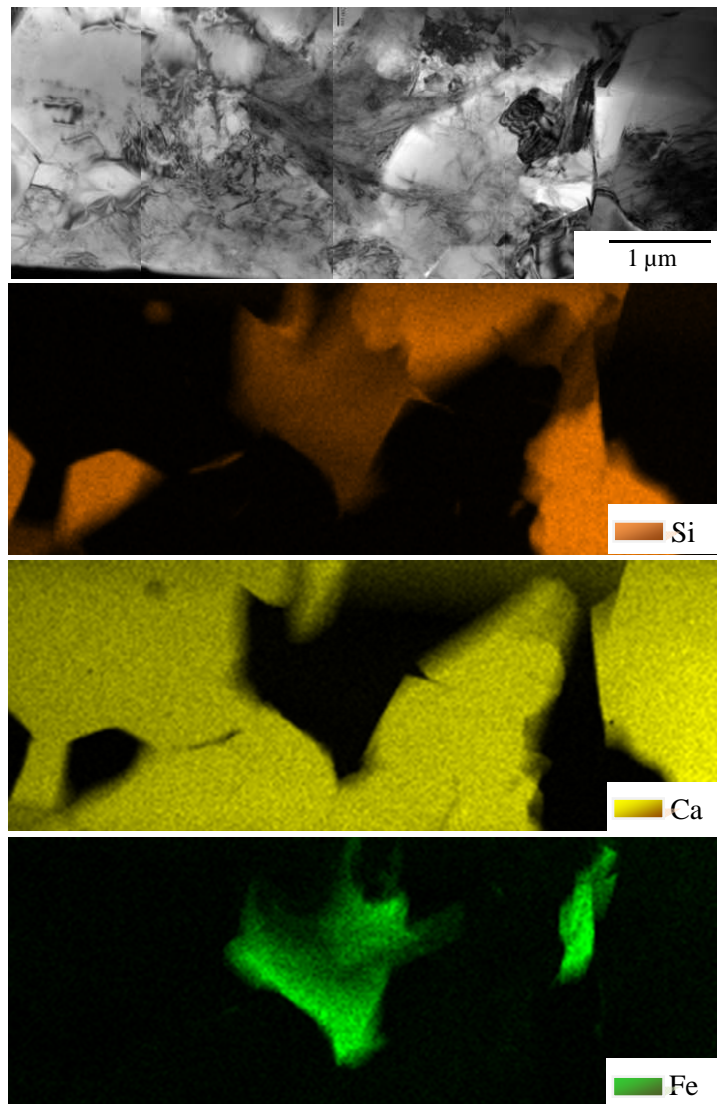


Figure III-28: Image MET en champ clair d'une lame FIB de calcaire siliceux de Brunnen. Cartographie de la lame en silicium (Si), calcium (Ca) et fer (Fe).

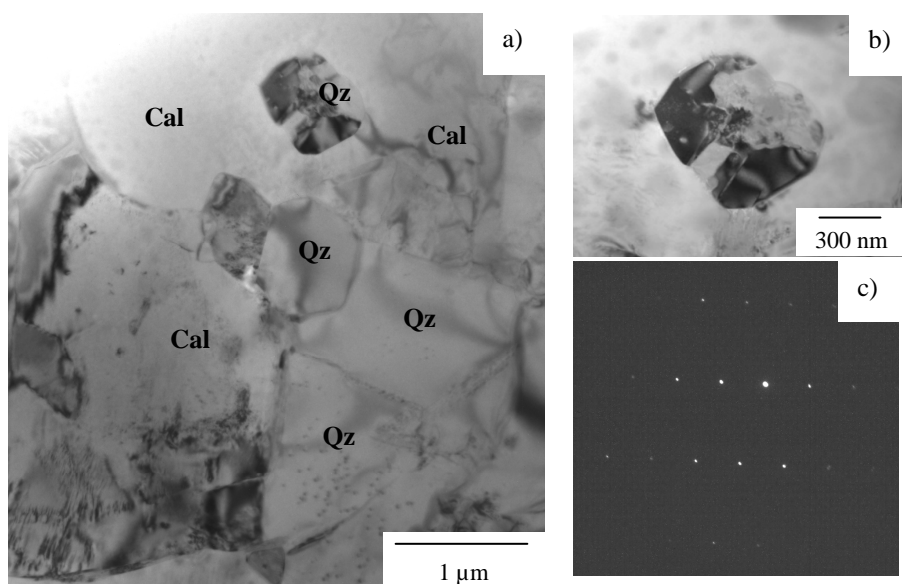


Figure III-29: Images MET en champ clair d'une zone sur laquelle a été analysé du quartz (Qz) et de la calcite (Cal) (a), les quartz peuvent être de très petites tailles (b) et assez bien cristallisés comme le montre leur figure de diffraction (c).

II.6. Réactivité du calcaire siliceux de Brunnen

II.6.1. Les phases siliceuses du calcaire de Brunnen : proportion, composition et réactivité

Dans le calcaire siliceux de Brunnen, la silice se présente majoritairement sous forme de quartz xénomorphe, ainsi que de quartz sub-automorphe. Les quartz xénomorphes et sub-automorphes peuvent avoir des extinctions ondulantes. Du quartz microcristallin a pu être observé tandis que la calcédoine n'est que rarement observée. Les différents types de silice ont une réactivité variable relative à leur cristallinité [Zhang *et al.* 1990; McNally *et al.* 2004; McNally et Richardson 2005; Mladenovič *et al.* 2009]. En effet, la silice présentant des désordres est plus réactive que du quartz bien ordonnée [Zhang *et al.* 1990]. Ainsi différents types de silice peuvent être classés selon leur réactivité vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS) [Sims et Nixon 2003b; Broekmans 2004a; Broekmans 2004b].

L'abondance des formes de silice du calcaire siliceux de Brunnen et leur réactivité sont présentées dans le *Tableau III-3*. Les estimations de proportions des différentes formes de silice présentes dans le calcaire siliceux de Brunnen ont été faites de façon qualitative, l'analyse d'image par le logiciel Image J [Rasband 1997-2012] ne permettant pas la distinction du quartz vis-à-vis de la calcite. Le calcaire siliceux de Brunnen est composé de formes qui peuvent être réactives telles que le quartz microcristallin ou le quartz avec extinction ondulante, la calcédoine.

De plus, la microscopie électronique à balayage a mis en évidence la présence de silice diffuse de taille micronique suspectée d'être très réactive. En effet, une silice micronique a été de la même

façon observée dans le calcaire siliceux du Tournaisis par Moundougou [Moundougou 2010]. Les autres formes de silice n'étant que peu voire pas dégradée dans des bétons expansifs, la silice micronique aurait un rôle dans la réactivité de ce granulat. En effet, plusieurs auteurs ont montré que les grains de quartz de petite taille étaient plus réactifs que les gros quartz [Dove 1995; Wigum 1995; Wigum *et al.* 2004; Lukschová *et al.* 2009a; Alaejos et Lanza 2012]. Ainsi, environ un tiers de la silice du calcaire siliceux de Brunnen serait donc très réactive vis-à-vis de la RAS.

Ces observations sont en accord avec les tests Microbar qui classent le calcaire de Brunnen comme potentiellement réactif. En effet, la réactivité des formes de silice implique la réactivité des minéraux de roches. Des tables existent pour les classer selon leur réactivité [Wigum *et al.* 2004; Locati *et al.* 2010; Lindgård *et al.* 2012].

Tableau III-3: Réactivité potentielle des formes de silice et leur abondance relative dans le calcaire siliceux de Brunnen (proportions qualitatives).

Formes de silice	Réactivité potentielle	Granulométrie (mm)		
		0/4	4/8	8/16
Quartz sub-automorphe	Faible	x	x	x
Quartz xénomorphe	Faible	xxxx	xxxx	xxxx
Quartz avec extinction ondulante	Importante	xxx	xxx	xxx
Calcédoine	Très Importante	-	-	x
Quartz microcristallin	Très Importante	xx	xx	xx
Silice micronique	Très Importante	xx	xx	xx

x : proportions relatives et qualitatives

- : non observé

II.6.2. Détermination de la silice libre par recombinaison minéralogique

Après observations en microscopie optique et électronique et analyses par diffraction des rayons X (DRX), les phases minérales dont la silice ont été identifiées. Leur quantification et en particulier celle de la silice dite libre est réalisée par recombinaison minéralogique. Les phases prises en compte sont répertoriées dans le *Tableau III-4*. L'illite, la glauconite et la muscovite subissant des substitutions dans les sites octaédriques et tétraédriques, leurs formules structurales doivent être recalculées. L'illite étant difficile à analyser seule, la formule de Prost et Bruand [Prost et Bruand 1988] utilisée par Moundougou a été reprise [Moundougou 2010]. La formule de la glauconite est calculée à partir de la méthode employée par Dercourt *et al.* [Dercourt *et al.* 2006] grâce aux analyses EDS comme développé dans l'*Annexe 2*. La formule obtenue diffère de celle employée par Moundougou sur ce même calcaire avec l'absence de sodium et calcium.

Tableau III-4: Phases minérales prises en compte pour la recombinaison minéralogique : formules structurales et masses molaires.

Phases minérales	Formules structurales	Masses Molaires (g/mol)
Silice « libre »	SiO ₂	60
Illite	K _{0,5} (Al _{1,5} Fe _{0,2} Mg _{0,26})[Si _{3,5} Al _{0,5}]O ₁₀ (OH) ₂	383
Chlorite	(Mg,Fe) _{2,5} (Al,Si) ₂ O ₅ (OH) ₄	258
Pyrite	FeS ₂	120
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	522
Glaucosite	K _{0,89} [Mg _{0,42} Fe _{1,01} Al _{0,95}][Si _{4,1}]O ₁₀ (OH) ₂	432
Muscovite	KAl ₂ [Si ₃ Al]O ₁₀ (OH,F) ₂	436

La recombinaison minéralogique est tout d’abord appliquée au granulat après attaque acide afin d’avoir une meilleure estimation des proportions phases minérales autres que les phases carbonatées. Le résidu est analysé par fluorescence X (FX) pour quantifier chaque élément chimique. La composition chimique du résidu insoluble nécessaire à la recombinaison minéralogique est présentée en *Annexe 3*. Le bilan minéralogique c'est-à-dire le bilan de matière par élément, exprimé en moles, utilisé est le système d’équations [éq. III-1].

$$\left\{ \begin{array}{l} nK = n_{\text{microcline}} + 0,5n_{\text{illite}} + 0,89n_{\text{glaucosite}} + n_{\text{muscovite}} \\ nSi = 3n_{\text{microcline}} + 3,5n_{\text{illite}} + 4,1n_{\text{glaucosite}} + 3n_{\text{muscovite}} + 2n_{\text{chlorite}} + n_{\text{silice}} \\ nAl = n_{\text{microcline}} + 2n_{\text{illite}} + 0,95n_{\text{glaucosite}} + 3n_{\text{muscovite}} + 2n_{\text{chlorite}} \\ nCa = 5n_{\text{apatite}} \\ nMg = 0,26n_{\text{illite}} + 0,42n_{\text{glaucosite}} + 2,5n_{\text{chlorite}} \\ nS = 2n_{\text{pyrite}} \\ nFe = n_{\text{pyrite}} + 0,2n_{\text{illite}} + 1,01n_{\text{glaucosite}} + 2,5n_{\text{chlorite}} \\ nP = 3n_{\text{apatite}} \\ nF = n_{\text{apatite}} + 2n_{\text{muscovite}} \end{array} \right. \quad [\text{éq. III-1}]$$

À l’issu de ce bilan, la proportion de chaque phase minérale est obtenue. Les proportions sont répertoriées dans le *Tableau III-5*. La proportion de silice libre représente 45 à 50 % en masse du résidu insoluble du calcaire siliceux de Brunnen. L’illite est présente à 43-49 % tandis que les phases secondaires ne représentent que 0,3 à 4 % chacune.

Tableau III-5: Composition minéralogique du résidu insoluble du calcaire siliceux de Brunnen attaqué à l'acide chlorhydrique après recombinaison minéralogique (% massique).

Phases minérales	Granulométrie (mm)		
	0/4	4/8	8/16
Pyrite	1,0	0,9	1,0
Apatite	0,3	0,3	0,3
Illite	49,1	46,8	42,7
Glauconite	2,0	2,2	3,0
Muscovite	1,9	4,1	3,5
Chlorite	-	-	-
Silice « libre »	45,7	45,8	49,5

Dans le but d'obtenir les proportions de chaque phase dans le granulat brut, il est nécessaire de faire un bilan minéralogique global. La composition chimique du Brunnen brut obtenue par FX a été présentée dans le paragraphe II.2. Grâce à ces valeurs, les proportions en calcite et en dolomite ont pu être calculées selon les équations [éq. II-2] et [éq. II-3] du Chapitre II. La calcite représenterait 70 % en masse et la dolomite un peu plus de 3 % d'après les concentrations de calcium et de magnésium, soit un total de 73 % en moyenne sur les trois granulométries. Les autres phases représentent environ 27 %. Leurs proportions ont donc été recalculées selon l'équation [éq. II-4] du Chapitre II. Le *Tableau III-6* donne la composition minéralogique du granulat pour les trois fractions granulométriques initiales (0/4, 4/8 et 8/16 mm) après le bilan minéralogique global. La silice dite libre représente ainsi environ 13 % ce qui rejoint les résultats de Moundougou [Moundougou 2010].

Tableau III-6: Composition minéralogique du calcaire siliceux de Brunnen brut après recombinaison minéralogique globale (% massique).

Phases minérales	Granulométrie (mm)		
	0/4	4/8	8/16
Pyrite	0,3	0,2	0,2
Apatite	0,1	0,1	0,1
Illite	14,6	12,8	10,5
Glauconite	0,6	0,6	0,7
Muscovite	0,6	1,1	0,9
Chlorite	-	-	-
Silice « libre »	13,6	12,6	12,2
Calcite	67,1	69,2	72,4
Dolomite	3,2	3,3	3,0

Les analyses thermogravimétriques présentées dans le paragraphe II.2. donnent une moyenne sur l'ensemble de la granulométrie de 29 % de perte de CO₂. Les proportions en CO₂ obtenues par recombinaison minéralogique sont de 31 % en moyenne (*Tableau III-7*). Les deux méthodes sont donc cohérentes et confortent les proportions obtenues par recombinaison minéralogique.

Tableau III-7: Pertes de masses obtenues pour trois granulométries du calcaire siliceux de Brunnen par ATG et comparaison avec les données issues de la recombinaison minéralogique.

	ATG	Recombinaison minéralogique
Granulométrie (mm)	Proportion de CO ₂ (%)	
0/4	27,4	30,3
4/8	28,9	31,2
8/16	31,9	32,5

II.6.3. Détermination de la silice libre réactive

La silice libre présente dans le calcaire siliceux de Brunnen est en partie réactive vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS). La silice libre réactive est déterminée telle que dans le paragraphe IV.2.2. du Chapitre II, à partir d'un milieu réactionnel modèle dont le résidu solide est analysé par thermogravimétrie et fluorescence X. Après recombinaison minéralogique, la composition du résidu essentiellement siliceux est obtenue. L'étude du milieu réactionnel modèle permet de suivre l'évolution du développement de la RAS c'est-à-dire la transformation des tétraèdres Q₄ en Q₃ puis la conversion en Q₀. Cette dégradation est suivie par les variations de fractions molaires relatives de Q₄, Q₃ et Q₀ : DFMQ₄, DFMQ₃ et DFMQ₀. La fraction molaire DFMQ₄ à l'asymptote (7 jours) correspond à la réactivité de la silice libre. La réactivité de la silice tend à augmenter avec la fraction granulométrique. En effet, la réactivité de la silice des gravillons (4/8 et 8/16 mm) est plus élevée que celle des sables (0/4 mm) (*Figure III-30*) avec 39 % et 28 % respectivement (*Tableau III-8*).

La silice libre réactive est calculée à partir de la réactivité de la silice libre. La proportion en silice libre réactive du calcaire siliceux de Brunnen augmente avec la granulométrie avec 3,8 % et 4,8 % pour les fractions fines (0/4 mm) et grossières (4/8 et 8/16 mm) respectivement. Cela signifie que pour la fraction 0/4 mm, il y a plus de silice libre que pour les fractions gravillons 4/8 mm et 8/16 mm, mais que celle-ci est moins réactive que dans les deux dernières fractions gravillons. Il est toutefois à noter que dans la méthode du milieu réactionnel modèle, la fraction de travail est 0,16/0,63 mm à partir des fractions initiales 0/4, 4/8 et 8/16 mm. La fraction 0/0,16 mm de la fraction initiale 0/4 mm, contenant de la silice, est donc perdue pouvant ainsi introduire un biais dans la mesure de réactivité.

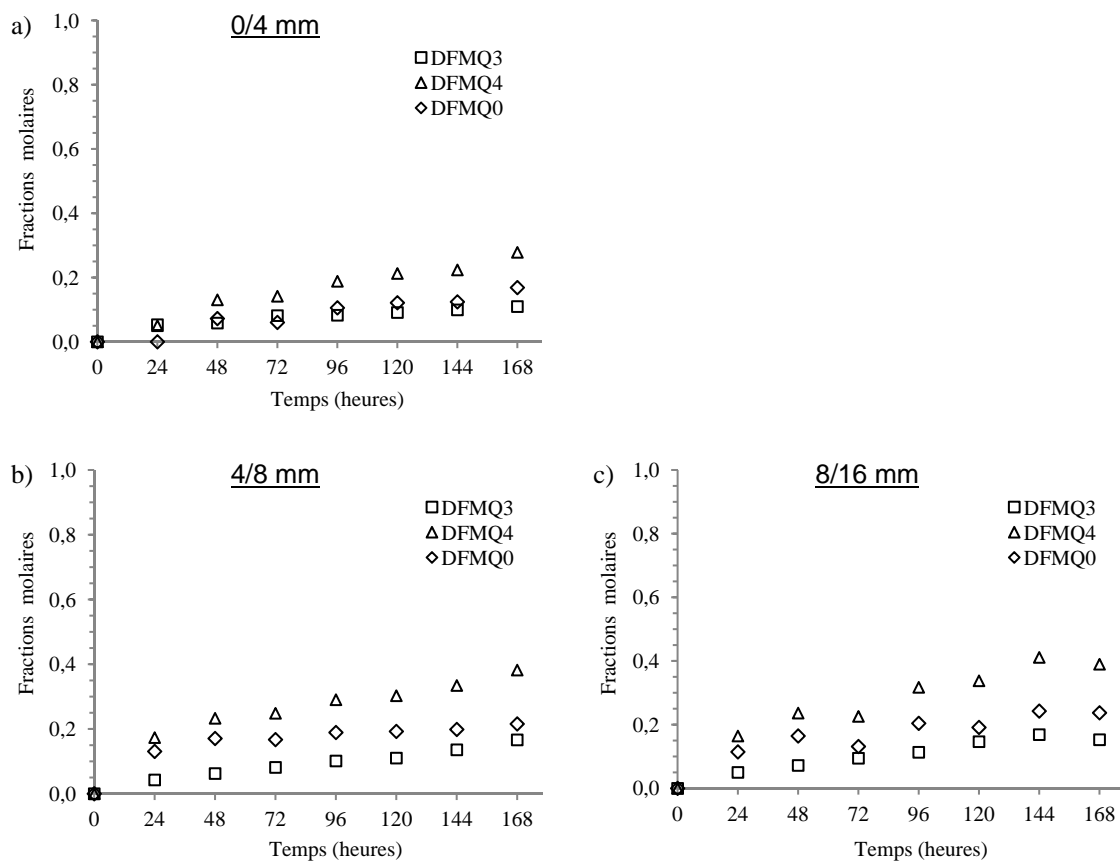


Figure III-30: Evolution des fractions molaires DFMQ₄, DFMQ₃ et DFMQ₀, en fonction du temps pour les granulométries 0/4 mm (a), 4/8 mm (b) et 8/16 mm (c) du calcaire siliceux de Brunnen.

Tableau III-8: Composition minéralogique du calcaire siliceux de Brunnen brut après recombinaison minéralogique globale et détermination de la part de silice libre réactive (% massique).

Phases minérales	Granulométrie (mm)		
	0/4	4/8	8/16
Pyrite	0,3	0,2	0,2
Apatite	0,1	0,1	0,1
Illite	14,6	12,8	10,5
Glaucosite	0,6	0,6	0,7
Muscovite	0,6	1,1	0,9
Chlorite	-	-	-
Calcite	67,1	69,2	72,4
Dolomite	3,2	3,3	3,0
Silice « libre »	13,6	12,6	12,2
Réactivité de la silice	27,8	38,2	39,0
Silice libre réactive	3,8	4,8	4,8

II.6.4. Conclusion sur la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen

Les proportions en silice libre pour les trois fractions granulométriques (0/4, 4/8 et 8/16 mm) du calcaire siliceux de Brunnen ont pu être calculées par recombinaison minéralogique à partir des analyses par fluorescences X et par thermogravimétrie. Celles-ci sont en moyenne de 13 % tel que obtenues par Moundougou [Moundougou 2010]. L'emploi d'un milieu réactionnel modèle a ensuite permis de calculer la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen pour au final obtenir les proportions en silice libre réactive pour les trois granulométries. Les proportions en silice libre réactive correspondent ainsi à environ un tiers de la silice libre. Un tiers de la silice libre est donc susceptible de réagir vis-à-vis de la RAS.

III. Conclusions

Les observations pétrographiques ont permis de mettre en évidence les phases minérales du calcaire siliceux de Brunnen. Le calcaire siliceux de Brunnen présente différentes formes de silice avec une partie peu réactive et une autre potentiellement très réactive vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS). Cette dernière correspond à un tiers des phases siliceuses et inclut une silice micronique (< 10 µm) mise en évidence en microscopie électronique à balayage tel que dans le calcaire siliceux du Tournaisis par Moundougou [Moundougou 2010].

La réactivité du calcaire siliceux de Brunnen a pu être caractérisée via le milieu réactionnel modèle par recombinaison minéralogique. Les proportions en silice libre réactive ont pu en être déduites. Elles correspondent à environ un tiers de la silice libre. Ces données sont donc cohérentes avec les observations pétrographiques. La réactivité de ce granulat pourrait ainsi être attribuée à la présence de silice micronique, les autres phases siliceuses les plus observées en microscopie optique étant peu ou pas réactive ou bien peu observées. La silice micronique caractérisée comme du quartz par spectroscopie Raman et au MET, serait donc très réactive par sa petite taille et pourrait donc jouer un rôle important dans le développement de la RAS et ainsi expliquer la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen vis-à-vis de la RAS.

Ces résultats rejoignent ceux obtenus pour le calcaire siliceux du Tournaisis par Moundougou. La réactivité des granulats, et en particulier le comportement de cette silice micronique, va être étudiée en milieu réactionnel modèle (Chapitre V.) puis en milieu béton (Chapitre VI.) en présence ou non de schistes calcinés.

Il pourrait être intéressant de comparer ces résultats de composition minéralogique à ceux obtenus après affinement Rietveld via des analyses DRX. De plus, une autre méthode pour étudier la réactivité d'un granulat, décrite par Gao *et al.* [Gao *et al.* 2013] et impliquant une attaque acide rapide à l'acide chlorhydrique mais aussi à l'acide fluorhydrique, pourrait permettre de distinguer la silice amorphe de la silice cristalline présente dans le calcaire siliceux de Brunnen.

CHAPITRE IV : ÉTUDE DES SCHISTES CALCINÉS

Les schistes calcinés de Dotternhausen sont employés dans cette thèse pour pallier à la Réaction Alkali-Silice (RAS) développée lors de l'emploi de granulats potentiellement réactifs. Une présentation de ces ajouts a été faite dans le Chapitre II. Dans le but de mieux comprendre l'influence de ces ajouts par rapport à la RAS, ils ont été caractérisés au moyen de diverses techniques. La minéralogie et la pétrographie des schistes calcinés broyés ont été étudiées par diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, COTmètre, granulométrie laser, spectroscopie Raman, microscopie optique et électronique (MEB). Afin d'améliorer leur caractérisation, les schistes ont été étudiés avant calcination et avant broyage, ainsi que après calcination et avant broyage. Enfin, la silice étant un facteur important dans le développement de la réaction pouzzolanique, celle-ci a été étudiée au MEB.

I. Minéralogie

Avant calcination, les schistes se composent principalement de quartz et de calcite d'après les analyses en diffraction des rayons X (DRX) (*Figure IV-1*). La pyrite est analysée secondairement. L'hématite et la muscovite sont analysées en plus faibles proportions. Les analyses DRX du cortège argileux réalisées par Holcim selon les trois méthodes de traitement (brut, chauffé, traité aux vapeurs de glycol) indiquent la présence de phases argileuses de type chlorite : majoritairement d'illite, de kaolinite et de clinochlore (*Figure IV-2*). La proportion des phases argileuses représenterait plus ou moins 20 % de l'échantillon selon Holcim. Cette estimation est cohérente avec plusieurs estimations proposées par Rohrbach et Hilger sur la nature et la proportion en argiles : de 27 % [Rohrbach 1969] à 28,8 % [Hilger 2003] d'argiles.

Le diffractogramme des schistes calcinés est caractérisé par un halo vitreux caractéristique de la présence d'amorphes (*Figure IV-3*). La formation de phases amorphes lors de la combustion de schistes bitumineux dans un lit fluidisé a déjà été documentée [Yoffe *et al.* 2002]. Selon ces auteurs, ils sont constitués de phases amorphes Ca-Al-silicate. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer la formation de ces phases amorphes: la réaction incomplète entre les composants en raison de la trempe de la matière, le bref temps de séjour dans le lit fluidisé et aussi l'évolution complexe des argiles avec la température. Cette partie amorphe représenterait environ 40 % de notre matériau selon les estimations faites par Holcim. Les 60 % restants correspondent aux phases cristallines telles que les deux phases principales que sont le quartz et l'anhydrite (*Figure IV-1*). Secondairement sont détectées de la calcite et de la chaux. Enfin, en plus faibles proportions, de la muscovite (probablement avec des substitutions en fer et sodium) et de la muscovite déshydroxylée, ainsi que des phases ferreuses telles que l'hématite, la magnétite, la maghémite sont détectées. Du C₂S et du possible C₃A seraient également présents sous forme de traces. En effet, des observations au MET ont permis de mettre en évidence la présence de silicates calciques (*Figures IV-4a et b*) via des analyses EDS (*Figure IV-4i*).

Les analyses détaillées du cortège argileux n'ont pu être réalisées sur le schiste calciné suite à des difficultés de sédimentation. Toutefois, l'analyse principale montre que l'illite est présente en majorité après calcination.

Les phases minéralogiques mises en évidence sont cohérentes avec les données bibliographiques sur d'autres schistes calcinés [Netzel et Turner 2001; Yoffe *et al.* 2002; Smadi et Haddad 2003; Mötple *et al.* 2007; Bityukova *et al.* 2010]. En effet, des minéraux comme le quartz, la calcite, l'anhydrite, la chaux ainsi que l'hématite ont aussi été détectés. Cependant, une telle comparaison reste une indication, la composition finale étant influencée par la nature géologique initiale des schistes et le traitement thermique appliqué (procédé industriel). Toutefois, la muscovite déshydroxylée a été également détectée dans d'autres types de substituants issus de procédés thermiques (cendres volantes et cendres de foyer du lit fluidisé) par Góra *et al.* [Góra *et al.* 2006]. Dans cette même étude, d'autres phases similaires sont identifiées : le quartz, la chaux, l'anhydrite et l'hématite.

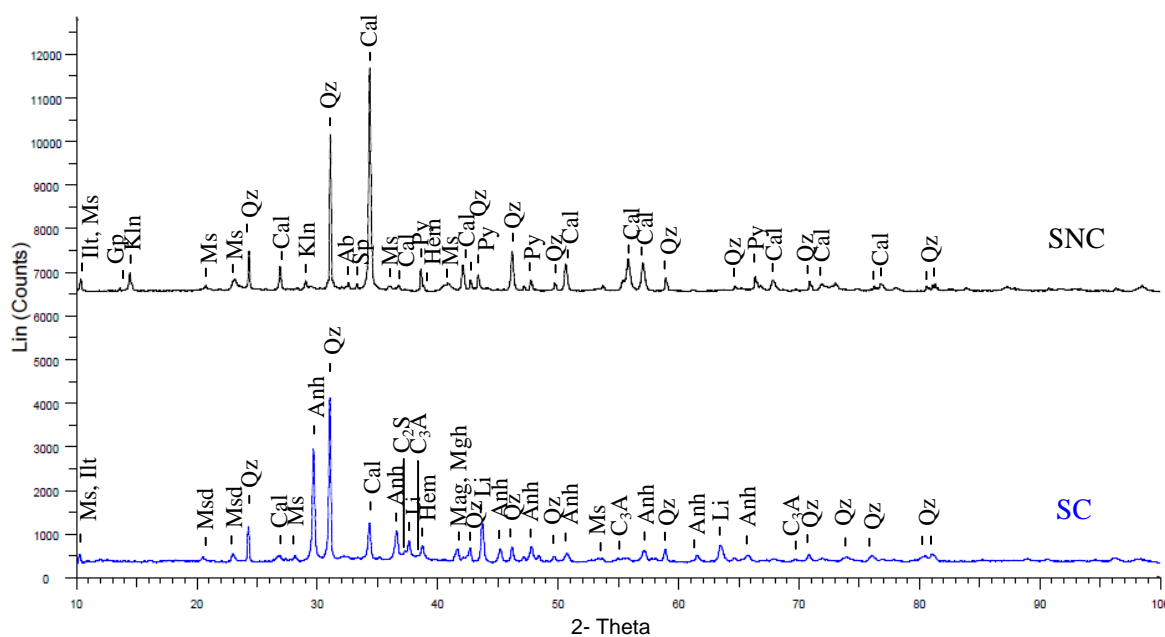


Figure IV-1: Diffractogrammes des poudres de schistes calcinés (SC) et non calcinés (SNC).

Ab : Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anh : Anhydrite (CaSO_4), C_3A : Aluminate de calcium (« Célite ») ($(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)$), C_2S : Larnite ($\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), Cal : Calcite (CaCO_3), Gp : Gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), Hem : Hématite (Fe_2O_3), Ilt : Illite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$), Klin : Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), Li : Chaux (CaO), Mgh : Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Mag : Magnétite (Fe_3O_4), Ms : Muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), Msd : Muscovite déshydroxylée : $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$, Py : Pyrite (FeS_2), Sp : Sphalérite (ZnS), Qz : Quartz (SiO_2).

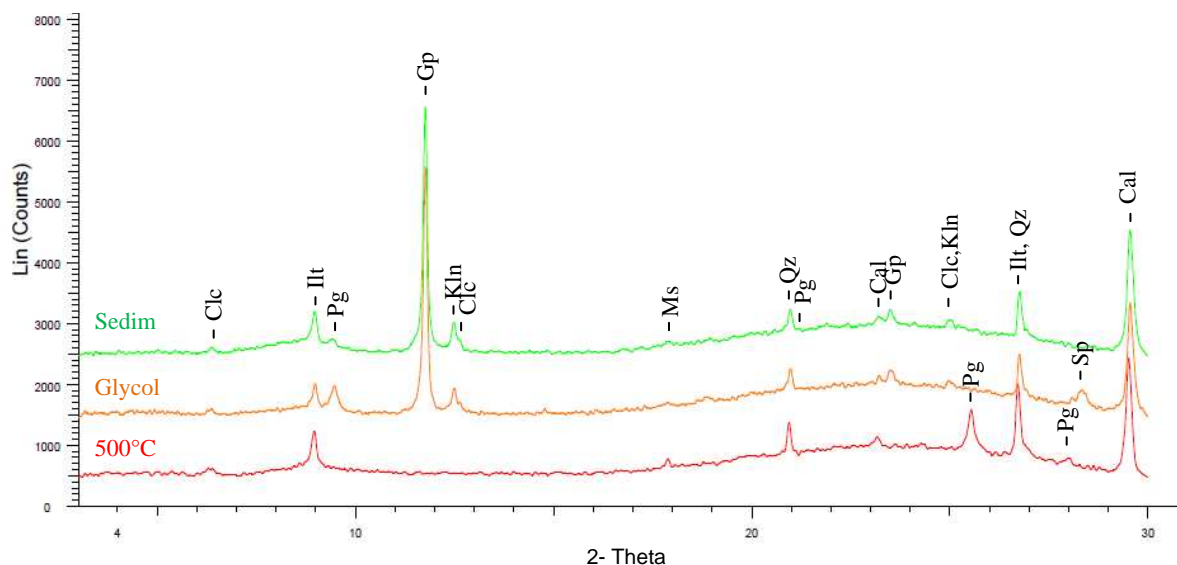


Figure IV-2: Analyse en diffraction des rayons X du cortège argileux des schistes non calcinés.

Cal : Calcite (CaCO_3), Clc : Clinocllore ($\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), Gp : Gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), Ilt : Illite ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$), Kln : Kaolinite ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), Ms : Muscovite ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), Pg : Paragonite ($\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), Sp : Sphalérite (ZnS), Qz : Quartz (SiO_2).

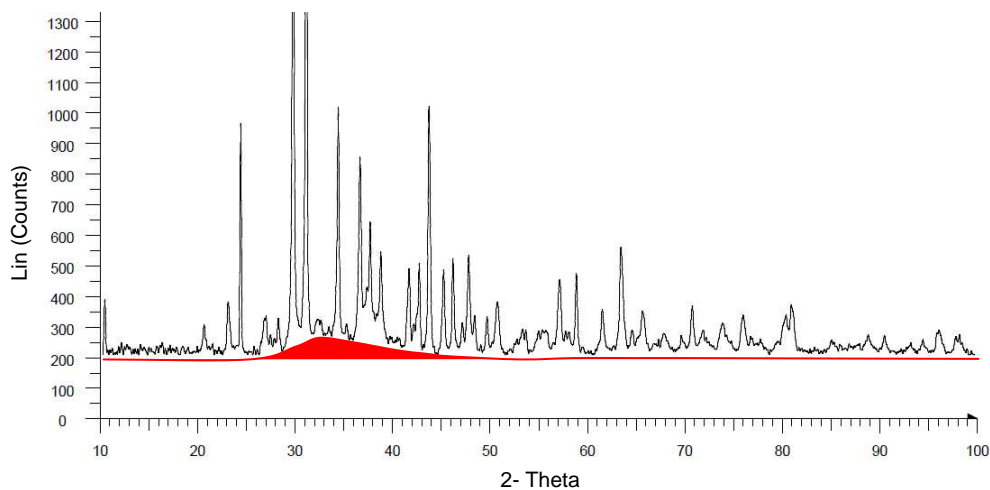


Figure IV-3: Diffractogramme des schistes calcinés mettant en évidence la présence d'un halo vitreux (en rouge).

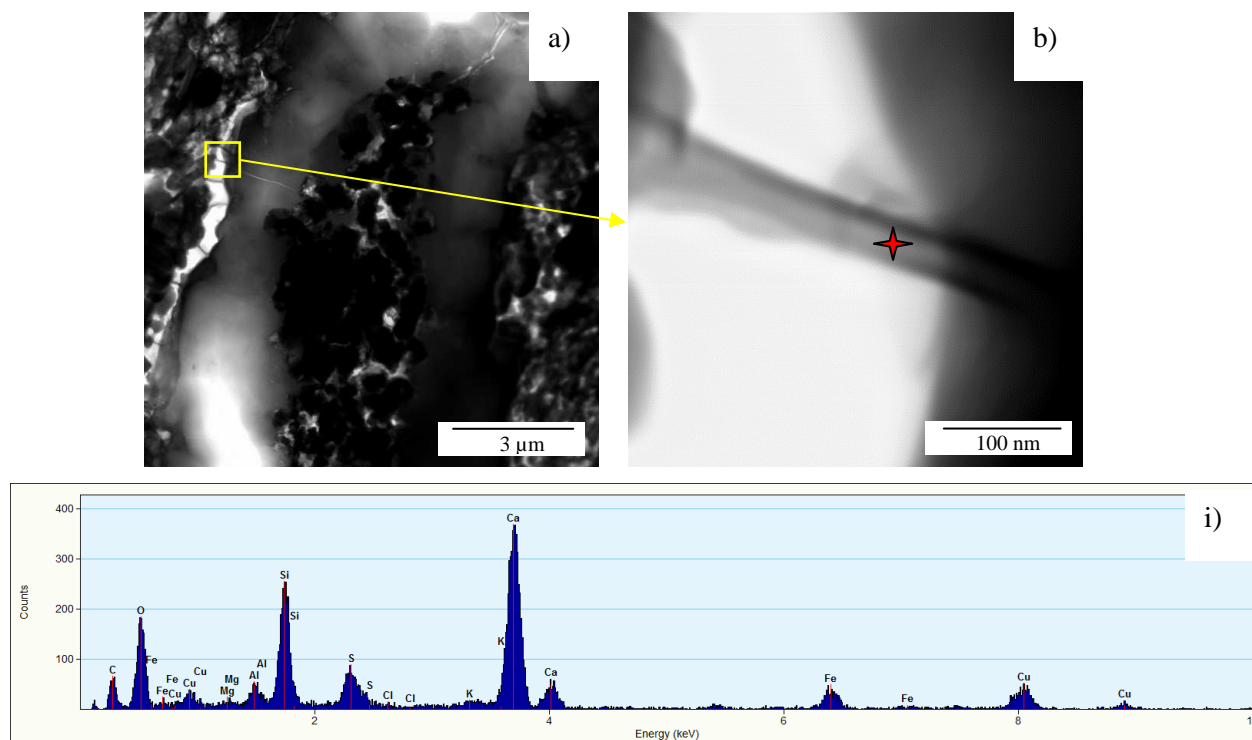


Figure IV-4: Image MET en champ clair de schistes calcinés (a) et d'une zone dans laquelle ont été observés des silicates calciques (b). Analyse EDS des silicates calciques (i).

Afin d'étudier l'évolution minéralogique des schistes durant le processus industriel, des analyses par DRX en haute température ont été réalisées avec des analyses successives selon l'augmentation de la température (*Figure IV-5*). Cette méthode, très utilisée pour l'étude et la caractérisation de matériaux de diverses natures [Segni *et al.* 2006; Feng *et al.* 2007; Seveyrat *et al.* 2007; Bhargava *et al.* 2009; Seveyrat *et al.* 2009; Trindade *et al.* 2009; Fox *et al.* 2010; Trindade *et al.* 2010; Schabbach *et al.* 2012], a permis de mettre en évidence certains changements de phases.

La pyrite mise en évidence à l'ambiante a disparu à 500°C. L'évolution de la pyrite avec la température a été largement étudiée [Shkodin *et al.* 1978; Jorgensen et Moyle 1982; Music *et al.* 1992; Hu *et al.* 2006; Bhargava *et al.* 2009] mais reste complexe. En effet, en fonction des conditions d'oxydation [Groves *et al.* 1987; Baxter 1990; Srinivasachar *et al.* 1990], la pyrite se décompose en pyrrhotite, magnétite [Srinivasachar et Boni 1989], hématite ou goethite [Hu *et al.* 2006; Bhargava *et al.* 2009] selon la taille des particules [Baxter 1990; Jassim *et al.* 2011]. Ainsi l'hématite apparaît à 600°C dans notre DRX haute température comme pour Trindade *et al.* [Trindade *et al.* 2009]. De la magnétite est également retrouvée dans les schistes calcinés de notre étude, mais cette technique ne permet pas de la mettre en évidence.

La calcite initialement présente se décarbonate avec la température pour former de la chaux selon la réaction de l'équation [éq. IV-1] :



En effet, les pics de calcite diminuent à 600°C puis disparaissent à 700°C tels qu'analysés par Trindade *et al.* [Trindade *et al.* 2009] pour former de la chaux dont les pics apparaissent à 700°C. Néanmoins, les schistes étudiés au cours de la thèse présentent de la calcite après calcination industrielle. La présence de calcite serait liée au faible temps de résidence dans le four et à une température de calcination plus faible des cendres de foyer (790°C), qui représentent 75 % du matériau, que celle des cendres volantes (980°C).

Le schiste initial étant riche en calcium et soufre, de l'anhydrite va se former durant le processus de chauffage à partir de 500°C. Il s'agit d'un processus bien connu pour les schistes calcinés et les charbons [Querol *et al.* 1994; Souto *et al.* 1996; Kurdowski et Sobon 1999; Yoffe *et al.* 2007; Koukouzas *et al.* 2009]. L'anhydrite résulte de la réaction entre SO₂ (provenant de la transformation de la pyrite), de la calcite et de la chaux [Sellakumar *et al.* 1999; Yoffe *et al.* 2007]. Ainsi, une partie de la chaux formée est consommée comme l'indique l'évolution du pic de chaux qui apparaît à 700°C et diminue ensuite jusqu'à 900°C au profit de l'anhydrite.

L'évolution des argiles avec la température est complexe et dépend de leurs associations avec les autres minéraux présents [El-Didamony *et al.* 2000; Trindade *et al.* 2009; Trindade *et al.* 2010]. L'illite commencerait à se transformer entre 700°C et 800°C [Feng *et al.* 2007; Trindade *et al.* 2009]. La muscovite présente dans les schistes semble disparaître à 800°C. Toutefois, les analyses réalisées et présentées ici ne permettent pas de suivre de manière fine cette évolution des argiles. De même, les phases mineures telles que le C₂S, le C₃A et la muscovite déshydroxylée n'ont pu être détectées de façon fine. En fait, ces analyses ont permis de voir l'évolution des phases principales.

À partir de 800°C, le quartz commence à diminuer [Trindade *et al.* 2009], cette diminution est nettement visible à 900°C. Un élargissement du pic de quartz à environ 27 ° est également à noter après 800°C, ceci serait dû à la formation de silice amorphe [Measson 1978] mais plus probablement à la transition alpha/béta du quartz et à un effet thermique [Wahl *et al.* 1961]. À 900°C, le schiste contient de la géhlénite. Cette phase n'est pas présente dans le schiste calciné utilisé pour la confection des bétons.

Des essais de DRX à haute température ont été réalisés entre 30°C et 900°C sans palier intermédiaire de mesure afin de voir un éventuel effet du temps de mesure sur les phases présentes. Cette analyse a montré les mêmes caractéristiques avec la présence de géhlénite (*Annexe 4*). Cette phase n'étant pas présente après la calcination du schiste par le procédé industriel, les conditions de chauffage semblent donc avoir un effet sur la calcination du schiste. Néanmoins, la DRXHT reste un bon moyen de voir

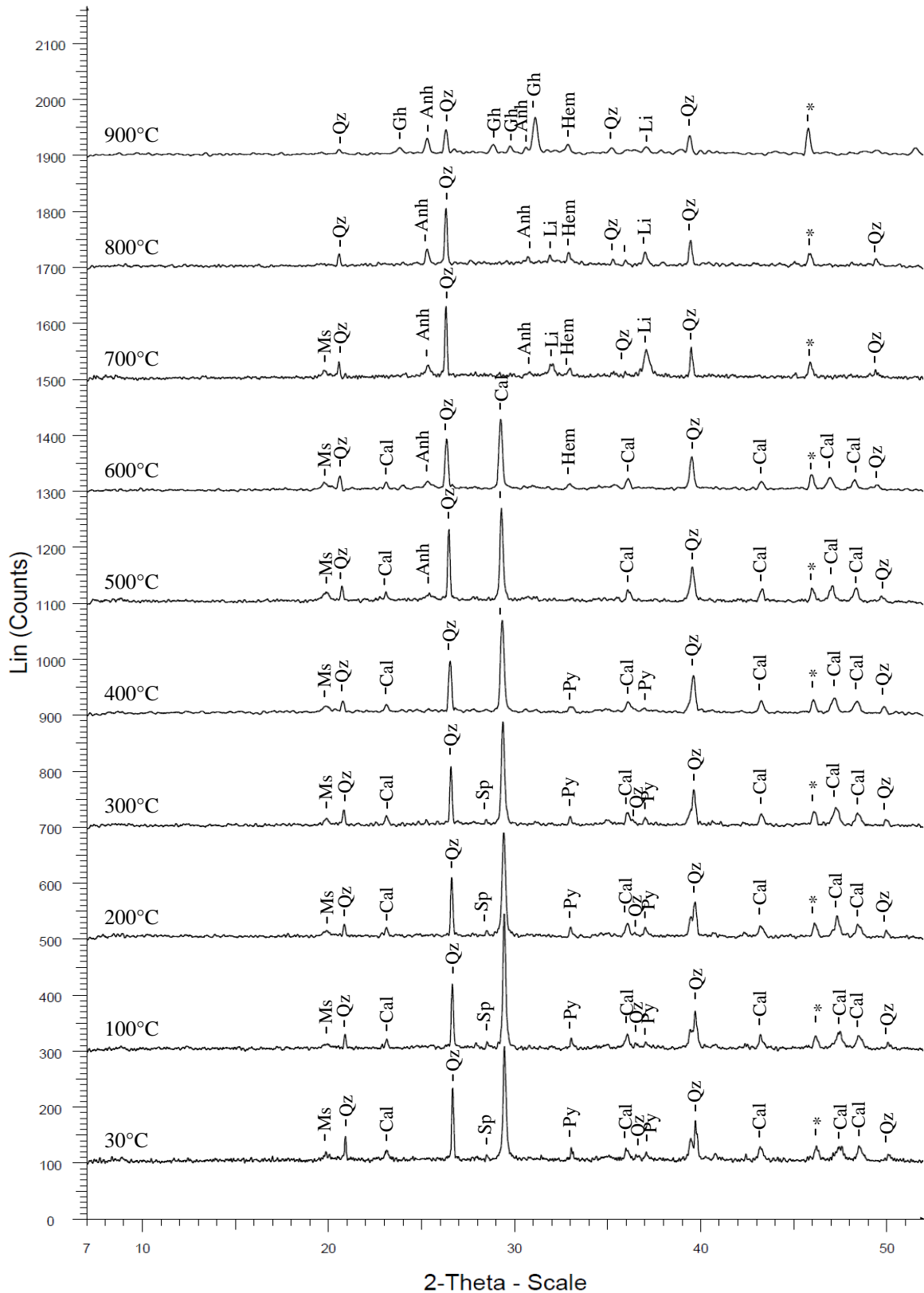


Figure IV-5: Diffractogrammes hautes températures à partir de schistes non calcinés.

Anh : Anhydrite (CaSO_4), Cal : Calcite (CaCO_3), Gh : Géhlénite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Hem : Hématite (Fe_2O_3), Li : Chaux (CaO), Ms : Muscovite ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), Py : Pyrite (FeS_2), Sp : Sphalérite (ZnS), Qz : Quartz (SiO_2) ; * : artefact de Pt lié au barreau chauffant.

l'évolution générale des schistes au cours de la calcination. En effet, cette méthode d'analyse a permis de mettre en évidence certaines transformations c'est-à-dire la disparition de certaines phases telles que la pyrite et la calcite pour former en former d'autres telles que l'hématite, l'anhydrite et la chaux, phases que l'on retrouve bien via le procédé industriel.

II. Composition chimique

Les résultats ICP-OES après digestion acide et par fluorescence X (FX) sur les schistes calcinés via le processus industriel, sont présentés dans le *Tableau IV-1*. Les analyses sont cohérentes entre les deux méthodes d'analyse avec des proportions de l'ordre de 20 % en calcium et 15 % en silicium. Les éléments secondaires sont : l'aluminium, le fer, le soufre, le potassium, et en plus faibles proportions : le magnésium, le titane et le phosphore. D'autres éléments sont détectés sous forme de traces (baryum, vanadium, zinc, plomb, zirconium, cuivre, nickel, chlore, strontium, manganèse, chrome). Les analyses par FX n'ont pas mis en évidence la présence de carbone. En effet, les analyses via le COTmètre indiquent un taux de carbone de 0,2 % dans le schiste calciné. Initialement, le schiste possède un taux de carbone de l'ordre de 7 à 13 % selon nos analyses par COTmètre. Cette variabilité est cohérente avec les analyses effectuées par d'autres auteurs [Röhl et Schmid-Röhl 2005].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des schistes non calcinés montre une perte de masse qui s'effectue en deux temps à différentes températures telle que pour d'autres schistes [Flechsengar et Sasse 1995]. Deux réactions consécutives interviendraient [Ingel *et al.* 1991; Bazelatto Zanoni *et al.* 2012]. La première réaction correspond à la décomposition de la matière organique entre 200°C et 500°C. En effet, les analyses thermogravimétriques sur le schiste non calciné montrent la présence de kérogène avec une perte de masse entre 200°C et 600°C (*Figure IV-6a*) cohérente avec des analyses réalisées sur d'autres schistes [Allred 1966; Thakur et Nuttall 1987; Jaber et Probert 2000; Kok 2001]. Cette perte liée au kérogène est observable sur la *Figure IV-7a* par le dégagement de CO, CO₂ et H₂O entre 350°C et 600°C. La seconde réaction correspond à la décomposition des carbonates entre 600 et 900°C. En effet, les analyses thermogravimétriques sur le schiste non calciné montrent la présence de calcite en grande proportions (perte de masse liée au dégagement de CO₂ de l'ordre de 20 %) (*Figure IV-6a*). La présence de calcite est reconnaissable au dégagement de CO et CO₂ entre 600 °C et 900°C (*Figure IV-7a*). Cette analyse thermogravimétrique rejoint donc les analyses réalisées en DRX.

Les schistes calcinés présentent des résidus de calcite comme en témoignent la perte de masse et les dégagements de CO₂ et CO caractéristiques entre 600°C et 900°C (*Figure IV-6b* et *Figure IV-7b*) ce qui est cohérent avec les analyses en DRX. La thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse (ATG-MS) des schistes calcinés met également en évidence une perte de masse et un dégagement de H₂O vers 400°C correspondant à la présence de portlandite qui se déshydroxyle à cette température (*Figure IV-6b* et *Figure IV-7b*). La portlandite n'a pas été détectée en DRX. Elle

proviendrait donc de l'hydratation de la chaux (CaO) présence dans les schistes calcinés d'après les analyses en DRX. Cette méthode d'analyse ne détecte pas la très faible présence de kérogène. Les analyses par COTmètre ne détectent en effet que 0,2 % de carbone organique. Pour les schistes calcinés, il est également à noter une perte de masse après 850°C (*Figure IV-6b*). Cette perte coïncide avec un dégagement de SO₂, elle serait donc liée à la présence de composés soufrés (*Figure IV-7b*). Cette analyse est cohérente avec la présence d'anhydrite et de pyrite en DRX.

Tableau IV-1: Composition chimique de schistes calcinés par fluorescence X et par ICP-OES (après mise en solution par attaque acide).

Méthode de préparation par pastillage : une analyse.

Méthode de préparation par perles : moyenne sur trois analyses.

Élément	Concentration massique (%)		
	FX		ICP-OES
	perles	pastille	
O	42,8	46,5	-
Na	0,2	0,2	< 0,1
Mg	1,0	1,0	0,8
Al	5,9	5,9	4,9
Si	16,5	14,5	13,2
P	0,1	0,1	0,1
S	4,3	4,4	3,7
Cl	n.d.	Traces	-
K	1,9	1,8	2,0
Ca	21,9	20,8	19,0
Ti	0,3	0,3	0,3
V	Traces	n.d.	< 0,1
Cr	Traces	Traces	< 0,1
Mn	Traces	Traces	< 0,1
Fe	4,5	4,1	3,9
Ni	Traces	Traces	< 0,1
Cu	Traces	Traces	< 0,1
Zn	Traces	Traces	< 0,1
Sr	0,2	0,2	-
Zr	Traces	Traces	-
Ba	Traces	Traces	-
Pb	Traces	n.d.	-
total	99,8	99,9	

n.d. : non détecté

- : non analysé

Traces : concentration comprise entre 0,01 et 0,1 %

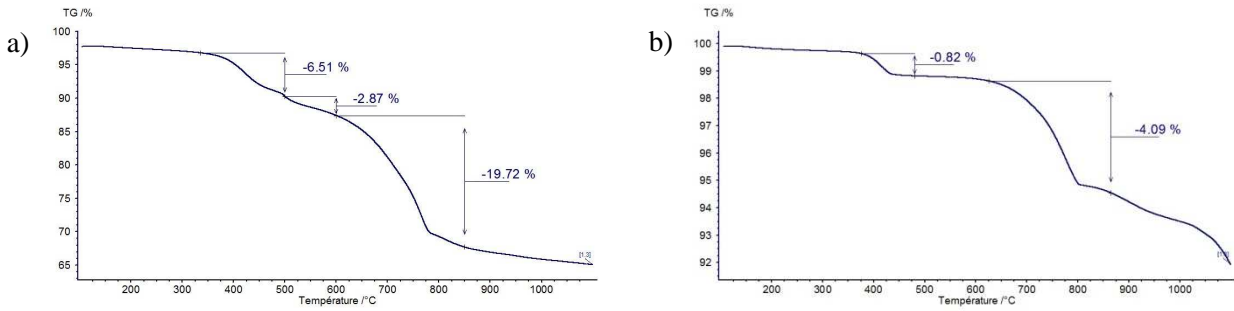


Figure IV-6: Analyse thermogravimétrique de schistes non calcinés (a) et calcinés (b).

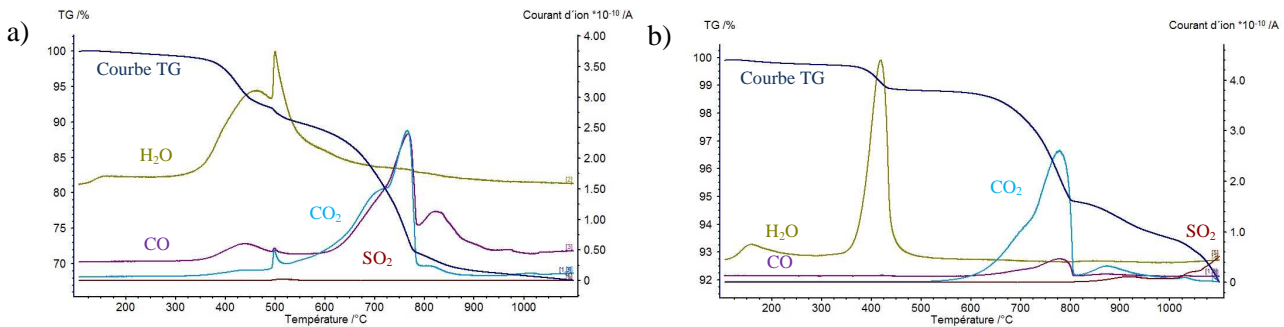


Figure IV-7: Analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse des schistes non calcinés (a) et calcinés (b).

III. Pétrographie

III.1. Les schistes non calcinés

Les schistes non calcinés ont un fin litage très marqué. Différents faciès ont pu être mis en évidence selon la proportion en argiles bioturbées, en argiles bitumineuses et en schistes bitumineux d'après Röhl *et al.* [Röhl *et al.* 2001a, 2001b]. Dans notre cas, l'étude des schistes non calcinés en microscopie optique montre la présence de deux faciès bien distincts. Le premier faciès, noté faciès 1, présente un fort litage avec un grain plutôt fin (*Figure IV-8a*) ou grossier (*Figure IV-8b*). Ce faciès semble regrouper les observations pétrographiques faites par Röhl et Schmid-Röhl [Röhl et Schmid-Röhl 2005]. Le second faciès, noté faciès 2, a un litage peu ou pas marqué dans lequel sont observés des opaques et de la matière organique. Les opaques sont des composés lourds tels que des pyrites par exemple. Le grain varie également en étant fin (*Figure IV-8c*) ou plus grossier (*Figure IV-8d*). Leur coloration permet également de les distinguer avec une teinte brune pour le premier et des teintes de noir et blanc pour le second. En microscopie optique, une phase est clairement mise en évidence : la fluorapatite de couleur blanche et jaune-orangé en LPNA (*Figure IV-9a*) sous forme de bioclastes qui n'ont pas été déterminés (*Figure IV-9b*).

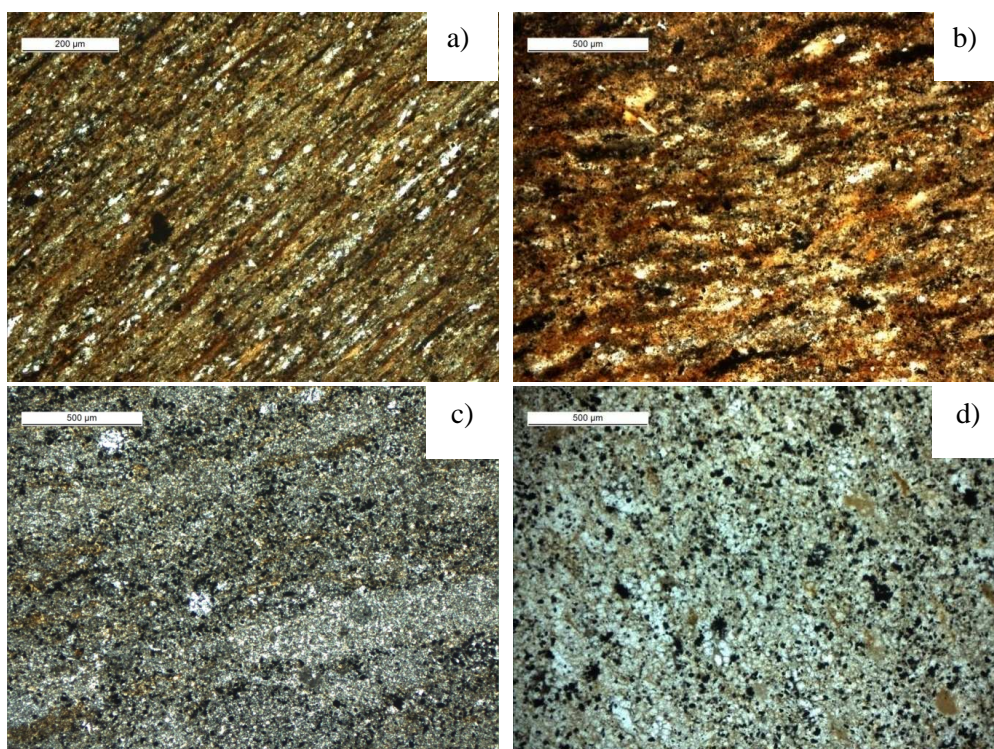


Figure IV-8: Photos en microscopie optique des deux faciès en LPNA. Le faciès 1 de teinte brune présente un grain fin (a) ou un grain plus grossier (b). Le faciès 2 en dégradé de gris présente également un grain fin (c) ou grossier (d).

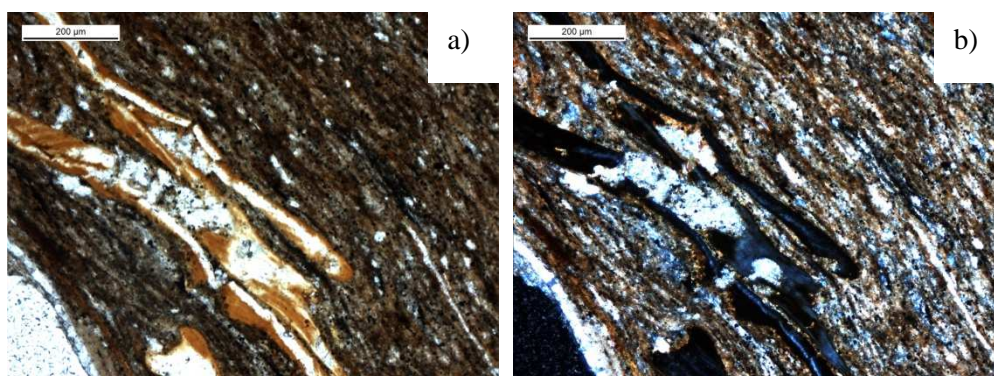


Figure IV-9: Photos en microscopie optique de fluorapatite dans les schistes non calcinés en LPNA (a) et LPA (b).

En microscopie électronique à balayage (MEB), le premier faciès apparaît très hétérogène (*Figure IV-10a*). Des opaques, observés en microscopie optique, qui sont des composés lourds et apparaissent cette fois lumineux au MEB, et des phases de petite taille (moins de 20 µm) sont retrouvés. Différentes phases ont pu être analysées telles que la dolomite, la calcite, la pyrite et la silice (*Figure IV-10c*), ainsi que de la fluorapatite et des phases carbonées (*Figure IV-10b*). Le litage de ce faciès est nettement visible au MEB lorsque le grain est fin tel que *Figure IV-10b*. En revanche,

lorsque le grain est grossier, le litage est moins marqué (*Figure IV-10a*). Le second faciès présente une matrice claire caractéristique de la calcite, dans laquelle ont été analysées de la pyrite, de la chlorite et des phases carbonées *Figure IV-10d*. De façon générale, les schistes employés pour cette étude présentent de la calcite, des argiles et de la silice telles que pour d'autres schistes Posidonia [Hilger 2003; Kanitpanyacharoen *et al.* 2012]. De plus, une grande quantité de pyrite a pu être observée tout comme par d'autres auteurs [Röhl et Schmid-Röhl 2005; Bour *et al.* 2007; Kanitpanyacharoen *et al.* 2012]. Des estimations sur la proportion en pyrite ont ainsi été proposées par certains auteurs, elle a été estimée à 3-4 % [Röhl *et al.* 2001a, 2001b; Kanitpanyacharoen *et al.* 2012]. Cette pyrite est régulièrement dispersée dans la matrice, a de manière générale une forme framboïdale et est plus ou moins coalescée.

L'observation de ces phases est en adéquation avec les données issues de la DRX et de l'ATG.

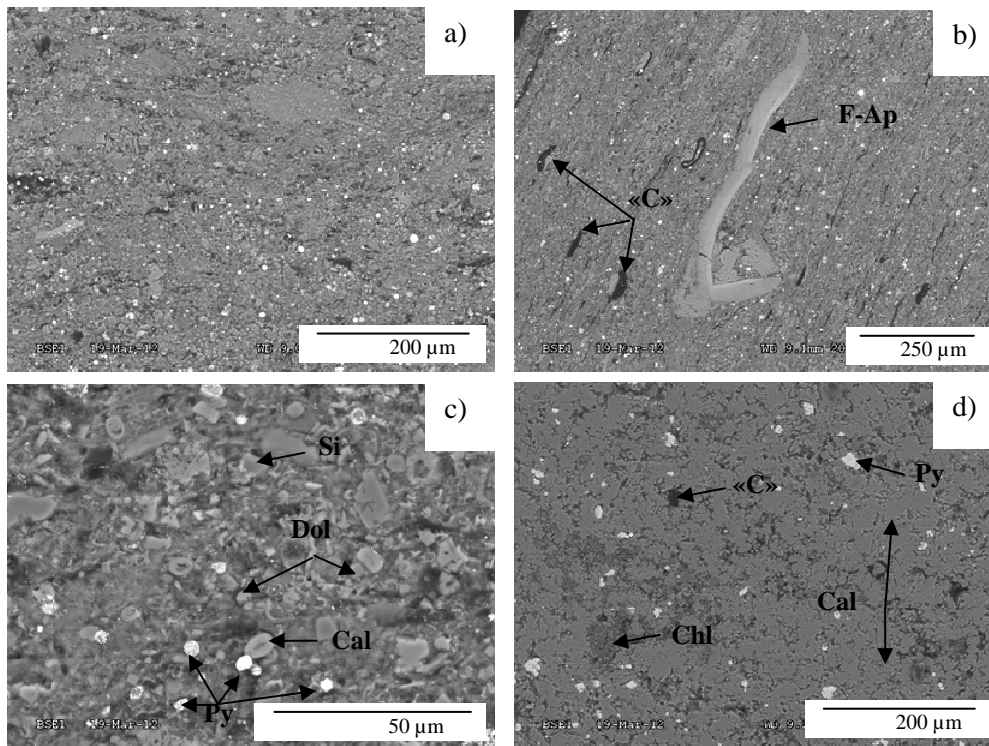


Figure IV-10: Images MEB-BSE des faciès 1 et 2 des schistes non calcinés. (a) Faciès 1 d'aspect très hétérogène. (b) Présence de fluorapatite (F-Ap) et de phases carbonées (« C ») dans le faciès 1. (c) Calcite (Cal), dolomite (Dol), pyrite (Py) et silice (Si) dans le faciès 1. (d) Aspect général du faciès 2 avec analyse de calcite (Cal), chlorite (Chl), pyrite (Py) et de phase carbonées (« C »).

III.2. Les schistes calcinés non broyés

Après calcination, les schistes ont conservé leur texture. De même, deux faciès dont les caractéristiques sont semblables à celles des faciès avant calcination, sont observés en microscopie optique. Dans le premier faciès, les feuillets apparaissent avec la présence de fissures et porosités (*Figures IV-10a, b, c, d*). Ce faciès a conservé sa texture litée. Le second faciès se caractérise par des teintes de gris mais aussi des plages un peu plus brunes qu'avant calcination (*Figures IV-10e et f*). Après calcination, des grains de schistes calcinés non broyés peuvent également présenter une couronne claire tandis que le centre des grains est plus foncé *Figure IV-12*. Ces différences d'aspect indiquent une calcination partielle des grains d'où une influence sur la minéralogie des schistes calcinés.

Dans les schistes calcinés est observée une richesse en opaques plus marquée dans le second faciès (*Figures IV-12a et b*) et notamment en pyrite (*Figures IV-12d et e*). De l'anhydrite est également observable (*Figure IV-13c*). Des grains de calcite observés dans les schistes non calcinés peuvent être également mis en évidence sous forme de coccolites dont la morphologie a résisté à la calcination (*Figure IV-13f*). En effet, ceux-ci ont pu être observés par Röhl *et al.* dans les schistes non calcinés [Röhl *et al.* 2001a, 2001b]. Ces différentes observations recoupent bien les résultats en DRX avec la mise en évidence des phases principales et ont permis de souligner la morphologie des schistes calcinés dont la calcination peut être incomplète.

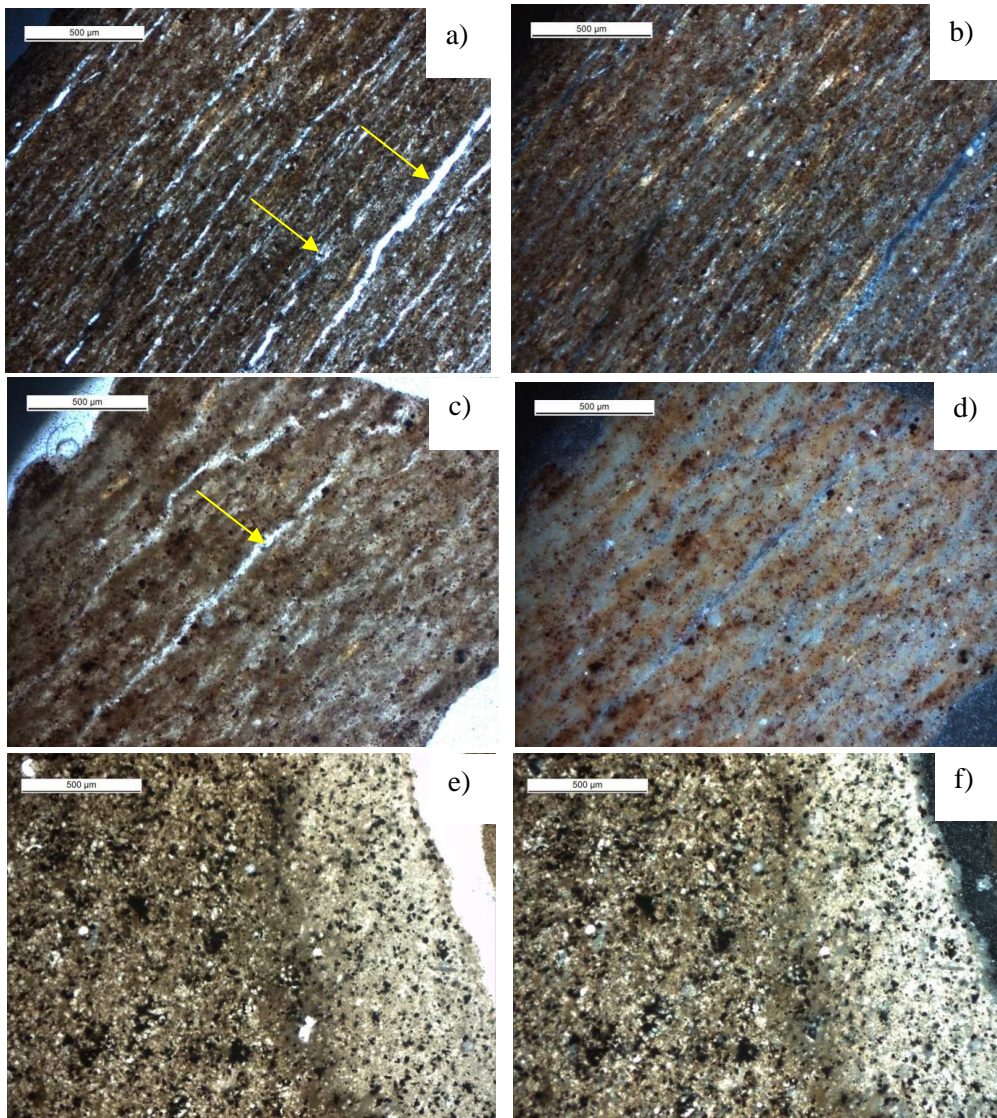


Figure IV-11: Photos du faciès 1 à grain fin (a, b) et plus grossier (c, d) et du faciès 2 (e, f) en microscopie optique en LPNA (à gauche) et LPA (à droite) des schistes calcinés non broyés.

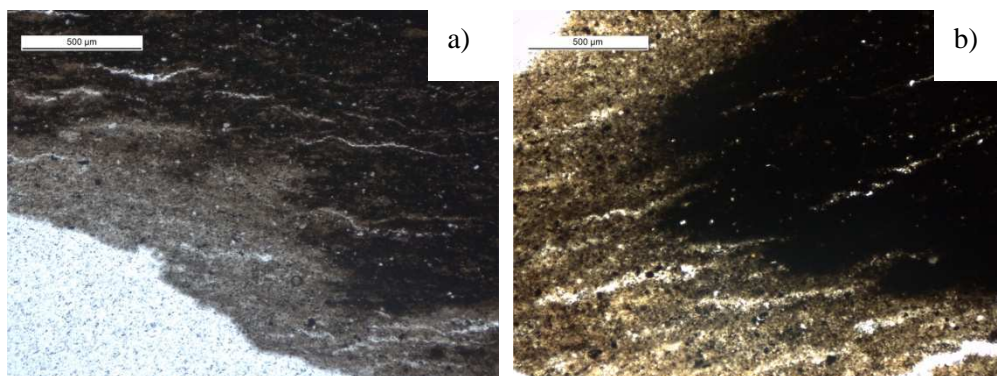


Figure IV-12: Photos en microscopie optique en LPNA de deux grains de schistes calcinés non broyés présentant une différence de teinte entre le cœur et l'extérieur du grain.

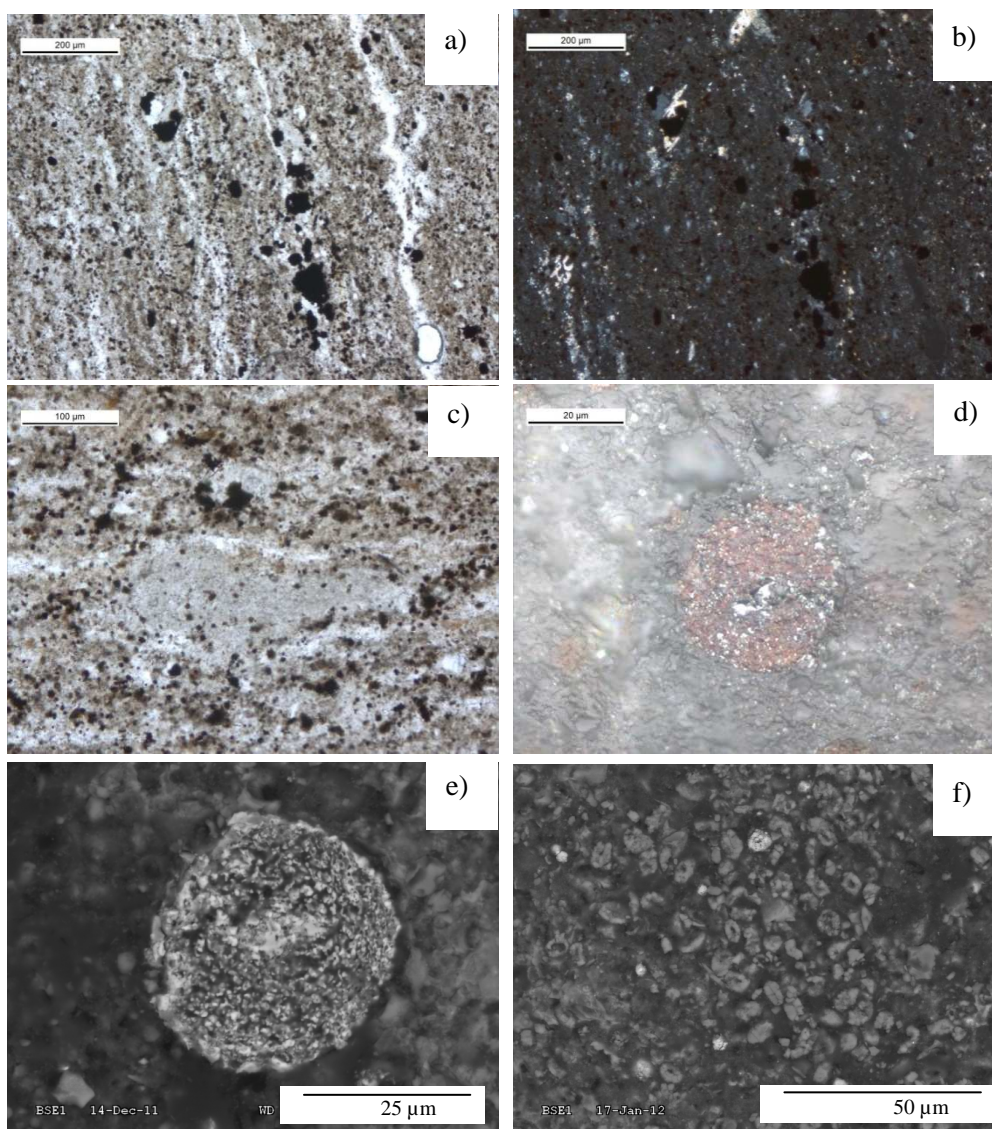


Figure IV-13: Observation d'ensemble sans distinction de faciès. Présence d'une richesse en opaques en microscopie optique dans les schistes calcinés non broyés en LPNA (a) et en LPA (b). Anhydrite (c). Pyrite framboïdale pseudomorphosée en hématite en LR (d) et au MEB-BSE (e). Calcite parfois sous forme de coccolites au MEB-BSE (f).

III.3. Les schistes calcinés broyés

L'étude pétrographique des schistes calcinés broyés a permis d'observer un aspect général très hétérogène avec la présence de particules de tailles variables et très diverses (*Figure IV-14a*). Cependant, il est remarqué que les grains ne dépassent généralement pas 100 µm (*Figure IV-14b*) et peuvent être souvent inférieurs à 20 µm, mais difficilement observables en microscopie optique. Parmi les grains d'environ 20 µm, des grains colorés orange, rose et jaune en lumière polarisée analysée (LPA), probablement des oxydes de fer, sont observés (*Figures IV-14c et d*). La taille et la

morphologie des schistes calcinés reflètent la pulvérisation qu'ils ont subie pour leur utilisation industrielle (*Figure IV-14*). Les deux faciès mis en évidence avant broyage ne sont plus distinguables.

Les schistes calcinés résultent du mélange, après calcination, des cendres volantes et des cendres de foyer du lit fluidisé. Ainsi, la courbe granulométrique consiste en une addition de particules fines et grossières observées en microscopie optique. En effet, l'analyse par granulométrie laser par dépression en voie humide (*Figure IV-15*) indique une variation de 0,1 à 300 μm , avec environ 50 % de grains inférieurs à 14 μm .

Les phases observées sont du quartz onduleux (*Figure IV-16a*) et microcristallin (*Figure IV-16b*) et de la calcite et chaux (*Figure IV-16c*). De petits minéraux aciculaires, d'une quarantaine de microns de longueur (*Figure IV-16e et f*), se caractérisent par des teintes de polarisation très vives (bleus clairs). Des particules argileuses filandreuses peuvent également être observées (*Figure IV-16d*).

En lumière transmise, les schistes calcinés montrent une grande richesse en minéraux xénomorphes, arrondis, de teinte orangée à brune (*Figures IV-16a et b*). Leur taille peut atteindre une vingtaine de microns mais en général les particules sont inférieures à 10 μm , ce qui rend leur détermination délicate. En lumière réfléchie (*Figure IV-17c*), ces minéraux montrent fréquemment des réflexions internes brun-rouge. Des pyrites framboïdales entièrement pseudomorphosées en oxydes de fer sont mises en évidence. En effet, la pyrite fragmentée s'oxyde rapidement ce qui explique une pseudomorphose complète de celle-ci en oxydes de fer. Dans le cas des schistes calcinés étudiés, l'hématite est abondante sous forme de cristaux arrondis.

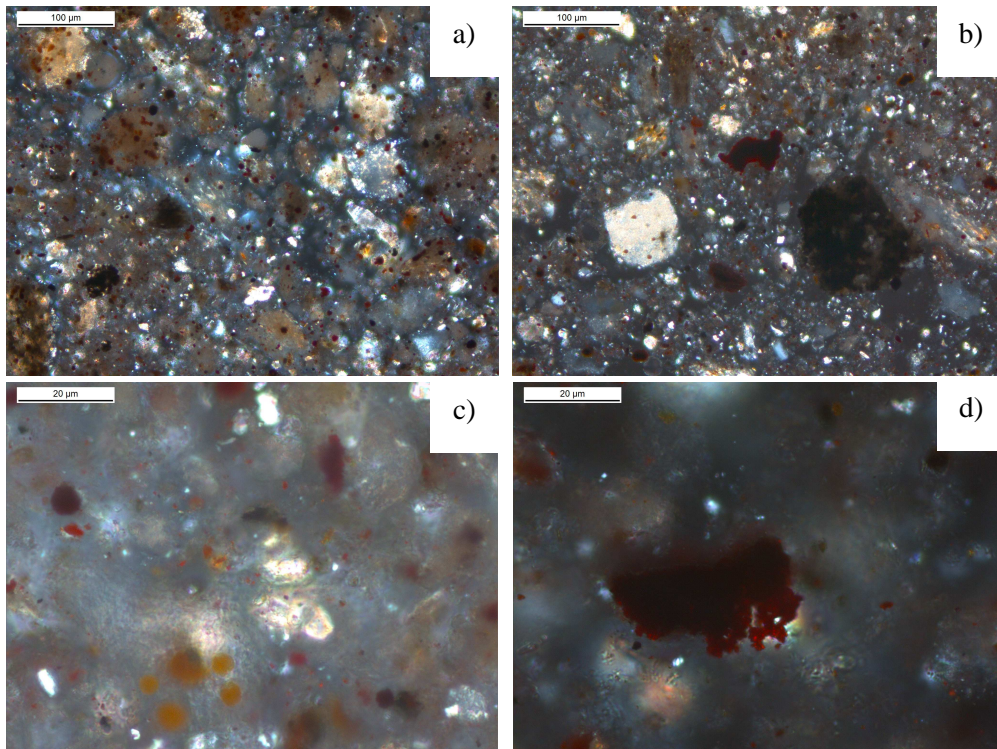


Figure IV-14: Photos au microscope optique en LPA, de l'aspect général des schistes calcinés broyés (a), de trois grains régulièrement observés de taille inférieure à 100 µm (b) de diverses particules colorées de moins de 20 µm (c) et d'une particule d'oxyde de fer (d).

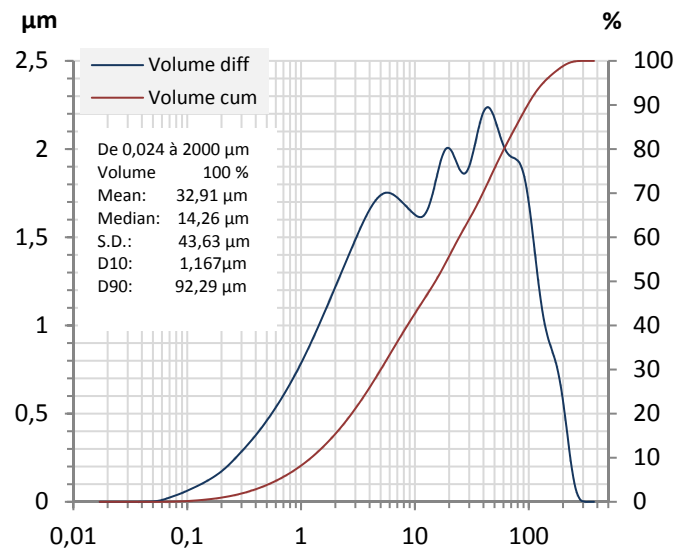


Figure IV-15: Granulométrie laser en dépression en voie humide des schistes calcinés broyés.

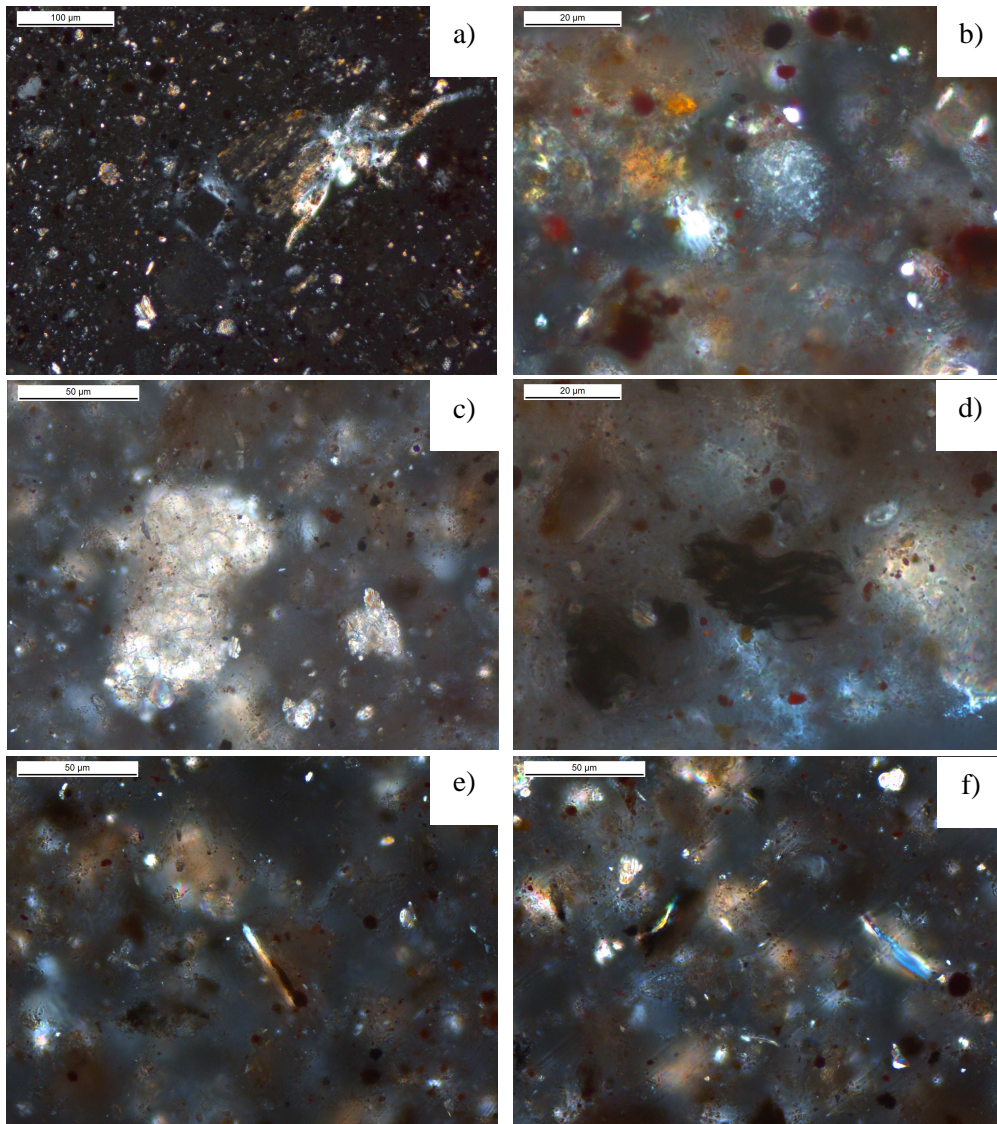


Figure IV-16: Photos au microscope optique en LPA, de quartz onduleux (a), quartz microcristallin (b), probable calcaire sparitique et chaux (c), particules argileuses (d), minéraux aciculaires, probable muscovite (e) et (f), dans les schistes calcinés broyés.

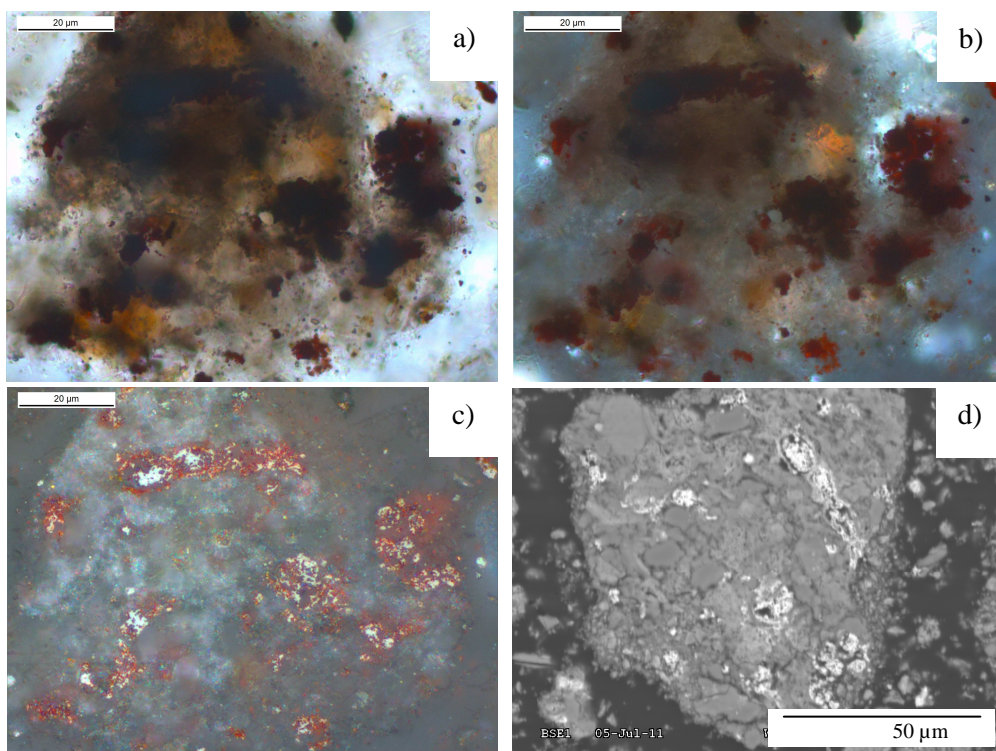


Figure IV-17: Photos en microscopie optique de grains orangés à bruns en LPNA (a), rouges en LPA (b) et LR (c) et image MEB-BSE (d), d'une même zone d'observation des schistes calcinés broyés.

Les analyses par spectroscopie Raman des schistes calcinés broyés indiquent la présence de diverses phases déjà analysées en DRX. La silice observée *Figure IV-18a* est analysée en tant que quartz (*Figure IV-18i*). L'anhydrite, la calcite (*Figure IV-18iii*), des oxyhydroxydes de fer (hématite, maghémite et magnétite) (*Figure IV-18ii*) mais aussi l'apatite (*Figures IV-19a et i*) et l'anatase (*Figures IV-19b et ii*) ont été mis en évidence. Plus rarement une phase composée de fer qui est la pyrrhotite (phase intermédiaire qui se forme entre 800 et 900°C) a été analysée (*Figures IV-20a et i*) ainsi que de l'orthose (*Figures IV-20b et ii*).

Ces données concordent avec les analyses par DRX.

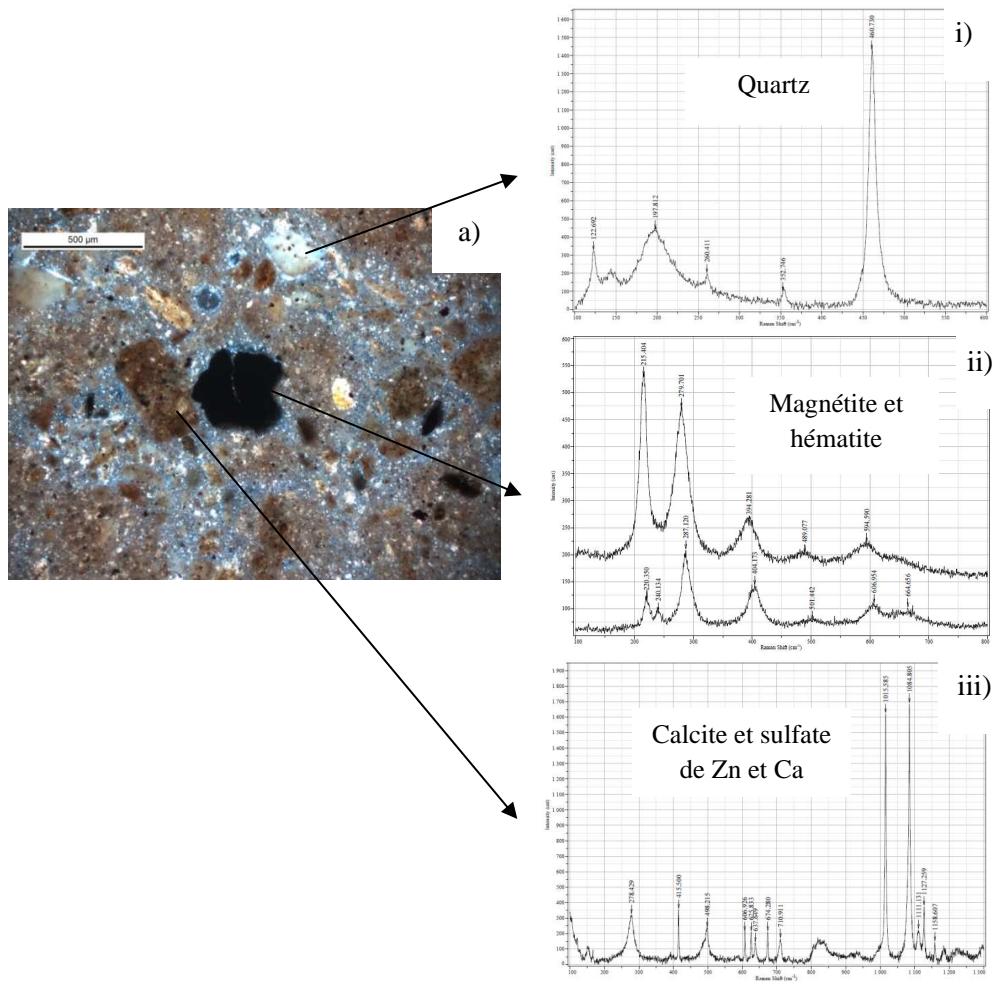


Figure IV-18: Photo en microscopie optique en LPA de quartz, de maghémite/magnétite et de calcite et d'anhydrite (a) dans les schistes calcinés broyés. Spectres en spectroscopie Raman de quartz (i), de maghémite/magnétite (ii), de calcite et d'anhydrite (iii).

IV. Généralités morphologiques et étude surfacique des schistes calcinés au MEB

L'aspect général obtenu sur sections polies, par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés (BSE) rejoint les observations faites au microscope optique (*Figure IV-21a*). Les schistes calcinés broyés sont composés de grains principaux de 50 à 100 μm et de petits grains de moins de 20 μm formant une sorte de matrice dans les sections polies (*Figure IV-21b*). Les grains les plus gros sont constitués de micro grains ronds et brillants pour certains et plus anguleux et plus grisés pour d'autres (*Figure IV-21c*). Parmi les grains de 50-100 μm , des grains brillants correspondant à des oxydes de fer sont également observés (*Figure IV-21d*). De la silice est également mise en évidence (*Figure IV-21c*). Ces grains de 50-100 μm ont une structure polyphasée qui apparaît rugueuse. D'autres grains apparaissent plus lisses et monophasés (*Figure IV-21e*) avec généralement de la calcite qui apparaît claire au MEB. Plus rarement, des grains sont composés de zones riches en strontium, d'après des analyses ponctuelles en EDS (voir *Annexe 5*), avec une morphologie arrondie et de teinte plus claire que le reste du grain (*Figure IV-21f*). Des observations en électrons secondaires (SE) sur sections polies font ressortir la présence d'aiguilles d'une phase micacée (voir analyse EDS en *Annexe 5*) dans les grains de 50 à 100 μm (*Figures IV-22a et b*).

L'étude de la surface des schistes calcinés sur les poudres directement observées par microscopie électronique à balayage montre également la grande variabilité de la taille des grains (*Figure IV-23a*). Des grains et particules de tailles inférieures à 10 μm et pouvant faire moins de 1 μm sont présentées (*Figures IV-23b et c*). Les grains de 50-100 μm semblent composés de feuillets empilés (*Figure IV-24a*) sur lesquels peuvent être déposés des grains de l'ordre de 1 μm (*Figure IV-24b*). La surface de ces grains est très variable avec des zones lisses (*Figure IV-24c*) ou grumeleuses (*Figure IV-24d*). Les zones lisses sont semblables aux phases vitreuses et amorphes observées par Hajjaji et Mazouari et par Khalfaoui *et al.* dans des argiles calcinés [Khalfaoui *et al.* 2006; Hajjaji et Mezouari 2011]. Les zones grumeleuses avec un relief présentent parfois quelques orientations avec une structure pseudo lamellaire comme certaines argiles calcinées [Khalfaoui *et al.* 2006].

Les observations au MEB-BSE et MEB-SE rejoignent donc les observations au microscope optique des schistes calcinés broyés avec des grains principaux de 50 à 100 μm et les analyses par granulométrie laser avec des grains de moins de 1 μm à une centaine de microns.

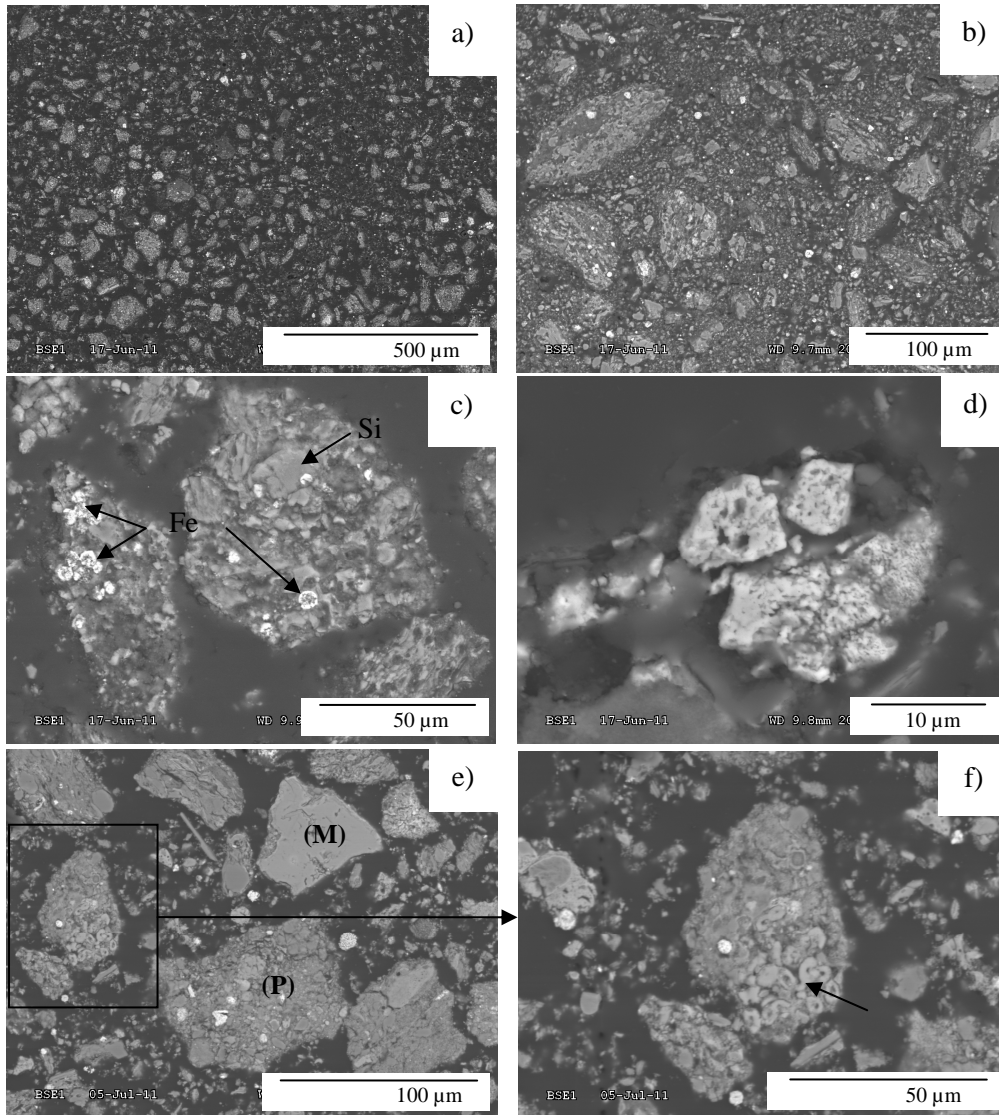


Figure IV-21: Images MEB-BSE des schistes calcinés broyés (sections polies) : image générale (a), diversité des grains et matrice (b), zoom sur les grains principaux de 50-100 µm, composés de micro grains rond correspondant à des oxydes de fer (Fe) et de silice (Si) (c), sphère brillante d'oxyde de fer de 15 µm (d), diversité de grains monophasés (M) ou polyphasés (P) (e), grain composé de zones riches en strontium (f).

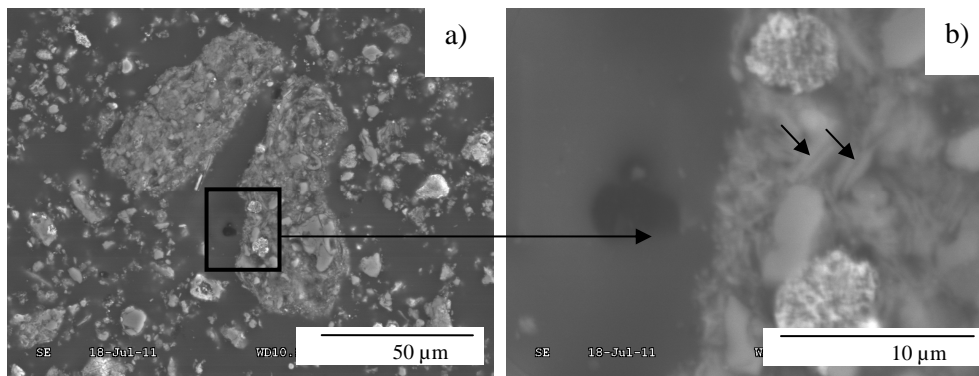


Figure IV-22: Images MEB-SE des grains de schistes calcinés broyés (a). Aiguilles de phases micacées (b).

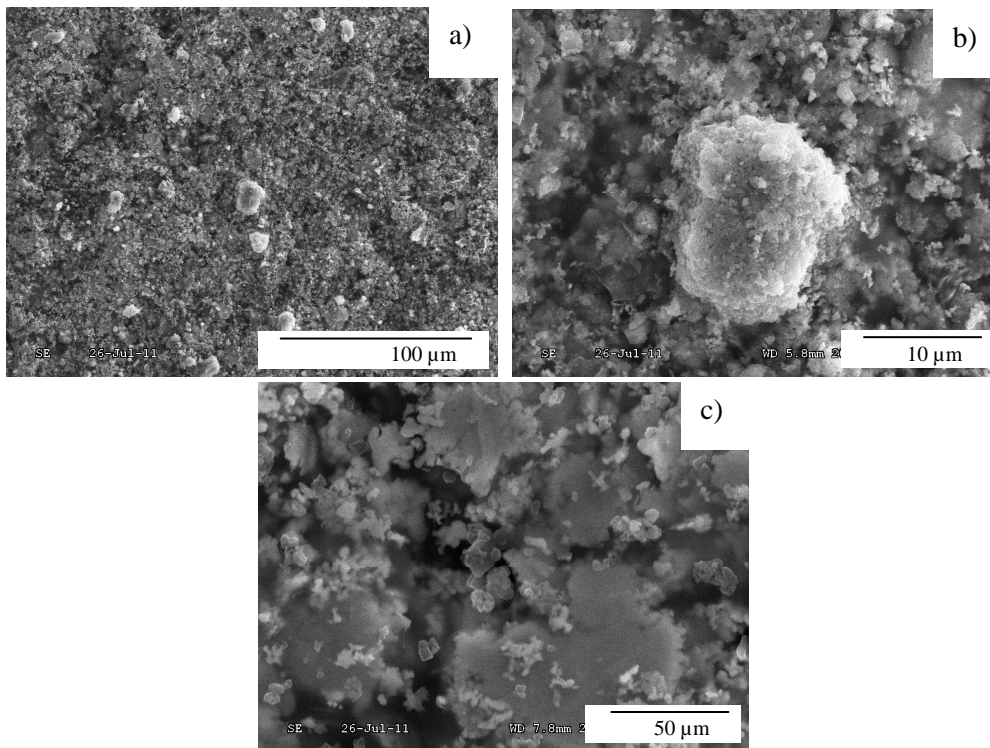


Figure IV-23: Images MEB-SE de la surface des schistes calcinés broyés. Observation générale et variabilité des tailles de grains (a). Grain de 10 µm (b). Grains et particules de petites tailles (< 1 µm à 10 µm) (c).

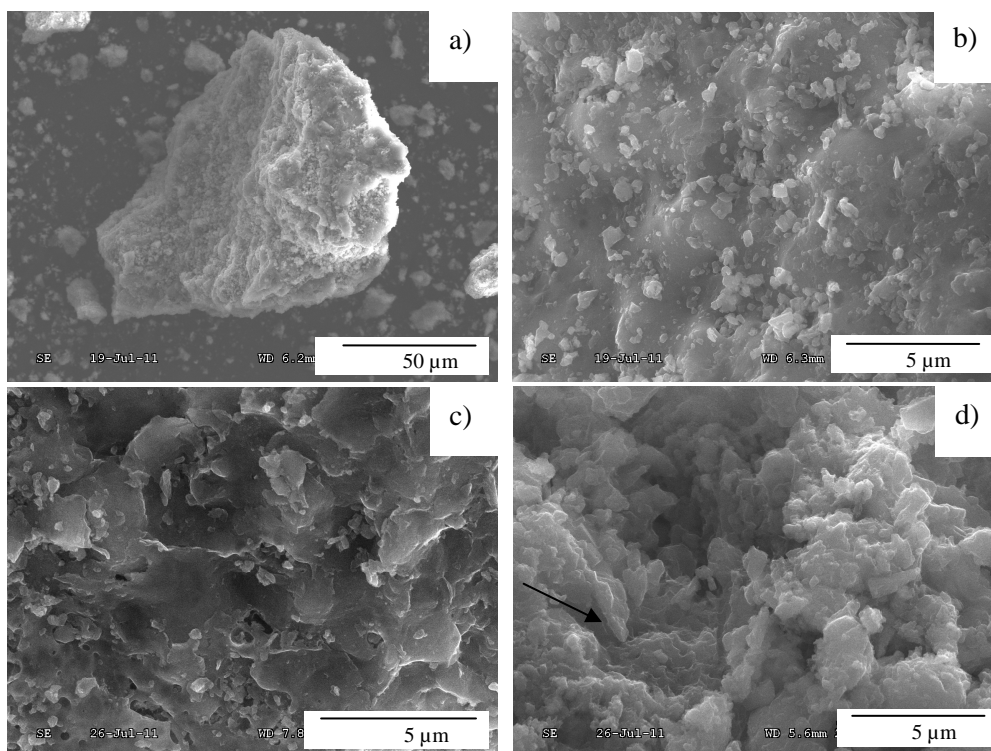


Figure IV-24: Images MEB-SE de la surface de grains de schistes calcinés broyés (a). Ces grains micrométriques sont entourés de grains de quelques nanomètres (b). Leurs surfaces sont variables: lisses (c) tels des amorphes, ou grumeleuses (d) avec une structure parfois pseudo lamellaire.

V. Etude de la silice dans les schistes calcinés

La silice constituant une phase importante dans le développement de la Réaction Alkali-Silice (RAS), elle a été étudiée en microscopie électronique. La silice a pu être mise en évidence dans deux zones cartographiées (*Figure IV-25*). Dans ces zones, sont détectés des oxydes de fer, des phases riches en calcium telles que la calcite, l'anhydrite ou la chaux, et des phases alumineuses telles que les argiles. Parmi ces phases, la silice est présente de façon plus ou moins homogène. Elle apparaît avec une taille submicronique à micronique voire de quelques microns à 10-20 µm (*Figure IV-26*). La silice micronique a pu être mise en évidence à plus fort grossissement (*Figure IV-27*). Cette silice pourrait jouer un rôle dans l'inhibition de la RAS.

La microscopie électronique à balayage a permis de mettre en évidence la silice micronique dans les schistes calcinés. Celle-ci apparaît de morphologie poreuse (*Figure IV-28a*), dense (*Figure IV-28b*) ou en pétales (*Figures IV-28c et d*). Ces pétales de l'ordre de la centaine de nanomètres sont observés dans des grains de silice micronique.

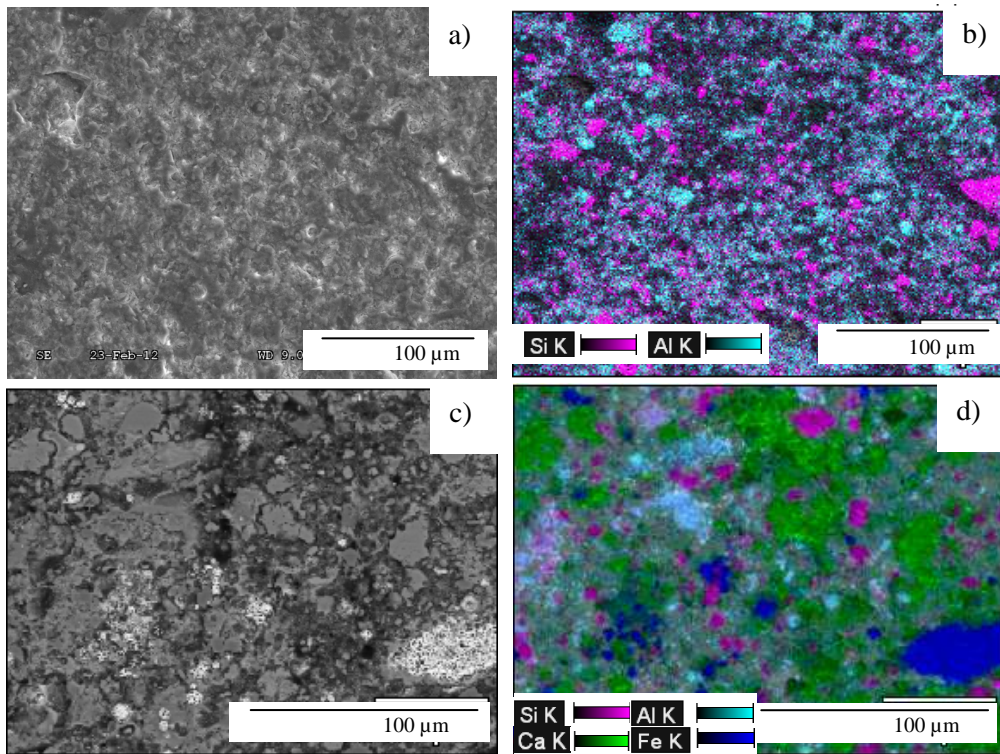


Figure IV-25: Observation de deux zones en SE (a) et BSE (c) au MEB dans les schistes calcinés non broyés après attaque acide (section polie) dont la silice est mise en évidence par cartographie (b et d).

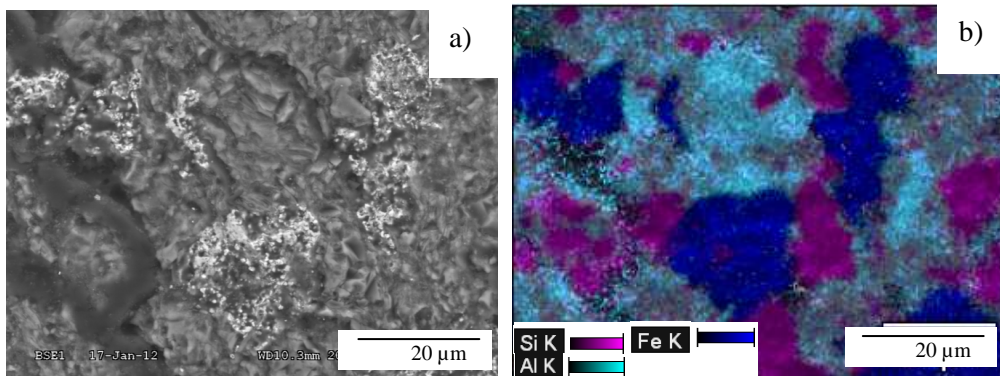


Figure IV-26: Observation d'une zone au MEB-BSE (a) dont la silice micronique et des phases ferreuses sont mises en évidence par cartographie (b) dans les schistes calcinés non broyés.

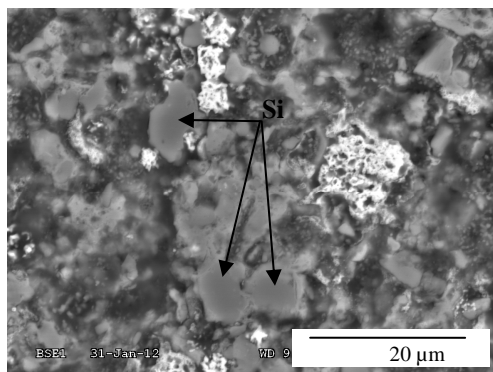


Figure IV-27: Image MEB-BSE de silice micronique (Si) dans les schistes calcinés non broyés après attaque acide (section polie).

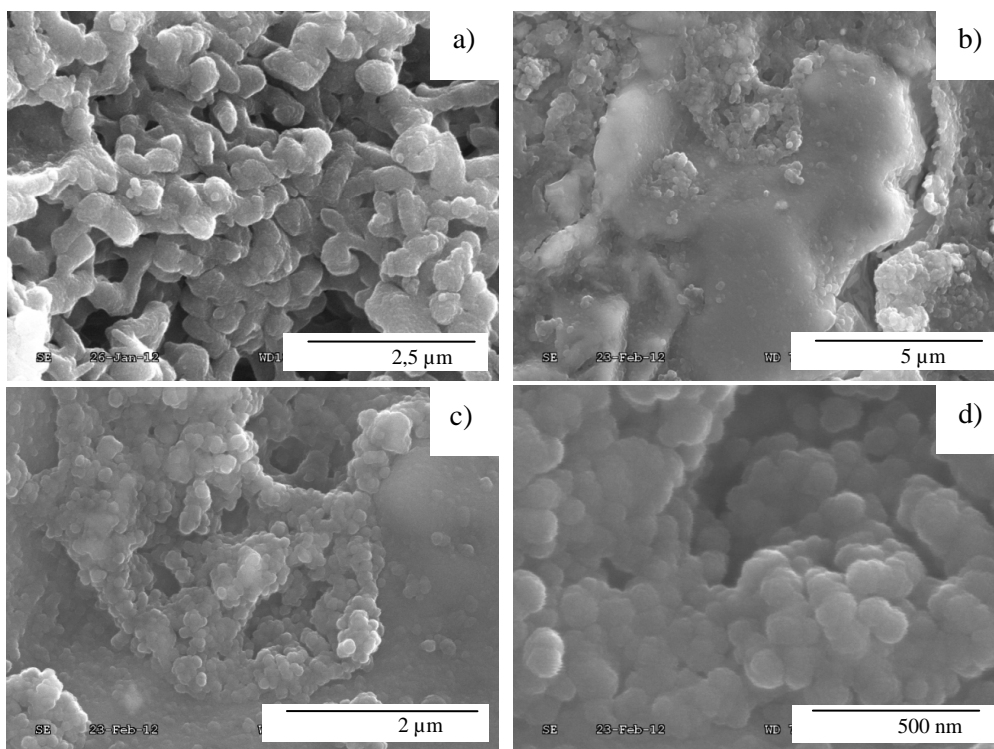


Figure IV-28: Observation au MEB-SE d'une section polie de schistes calcinés non broyés après attaque acide : de silice en réseau complexe (a), de silice plus dense sous forme amorphe (b), et de silice en pétales (c) et (d).

De plus, l'étude de la silice au MET a permis de mettre en évidence une silice micronique à submicronique (*Figures IV-29a et b*). Cette dernière a pu être analysée comme du quartz monocristallin (*Figure IV-29c*).

La réactivité des schistes calcinés pourrait être liée à la présence de cette silice de très petite taille.

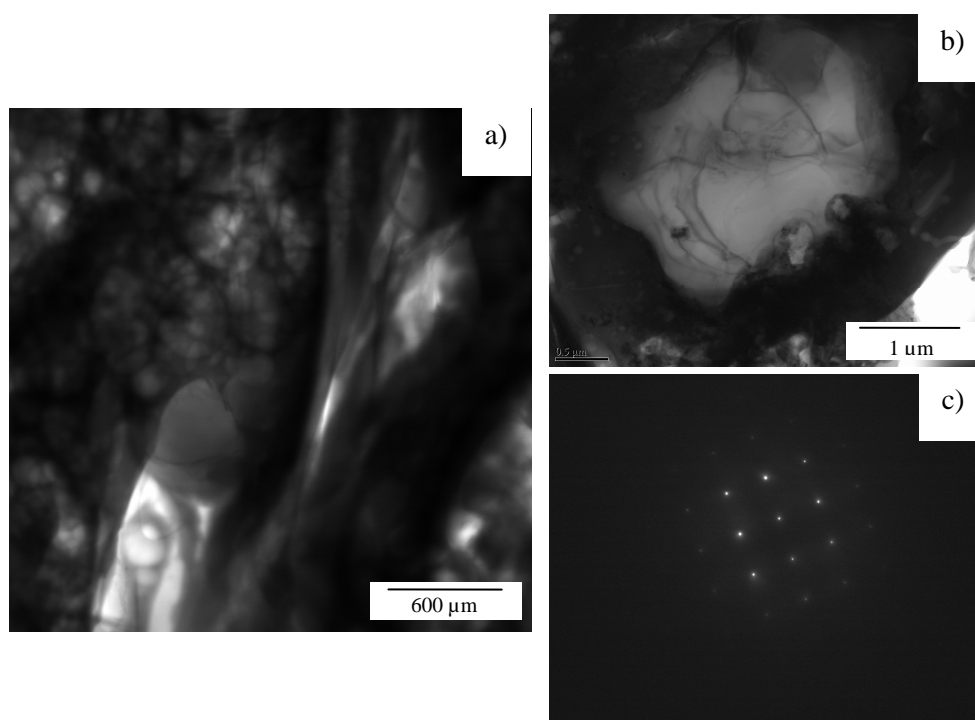


Figure IV-29: Image MET de silice micronique à submicronique dans les schistes calcinés (a, b) assez bien cristallisée comme le montre la figure de diffraction (c).

VI. Conclusion

Ce chapitre avait pour but de mieux connaître les schistes calcinés. L'étude de ceux-ci a montré qu'ils sont complexes de part leur composition minéralogique et leur pétrographie. Néanmoins, deux faciès ont pu être distingués par leur couleur et leur litage en microscopie optique. Dans ces derniers, une richesse en opaques notamment en pyrite pseudomorphosée en hématite a été observée au microscope optique et au MEB. Les analyses DRX ont permis de distinguer les principales phases cristallines que sont l'anhydrite, la calcite, la silice et la chaux ainsi que quelques phases secondaires notamment les oxydes de fer. La spectroscopie Raman a permis de compléter ces analyses et de mettre en évidence la présence de phases telles que l'orthose, l'anatase, l'apatite, la pyrrhotite et différents oxydes de fer (hématite et magnétite principalement). De plus, cette technique d'analyse a permis d'étudier la minéralogie de la silice par la détection de quartz. La liste exhaustive des phases mises en évidence dans les schistes calcinés via les différentes techniques sont récapitulées dans le *Tableau IV-2*.

Tableau IV-2 : Récapitulatifs des phases cristallines dans les schistes calcinés.

Phases principales	Anhydrite	Quartz	Calcite	Chaux
Phases secondaires	Hématite	Magnétite	Maghémite	Muscovite
	Albite	Illite	Muscovite déshydroxylée	
Phases mineures	Anatase	Dolomite	Orthose	C ₂ S : Larnite
	Anorthite	Fluorapatite	Pyrrhotite	C ₃ A : Celite

La silice a pu être observée au microscope optique comme du quartz onduleux ou microcristallin et au MEB, par cartographie élémentaire, sous forme de silice micronique voire submicronique analysée en tant que quartz monocristallin au MET. Cette dernière pourrait jouer un rôle dans l'inhibition de la RAS via le développement de la réaction pouzzolanique.

D'autre part, les schistes calcinés apparaissent partiellement déstructurés avec des argiles et de la silice de forme amorphe. En effet, une phase amorphe a été détectée par les analyses DRX via la présence d'un halo vitreux. Toutefois, elle n'a pas été étudiée de façon détaillée dans cette thèse. Cette phase représentant une part non négligeable, des investigations pourront être menées sur celle-ci au MET.

PARTIE III :

Essais expérimentaux :
Action des schistes calcinés

CHAPITRE V : ÉTUDE EN MILIEU RÉACTIONNEL MODÈLE

La démarche de ce cinquième chapitre est de travailler en milieu simplifié pour tenter de comprendre le mode d'action des schistes calcinés afin d'inhiber la Réaction Alkali-Silice (RAS) avec deux granulats réactifs et plus particulièrement un calcaire siliceux. Cela passe par le suivi de différents paramètres physico-chimiques que sont : la masse volumique, la porosité, la surface spécifique et la perte de masse en ATG, au niveau du granulat.

Préalablement, des tests à blanc en milieu réactionnel sur schistes calcinés mais sans granulat ont été réalisés afin d'obtenir des données témoins. Puis, des milieux réactionnels modèles sans schistes calcinés ont été réalisés pour suivre le développement de la RAS. Le calcaire siliceux employé est le calcaire siliceux de Brunnen, mais celui-ci ayant une composition complexe vu la matrice calcaire, des essais avec un granulat réactif quasi exclusivement constitué de silice et donc plus simple ont été réalisés dans un premier temps.

Le granulat quasi exclusivement constitué de silice utilisé est le silex de Conchil le temple, il a été particulièrement étudié en milieu réactionnel au département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai. Sa réactivité ayant déjà été largement prouvée, les résultats sont issus de Moundougou [Moundougou 2010]. Les essais développés lors des précédentes thèses ont permis de choisir les conditions du milieu réactionnel avec des schistes calcinés pour le granulat silex. L'impact des schistes calcinés a été ensuite étudié par le suivi de différents paramètres physiques et chimiques. L'influence de la température et de la granulométrie a été étudiée dans le milieu silex en présence de schistes calcinés. Des observations MEB ont également été faites afin de suivre l'état de dégradation des granulats.

Dans un second temps, ces essais ont été tentés avec le calcaire siliceux. Le calcaire siliceux de Brunnen a été étudié sans schistes calcinés afin de caractériser sa réactivité selon différents paramètres physiques et chimiques pour trois granulométries initiales. Ces essais ont permis de choisir les conditions du milieu réactionnel avec des schistes calcinés. L'impact des schistes calcinés a été ensuite étudié par le suivi de différents paramètres physiques et chimiques tout comme pour le silex. Enfin, des observations MEB ont également été faites afin de suivre l'état de dégradation de la silice des granulats.

I. Tests préalables

Des essais préliminaires en milieu réactionnel modèle servant de tests à blanc ont été faits avec des schistes calcinés et sans granulat dans les mêmes conditions choisies pour les essais avec granulat. Ces conditions sont basées sur les travaux de Bulteel [Bulteel 2000] afin d'optimiser le développement

de la RAS, c'est-à-dire en début d'asymptote, soit pour un autoclavage de 7 jours à 80°C avec un granulats réduit à un fuseau granulométrique de 0,16/0,63mm.

Des mesures de masse résiduelle et des analyses chimiques en ICP-OES sur le résidu (après autoclavage et attaque acide) ont été réalisées. Les valeurs de masses résiduelles sont présentées dans le *Tableau V-1*. Pour 0,1 g de schistes calcinés, aucun solide n'a été récupéré à l'issue de la filtration. La masse du résidu insoluble pour 0,5 g de schistes calcinés est de l'ordre de 0,01 g, soit 2 % de la masse initiale introduite. Les pourcentages étant négligeables, les résultats en milieu réactionnel avec granulats ne devraient donc être que peu voire pas influencés par le résidu de schistes calcinés avec 0,1 g ou 0,5 g d'ajout. En revanche, pour 1 g d'ajout, environ 0,1 g de solide est obtenu soit 10 % de la masse initiale. Cette proportion, non négligeable, pourrait influencer sur les valeurs des différents paramètres physiques et chimiques à 1 g de schistes calcinés additionnés au milieu réactionnel vis-à-vis des résultats sur la silice extraite des granulats étudiés (silex et calcaire siliceux). En effet, cette masse récupérée représente entre 5 et 10 % du résidu solide extrait en milieu réactionnel modèle avec granulats. Il reste alors une incertitude sur les valeurs des différents paramètres physico-chimiques liée à l'influence des schistes calcinés quand le milieu est fortement chargé en ajout.

Tableau V-1: Masse de résidu récupéré après autoclavage et attaque acide pour le milieu sans granulats.

Proportions en schistes calcinés ajoutée (g)	0,1	0,5	1,0
Masses récupérées (g)	0,00	0,01	0,10

Les analyses chimiques en ICP-OES sur le résidu liquide du milieu réactionnel avec 1 g de schistes calcinés sont dans le *Tableau V-2*. Celles-ci montrent la libération de soufre et de potassium principalement, ainsi qu'une petite quantité d'aluminium, par les schistes calcinés. Le sodium est attribué à la soude présente dans le milieu réactionnel. Le calcium en solution est attribué à la chaux, introduite dans le milieu, avec une solubilité limitée au vu de la teneur élevée en soude. Les analyses ne décèlent pas de silice en solution. Ainsi, la présence éventuelle de silice dans le surnageant lors de l'emploi d'un milieu réactionnel avec des granulats sera attribuée à la dissolution de la silice issue du granulats silex ou calcaire siliceux d'après ces analyses chimiques.

Tableau V-2: Concentrations moyennes en éléments chimiques mesurées par ICP-OES du surnageant issu du milieu réactionnel sans granulats et à 1 g de schistes calcinés à l'issue de l'autoclavage pendant 7 jours à 80°C.

Éléments chimiques	Si	Na	S	K	Ca	Al	Fe	Mg
Concentrations (ppm)	<10	14 493	2 900	1 085	45	31	< 2	< 1

II. Essais avec le silex de Conchil le Temple

II.1. Essais sans schistes calcinés en fonction du temps

Le suivi de la dégradation de la silice en milieu réactionnel modèle a été fait à partir de la fraction fine (0/4 mm) et de la fraction gravillon (4/14 mm) du silex de Conchil le Temple, réduites à un fuseau granulométrique 0,16/0,63 mm, par Moundoungou [Moundoungou 2010]. Ce dernier a pu montrer que la fraction gravillon de silex était très réactive en milieu réactionnel avec une réactivité correspondant à la fraction DFMQ₄ à 7 jours de 87 % (*Figure V-1a*). En revanche, la fraction fine s'est avérée moins réactive avec un taux de réactivité de 22 % (*Figure V-1b*) dû à leur composition (voir paragraphe I.2 du Chapitre III).

Ainsi, pour les essais en présence de schistes calcinés, seule la fraction gravillon, très réactive, a été choisie pour l'étude.

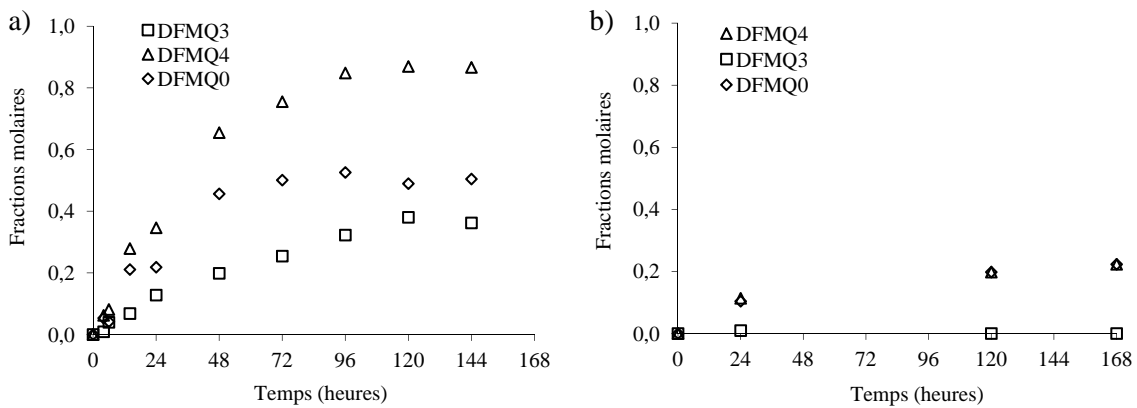


Figure V-1: Evolutions des fractions molaires DFMQ₄, DFMQ₃ et DFMQ₀ du milieu réactionnel silex sans schistes calcinés pour la fraction gravillon (a) et la fraction fine (b) en fonction du temps [Moundoungou 2010].

II.2. Essais avec des schistes calcinés

II.2.1. Evolution des variables physico-chimiques des résidus solides

II.2.1.1. Essais avec une granulométrie 0,16/0,63 mm à 80°C

Les essais ont été réalisés pour une granulométrie de 0,16/0,63 mm du granulat silex tel que pour les milieux sans schistes calcinés, pour différentes proportions en schistes calcinés ajoutées après 2, 7 et 21 jours d'autoclavage à 80°C afin d'avoir une évolution dans le temps et en fonction de la proportion en schistes calcinés. Les données sont des moyennes sur 3 points au minimum. À 7 jours, il semble que la réaction arrive au début d'une asymptote tel que décrit par Moundoungou sans schistes calcinés [Moundoungou 2010]. À 21 jours, l'asymptote est atteinte, les paramètres n'évoluent presque plus entre 7 et 21 jours (*Figure V-2*). Le milieu réactionnel montre un effet des schistes calcinés sur différents paramètres physiques du résidu insoluble, c'est-à-dire sur la silice résiduelle. En effet,

l'augmentation de la quantité de schistes calcinés dans le milieu réactionnel semble réduire l'altération de la silice présente dans le granulat silex quel que soit le temps de réaction dans l'autoclave. Le début d'asymptote étant atteint à 7 jours, les résultats des analyses des paramètres physico-chimiques sont détaillés pour cette échéance.

Initialement, le granulat brut réduit au fuseau granulométrique 0,16/0,63 mm présente une masse volumique de $2,58 \text{ g/cm}^3$. Lors de l'essai sans schistes calcinés après 7 jours d'autoclavage à 80°C , le résidu siliceux présente une masse volumique de l'ordre de 2 g/cm^3 , bien inférieure à la valeur du granulat brut, indiquant le développement de la RAS (*Figure V-2a*). L'ajout de schistes calcinés permet d'augmenter les masses volumiques des résidus (pour tendre vers la valeur initiale) et ce d'autant plus avec une forte proportion en schistes calcinés ajoutée. En effet, ce paramètre augmente progressivement dès 0,1 g de schistes calcinés jusqu'à 1 g de schistes calcinés pour atteindre $2,2 \text{ g/cm}^3$. Ce paramètre permet de mettre en évidence la réduction de l'altération du granulat liée au développement de la RAS lors de l'emploi de schistes calcinés en milieu réactionnel modèle.

Le granulat brut possède une porosité et une surface spécifique de $2,75 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,97 \text{ mm}^3/\text{g}$ respectivement (*Figures V-2b et c*). Après 7 jours d'autoclavage et sans schistes calcinés, le résidu a une surface spécifique de $113 \text{ m}^2/\text{g}$ et une porosité de $161 \text{ mm}^3/\text{g}$. L'ajout de schistes calcinés permet de réduire ces paramètres pour atteindre $50 \text{ m}^2/\text{g}$ et $99 \text{ mm}^3/\text{g}$ respectivement avec 1 g de schistes calcinés. Ces deux paramètres indiquent également une réduction de l'altération du matériau.

Les mesures de pertes de masse en ATG permettent de voir une influence peu marquée des schistes calcinés. Le granulat brut a une perte de masse de 0,83 % (*Figure V-2d*). Après 7 jours d'autoclavage sans schistes calcinés la perte de masse du résidu par ATG est de 7,5 %. L'ajout de 1 g de schistes calcinés réduit de façon peu marquée la perte de masse. En effet, les pertes de masse en ATG sont témoins de la présence de silanols. L'ajout de schistes calcinés ne montre donc qu'une faible réduction de la quantité de Q_3 du résidu solide extrait.

Les données issues des analyses thermogravimétriques et masses résiduelles ont permis de calculer les fractions molaires DFMQ_4 , DFMQ_3 et DFMQ_0 . À 7 jours d'autoclavage sans schistes calcinés, les variables DFMQ_4 et DFMQ_3 montrent un début d'asymptote (il n'y a presque plus d'évolution entre 7 et 21 jours) (*Figures V-3a et b*). Les valeurs de DFMQ_0 sont similaires quel que soit le temps (*Figure V-3c*). L'ajout de schistes calcinés permet de réduire la consommation de Q_4 de 0,7 sans schistes calcinés à 0,4 avec 1 g de schistes calcinés, et donc de réduire l'altération du granulat. De plus, la réduction de la fraction molaire DFMQ_0 montre une diminution de la formation de Q_0 de 0,4 à environ 0 pour 0 et 1 g de schistes calcinés respectivement. La proportion de Q_3 reste relativement constante avec la proportion en schistes calcinés comme le montre la constance de la fraction molaire DFMQ_3 . Il semblerait donc qu'il y ait assez d'alcalins pour rompre le réseau siliceux et former des Q_3 . Puis, les schistes calcinés consommeraient les alcalins qui ne seraient alors plus disponibles pour la RAS, ce qui expliquerait la diminution de la formation de Q_0 .

L'amélioration des différents paramètres en présence de schistes calcinés tendrait à montrer qu'une réaction pouzzolanique interviendrait. Le développement de cette réaction diminuerait les alcalins disponibles pour déclencher la RAS. Toutefois, l'impact des schistes calcinés n'étant pas optimal, d'autres conditions de milieu peuvent être modifiées telles que la température ou la granulométrie afin de favoriser le développement de la réaction pouzzolanique en compétition avec la RAS en jouant sur la cinétique de réaction et un effet filler plus marqué.

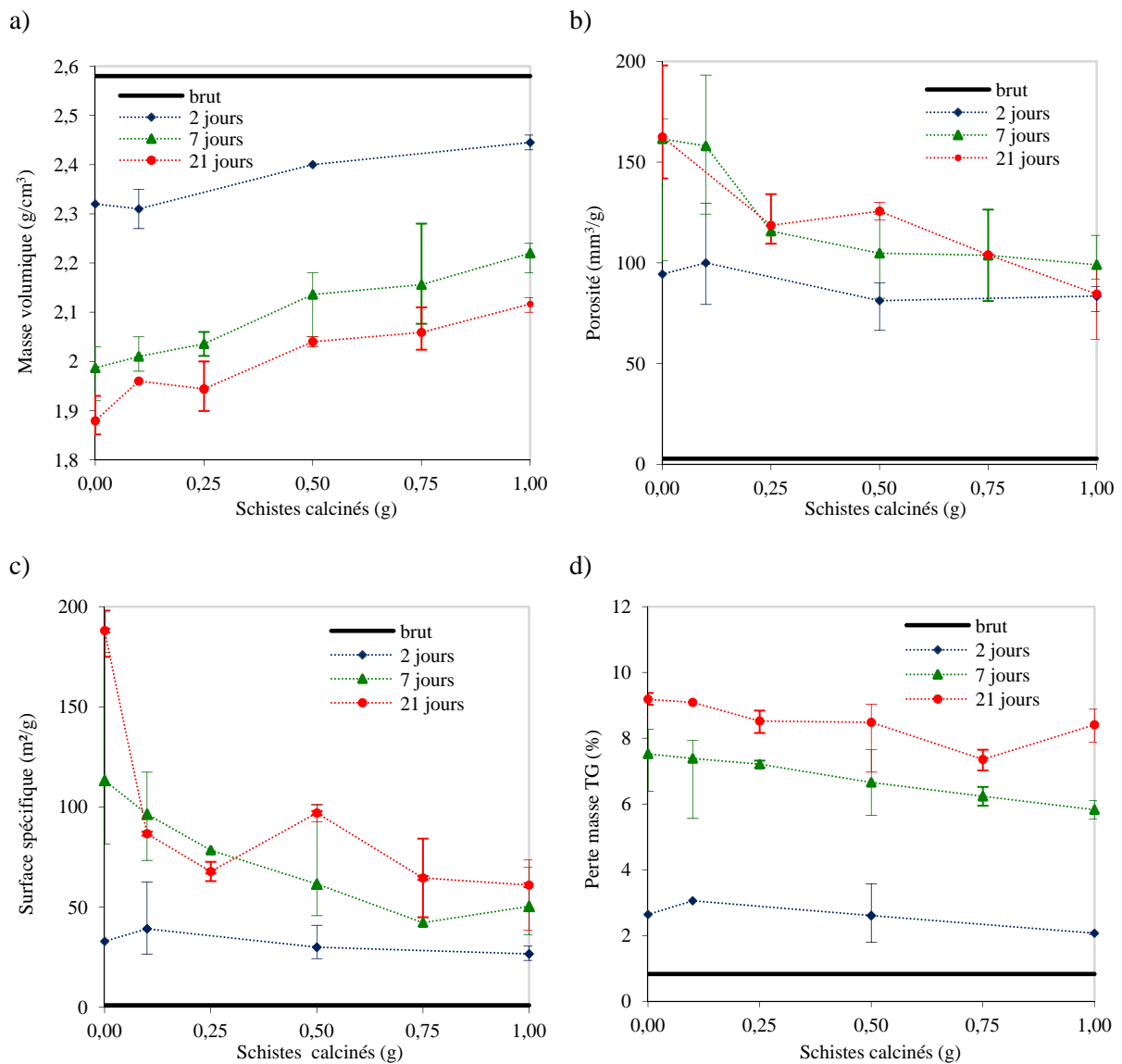


Figure V-2: Courbes d'évolution des paramètres physico-chimiques du résidu insoluble issu de milieux réactionnels à base de silex de Conchil le temple 0,16/0,63 mm autoclavés à 80°C en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutée pour différentes échéances (2, 7 et 21 jours): (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG.

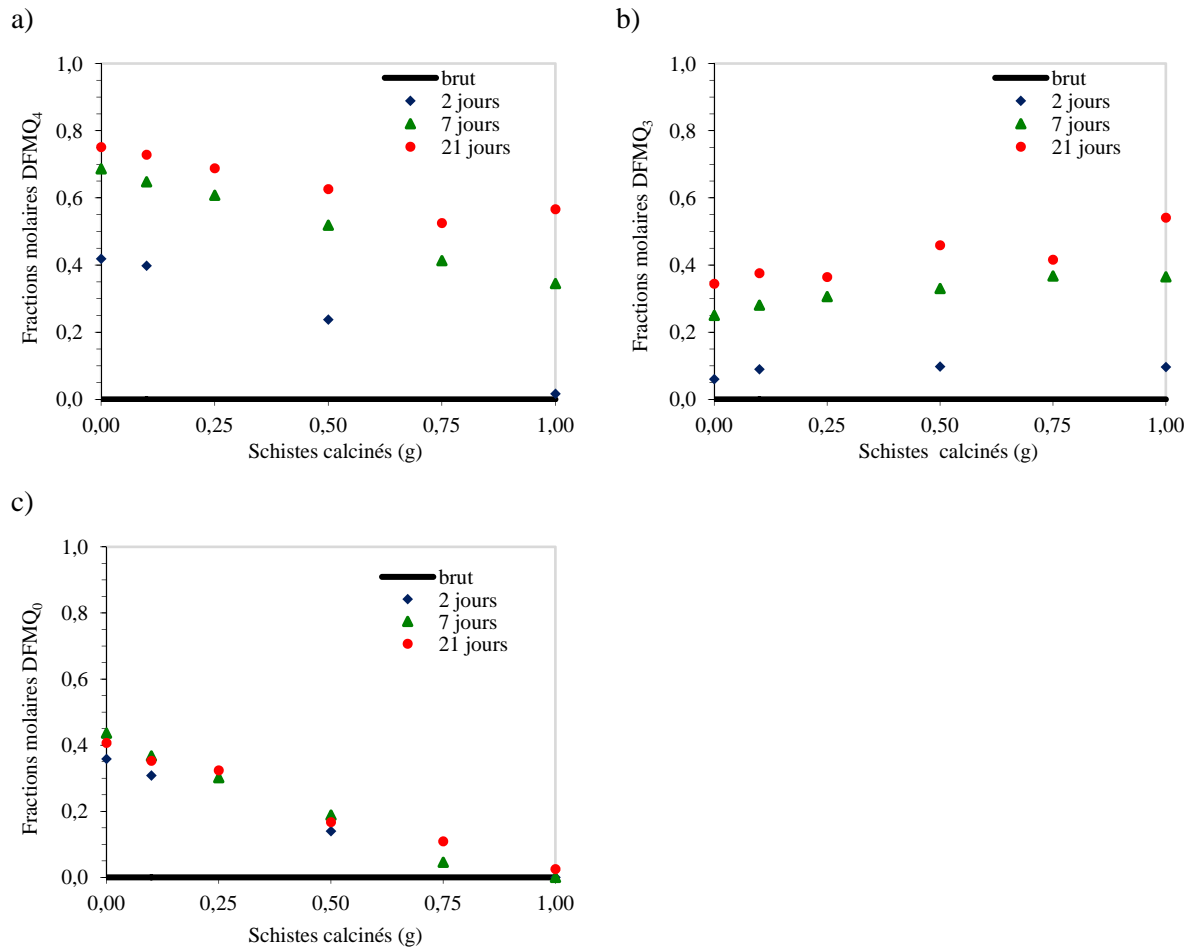


Figure V-3: Courbes d'évolution des fractions molaires DFMQ₄ (a), DFMQ₃ (b) et DFMQ₀ (c) en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutés pour les milieux réactionnels à base de silex de Conchil le Temple à une granulométrie de 0,16/0,63 mm autoclavés à 80°C pour différentes échéances.

II.2.1.2. Influence de la température (60°C et 80°C) et de la granulométrie (0,16/0,63 mm et 1/2,5 mm)

Afin de favoriser le développement de la réaction pouzzolanique des schistes calcinés par rapport à la RAS, des essais ont été réalisés à une température plus basse c'est-à-dire à 60°C puis avec une granulométrie plus élevée de 1/2,5 mm, et enfin avec ces deux paramètres à la fois. Les courbes des différents paramètres à 80°C et 60°C sont présentées dans la *Figure V-4*.

Dans un premier temps, les essais sont faits à 60°C pour une granulométrie 0,16/0,63 mm. À 60°C, l'évolution des courbes semble la même qu'à 80°C. Les valeurs atteintes à l'asymptote après 28 jours d'autoclavage sont similaires à celles obtenues après 7 jours à 80°C. Une superposition des courbes est remarquée à 1 g de schistes calcinés pour la masse volumique, la surface spécifique, la porosité et la perte de masse en ATG. La masse volumique augmente avec l'ajout de schistes calcinés (*Figure V-4a*)

tandis que la porosité et la surface spécifique diminuent avec l'ajout de schistes calcinés (*Figures V-4b et c*). Toutes les valeurs à 1 g tendent vers les valeurs du granulat brut. Les pertes de masse en ATG restent constantes (*Figure V-4d*). Les ordres de grandeurs restent similaires par rapport aux essais à 80°C. La diminution de la température d'autoclavage ne semble donc pas impliquer de réelles modifications d'action des schistes calcinés sauf en termes de temps, c'est-à-dire une augmentation de la durée d'autoclavage.

Pour augmenter l'impact des schistes calcinés un second paramètre est modifié par rapport aux conditions initiales : la granulométrie. Ainsi, l'action des schistes calcinés peut être favorisée par rapport au développement de la RAS, avec des essais à 7 jours d'autoclavage à 80°C pour une granulométrie plus importante de 1/2,5 mm. Ceci dans le but d'augmenter l'effet de taille des schistes calcinés par rapport au silex, la réaction pouzzolanique étant favorisée pour des matériaux fins. L'influence des schistes calcinés est observée avec une évolution des paramètres similaire à la précédente granulométrie, c'est-à-dire une augmentation de la masse volumique (*Figure V-4a*), une diminution de la porosité et de la surface spécifique (*Figures V-4b et c*). Ces valeurs sont également du même ordre de grandeur que pour la granulométrie 0,16/0,63 mm à 80°C. Les pertes en ATG restent stables jusqu'à 1 g de schistes calcinés additionnés (*Figure V-4d*).

Des essais supplémentaires jouant à la fois sur la température et sur la granulométrie ont été également réalisés. Ces essais emploient le silex de Conchil le Temple réduit à une granulométrie de 1/2,5 mm et une température d'autoclavage de 60°C. Sans schistes calcinés, les valeurs de masse volumique, de porosité, de surface spécifique et de perte de masse en ATG sont semblables à celles des essais avec cette même granulométrie pour un autoclavage à 80°C pendant 7 jours. De même, l'évolution des courbes est semblable aux autres essais (à 60°C avec une granulométrie 0,16/0,63 mm et 80°C avec les granulométries 0,16/0,63 mm et 1/2,5 mm) quelle que soit la proportion en schistes calcinés. À 1 g de schistes calcinés, quelles que soient les granulométries et températures utilisées dans le milieu réactionnel, il est à noter une superposition des courbes pour les différents paramètres physico-chimiques.

Les fractions molaires DFMQ₄, DFMQ₃ et DFMQ₀ ont pu être calculées pour les différents milieux. Les tendances sont similaires quelles que soient les granulométries et températures employées en présence de schistes calcinés. Les courbes sont présentées en *Annexe 6*.

Ainsi, le milieu réactionnel modèle à base de silex de Conchil le Temple et de schistes calcinés montre une influence positive des schistes calcinés quelles que soient les conditions du milieu d'après les paramètres physico-chimiques. Il n'y a toutefois pas d'influence de la température ou de la granulométrie sur les valeurs qui tendent vers les données des granulats bruts sans, pour autant, les

atteindre. Les mesures de perte de masse en ATG montrent une certaine stagnation c'est-à-dire une proportion en Q_3 stable dans le résidu siliceux extrait quelle que soit la proportion en schistes calcinés.

À l'asymptote à 7 jours à 80°C, sans schistes calcinés, le solide est composé de Q_4 ayant fortement diminués et de Q_3 ayant à l'inverse augmentés. L'ajout de schistes calcinés permet de préserver une proportion en Q_4 plus importante c'est-à-dire une diminution de la consommation de Q_4 comme l'indique la diminution du paramètre $DFMQ_4$ tout en maintenant la part de Q_3 formés. Cette moindre dégradation de la silice est corroborée par les paramètres physiques avec une augmentation de la masse volumique et une diminution de la porosité.

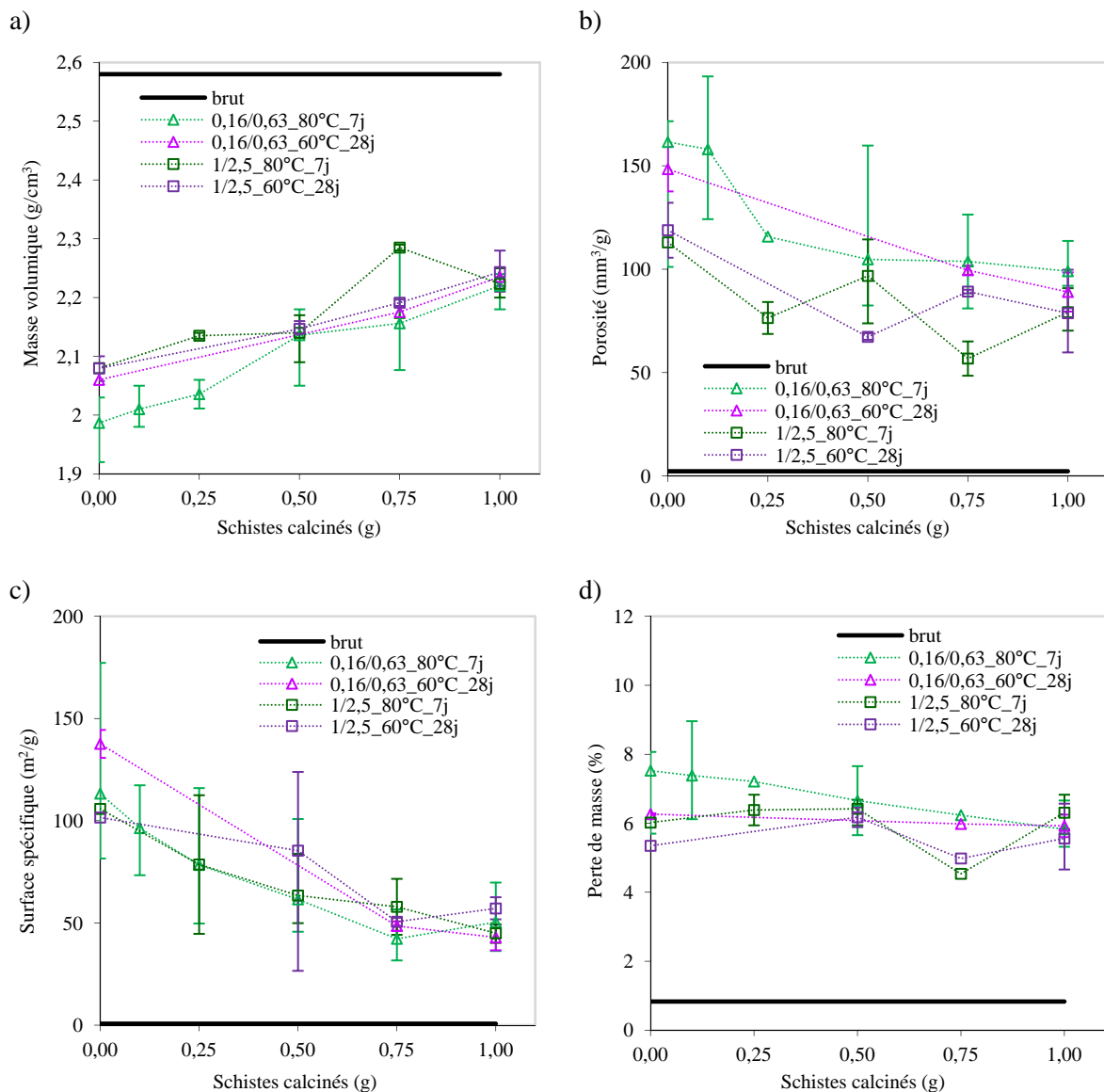


Figure V-4: Courbes d'évolution des paramètres physiques du résidu insoluble issu de milieux réactionnels à base de silex de Conchil le Temple à 0,16/0,63 mm ou 1/2,5 mm autoclavés à 80°C ou 60°C en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutés: (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG.

II.2.2. Composition chimique de la solution surnageante

Le résidu liquide (ou surnageant), extrait du milieu réactionnel modèle, a fait l'objet d'analyses par ICP-OES. L'étude des variables chimiques montre des tendances cohérentes avec celles mises en évidence pour les variables physico-chimiques (*Figure V-5*).

À 80°C, pour la granulométrie 0,16/0,63 mm, les proportions en silicium en solution sont décroissantes avec l'augmentation de la quantité de schistes calcinés ajoutés au milieu réactionnel (*Figure V-5a*). La quantité de silicium en solution passe de 15000 à 6000 ppm environ soit une diminution de deux tiers approximativement quel que soit le temps. La diminution des concentrations en silicium est essentiellement due à la diminution de Q_0 formés comme observé par la diminution de la fraction molaire $DFMQ_0$ (voir paragraphe II.2.1.1.). De plus, cette diminution pourrait être aussi liée à la contribution du silicium pour la formation de C-S-H pouzzolaniques de C/S plus faible que celui des C-S-H. Les concentrations en sodium tendent à diminuer avec la proportion en schistes calcinés (*Figure V-5b*). Le sodium est l'élément témoin d'une fixation des alcalins sur les C-S-H pouzzolaniques formés et sur les schistes calcinés. Au contraire, la proportion en soufre a pour tendance une augmentation avec la quantité de schistes calcinés additionnée (*Figure V-5c*). Les valeurs atteintes à 1 g de schistes calcinés sont semblables à celles des milieux avec des schistes calcinés et sans granulats. Le soufre en solution provient donc des schistes calcinés, c'est un élément témoin de la présence des schistes calcinés. De même, le potassium est apporté par les schistes calcinés d'où l'augmentation de la concentration avec la proportion en schistes calcinés. Néanmoins, les concentrations en potassium diminuent sensiblement avec le temps, c'est un élément témoin de la fixation des alcalins par les C-S-H pouzzolaniques (*Figure V-5d*). L'aluminium tend à augmenter pour de faibles proportions en schistes calcinés (jusqu'à 0,25 g) puis à diminuer lorsque la proportion en schistes calcinés est plus élevée (plus de 0,5 g) (*Figure V-5f*). L'aluminium est donc consommé par la génération de C-S-H pouzzolaniques connus pour favoriser la fixation de cet élément. L'élément calcium ne semble pas impacté de façon significative (*Figure V-5e*) car il est tamponné par la présence excédentaire de chaux.

Les essais avec une granulométrie plus importante du granulats (1/2,5 mm) et /ou une température plus faible (60°C) montrent des concentrations similaires à ceux présentés précédemment. Les résultats sur le surnageant montrent une forte réduction de la dissolution de la silice lors de l'augmentation de la proportion en schistes calcinés d'une part et la fixation des alcalins et de l'aluminium sur des C-S-H pouzzolaniques (très probablement formés) d'autre part. Ces résultats sont alors cohérents avec les paramètres physico-chimiques mesurés sur le résidu siliceux témoins d'une réduction de la dégradation de la silice. Les figures sont présentées en *Annexe 7*.

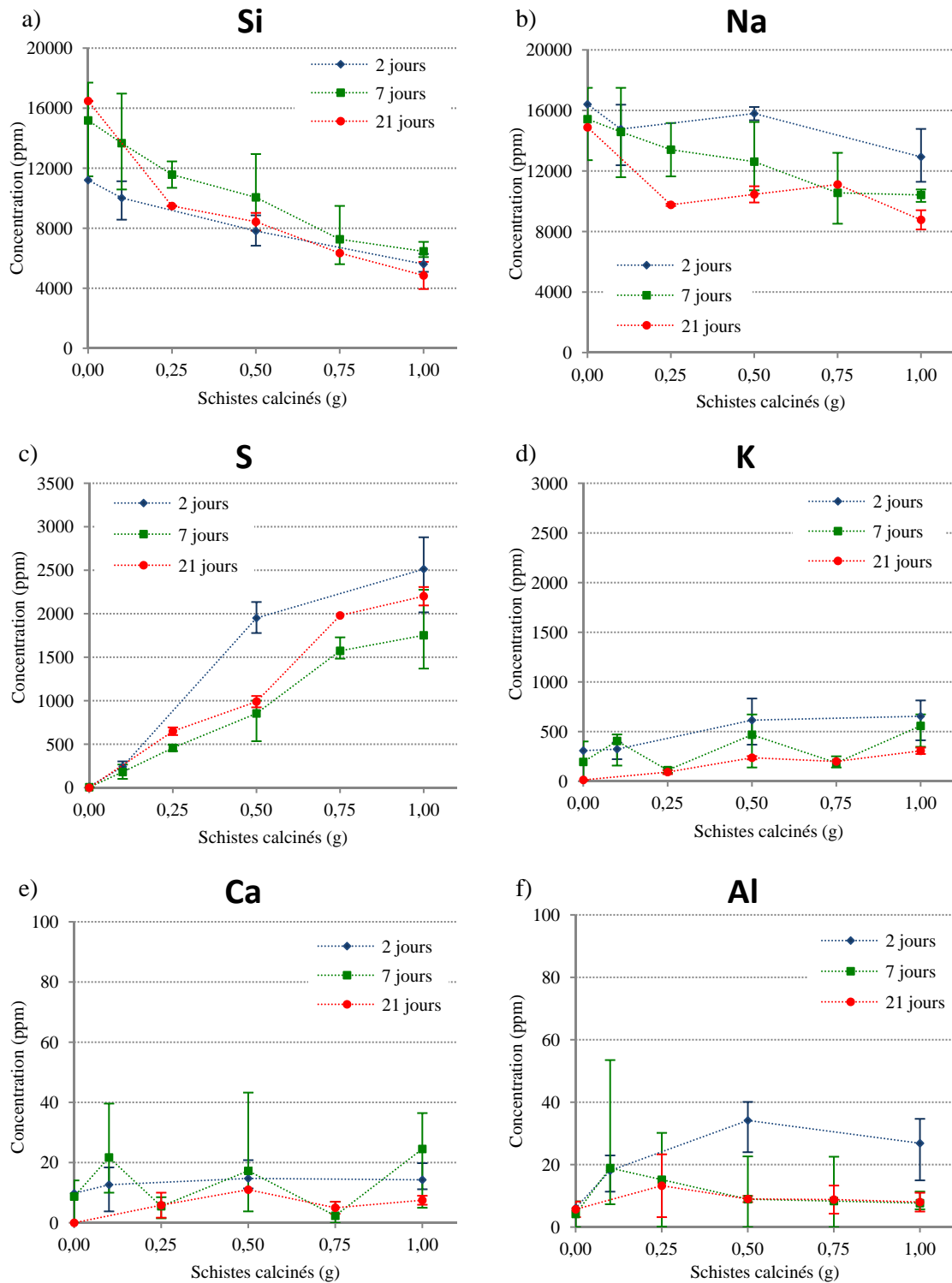


Figure V-5: Evolutions des concentrations massiques d'éléments chimiques du surnageant issu des essais en milieu réactionnel modèle à base de silex de granulométrie 0,16/0,63 mm, autoclavé à 80°C pendant 2, 7 et 21 jours, en fonction de la proportion en schistes calcinés ajoutée.

II.2.3. Observation de l'altération du résidu solide au MEB

Les observations au MEB ont été réalisées sur le résidu solide à l'Etat 1 (récupération sans attaque acide avec rinçage à l'éthanol, à l'acétone et à l'éther – récupération de tous les réactifs et produits solide de réaction) et à l'Etat 2 (récupération avec attaque acide et rinçage à l'acétone et à l'éther – récupération de la silice saine et dégradée). Les différents états de récupération ont été définis dans le Chapitre II.

À l'Etat 1 et sans schistes calcinés, les images MEB montrent une silice dégradée (*Figure V-6a*) avec des zones très fissurées (*Figure V-6b*). Les analyses EDS détectent en ce sens, la présence d'alcalins (Na) et de calcium dans la silice (voir *Annexe 8*). La silice dégradée, de forme grumeleuse, a formé des C-S-H (*Figure V-6c*). Les C-S-H sont de type C-N-S-H de faible rapport C/S (inférieur à 1, voir *Annexe 8*) (*Figure V-6d*), en aiguilles (*Figures V-6e et h*), en feuillets (*Figure V-6f*) ou de forme remplie (*Figures V-6d, e f et g*). Les *Figures V-6g et h* montrent un gel fissuré avec des aiguilles caractéristiques du développement de C-S-H.

À l'Etat 1, en présence de 0,5 g de schistes calcinés, les images MEB montrent une silice dégradée mais présentant des zones saines (*Figures V-7a et b*). Les schistes calcinés sont retrouvés dans le résidu avec une faible dégradation (*Figures V-7c, d et h*). Les schistes en milieu réactionnel à l'Etat 1 ont conservé leur morphologie initiale (voir Chapitre IV). La silice des schistes calcinés peut présenter des alcalins provenant de la solution interstitielle (*Figure V-7d*) (voir *Annexe 8*). De la chaux (*Figures V-7e et g*) ainsi que des C-S-H de type C-N-S-H avec un faible C/S (inférieur à 1, voir *Annexe 8*) ont été identifiés (*Figures V-7c, d, f et g*).

À l'Etat 2, les images MEB montrent une dégradation des grains de silice après un autoclavage de 7 jours à 80°C. La silice apparaît de différentes formes : plutôt lisse et fissurée (*Figures V-8a et c*) ou grumeleuse avec des micro porosités (*Figures V-8c et d*) comme également observé à l'Etat 1. Des analyses EDS détectent du silicium dans des aiguilles (voir *Annexe 8*), il pourrait s'agir de silice en cours de dissolution pour former des C-S-H (ôtés par l'attaque acide) (*Figure V-8b*).

A l'Etat 2, avec 0,5 g de schistes calcinés, les images MEB montrent une silice qui apparaît moins altérée et sans porosité apparente (*Figures V-9a et b*). Les schistes calcinés sont retrouvés de façon résiduelle, l'attaque acide les ayant déstructurés. Des oxydes de fer, des phases micacées et de la silice ayant résisté à l'attaque acide et formant des regroupements ont permis de distinguer les schistes calcinés au MEB (*Figures V-9c et d*). La silice apparaît dégradée et ayant réagi. L'observation de schistes calcinés résiduels au MEB est cohérente avec les données de masses résiduelles des essais à blanc (voir paragraphe I.). En effet, des schistes calcinés sont encore observables après attaque acide, néanmoins la proportion de schistes calcinés reste faible par rapport à la masse du résidu issu du milieu réactionnel constitué de 0,5 g de schistes calcinés.

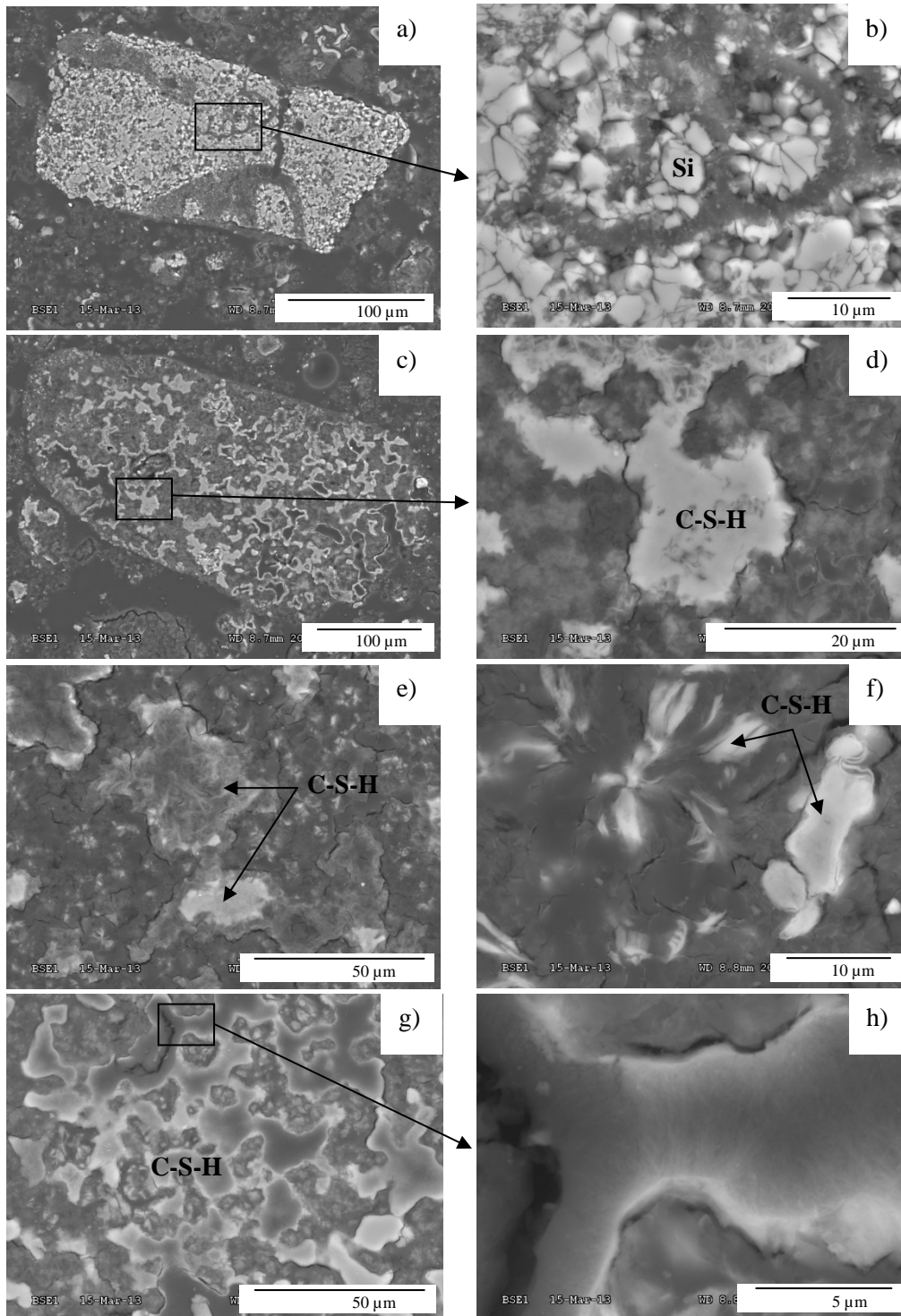


Figure V-6: Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de silice à l'Etat 1 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : silice dégradée (a), zoom sur la silice dégradée (b), grain de silice dégradée (c) avec C-S-H (d), C-N-S-H en aiguilles (e) et en feuillets (f), zone riche en C-N-S-H (g) composée d'aiguilles et présentant des fissures (h).

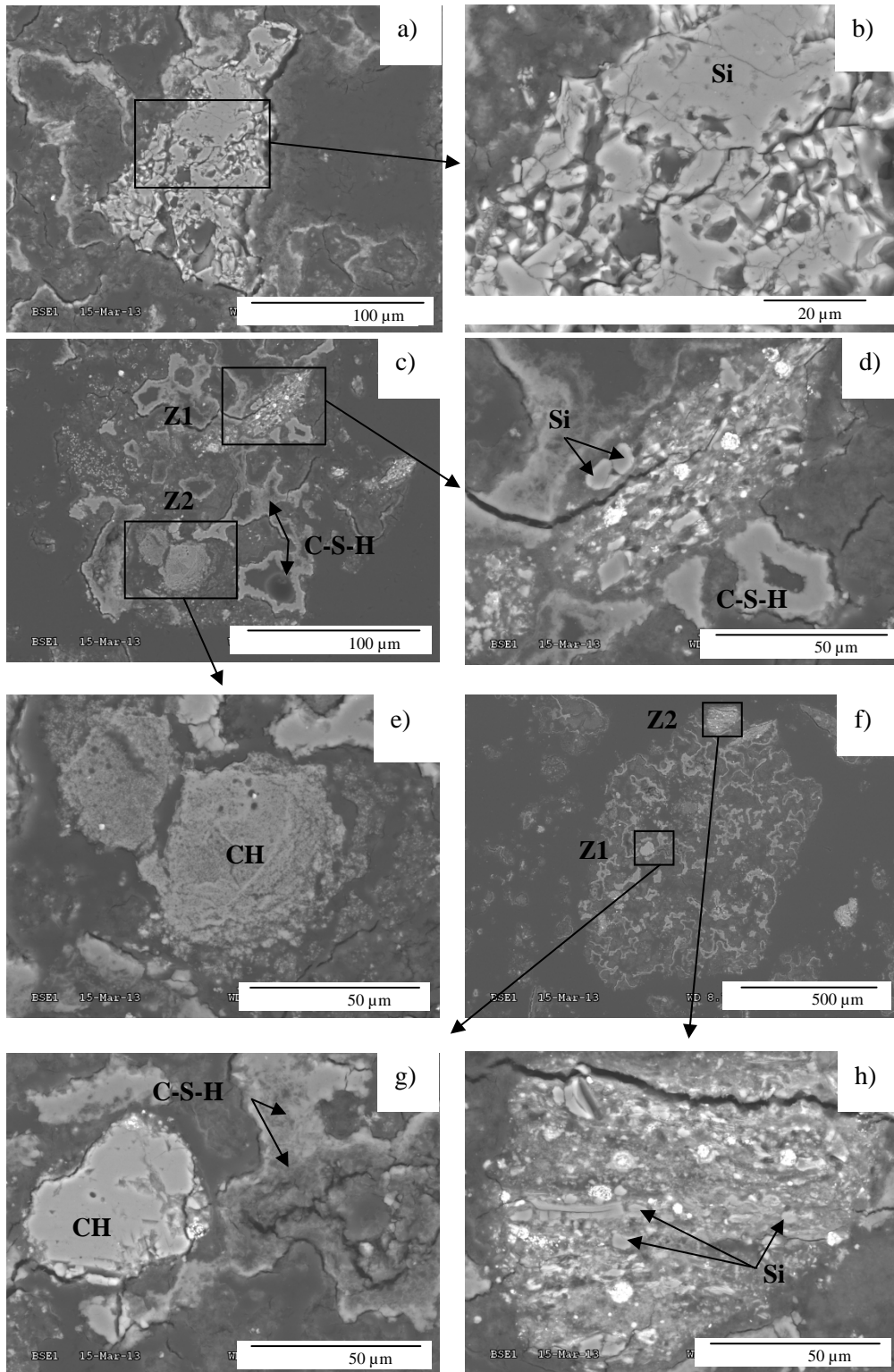


Figure V-7: Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de silex en présence de schistes calcinés à 0,5 g à l'Etat 1 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : silice dégradée (a) avec des fissures et des zones saines (b), plage 1 (c) présentant des schistes calcinés avec de la silice (Si) et des C-N-S-H (Z1) (d) ainsi que de la chaux (CH) (Z2) (e), plage 2 (f) présentant de la chaux (CH) et des C-N-S-H (Z1) (g) et des schistes calcinés avec de la silice (Si) (Z2) (h).

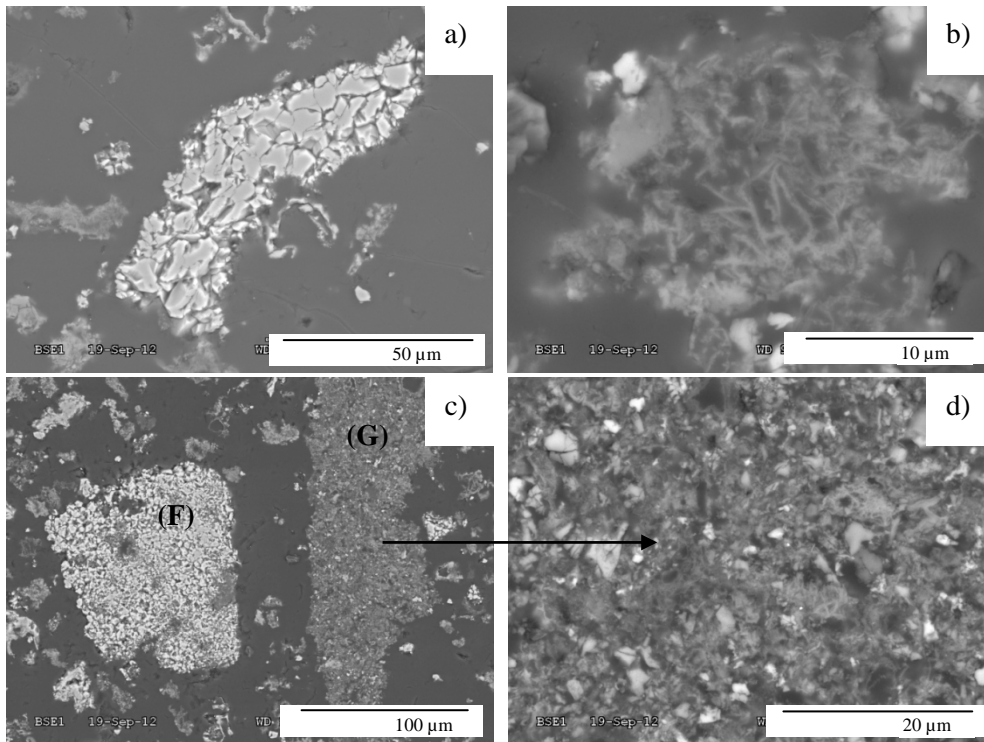


Figure V-8: Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de silex et sans schistes calcinés à l'Etat 2 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C et attaque acide : silice fissurée (a), résidu de silice en aiguilles (b), silice fissurée (F) et grumeleuse (G) (c) présentant des micro porosités (d).

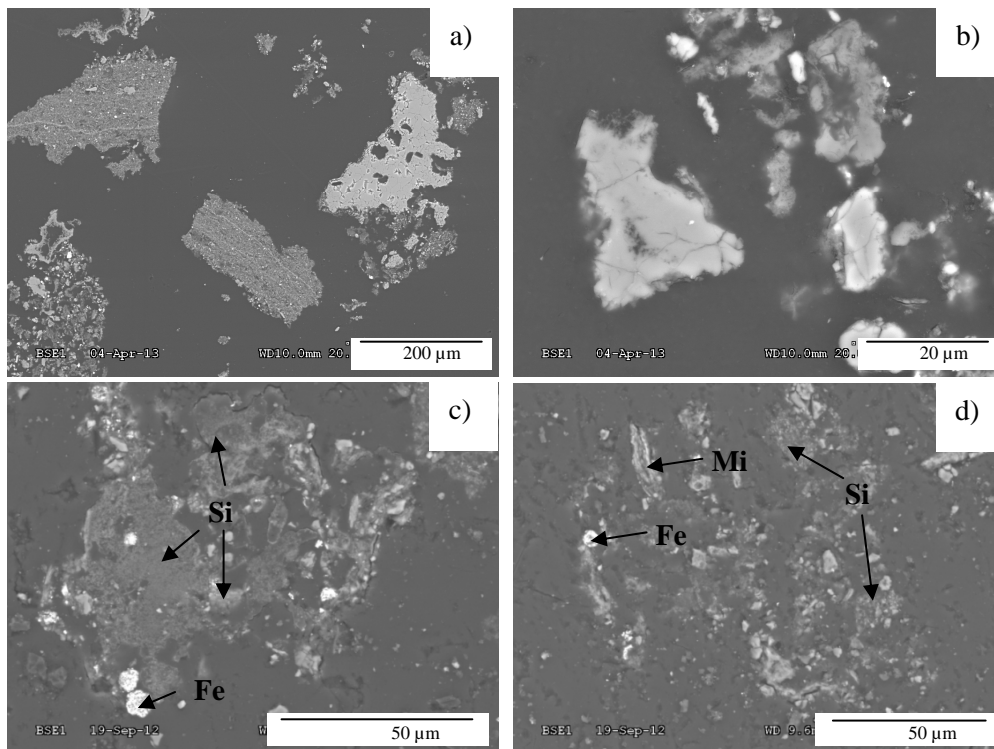


Figure V-9: Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de silex en présence de schistes calcinés à 0,5 g à l'Etat 2 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C et attaque acide : (a) et (b) résidu de silex moyennement altéré, (c) et (d) résidus de schistes calcinés reconnu par la présence de phases micacées (Mi) de silice (Si) et d'oxydes de fer de forme sphérique (Fe).

Une diminution de la dégradation de la silice issue du granulatsilex est observée au MEB lors de l'ajout de schistes calcinés à 0,5 g. Cette amélioration coïncide avec les résultats des paramètres physico-chimiques du solide et les analyses chimiques du liquide.

II.3. Conclusion

Le milieu réactionnel modèle à base de silex de Conchil le Temple et sans schistes calcinés a permis de mettre en évidence une dégradation du silex par le développement de la RAS en milieu simplifié via des analyses physico-chimiques du résidu solide. Les milieux réactionnels à base de silex et de schistes calcinés montrent une influence bénéfique de ces derniers quelles que soient les conditions de milieu (avec les températures et granulométries utilisées). En effet, les paramètres physiques tendent vers les valeurs du granulats brut. De même, les données ICP-OES du surnageant montrent une réduction de la dissolution de la silice et coïncident avec les évolutions des fractions molaires : DFMQ₄ et DFMQ₀ diminuent et DFMQ₃ stagne. D'autre part, les observations au MEB montrent la formation de produit de réaction de type C-S-H et une dégradation de la silice moins marquée en présence de schistes calcinés. Cette action des schistes calcinés vis-à-vis de la RAS ne permet pas une inhibition de la réaction dans le milieu réactionnel employé, surdosé en alcalins. Néanmoins, l'étude de ce milieu en présence de schistes calcinés a permis de montrer que les schistes calcinés ont un effet bénéfique en limitant le développement de la RAS.

III. Essais avec le calcaire siliceux de Brunnen

Le calcaire siliceux de Brunnen n'étant pas un granulats PRP comme le silex de Conchil le Temple, mais un granulats PR, un des moyens d'empêcher le développement de la RAS est l'introduction d'ajouts minéraux, d'où l'intérêt d'utiliser des schistes calcinés. Des essais en milieu simplifié sont utilisés dans ce paragraphe pour tenter d'étudier le développement de la RAS et l'impact des schistes calcinés vis-à-vis de cette réaction en présence de ce granulats. Dans un premier temps, afin de suivre le développement de la RAS et donc l'évolution de la dégradation de la silice du granulats, des essais ont tout d'abord été effectués sans schistes calcinés. Puis, dans un second temps, afin de simuler l'action des schistes calcinés avec ce granulats siliceux plus complexe, des essais avec différentes proportions en schistes calcinés ont été faits. Les différents essais ont été réalisés à partir de trois granulométries initiales 0/4, 4/8 et 8/16 mm réduites à un fuseau granulométrique de 0,16/0,63 mm. Les milieux réactionnels ont été autoclavés 7 jours à 80°C, puisque dans ces conditions la réaction est en début d'asymptote (voir paragraphe II.6.3. du Chapitre III).

III.1. Essais sans schistes calcinés en fonction du temps

III.1.1. Evolution des variables physico-chimiques du résidu solide

Le milieu réactionnel modèle sans schistes calcinés étudié après autoclavage de 7 jours à 80°C, montre une certaine réactivité vis-à-vis de la RAS. Au cours du temps, la masse volumique diminue (*Figure V-10a*), alors que la porosité (*Figure V-10b*), la surface spécifique (*Figure V-10c*) et la perte de masse en ATG (*Figure V-10d*) augmentent. Ces observations sont reproductibles aux trois granulométries (0/4, 4/8 et 8/16 mm). L'évolution de ces quatre paramètres témoigne de la dégradation de la silice et donc du développement de la RAS. D'après les pertes de masse en ATG, il semble que les gravillons soient un peu plus réactifs que les sables avec une réactivité qui croît avec la taille granulométrique initiale. Les autres paramètres ne montrent pas de réel écart entre les trois granulométries avec des courbes qui se superposent.

Les fractions molaires ont été présentées dans le Chapitre III lors de l'étude de la réactivité du calcaire siliceux de Brunnen (voir Chapitre III. Paragraphe II.6.3.). L'étude a montré une réactivité plus importante des fractions gravillons (4/8 et 8/16 mm) par rapport à la fraction fine (0/4 mm). À noter que l'évolution de ces fractions est moins importante pour le calcaire siliceux de Brunnen que pour le silex de Conchil le Temple. En effet, la proportion en silice réactive du calcaire siliceux de Brunnen est moindre que pour le silex.

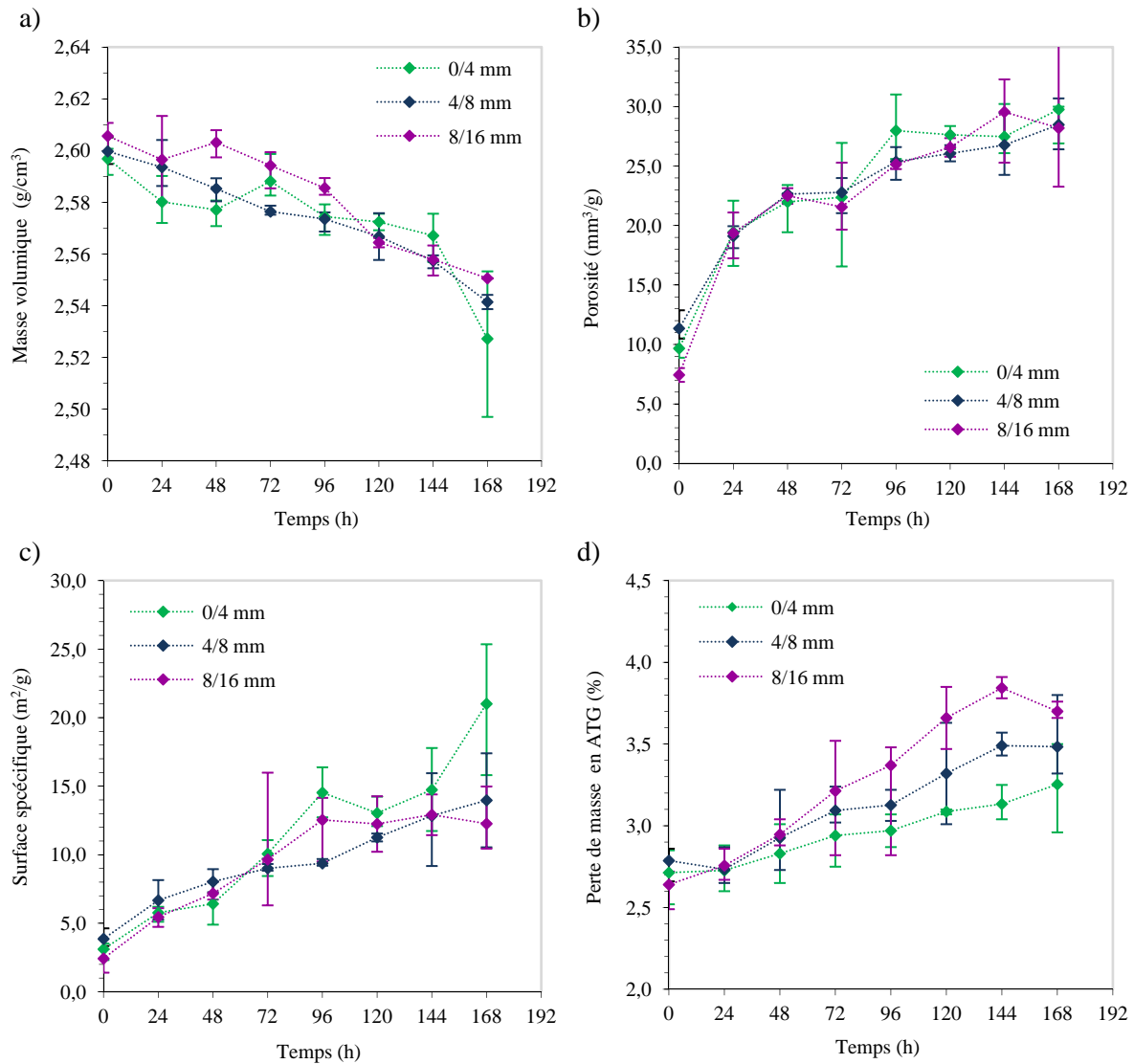


Figure V-10: Courbes d'évolution des paramètres physico-chimiques du résidu solide issu du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux de Brunnen pour les trois granulométries initiales (0/4, 4/8, 8/16 mm) autoclavé à 80°C, en fonction du temps: (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG.

III.1.2. Composition chimique de la solution surnageante

L'étude de la solution extraite du milieu réactionnel modèle a permis de mettre en évidence la dissolution de la silice en fonction du temps et donc le développement de la RAS quelle que soit la granulométrie. Ainsi, la proportion en silicium en solution augmente avec le temps parallèlement à la proportion en calcium qui diminue (*Figures V-11a et e*). En effet, le calcium est consommé quand la silice est en solution pour former des C-S-H. Les proportions en sodium restent stables (*Figure V-11b*). Les proportions en soufre, aluminium et potassium sont très faibles voire non détectées (*Figures V-11c,*

d et f). De plus, il est à noter que pour chacun des éléments chimiques, les courbes des trois granulométries se superposent.

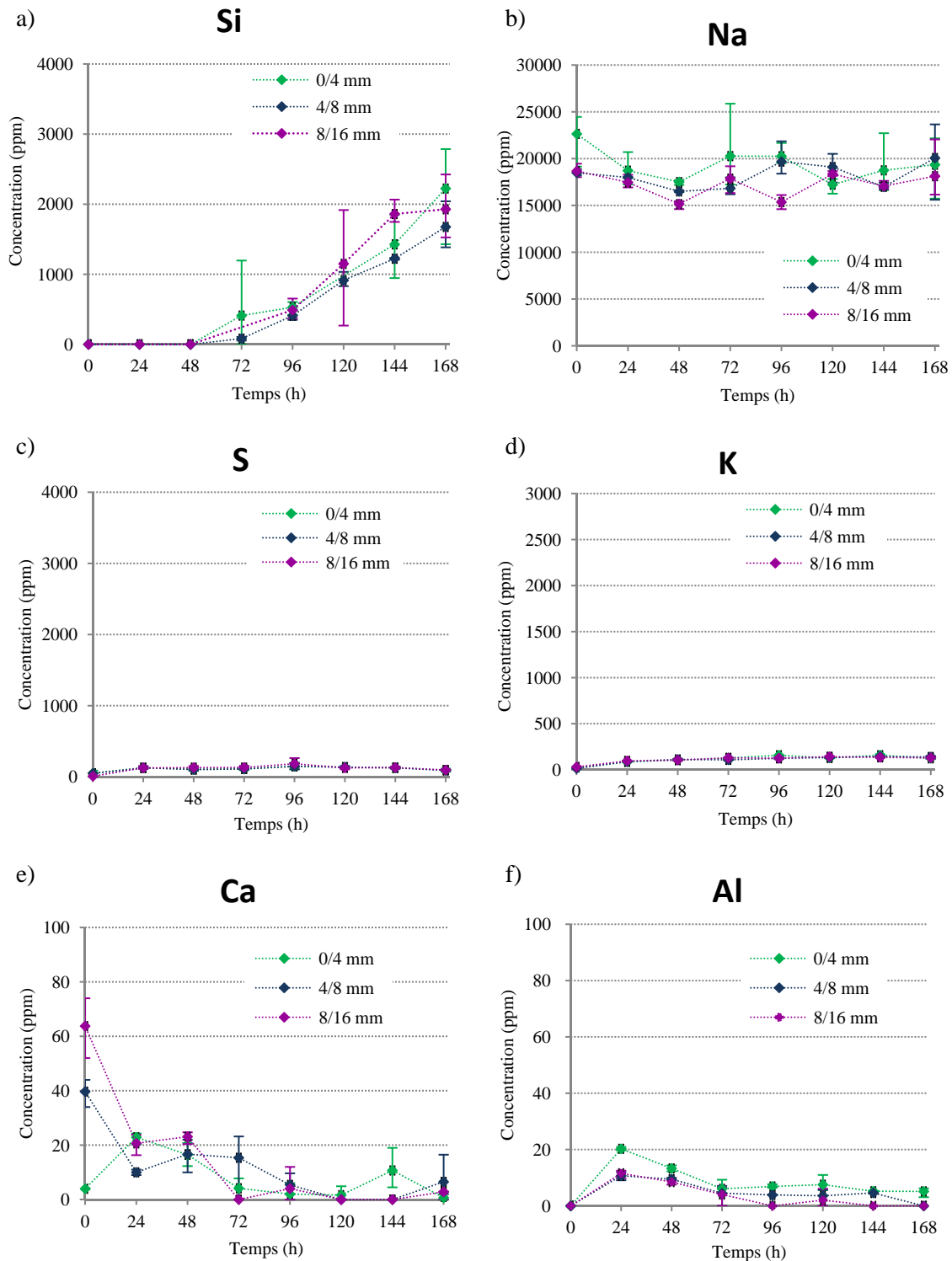


Figure V-11: Evolution des concentrations en éléments chimiques du surnageant issu du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux de Brunnen sans schistes calcinés en fonction du temps d'autoclavage à 80°C, pour trois granulométries initiales (0/4, 4/8, 8/16 mm).

En comparaison avec les données du milieu réactionnel à base de silex à 7 jours d'autoclavage à 80°C, les proportions en silice dissoute sont 7 fois plus faibles. Ceci peut s'expliquer par une proportion en silice libre réactive plus faible dans le milieu réactionnel à base de calcaire siliceux. Les résultats sont donc cohérents avec les résultats obtenus par Moundoungou [Moundoungou 2010].

III.2. Essais en présence de schistes calcinés

L'influence des schistes calcinés pour réduire le développement de la RAS en milieu réactionnel modèle avec un calcaire siliceux est étudiée dans ce paragraphe via des paramètres physico-chimiques du résidu solide et des paramètres chimiques du surnageant.

III.2.1. Evolution des variables physico-chimiques du résidu solide

L'étude de l'impact des schistes calcinés a été faite après 7 jours d'autoclavage à 80°C, échéance représentant le début de l'asymptote comme le montrent les milieux sans schistes calcinés. La masse volumique tend vers la valeur initiale (valeur pour le granulat brut réduit à la granulométrie 0,16/0,63 mm) avec l'augmentation de la proportion en schistes calcinés, pour l'atteindre lorsque la proportion de schistes calcinés est de 0,75 g (*Figure V-12a*). À 1 g de schistes calcinés, les masses volumiques tendent légèrement à dépasser les masses volumiques initiales montrant ainsi une petite influence des résidus de schistes calcinés tel qu'émis dans le paragraphe I. Les paramètres qui sont la porosité et la perte de masse en ATG (*Figures V-12b et d*) ne montrent pas d'impact significatif des schistes calcinés, les valeurs avec et sans schistes calcinés restent similaires après 7 jours d'autoclavage à 80°C. Concernant la surface spécifique, les données tendent à diminuer avec l'augmentation de la proportion de schistes calcinés (*Figure V-12c*), à l'exception de la valeur à 1 g de schistes calcinés, pour les trois granulométries initiales. Une action bénéfique des schistes calcinés est donc observée principalement par l'augmentation de la masse volumique et dans une bien moindre mesure de la surface spécifique. Néanmoins, l'action des schistes calcinés n'est pas optimale avec le calcaire siliceux de Brunnen dans le milieu réactionnel employé.

Les fractions molaires des milieux réactionnels composés de calcaire siliceux de Brunnen montrent une réduction de l'altération de la silice (*Figure V-13*). En effet, la fraction molaire DFMQ₄ diminue faiblement avec la proportion de schistes calcinés ajoutée quelle que soit la fraction granulométrique initiale. De même, les fractions molaires DFMQ₀ diminuent faiblement avec l'augmentation de la proportion en schistes calcinés. Les fractions molaires DFMQ₃ restent relativement stables malgré l'ajout de schistes calcinés dans le milieu réactionnel. La silice saine composée de tétraèdres Q₄ serait donc toujours transformée en tétraèdres Q₃ mais serait moins dissoute pour former des Q₀ en présence de schistes calcinés. Le même impact des schistes calcinés est donc observé en milieu modèle avec le

calcaire siliceux qu'avec le silex, c'est-à-dire une réduction de la dissolution de la silice même si les évolutions sont bien moins marquées.

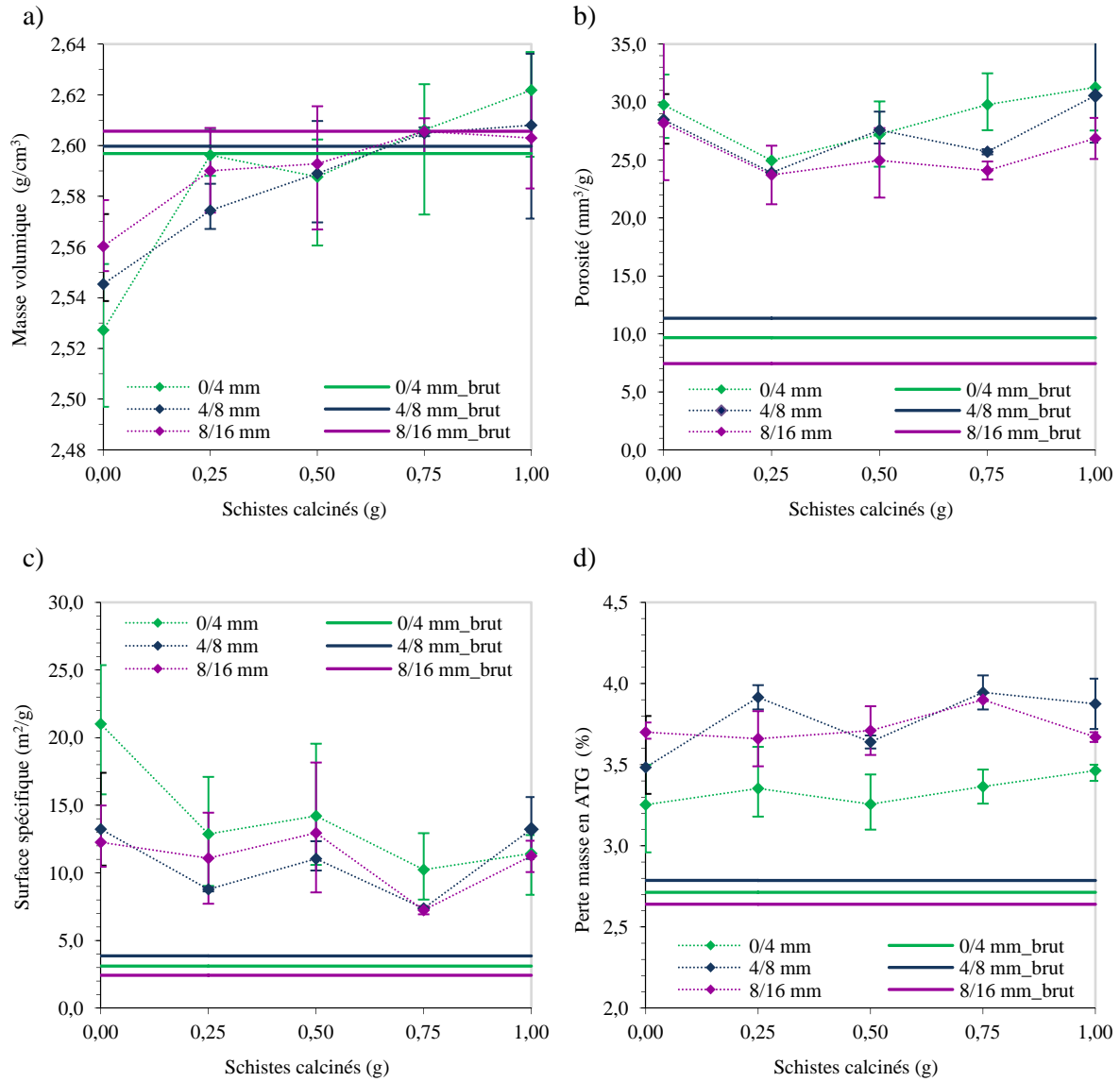


Figure V-12: Courbes d'évolution des paramètres physico-chimiques du résidu solide issu du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux de Brunnen pour les trois granulométries initiales (0/4, 4/8, 8/16 mm) à 80°C pendant 7 jours, en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutés: (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG.

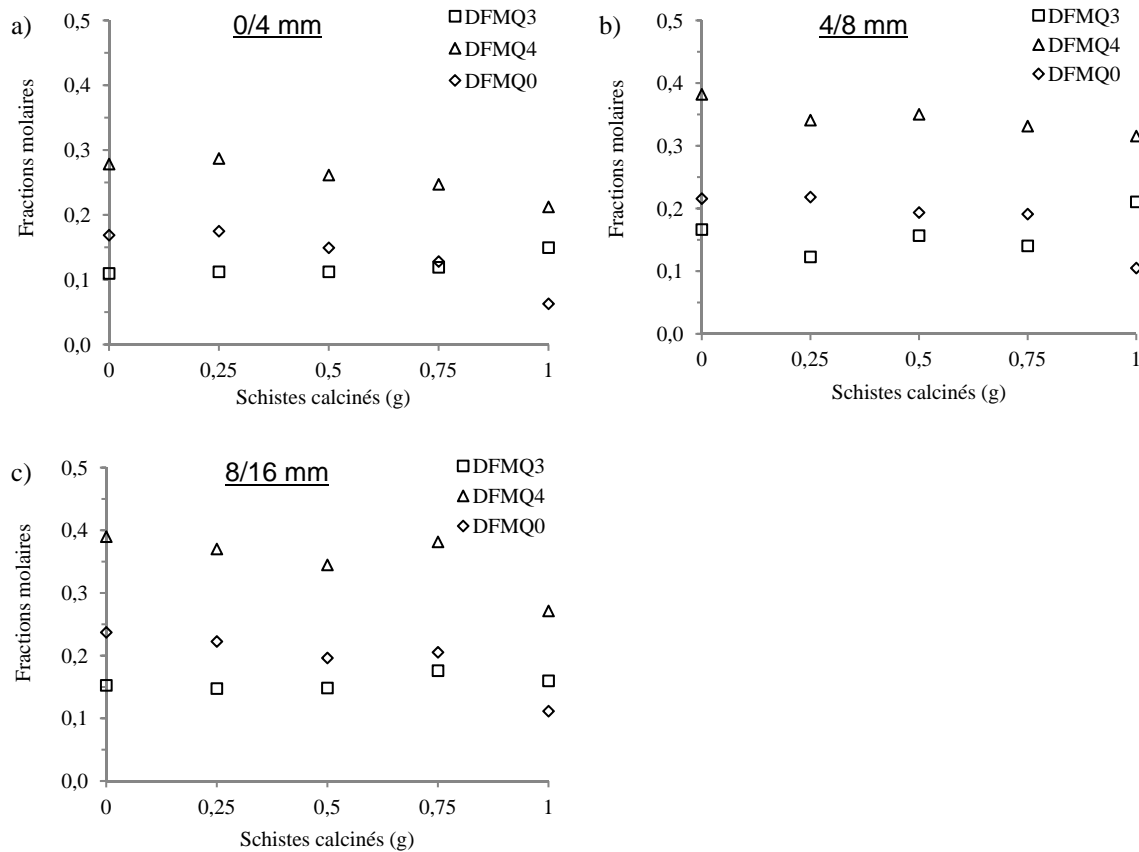


Figure V-13: Evolution des fractions molaires DFMQ₄ (a), DFMQ₃ (b) et DFMQ₀ (c), en fonction de la proportion en schistes calcinés ajoutée pour les trois fractions granulométriques initiales : 0/4 (a), 4/8 (b) et 8/16 mm (c) à 7 jours d'autoclavage à 80°C.

III.2.2. Composition chimique de la solution surnageante

Les analyses en ICP-OES des concentrations en éléments chimiques de la solution surnageante du milieu réactionnel modèle montrent une diminution de la concentration en silicium significative. En effet, la concentration en silicium passe sous le seuil de détection de 10 ppm à plus de 0,75 g de schistes calcinés ajoutés alors qu'elle était de 2000 ppm en moyenne sans schistes calcinés (*Figure V-14a*). Cette diminution est due à la réduction de Q₀ formé comme montré par la réduction de la fraction molaire DFMQ₀ (voir paragraphe III.2.1.). La présence de schistes calcinés est visible par une augmentation des concentrations en soufre, potassium et aluminium d'après les tests préalables réalisés sans granulats dans le milieu réactionnel (*Figures V-14c, d et f*). La proportion en calcium semble stable jusqu'à 0,5 g de schistes calcinés pour augmenter sensiblement après 0,5 g de schistes calcinés correspondant ainsi à la disparition du silicium en solution (*Figure V-14e*). La proportion en sodium semble stable (*Figure V-14b*).

Pour les fractions gravillons, les quantités de surnageant étaient faibles voire nulles. Elles n'ont donc

pas permis d'effectuer les analyses chimiques pour une forte proportion en schistes calcinés (0,75 g et 1 g) dans le milieu réactionnel.

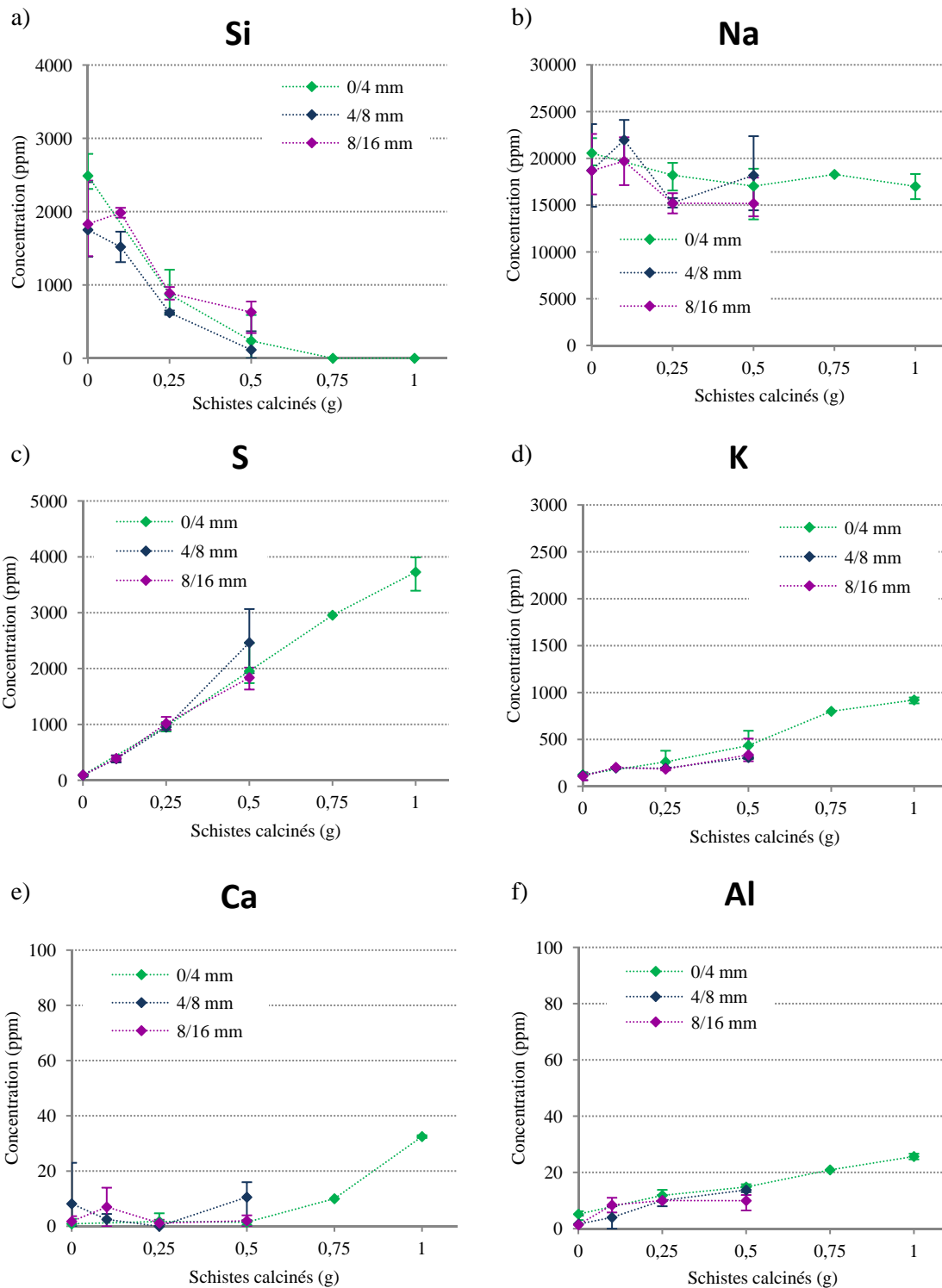


Figure V-14: Evolutions des proportions en éléments chimiques du surnageant issu du milieu réactionnel composé de calcaire siliceux de Brunnen pour trois granulométries initiales : 0/4, 4/8 et 8/16 mm en fonction de la proportion en schistes calcinés ajoutés à 7 jours d'autoclavage à 80°C.

III.3. Observation de l'altération du résidu solide au MEB

Les observations au MEB ont été réalisées sur le résidu solide à l'Etat 1 et à l'Etat 2 tel que pour le milieu avec le granulat silex.

À l'Etat 1 et sans schistes calcinés, les images MEB montrent un granulat dégradé (*Figure V-15a*). La silice micronique apparaît dégradée avec des zones très fissurées (*Figures V-15b, c, d et e*). Les analyses EDS détectent en ce sens, la présence d'alcalins (Na) (voir *Annexe 8*). Les quartz de plus de 20 µm apparaissent un peu dégradés (*Figure V-15a*). En revanche, ils ne présentent pas d'alcalins d'après les analyses EDS (voir *Annexe 8*). Les C-S-H sont de type C-N-S-H voire C-K-N-S-H de rapport C/S inférieur à 1 (voir *Annexe 8*) et présentent nettement une structure en aiguilles (*Figure V-15f*).

À l'Etat 1, en présence de 0,5 g de schistes calcinés, les images MEB montrent un granulat peu altéré (*Figure V-16a*). La silice des granulats est peu dégradée dans ce milieu réactionnel par rapport à celle des granulats dans le milieu sans schistes calcinés. La matrice carbonatée présente quelques petites fissures entre les différents grains de silice micronique (*Figure V-16b*). La silice micronique est peu dégradée et ne présente pas d'alcalins ou bien présente quelques fissures et alcalins lorsque sa taille est submicronique (*Figure V-16c*) (Analyses MEB-EDS en *Annexe 8*). Des produits de réaction ont toutefois pu être parfois observés autour de cette silice micronique (*Figure V-16d*). Les schistes calcinés sont retrouvés dans le résidu solide et sont peu dégradés (*Figure V-16e*). À l'état 1, leur morphologie est conservée (voir Chapitre IV). La silice des schistes calcinés présente des alcalins provenant de la solution interstitielle (voir *Annexe 8*). De plus, il est à noter que des C-S-H ont été identifiés sous forme d'aiguilles à la surface des schistes calcinés (*Figure V-16f*). De même, des C-S-H de type C-N-S-H voire C-K-N-S-H avec un faible C/S (inférieur à 1) sont présents autour des granulats (*Figure V-16e*, analyses MEB-EDS en *Annexe 8*).

À l'Etat 2, les images MEB du résidu issu du milieu réactionnel sans schistes calcinés montrent une dégradation des granulats liée à l'attaque acide (*Figure V-17a*). La silice apparaît altérée (*Figure V-17b*). En effet, les gros quartz (plus de 20 µm) ont une surface rugueuse (*Figure V-17c*) tel qu'à l'Etat 1 et la silice micronique semble dégradée avec des fissures (*Figure V-17d*). La silice micronique a été aussi observée en bordure de granulats (*Figure V-17e*) et de façon dispersée dans la résine (*Figure V-17f*).

À l'Etat 2, en présence de 0,5 g de schistes calcinés, les images MEB montrent de même un granulat dégradé par l'attaque acide (*Figure V-18a*). En revanche, les quartz apparaissent avec une surface lisse et sans porosité apparente (*Figures V-18a et b*). La silice micronique est observée dans les granulats avec quelques zones altérées mais sans présenter de dégradation majeure (*Figure V-18b*). Néanmoins, le fin réseau siliceux semble dégradé (*Figure V-18c*). La silice micronique est aussi observée non dégradée et de façon dispersée dans la résine (*Figure V-18d*). Les schistes calcinés sont retrouvés altérés dans ce résidu solide sans toutefois être totalement déstructurés par l'attaque acide

(Figures V-18e et f). Des oxydes de fer et de la silice micronique ont notamment permis de les distinguer. L'observation de schistes calcinés au MEB coïncide avec les données de masses résiduelles des essais à blanc (voir paragraphe I.). En effet, des schistes calcinés sont encore observables après attaque acide tout comme dans le milieu à base de silex.

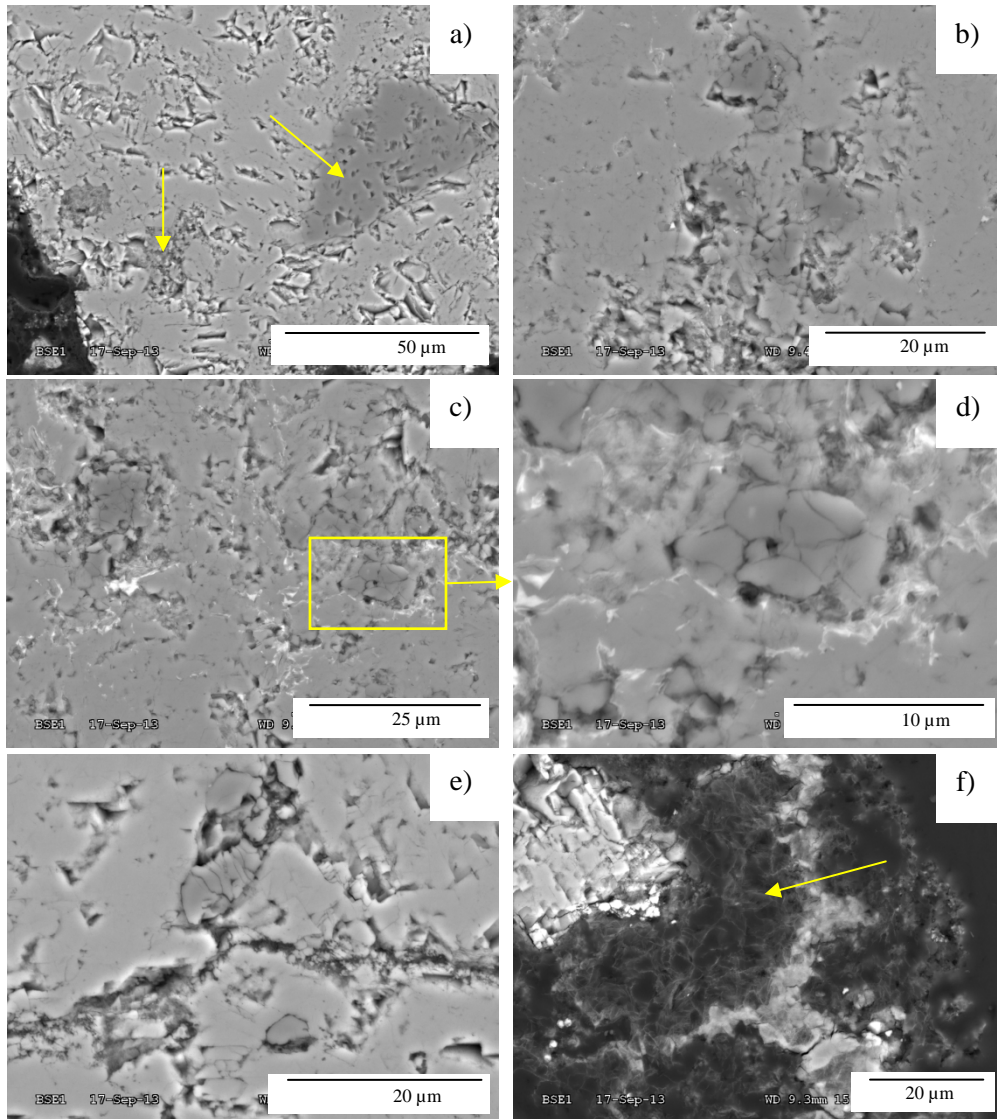


Figure V-15 : Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux à l'Etat 1 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : granulat dégradé avec de la silice micronique fissurée et du quartz peu dégradé (a), silice micronique dégradée (b) et (c), laissant apparaître des fissures (d), silice micronique et matrice fissurées (e), C-S-H en aiguilles (f).

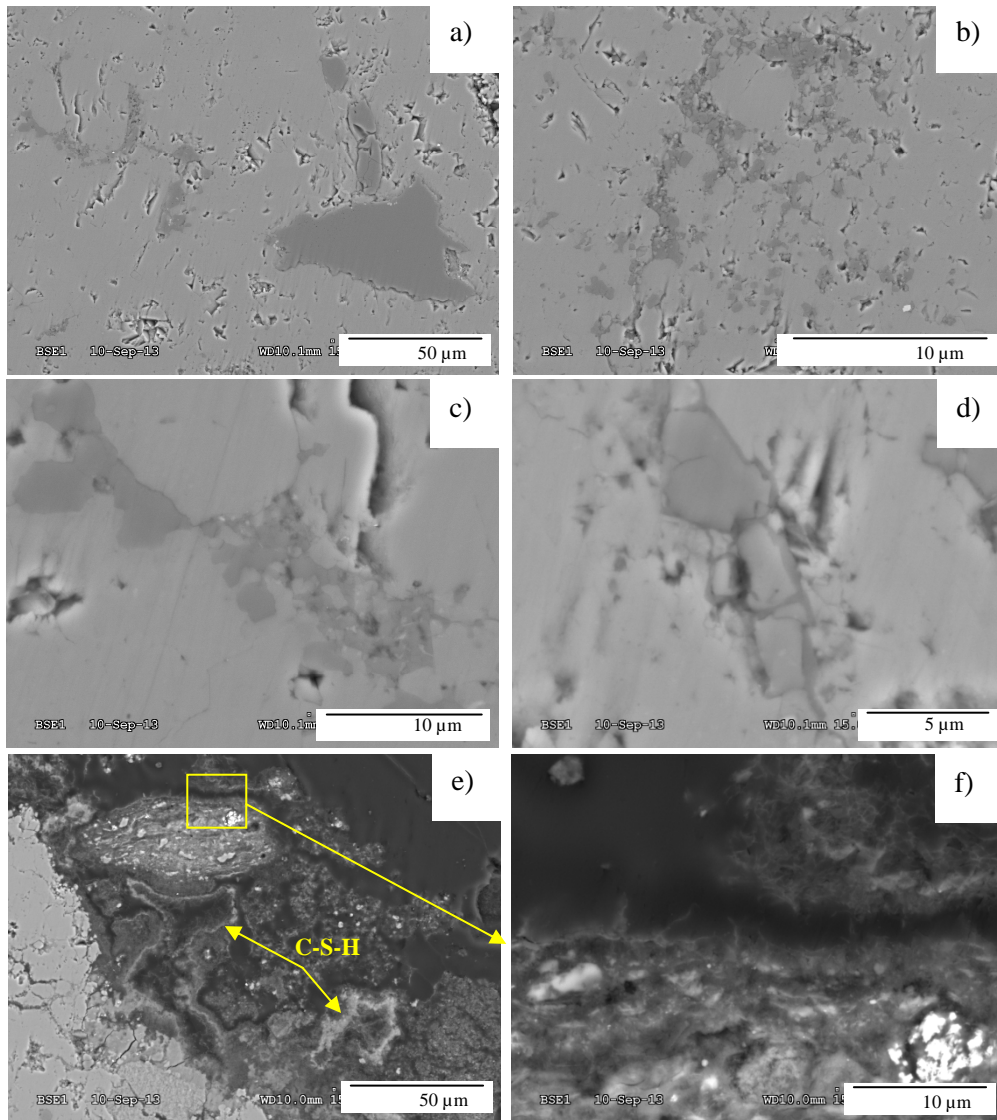


Figure V-16: Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux en présence de schistes calcinés à 0,5 g à l'Etat 1 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : granulats peu altérés avec de la silice micronique et du quartz peu ou pas dégradés (a), matrice carbonatée avec quelques petites fissures entre les grains de silice micronique (b), silice micronique non dégradée ou avec quelques microfissures (c), silice micronique avec quelques fissures et des C-S-H autour des grains (d), schiste calciné et C-S-H (e), interface du schiste calciné présentant des C-S-H en aiguilles (f).

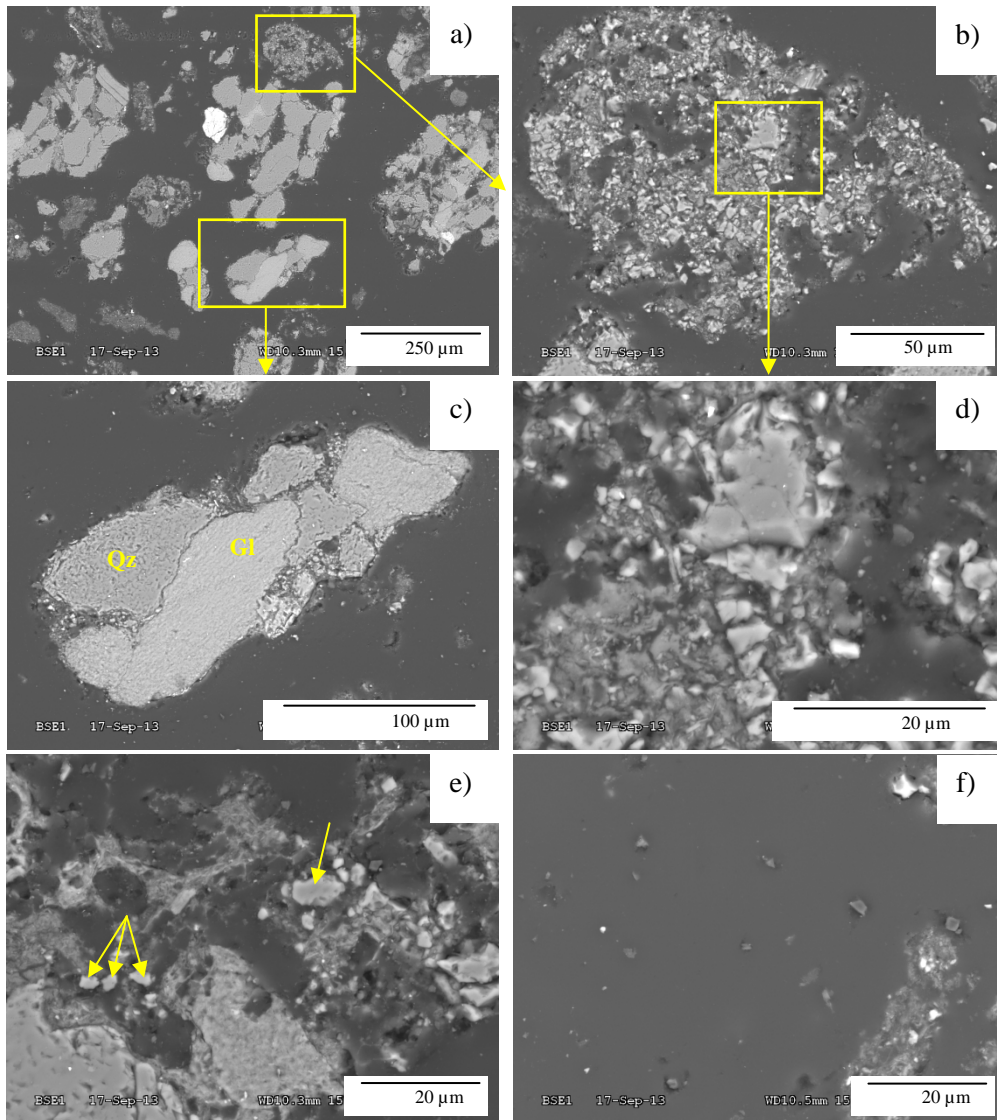


Figure V-17 : Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux à l'Etat 2 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C : grains de calcaire siliceux après attaque acide (a), avec de la silice dégradée (b), agrandissement d'un granulat avec du quartz de surface grumeleuse (Qz) et de la glauconite (Glt) (c), silice micronique avec quelques fissures (d), silice micronique résiduelle en bordure de grain (e), silice micronique détachée des granulats dans la résine (f).

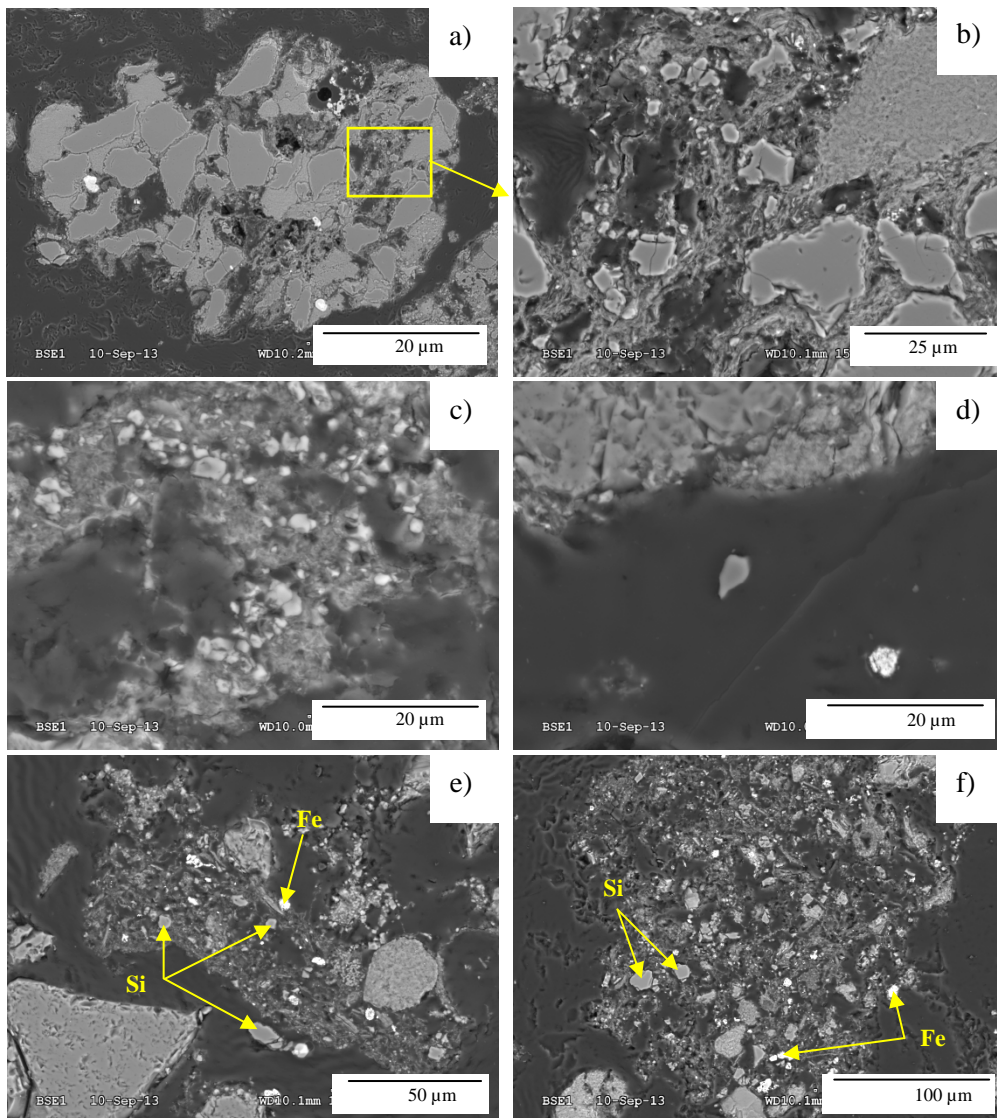


Figure V-18 : Images MEB des résidus solides issus du milieu réactionnel à base de calcaire siliceux en présence de schistes calcinés à 0,5 g à l'Etat 2 après autoclavage pendant 7 jours à 80°C et attaque acide : (a) et (c) grains résiduels de calcaire siliceux de Brunnen dans lesquels sont observés de la silice micronique et des quartz peu altérés (b). Silice micronique dans la résine (d). Schistes calcinés mis en évidence par le regroupement de silice (Si) et d'oxydes de fer de forme sphérique (Fe) (e) et (f).

III.4. Conclusion

Le milieu réactionnel avec le calcaire siliceux de Brunnen sans schistes calcinés montre une certaine réactivité de ce granulat.

L'ajout de schistes calcinés permet de réduire le développement de la RAS. En effet, la masse volumique augmente avec la proportion de schistes calcinés ajoutés et les fractions molaires $DFMQ_4$ et $DFMQ_0$ diminuent (faiblement) impliquant une diminution de la proportion en silice dissoute. Ces observations sont en accord avec les analyses en ICP-OES de la solution surnageante. En effet, une diminution de la concentration en silicium est observée dans la solution extraite.

D'autre part, les observations au MEB montrent la formation de produit de réaction de type C-S-H aussi bien autour des granulats qu'en bordure des schistes calcinés. Une dégradation moins marquée de la silice micronique et des quartz est également observée en présence de schistes calcinés. Les schistes calcinés permettraient de limiter le développement de la RAS par la réaction pouzzolanique. Les schistes calcinés ne permettent donc pas d'inhiber totalement la RAS en milieu modèle. Néanmoins, ils permettent de limiter le développement de cette réaction par le biais de la réaction pouzzolanique.

IV. Conclusions sur le milieu réactionnel

Dans le milieu réactionnel modèle utilisé, le développement de la RAS semble plus important pour le granulat silex de Conchil le Temple que pour le granulat calcaire siliceux de Brunnen comme mis en évidence par Moundougou [Moundougou 2010]. Le calcaire siliceux de Brunnen serait moins réactif d'où une évolution moins marquée. À ce même milieu ont été ajoutés des schistes calcinés. Les schistes calcinés semblent avoir un effet bénéfique vis-à-vis de la RAS aussi bien pour le granulat silex que pour le calcaire siliceux même s'il reste moins marqué pour le calcaire siliceux. En effet, les schistes calcinés ont une action sur la diminution de la dissolution de la silice qui est visible par la réduction de la porosité et/ou de la surface spécifique, ainsi qu'une diminution de l'élément silicium en solution. Ainsi, une diminution des fractions molaires $DFMQ_0$ et $DFMQ_4$ est observée alors que la fraction molaire $DFMQ_3$ reste constante. Ce changement de proportions en tétraèdres Q_0 , Q_3 et Q_4 tendrait à montrer un impact des schistes calcinés sur les mécanismes réactionnels de découpe du réseau siliceux. Les schistes calcinés permettraient donc de limiter voire de supprimer la dissolution de la silice. De plus, on aurait un plus faible développement des C-S-H au profit des C-S-H pouzzolaniques qui consommeraient et fixeraient les alcalins et l'aluminium.

CHAPITRE VI : ETUDE DES BÉTONS

L'objectif de la présente étude était de faire des formulations de béton non expansives à base de granulats potentiellement réactifs vis-à-vis de la RAS. Pour cela, un ciment composé noté CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) a été employé. Il est constitué de schistes calcinés de laitiers de haut fourneau. Afin de mieux comprendre l'action des schistes calcinés pour pallier à la RAS, d'autres formulations de béton ont été réalisées avec 17 % ou 30 % de schistes calcinés. Les formulations ont été décrites dans le Chapitre II. Ainsi, sont tout d'abord présentés dans ce chapitre les résultats d'expansion des différents bétons confectionnés avec les granulats étudiés dans le Chapitre III (à savoir le calcaire du Boulonnais, mais surtout le silex de Conchil le Temple et les calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis) et avec les schistes calcinés caractérisés dans le Chapitre IV. Ensuite, l'étude des paramètres physiques et chimiques est centrée sur les bétons à base de calcaires siliceux. Enfin, des observations au MEB ont été faites sur les bétons à base de calcaires siliceux ou de silex sans schistes calcinés et avec 30 % de schistes calcinés dans le but de comprendre le comportement expansif ou non expansif des bétons à travers l'observation des faciès d'altération et le suivi du comportement de la silice, et donc de voir l'efficacité des schistes calcinés.

I. Expansions des bétons

Les mesures d'expansion ont été réalisées selon la norme NF P 18-454 à 20°C et 38°C. L'étude de la réactivité des bétons est faite d'après le fascicule FD P 18-456 comme décrit dans le Chapitre II. Selon cette norme et le fascicule, les mesures sont effectuées à 60°C et une formulation de béton est dite expansive lorsque l'expansion moyenne dépasse 0,03 % après 20 semaines. Toutefois, nos mesures ont été réalisées à 38°C. Le seuil de 0,03 % est donc à prendre à titre indicatif mais, est toutefois dans un même ordre de grandeur que le seuil présent dans la norme canadienne CSA-A23-2-14A [CSA-A23-2-14A 2009]. En effet, cette norme canadienne étudie le gonflement de granulats dans des bétons à haute teneur en alcalins à 38°C. D'après cette norme une formulation de béton est dite expansive lorsque l'expansion moyenne dépasse 0,04 % après 52 semaines. Ainsi, notre étude se propose de suivre des bétons à 38°C pendant 80 semaines et reprend les seuils du fascicule FD P18-456.

Les bétons étudiés se composent de granulats de référence : le calcaire du Boulonnais avec des schistes calcinés à 30 % afin de vérifier qu'il n'y ait pas de gonflement autre que lié à la RAS et le silex de Conchil le Temple comme granulats modèle réactifs avec 17 % ou 30 % de schistes calcinés. Les essais sans schistes calcinés ayant été réalisés au cours de la thèse d'Idriss Moundougou, ils ne sont pas reproduits. Les calcaires siliceux (granulats potentiellement réactifs) sont au centre de cette étude puisque l'emploi d'additions minérales est la voie investiguée pour inhiber la RAS. Des bétons ont donc été confectionnés à base de calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis avec 0, 17 ou 30 %

de schistes calcinés et avec le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S). Les formulations ont été décrites dans le Chapitre II. Les courbes d'expansions sont des moyennes avec les seuils limites correspondants.

L'évolution des expansions par mesure linéique des formulations à base de granulat non réactif (calcaire du Boulonnais) et sans schistes calcinés ou avec 30% de schistes calcinés, est présentée sur la *Figure VI-1*. L'expansion de ces bétons reste en-dessous des seuils d'expansion à 38°C tout comme à 20°C. En présence de schistes calcinés, il ne semble pas y avoir d'expansion due à la formation de produits expansifs type ettringite, liée à une dégradation sulfatique, malgré la teneur en sulfates des schistes calcinés. Il est à noter cependant que malgré sa non réactivité, les taux d'expansion ne sont pas nuls mais autour de 0,01 % après 80 semaines.

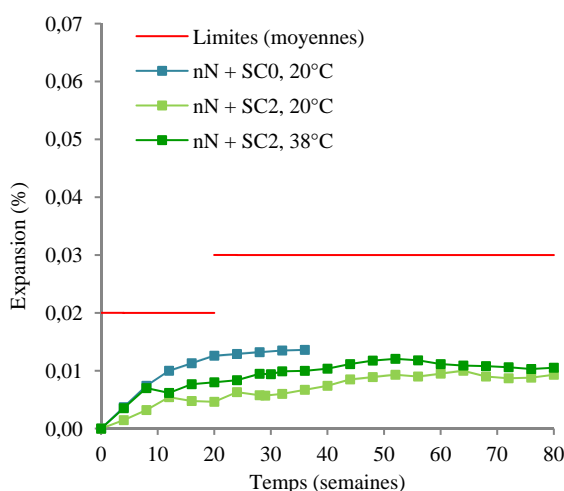


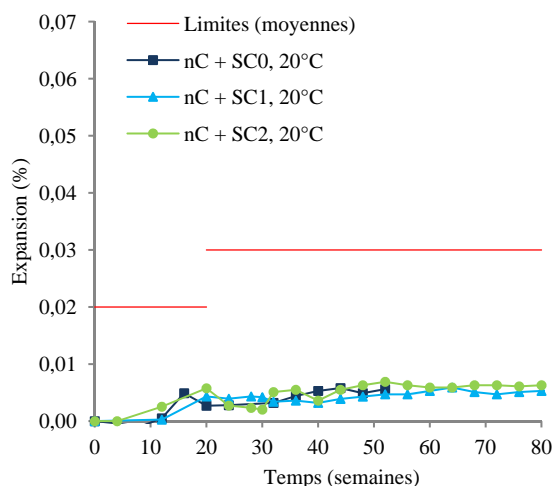
Figure VI-1: Expansions linéiques moyennes de bétons de formulation à base de calcaire du Boulonnais nN sans schistes calcinés (SC₀) à 20°C [Moundoungou 2010] et en présence de 30% de schistes calcinés (SC₂) à 20°C et 38°C.

Les formulations à base de silex de Conchil le Temple ont été étudiées à 20°C et permettent de s'assurer qu'il n'y a pas d'expansion pour cette faible température quelle que soit la proportion en schistes calcinés (0, 17 et 30 %) à cette échelle de temps (80 semaines). La *Figure VI-2i* montre effectivement un comportement quasi sans gonflement avec des expansions bien en deçà des seuils avec environ 0,005 % d'expansion.

À 38°C, température plus élevée pour accélérer la réaction sans en modifier le mécanisme, l'efficacité de l'ajout minéral est observée (*Figure VI-2ii*). En effet, sans schistes calcinés, les formulations (nC+SC₀) présentent une expansion supérieure au seuil de tolérance de 0,03 % en moyenne avec 0,095 % d'expansion linéique à 52 semaines (date de fin des mesures). En revanche, dès 17 % de schistes calcinés remplaçant le clinker, une chute d'expansion est mise en évidence. L'ajout de schistes calcinés à 17 % permet déjà de diminuer l'expansion des bétons de 0,095 % à 0,012 % et de

descendre sous le seuil d'expansion même après 80 semaines à 38 °C. À l'image de l'action des schistes calcinés substitués à hauteur de 17 % au clinker, l'ajout de schistes calcinés à 30 % n'entraîne pas d'expansion supérieure au seuil. En effet, l'expansion est de 0,008 % après 80 semaines. Celle-ci est même un peu plus faible qu'à 17 % de schistes calcinés. L'ajout de schistes calcinés à 30 % confirme donc que l'ajout de schistes calcinés permet d'obtenir des bétons à base de silex de Conchil le Temple non gonflants.

(i)



(ii)

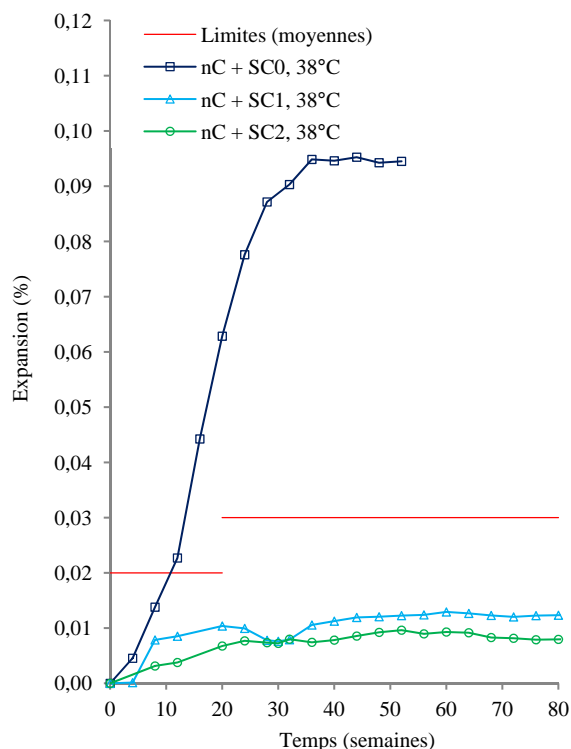


Figure VI-2: Expansions linéiques moyennes de bétons de formulation à base de silex de Conchil le Temple nC avec 0 % de schistes calcinés (SC₀) [Moundoungou 2010], à 17 % de schistes calcinés (SC₁) et à 30% de schistes calcinés (SC₂) à 20°C (i) et à 38°C (ii).

Les courbes d'expansion des bétons à base de calcaires siliceux de Brunnen ou du Tournaisis à 20°C sont présentées *Figure VI-3i* et *Figure VI-3ii* respectivement. Les expansions linéiques de toutes les formulations restent sous le seuil d'expansion jusqu'à 80 semaines (date de fin des mesures) avec environ 0,01 % d'expansion avec des schistes calcinés, montrant ainsi qu'il n'y a pas d'expansion rapide et anormale. Elles sont donc utilisées comme témoins. En revanche, sans ajouts, l'expansion linéique est de 0,023 % pour les formulations à base de calcaire siliceux de Brunnen et de 0,022 % pour les formulations à base de calcaire siliceux du Tournaisis. Le gonflement est donc déjà relativement important à 20°C. Pour les deux calcaire siliceux, il est à noter dès 20°C une réduction de l'expansion lors de l'ajout de 17 ou 30 % de schistes calcinés (SC₁ et SC₂) ou l'emploi de ciment CEM

II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) par rapport aux formulations sans ajouts (SC_0). De plus, pour les formulations à base de calcaire siliceux du Tournaisis, l'expansion linéique est plus faible avec 30 % de schistes calcinés (SC_2), pour atteindre 0,0095 %, que les expansions avec 17 % de schistes calcinés et celles de bétons à base de CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) à 80 semaines à 0,015 %. Pour le calcaire siliceux de Brunnen, les expansions des bétons, quel que soit le taux de schistes calcinés ($bB+SC_1$, $bB+SC_2$ et $bB+Robusto\ 4R-S$), sont de l'ordre de 0,01 % à 80 semaines.

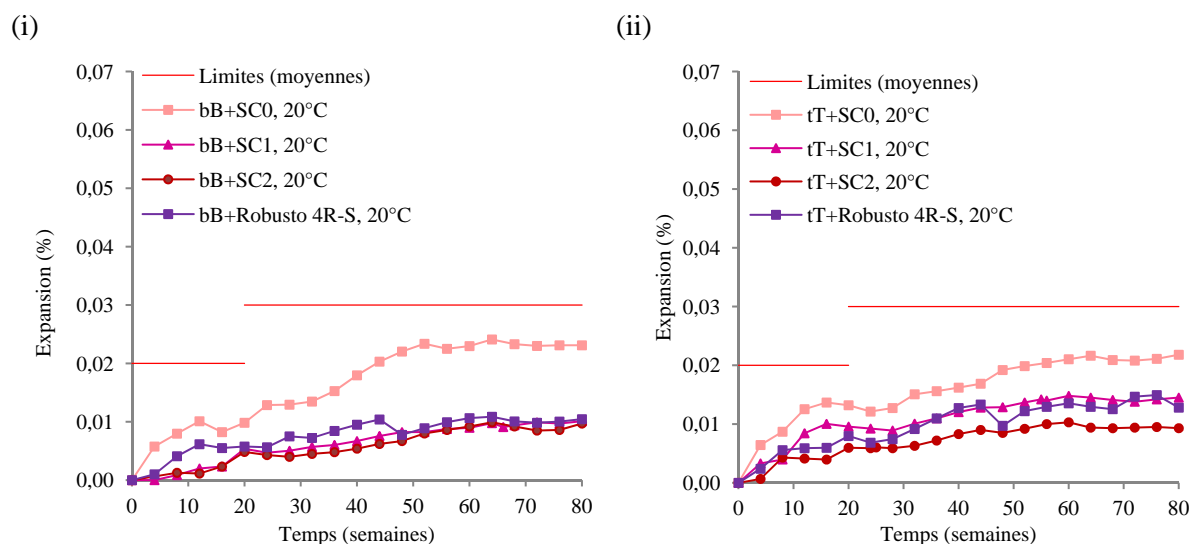


Figure VI-3 : Expansions linéiques moyennes de bétons de formulation à base de calcaire siliceux de Brunnen bB (i) ou du Tournaisis tT (ii), sans schistes calcinés (SC_0), avec des schistes calcinés à 17 % (SC_1) et 30 % (SC_2) ou avec le CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) à 20°C.

À 38°C, une nette différence d'expansion est remarquée entre les bétons composés de schistes calcinés (SC_1 et SC_2) et les bétons sans schistes calcinés (SC_0) avec les calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis (*Figure VI-4*). En effet, la diminution de l'expansion est proportionnelle au taux croissant de schistes calcinés ajoutés. L'expansion linéique est de 0,155 % et de 0,154 % pour les formulations sans schistes calcinés $bB+SC_0$ et $tT+SC_0$ respectivement. Elles sont bien supérieures au seuil limite de 0,03 % à 80 semaines. L'ajout de 17 % de schistes calcinés permet de réduire cette expansion linéique à 0,085 et 0,073 % pour les formulations $bB+SC_1$ et $tT+SC_1$ respectivement, sans toutefois descendre sous le seuil limite. En revanche, l'ajout de 30 % de schistes calcinés permet d'obtenir une expansion linéique de 0,014 % et 0,010 % pour les formulations $bB+SC_2$ et $tT+SC_2$ respectivement et donc de passer sous le seuil d'expansion de 0,03 % même après 80 semaines à 38°C. De même, les formulations à base de CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) ont des expansions sous le seuil limite avec 0,018 % et 0,020 % d'expansion linéique pour les bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen et du Tournaisis respectivement. L'expansion linéique est donc la plus faible avec

30 % de schistes calcinés substitués au clinker. L'augmentation de la proportion en schistes calcinés ou l'ajout de laitiers de haut fourneau permet d'obtenir des bétons non gonflants. Les ciments composés se révèlent donc efficaces pour éviter le développement de la RAS à partir d'un taux suffisant de remplacement du clinker par des ajouts à 38 °C : 30 % de schistes calcinés ou des schistes calcinés couplés à des laitiers de haut fourneau (CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S)). Les mesures d'expansion seront poursuivies tous les trois mois afin de vérifier qu'il n'y ait pas d'effet retard et donc s'assurer d'un effet définitif des schistes calcinés.

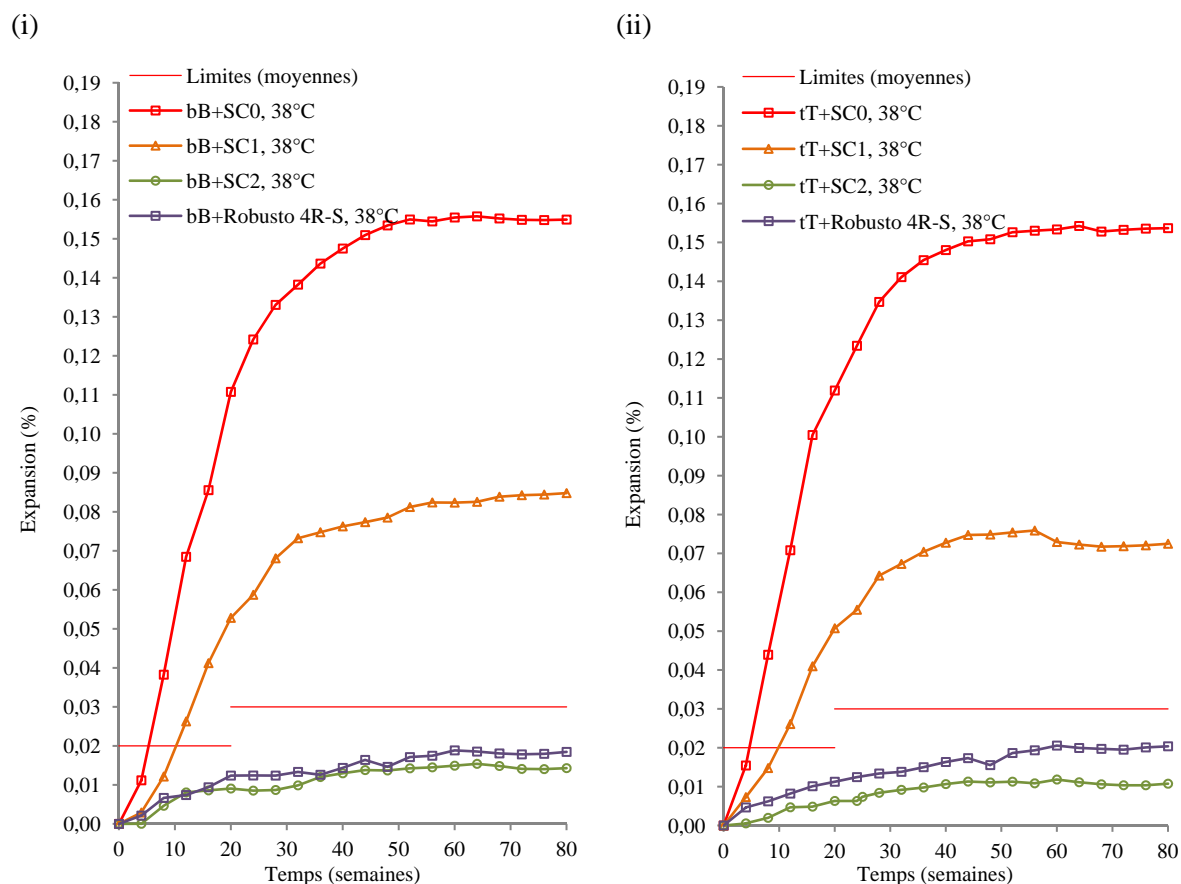


Figure VI-4: Expansions linéiques moyennes de bétons de formulation à base de calcaire siliceux de Brunnen bB(i) ou du Tournaisis tT (ii), sans schistes calcinés (SC₀), avec des schistes calcinés à 17 % (SC₁) et 30 % (SC₂) ou avec le CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) à 38°C.

Pour tenter de comprendre les mécanismes qui s'opèrent, les bétons à base de calcaires siliceux avec 0 et 30 % de schistes calcinés ont été analysés par des méthodes physiques et chimiques. Les analyses ont été menées en début de cure sur des bétons non expansifs et donc non dégradés et en début d'asymptote sur des bétons dégradés à 38 °C.

II. Suivi des variables physico-chimiques

Les bétons composés de calcaire siliceux et de schistes calcinés ont été analysés par pycnométrie à hélium, adsorption/désorption d'azote et thermogravimétrie. Les analyses ont été réalisées sur des bétons en début d'asymptote à 38°C, température qui accélère la RAS (*Figure VI-5*). Les bétons peu dégradés sont les bétons bB+SC₂ et tT+SC₂ qui sont non expansifs vu qu'ils respectent les seuils. Les valeurs pour les différents paramètres peuvent servir de référence. Les analyses de masse volumique par pycnométrie à hélium montrent une diminution de celle-ci en lien avec la dégradation importante des bétons vu les expansions, aussi bien pour le calcaire siliceux du Tournaisis que pour le calcaire siliceux de Brunnen sans schistes calcinés (*Figure VI-5a*). L'ajout de schistes calcinés permet d'augmenter cette masse volumique. L'augmentation est d'autant plus importante que la proportion en schistes calcinés est élevée. Ainsi, avec 30 % de schistes calcinés substitués au clinker, la valeur de masse volumique est de 2,65 pour les formulations non expansives à base de calcaire siliceux de Brunnen et de 2,56 pour le Tournaisis.

Les analyses par adsorption/ désorption d'azote ne montrent pas d'impact positif des schistes calcinés par diminution de la porosité (*Figure VI-5b*). En effet, les valeurs sans schistes calcinés (SC₀) sont étonnamment faibles vu le niveau important de la dégradation des bétons, alors que la tendance est cohérente pour SC₁ et SC₂ avec une diminution de la porosité avec SC₂ par rapport à celle avec SC₁. En revanche, l'ajout croissant de schistes calcinés a un effet bénéfique sur la surface spécifique. En effet, le passage de 0 % à 30 % de schistes calcinés permet de diminuer la surface spécifique de 11,33 à 9,91 m²/g pour les formulations à base de calcaire siliceux de Brunnen bB+SC₀ et bB+SC₂ et de 24,79 à 18,87 m²/g pour les formulations à base de calcaire siliceux du Tournaisis tT+SC₀ et tT+SC₂ respectivement (*Figure VI-5c*).

Les pertes de masse par analyses thermogravimétriques restent du même ordre de grandeur après ajout de schistes calcinés, sans tendance particulière (*Figure VI-5d*). Néanmoins, il est à noter un comportement différent entre les deux familles de bétons. En effet, pour les formulations à base de calcaire siliceux de Brunnen, la perte de masse augmente tandis qu'elle tend à diminuer pour les formulations à base de calcaire siliceux du Tournaisis avec l'ajout de schistes calcinés et donc avec la diminution de la dégradation de la silice des granulats. Les bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen ont donc un comportement atypique.

L'étude de la masse volumique et de la surface spécifique du résidu siliceux des bétons serait donc pertinente pour suivre l'évolution de la dégradation puisqu'en accord avec l'évolution des courbes d'expansion. Ces deux paramètres semblent donc être de bons indicateurs du suivi de la dégradation de la silice des granulats en système béton. En revanche, la porosité et la perte de masse en ATG ne montrent pas de résultats pertinents. En effet, ces paramètres montrent des dégradations du matériau qui ne se répercutent pas en termes d'expansion. Il pourrait être intéressant de faire des essais de répétabilité tels qu'avec les milieux réactionnels qui ont pu montrer une variabilité des mesures,

malgré une homogénéisation du matériau. Les essais avec le calcaire siliceux de Brunnen montrent en effet un comportement atypique avec les pertes de masse en ATG. Il serait également intéressant de comparer les évolutions des différents paramètres des bétons à l'asymptote avec les valeurs pour des bétons en début de cure afin de mettre en évidence l'action au cours du temps en plus de l'action avec la proportion en schistes calcinés.

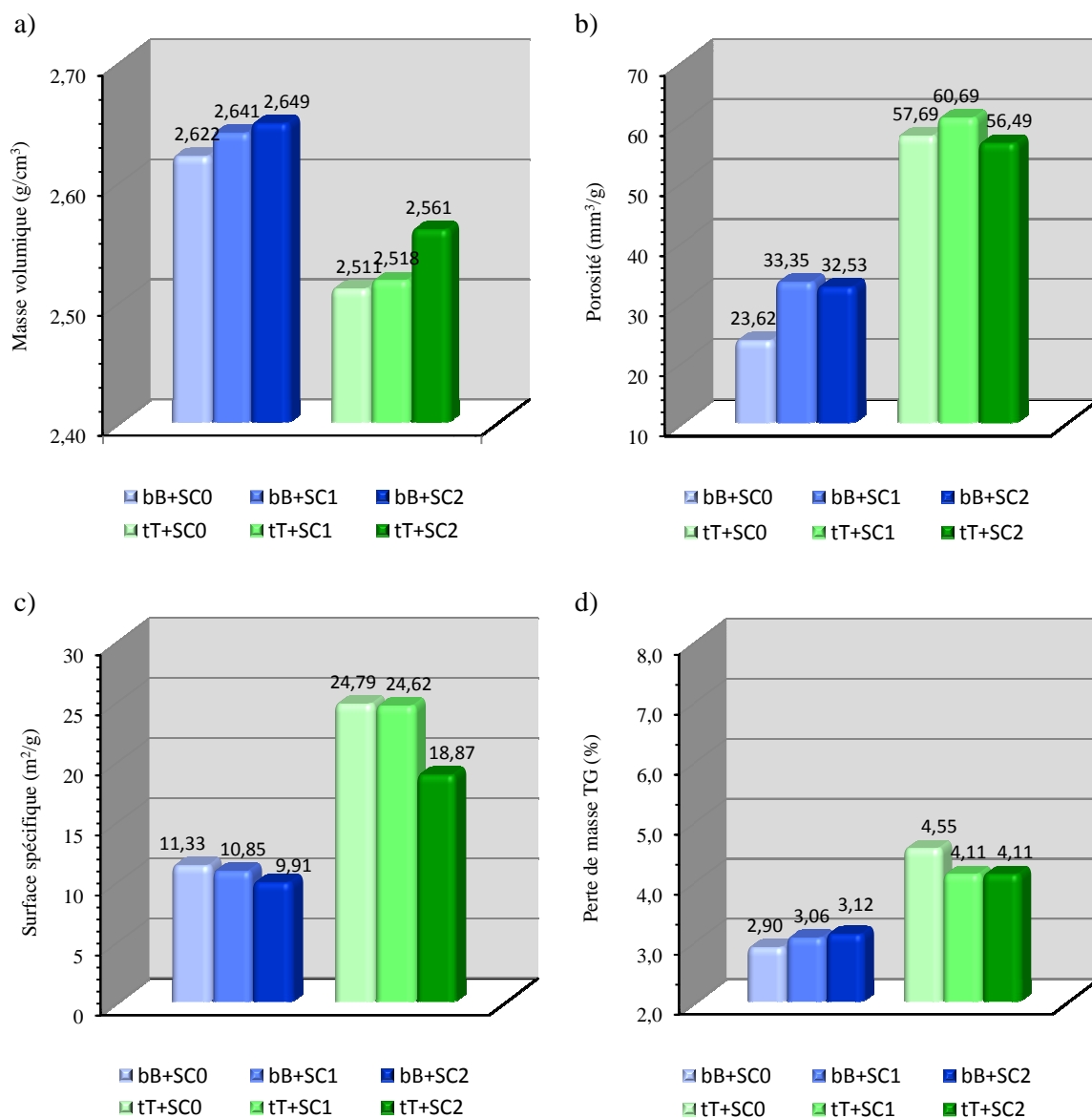


Figure VI-5: Evolutions des paramètres physico-chimiques des bétons à base de calcaires siliceux du Tournaisis (t, T) ou de Brunnen (b, B) avec l'ajout de schistes calcinés (SC₀ : 0 %, SC₁ : 17 %, SC₂ : 30 % de schistes calcinés) : (a) masse volumique, (b) porosité, (c) surface spécifique, (d) perte de masse en ATG.

III. Pétrographie

III.1. Observation des bétons à la loupe binoculaire sous éclairage UV

Les observations des bétons imprégnés dans une résine fluorescente, à la loupe binoculaire, permettent de voir les faciès d'altération de ces derniers, pour les calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis, en fonction de la proportion en schistes calcinés substituée au clinker.

Sans substitution du clinker par les schistes calcinés, les bétons à base de calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis (bB+SC₀ et tT+SC₀ respectivement) sont caractérisés par de nombreuses fissures dans les granulats et dans la pâte de ciment (*Figure VI-6*). L'interface granulat-pâte de ciment est remplie de résine fluorescente montrant une fissuration entre les grains et la matrice cimentaire.

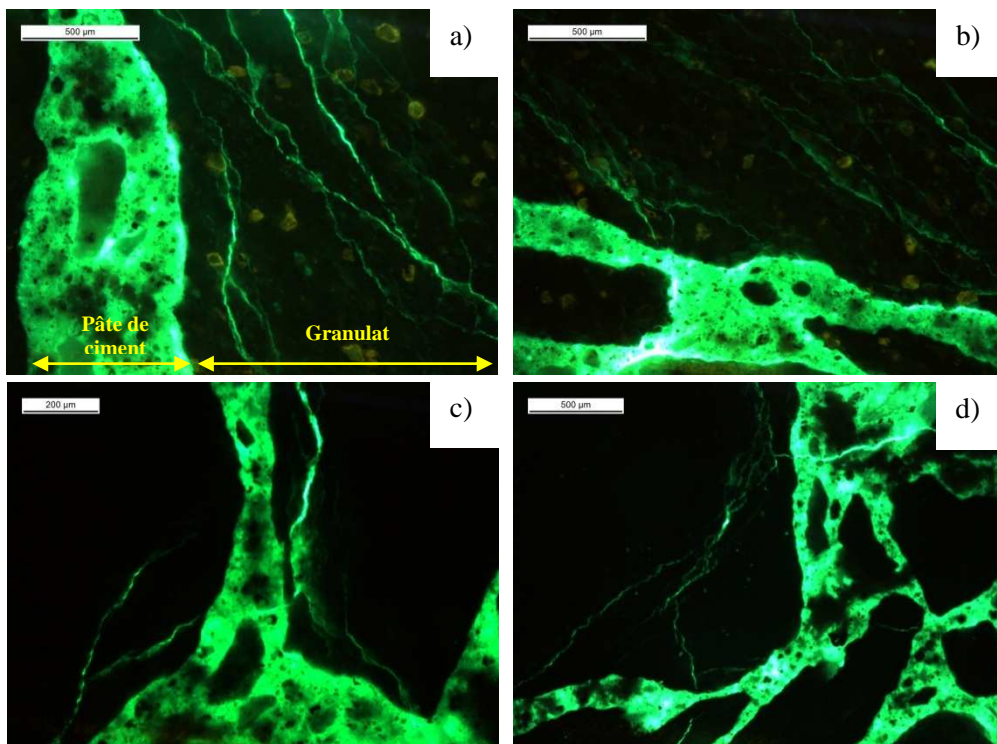


Figure VI-6: Photos à la loupe binoculaire de bétons imprégnés dans une résine fluorescente: bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen (a et b) ou du Tournaisis (c et d) sans schistes calcinés (bB+SC₀ et tT+SC₀ respectivement).

Dans le cas des bétons avec une substitution du clinker par 30 % de schistes calcinés (bB+SC₂ et tT+SC₂), les fissures sont faiblement présentes et ne sont plus aussi marquées (moins larges) dans les granulats voire inexistantes à cette échelle (*Figure VI-7*). Les interfaces granulat-pâte de ciment sont nettes.

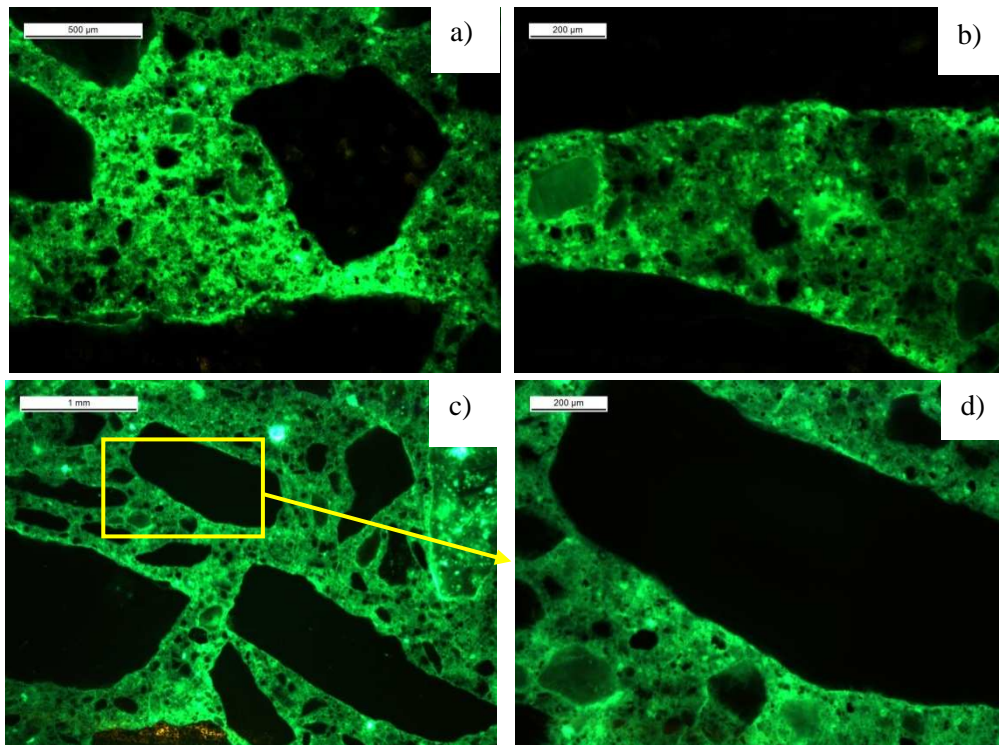


Figure VI-7: Photos à la loupe binoculaire de bétons imprégnés dans une résine fluorescente: bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen (a et b) ou du Tournaisis (c et d) avec 30 % de schistes calcinés (bB+SC₂ et tT+SC₂ respectivement).

III.2. Observation des faciès d'altération des bétons en microscopie

Les bétons à base de silex de Conchil le Temple, de calcaire siliceux du Tournaisis ou de Brunnen ont été étudiés au MEB au début de l'asymptote des courbes d'expansion à 38°C. Afin d'étudier l'impact des schistes calcinés, seuls les bétons avec 0 et 30 % de schistes calcinés (SC₀ et SC₂) c'est-à-dire des bétons non dégradés et dégradés, ont été observés et analysés.

Tout d'abord, est présentée la morphologie des schistes calcinés en microscopie optique et électronique dans la pâte de ciment. Puis, sont étudiés au MEB les bétons à base de granulats réactifs : silex de Conchil le Temple. Enfin, les observations au MEB des bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen et du Tournaisis sont présentées.

III.2.1. Morphologie des schistes calcinés dans la pâte de ciment

Les schistes calcinés sont observés dans la pâte de ciment des différents bétons étudiés avec des caractéristiques semblables à celles lorsqu'ils ne sont pas incorporés dans le béton. Les schistes calcinés sont également très facilement distinguables de la pâte de ciment par des regroupements d'oxydes de fer rouge-orangé à brun en microscopie optique (*Figure VI-8*) et des pseudo-sphères brillantes au MEB (*Figure VI-9a*). Les schistes calcinés dans la pâte de ciment ont conservé leur morphologie avec la présence de litage plus ou moins marqué plus aisément observable au MEB

(*Figure VI-9a*). Ils sont également mis en évidence par un regroupement des phases les caractérisant telles que la silice (*Figure VI-9b*) ou les phases micacées (*Figure VI-9c*). De plus, ils peuvent être vu au MEB par un amas de coccolites dont ils peuvent être constitués (*Figure VI-9d*).

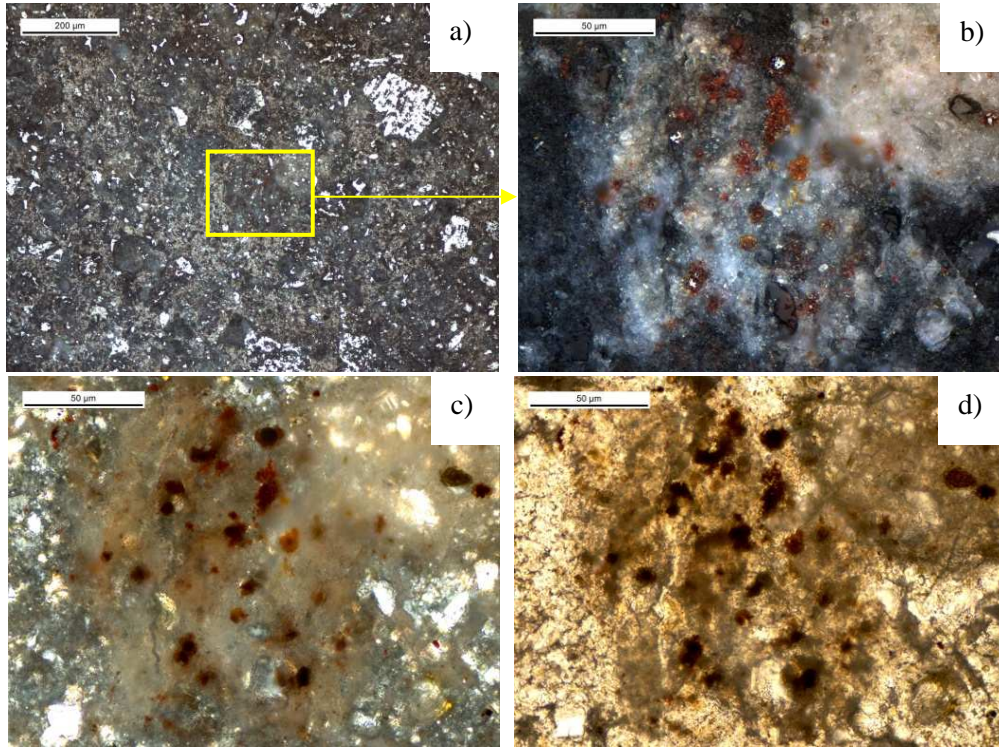


Figure VI-8: Photos en microscopie optique de schistes calcinés dans la pâte de ciment en LR (a). Images multifocales au microscope optique de schistes calcinés en LR (b), LPA (c) et LPNA (d).

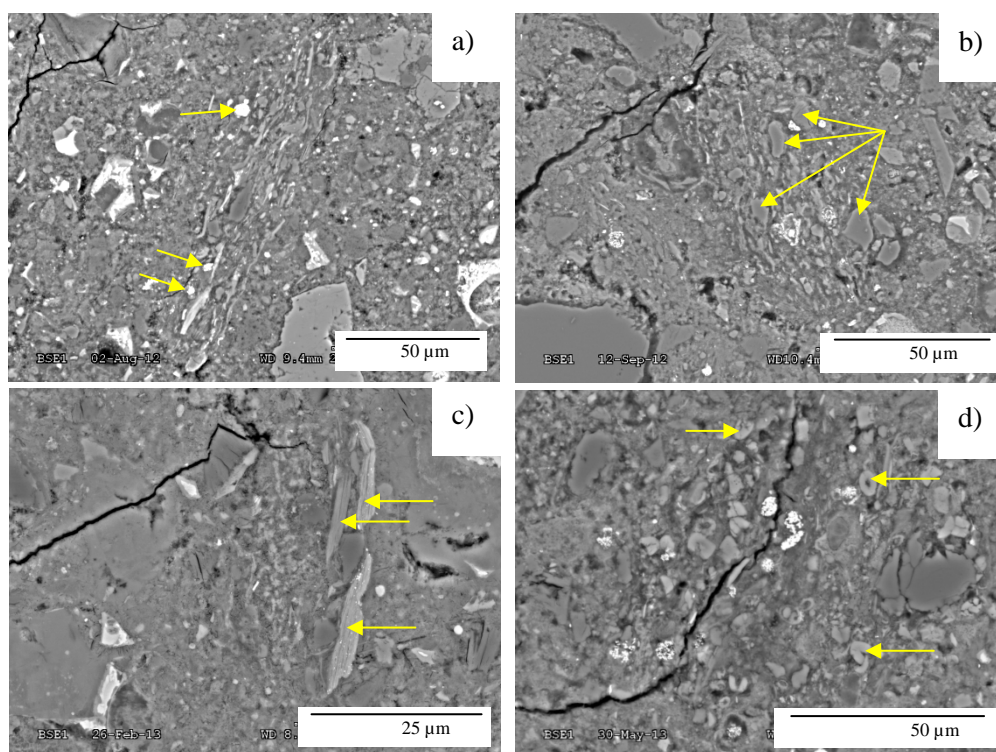


Figure VI-9: Images MEB-BSE de schistes calcinés dans la pâte de ciment, mis en évidence par leur litage et la présence d'oxydes de fer (a), la présence de silice (b), la présence de phases micacées (c) et/ou la présence de coccolites (d).

III.2.2. Silex de Conchil le Temple

Les bétons à base de gravillons de silex de Conchil le Temple, sans schistes calcinés (nC+SC₀), présentent une dégradation liée à la RAS d'après les observations au MEB. En effet, les granulats silex présentent des fissures caractéristiques (*Figures VI-10a et b*). La silice présente sous forme de quartz microcristallin dans le silex de Conchil le Temple est altérée et apparaît grumeleuse (*Figure VI-10c*) avec une altération de la micromorphologie du granulat comme observé par Çopuroğlu [Çopuroğlu 2010]. La porosité est ainsi nettement augmentée. À l'interface entre les granulats de silex et la pâte de ciment, ainsi que dans les fissures, des gels de RAS sont présents (*Figures VI-10b et d*). Ces derniers sont riches en alcalins et sont donc des C-(K,N)-S-H (*Figures VI-11a et i*). La silice dégradée a été analysée par MEB-EDS (*Figure VI-11a*). Les analyses mettent en évidence des alcalins aussi bien proche de l'interface que dans le granulat avec une proportion plus importante à l'interface (*Figures VI-11ii et iii*). Les alcalins détectés sont du sodium et du potassium. Leur présence est cohérente avec les expansions linéiques décrites dans le paragraphe I. Le seuil de neutralisation des alcalins serait donc dépassé créant une expansion des bétons visible par la dégradation des granulats au MEB.

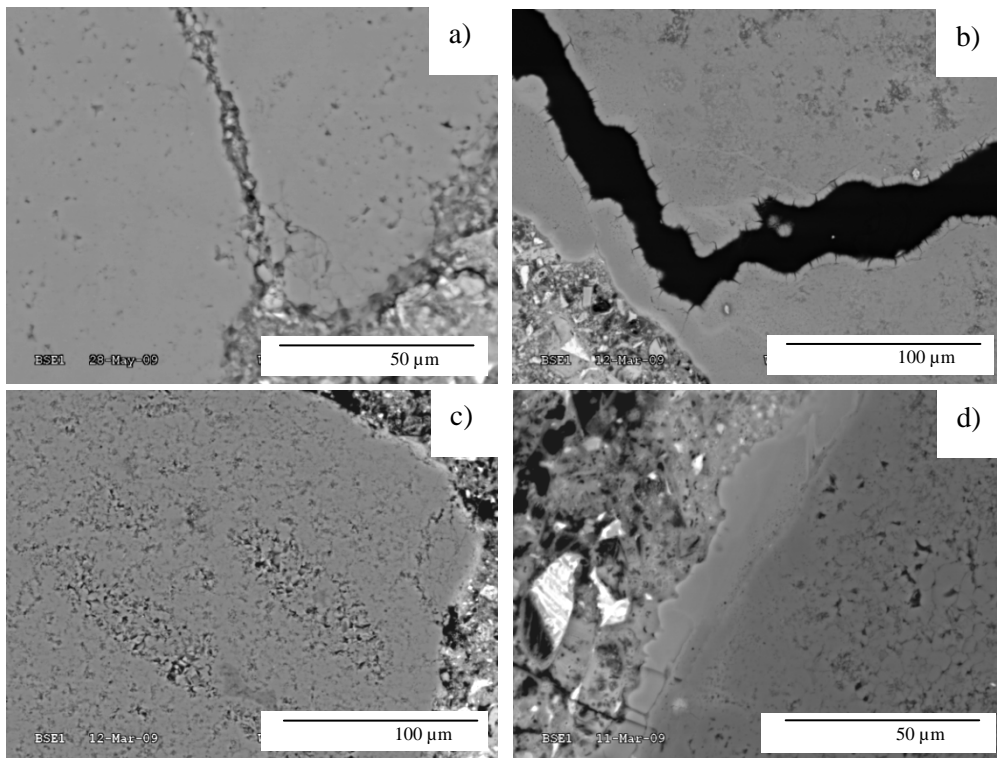


Figure VI-10: Images MEB de béton nC+SC₀ à 38°C : granulat siliceux fissuré (a), large fissure dans le granulat siliceux avec gels de RAS (b), granulat siliceux altéré (c), interface granulat siliceux/pâte de ciment avec des produits de réaction de RAS (d).

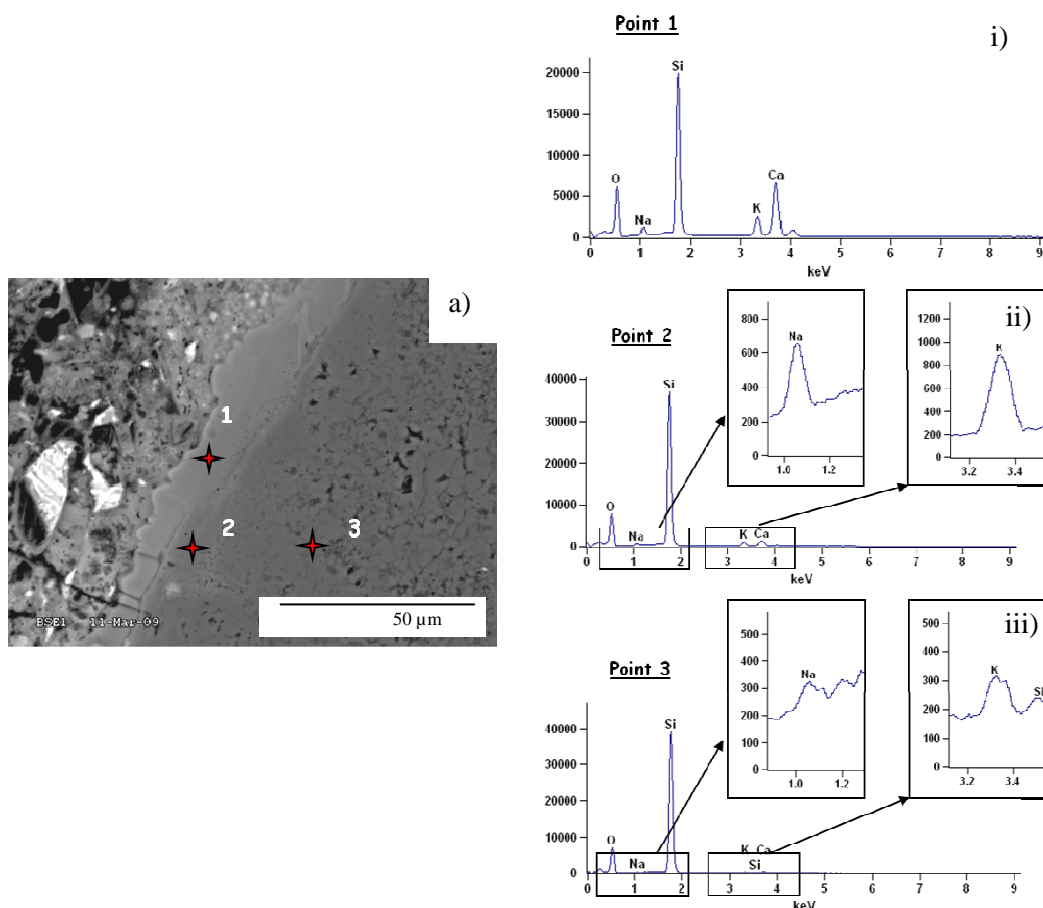


Figure VI-11: Images MEB d'une interface altérée de granulats/pâte de ciment avec des produits de RAS dans le béton nC+SC₀ à 38°C analysée par EDS (a). Spectres EDS correspondants à l'image (a) de C-(K,N)-S-H (i), d'une zone proche de l'interface granulats/ciment (ii), de granulats silex dégradés avec des alcalins (iii).

La substitution du clinker par 30 % de schistes calcinés permet d'éviter la dégradation majeure de la silice. En effet, les granulats ne présentent pas d'altération marquée, la surface est lisse avec une microstructure dense (*Figures VI-12a et b*). Cette silice des granulats silex, peu ou pas altérée, présente peu ou pas d'alcalins. Les analyses MEB-EDS mettent effectivement en évidence la faible présence de sodium proche de l'interface avec la pâte de ciment (*Figure VI-12i*). À cœur du granulats, aucun alcalin n'est en revanche détecté (*Figure VI-12ii*). La capacité de neutralisation des alcalins n'est donc pas dépassée et les expansions linéiques restent en deçà des seuils de tolérance (voir paragraphe I.). La présence de schistes calcinés, observés dans la pâte de ciment (*Figures VI-13a et b*), doivent fixer suffisamment d'alcalins permettant ainsi d'éviter le développement de produits de RAS mis en évidence dans les bétons sans schistes calcinés.

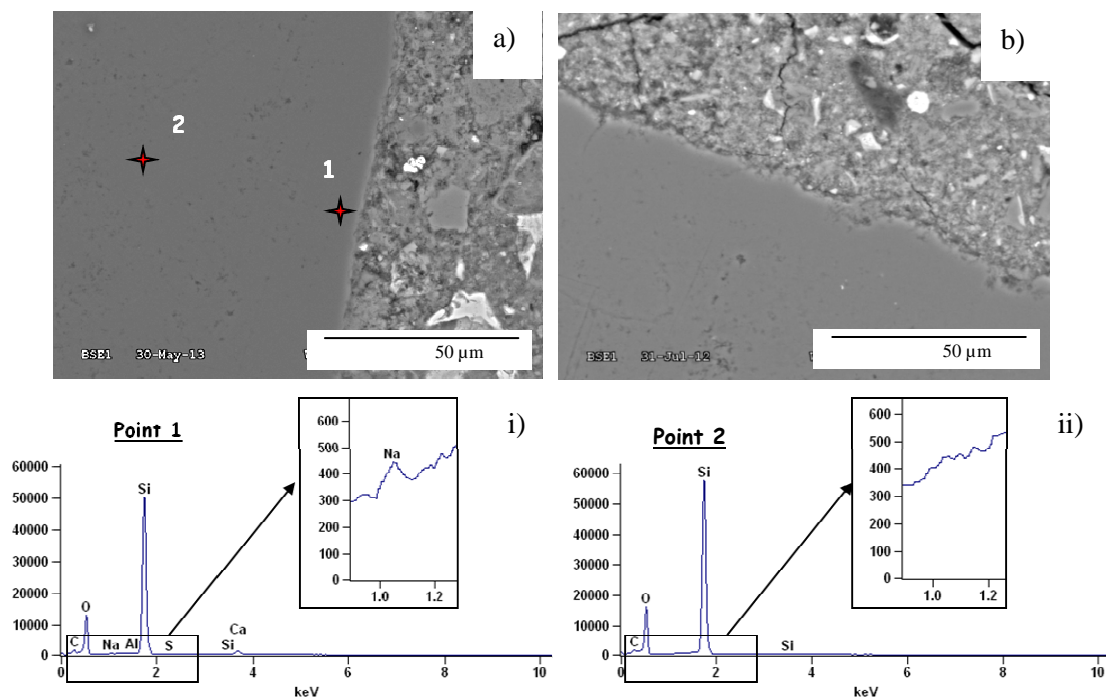


Figure VI-12: Images MEB de bétons nC+SC₂ à 38°C : silice saine analysée par EDS (a), silice très peu altérée (b). Spectres EDS de silice proche de l'interface silice/ pâte de ciment avec des alcalins (i), de silice à cœur du granulat sans alcalins (ii).

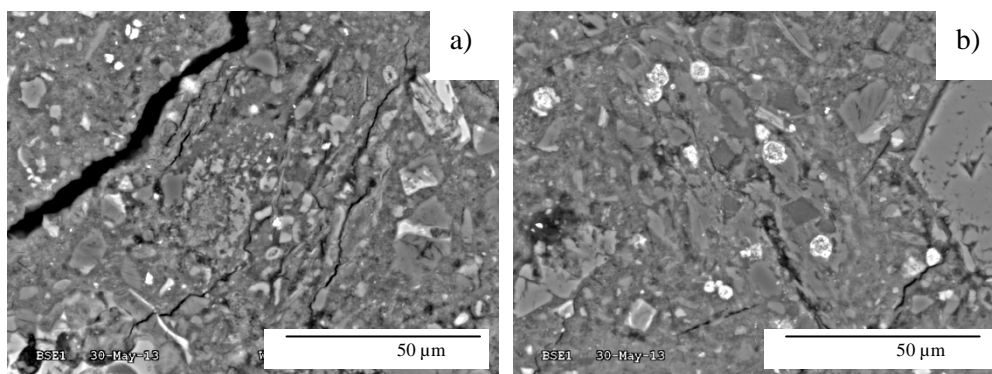


Figure VI-13: Images MEB de schistes calcinés fissurés dans le béton nC+SC₂ à 38°C (a) et (b).

III.2.3. Calcaire siliceux du Tournaisis

Les bétons à base de gravillons et sables du calcaire siliceux du Tournaisis sans schistes calcinés (tT+SC₀) présentent de larges fissures (*Figures VI-14a, b et c*). Dans celles-ci, des gels de RAS sont observés (*Figure VI-14d*). Ces gels sont des C-(K,N)-S-K d'après les analyses au MEB-EDS avec un C/S variable (*Figures VI-14i et ii*). Ces fissures peuvent avoir les mêmes orientations que les veines argileuses (*Figure VI-15*). En effet, les veines sont des zones de premières fissures [Reinhardt et Mielich 2011].

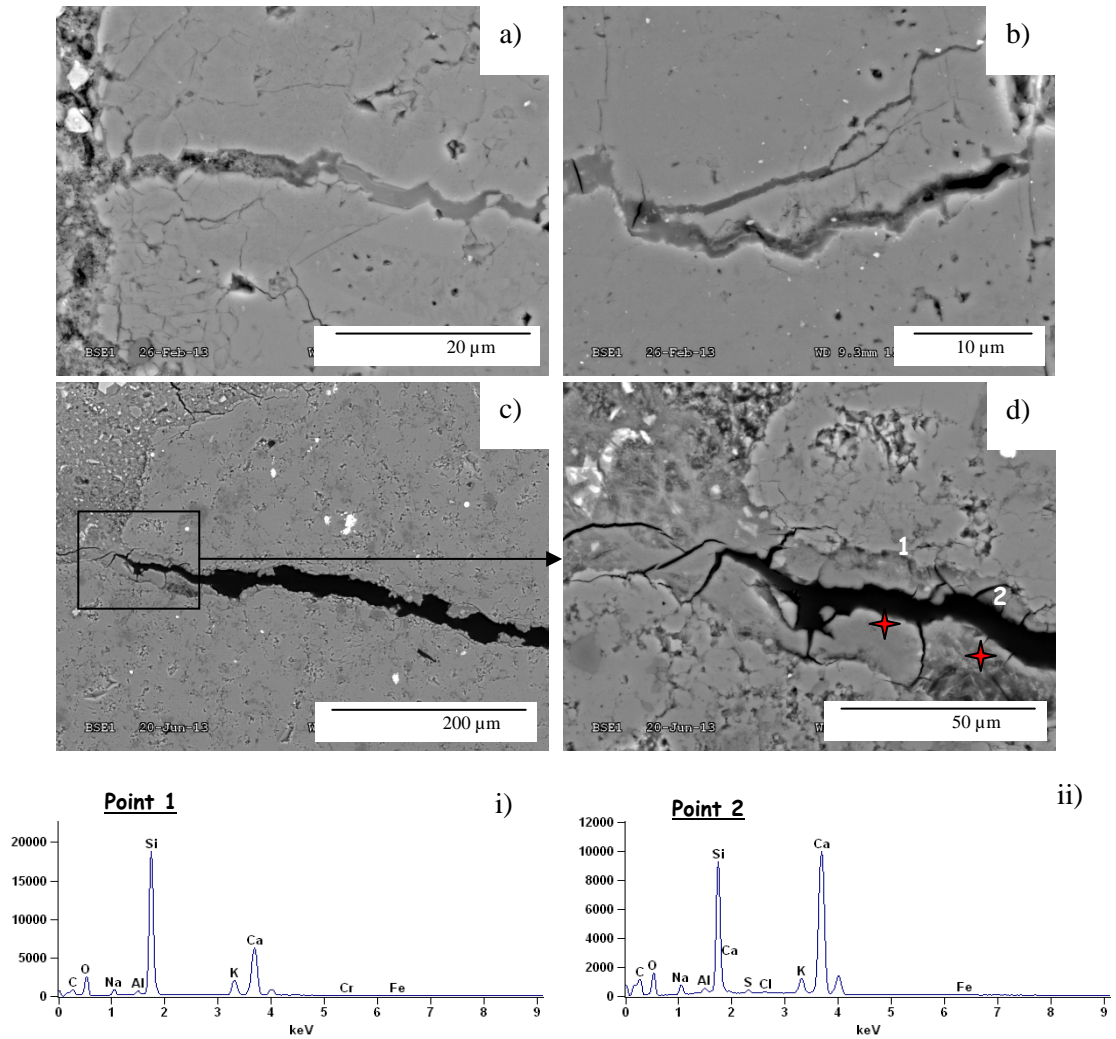


Figure VI-14: Images MEB de granulats calcaire du Tournaisis dans le béton tT+SC₀ à 38°C : fissure remplie de gel traversant un granulat de gauche (a) à droite (b), autre fissure dans un granulat riche en silice micronique (c) dans laquelle sont observés des gels (d) analysés en EDS. Spectres EDS de gels de RAS de ratios C/S variables dans un granulat : point 1 (i), point 2 (ii) de l'image (d).

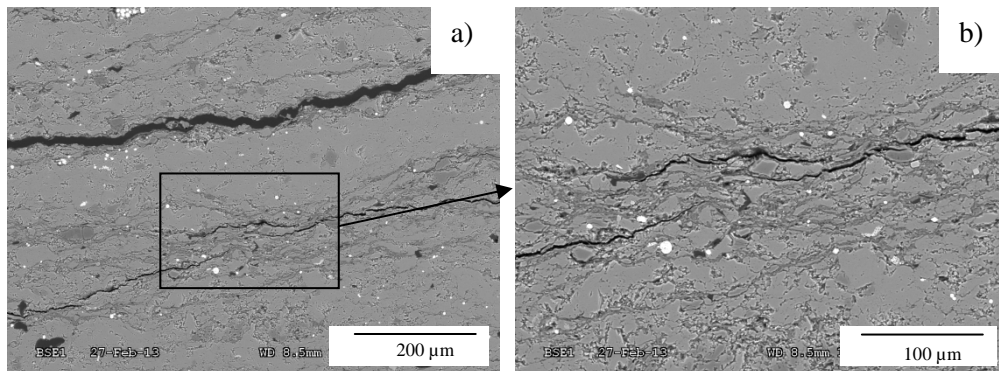


Figure VI-15: Images MEB d'un granulat calcaire siliceux du Tournaisis dans le béton tT+SC₀ à 38°C : (a) fissures orientées selon l'axe des veines argileuses, (b) zoom sur une zone fissurée et altérée.

Les granulats présentent de nombreuses micro fissures autour de la silice micronique (*Figures VI-16a, b, c et d*). Cette silice micronique qui semble altérée présente des alcalins d'après les analyses MEB-EDS avec du sodium présent en proportion variable (*Figures VI-16i et ii*). La silice micronique semblerait donc jouer un rôle dans la RAS pour le calcaire siliceux du Tournaisis. En revanche, les quartz de taille plus importante ne semblent pas altérés (*Figure VI-17a*). En effet, les analyses MEB-EDS ne détectent pas d'alcalins (*Figure VI-17i*). La silice micronique neutraliserait donc les alcalins jusqu'à un certain seuil. Sans schistes calcinés, cette capacité de neutralisation est dépassée générant une dégradation du granulat et une expansion linéique du béton au-dessus du seuil limite (voir *Figure VI-4* du paragraphe I.).

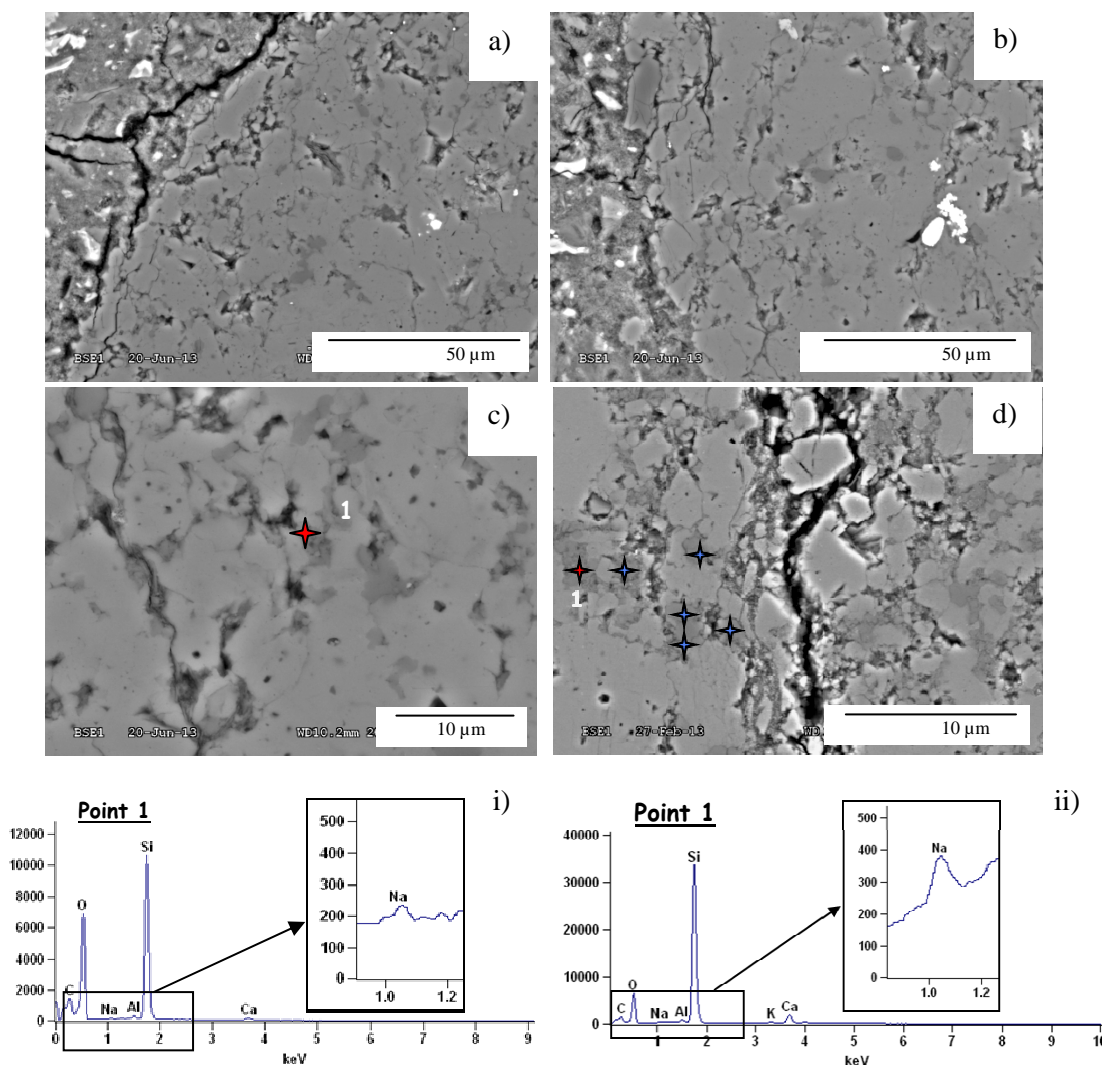


Figure VI-16: Images MEB de granulats de calcaire siliceux du Tournaisis du béton tT+SC₀ à 38°C : granulat riche en silice micronique présentant une altération par micro fissures (a) et (b), zone dégradée poreuse avec altération de la silice micronique dans le granulat (c), zone fissurée avec une silice micronique altérée (d). Spectres EDS de silice micronique avec alcalins (sodium) dans un granulat: point 1 de l'image (c) (i) et point 1 de l'image (d) (ii).

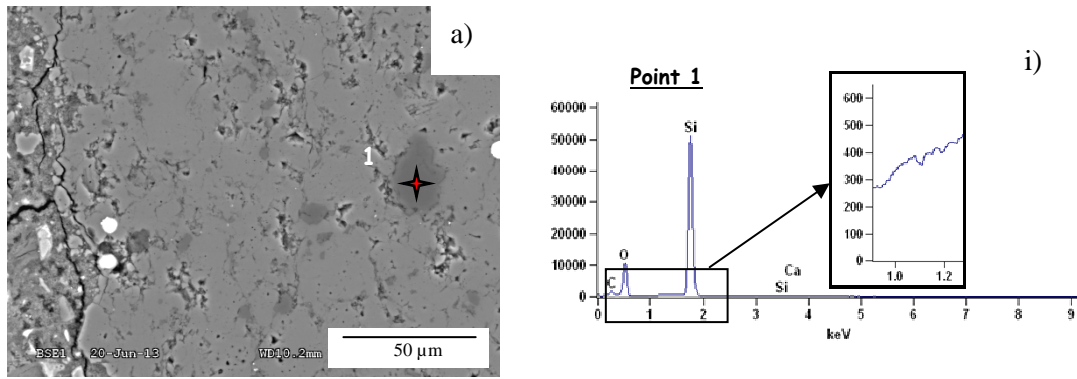


Figure VI-17: Image MEB d'une zone altérée avec un quartz de plus de 20 μm non dégradé dans un granulat calcaire du Tournaisis analysée par EDS dans le béton tT+SC₀ à 38°C (a). Spectre EDS du quartz de plus de 20 μm sans alcalins (i).

L'ajout de schistes calcinés à 30 % de substitution au clinker, permet de diminuer les micro fissures et n'entraîne pas ou peu de macro fissures avec du gel de RAS. La silice micronique ne semble que peu altérée (*Figures VI-18a et b*) et ne présente pas d'alcalins ou en faible proportion selon les analyses MEB-EDS (*Figures VI-18ii et iii*). Les quartz de plus grande taille ne sont pas altérés (*Figure VI-18a*). Les alcalins ne sont pas détectés par MEB-EDS (*Figure VI-18i*). Les schistes calcinés sont observés et semblent quelque peu dégradés (*Figures VI-19a et b*). La silice présente dans les schistes calcinés présente des alcalins lorsqu'elle a une taille micronique (*Figures VI-19ii et iii*) tandis qu'aucun alcalin n'est détecté lorsque sa taille augmente (*Figure VI-19i*). En plus de la réaction pouzzolanique générée par les schistes calcinés, la silice micronique de ces derniers semble donc neutraliser les alcalins de la solution interstitielle diminuant ainsi la proportion en alcalins dans la silice micronique des granulats. La capacité de neutralisation n'étant plus dépassée, les expansions restent en deçà du seuil limite (voir *Figure VI-4* du paragraphe I.).

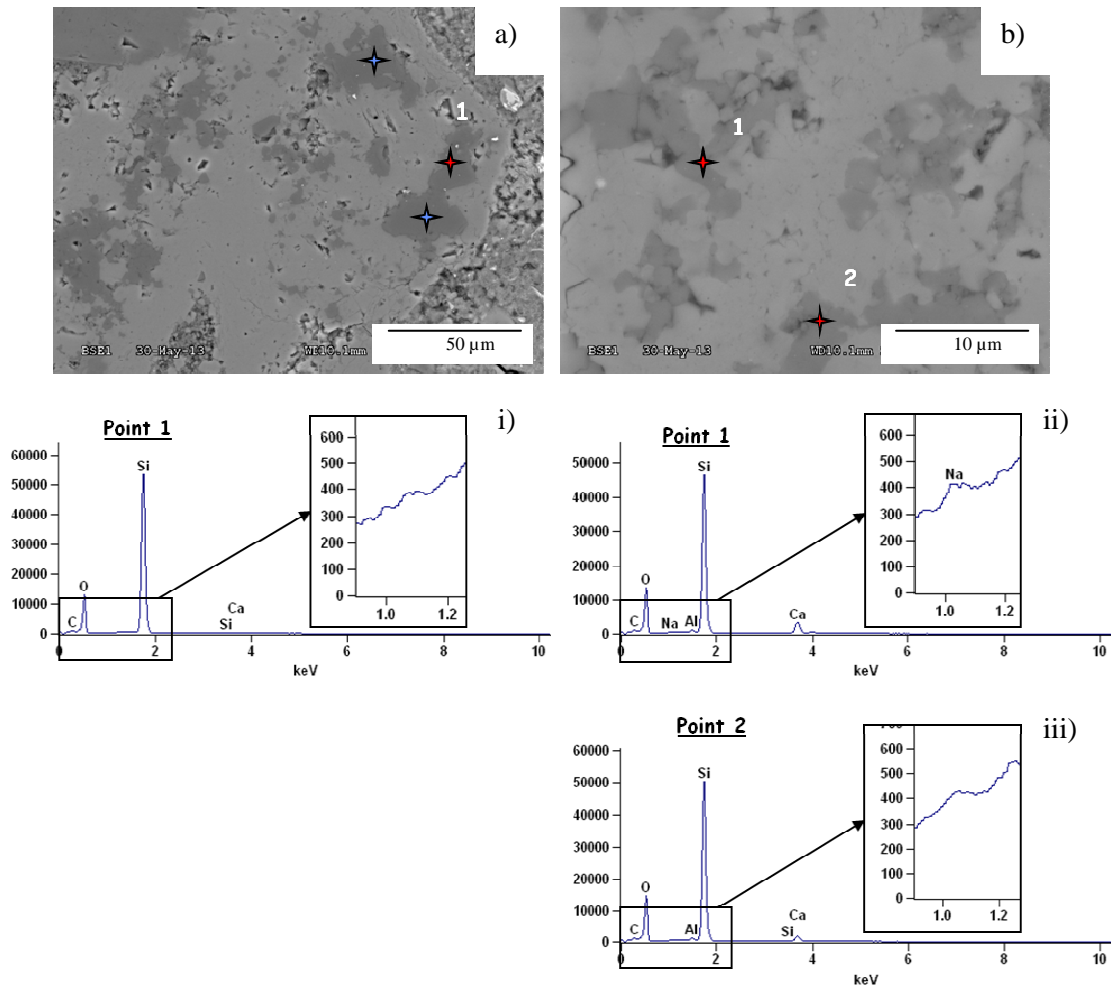


Figure VI-18: Images MEB de granulats calcaire siliceux du Tournaisis dans le béton tT+SC₂ à 38°C : zone avec silice micronique et quartz de plus de 20 µm dans le granulat (a), grossissement sur la silice micronique du granulat (b). Spectres EDS de quartz dans l'image (a) sans alcalins (i), de silice micronique faiblement dégradée de l'image (d) avec un faible taux d'alcalins : point 1 (ii), point 2 (iii).

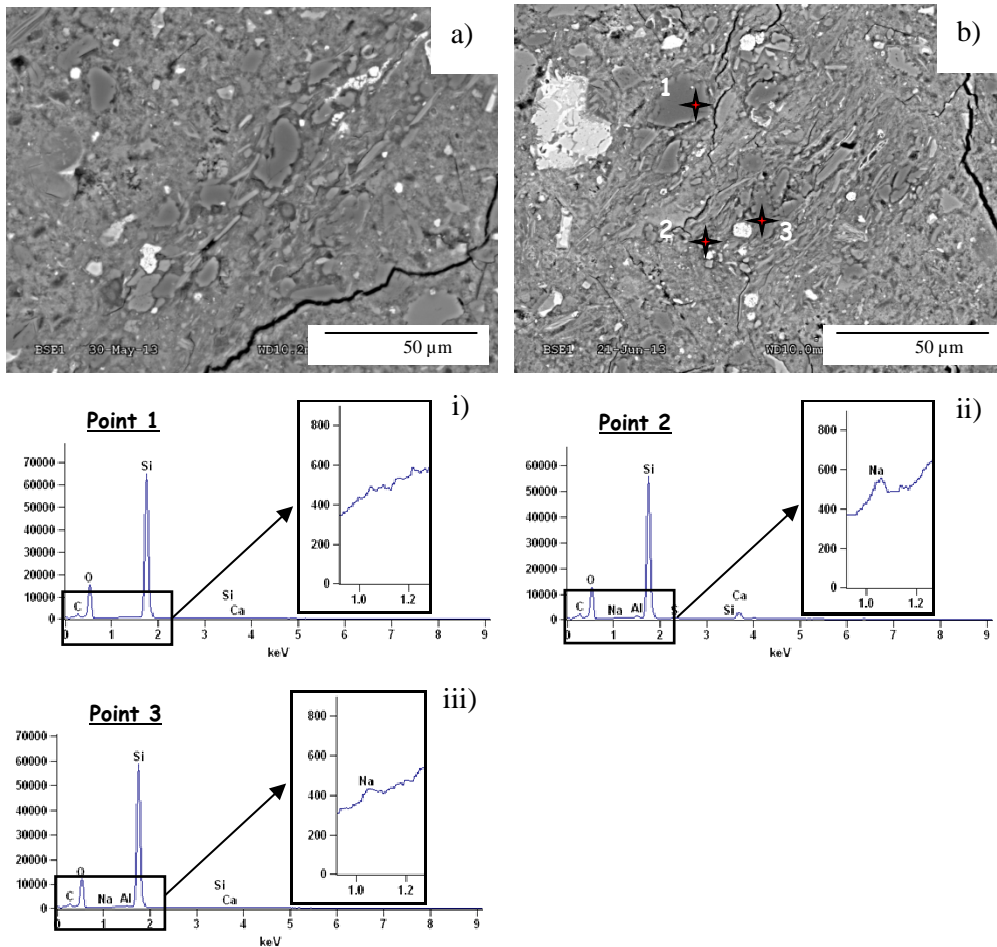


Figure VI-19: Images MEB de schistes calcinés dans la matrice cimentaire du béton tT+SC₂ à 38°C (a) et (b). Spectres EDS de la silice des schistes calcinés de l'image (b) : (i) quartz de plus de 10 μm sans alcalins, (ii) quartz micronique avec alcalins, (iii) quartz de taille intermédiaire (environ 10 μm) avec peu d'alcalins.

III.2.4. Calcaire siliceux de Brunnen

Dans les bétons bB+SC₀, c'est-à-dire sans schistes calcinés, les granulats de calcaire de Brunnen sont caractérisés par de larges fissures telles que dans les bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis (*Figure VI-20a*). Dans ces dernières sont observés des produits de RAS (*Figure VI-20b*). Une cartographie d'une zone permet de mettre en évidence la présence d'alcalins (sodium et potassium) (*Figure VI-21*). Ces produits de réaction, riches en alcalins, sont alors dits C-(K, N)-S-H. Un traitement par le logiciel Compass a permis d'identifier les différentes phases de cette zone altérée par la RAS : la silice, les argiles, la calcite et les C-S-H (*Figure VI-22*).

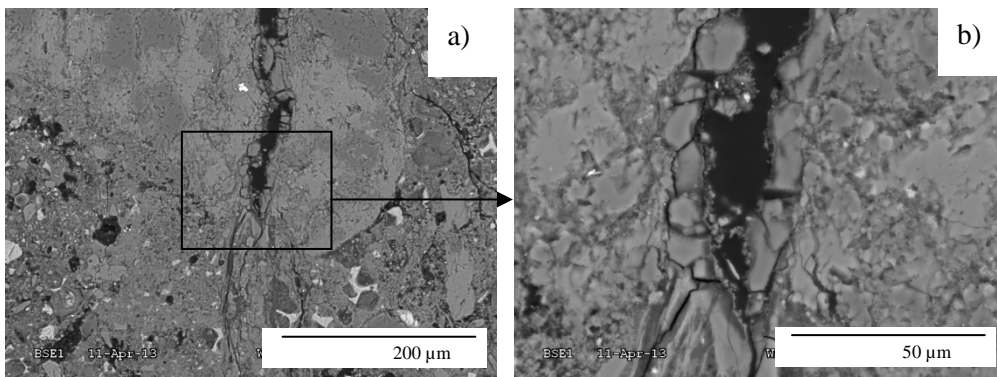


Figure VI-20: Images MEB dans le béton bB+SC₀ à 38°C d'une zone présentant une large fissure dans un granulat calcaire siliceux de Brunnen à l'interface grain/pâte (a) dans laquelle se trouve du gel de RAS (b).

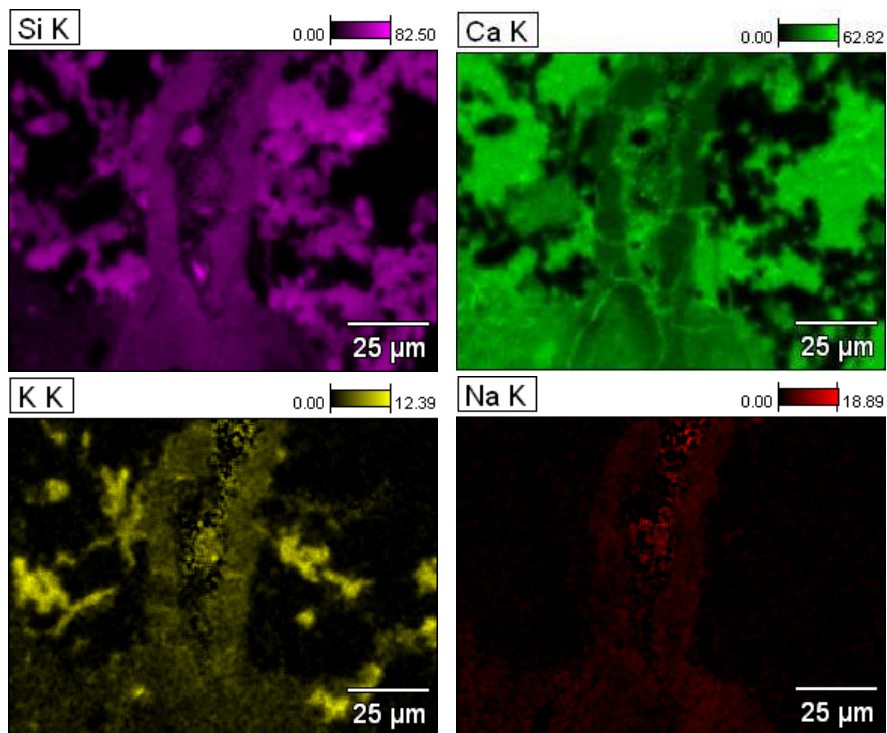


Figure VI-21: Cartographie d'une zone fissurée du béton bB+SC₀ correspondant à l'image 121 b, dans laquelle est analysé un gel C-(K, N)-S-H.

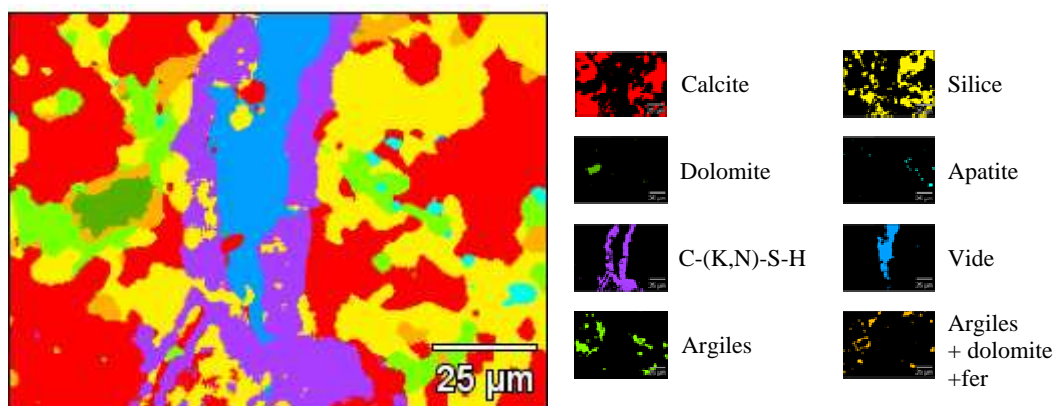


Figure VI-22: Carte réalisée avec le logiciel Compass, des principales phases d'une zone fortement altérée par la RAS dans le béton bB+SC₀ dont la silice, la calcite, les argiles, et les C-S-H.

Les granulats de calcaire siliceux de Brunnen des bétons sans schistes calcinés (bB+SC₀) présentent de nombreuses fissures autour des grains de silice micronique (*Figure VI-23*). Cette silice micronique semble rongée comme en témoignent les fissures entre les micro-grains et la matrice calcaire à fort grossissement (*Figures VI-23e et f*). Cette silice submicronique n'a pu être analysée par MEB-EDS, la poire d'analyse étant plus large que celle-ci. Néanmoins, la silice micronique sous forme de coalescence de grains présente des fissures (*Figure VI-24a*) ainsi que quelques alcalins (*Figure VI-24i*).

Les quartz de taille plus importante ont été également observés et analysés (*Figure VI-24b*). Ces derniers ne présentent pas d'alcalins (*Figure VI-24ii*). La silice micronique du calcaire siliceux de Brunnen semble donc être impliquée dans la RAS. Cette silice micronique a pu être caractérisée comme du quartz dans le Chapitre III. La réactivité de celle-ci ne serait donc pas liée à sa cristallinité mais à sa taille. La dégradation de la silice micronique et donc du granulat est répercutée par une expansion du béton au-delà du seuil limite (voir *Figure VI-4* du paragraphe I.).

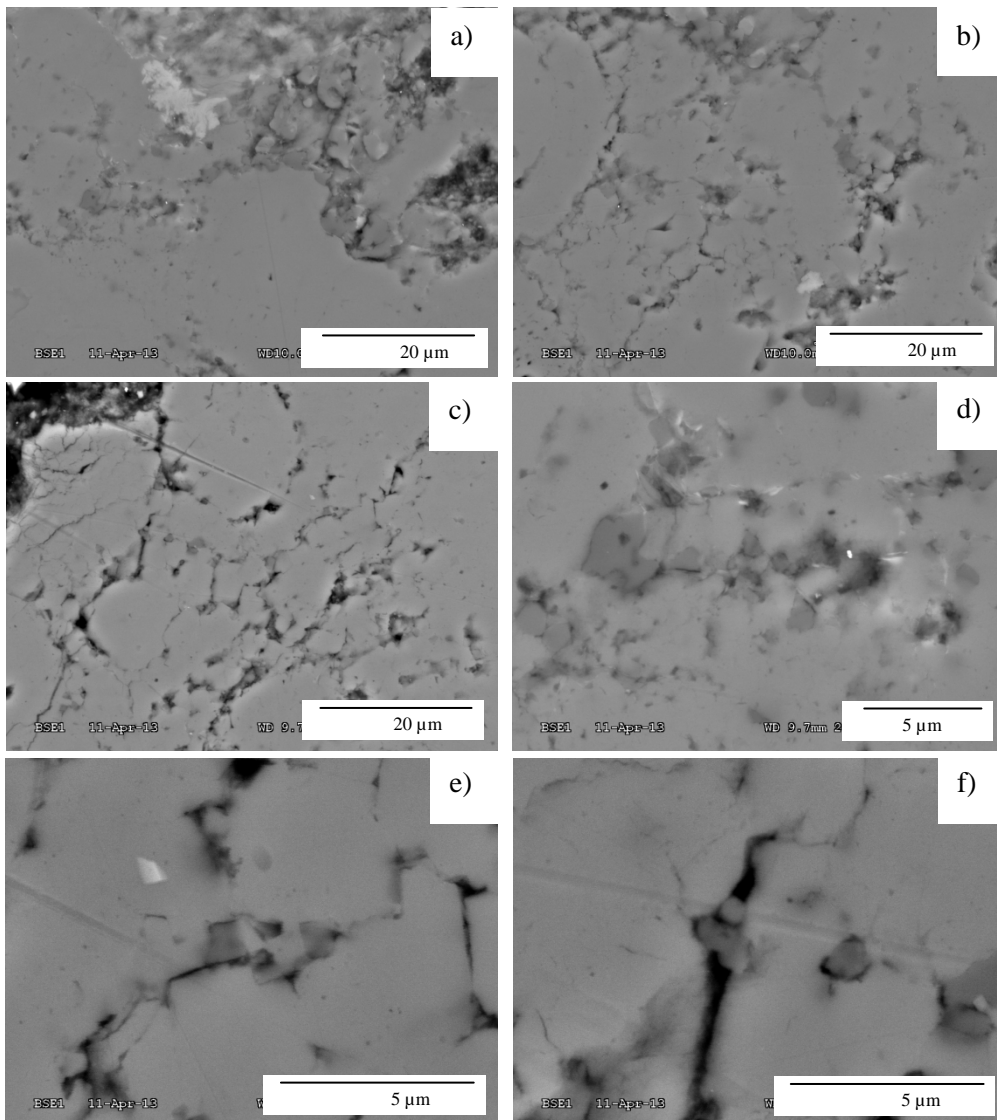


Figure VI-23: Images MEB de granulats de calcaire siliceux de Brunnen dans le béton bB+SC₀ à 38°C : silice micronique ceinturée par des fissures (a, b et c), agrandissement sur une zone poreuse (d), grossissement sur l'interface entre la silice submicronique et la matrice calcaire avec des fissures (e et f).

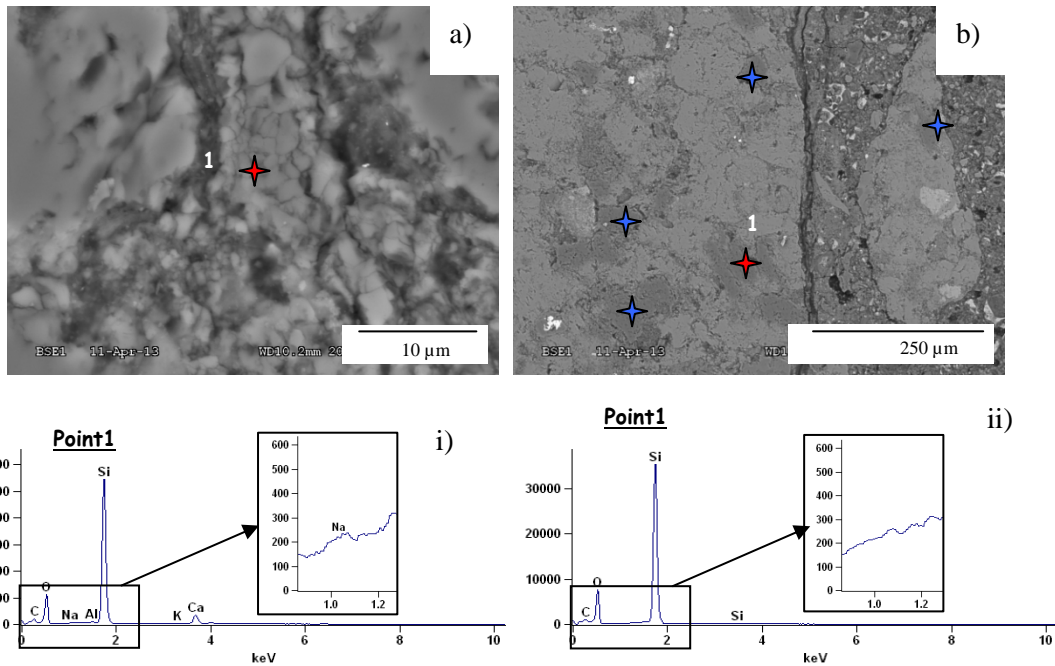


Figure VI-24: Images MEB de granules de calcaire de Brunnen dans le béton $bB+SC_0$ à 38°C : coalescence de grains de silice micronique fissurée (a), gros quartz non altérés dans le granulat calcaire (b). Spectres EDS de coalescence de grain de silice micronique pouvant présenter des alcalins (i), de gros quartz sans alcalins (ii).

L'ajout de schistes calcinés à 30 % permet de diminuer fortement l'altération des granules liée à la RAS dans le béton $bB+SC_2$. En effet, les macro-fissures ne sont plus observées et les micro fissures sont moins nombreuses (*Figure VI-25*). La silice ne présente pas d'altération marquée. La silice micronique ne présente effectivement pas d'alcalins d'après les analyses EDS (*Figures VI-25i et iii*). De même, les quartz de plus de 10 µm ne présentent pas d'alcalins non plus (*Figures VI-25ii et iv*). Les schistes calcinés présents dans le béton $bB+SC_2$ ont pu être observés (*Figures VI-26a et b*). Leur silice micronique peut présenter des alcalins (*Figure VI-26i*).

La silice micronique des granules n'est donc plus dégradée et ne présente que rarement des alcalins tandis que la silice micronique des schistes calcinés, sans doute plus accessible, fixe du sodium. En plus, de la réaction pouzzolanique, la silice micronique des schistes calcinés jouerait un rôle en neutralisant les alcalins évitant ainsi de dépasser la capacité de neutralisation des granules et donc l'expansion des bétons avec une expansion en deçà du seuil pour le béton $bB+SC_2$ (voir *Figure VI-4* du paragraphe I.).

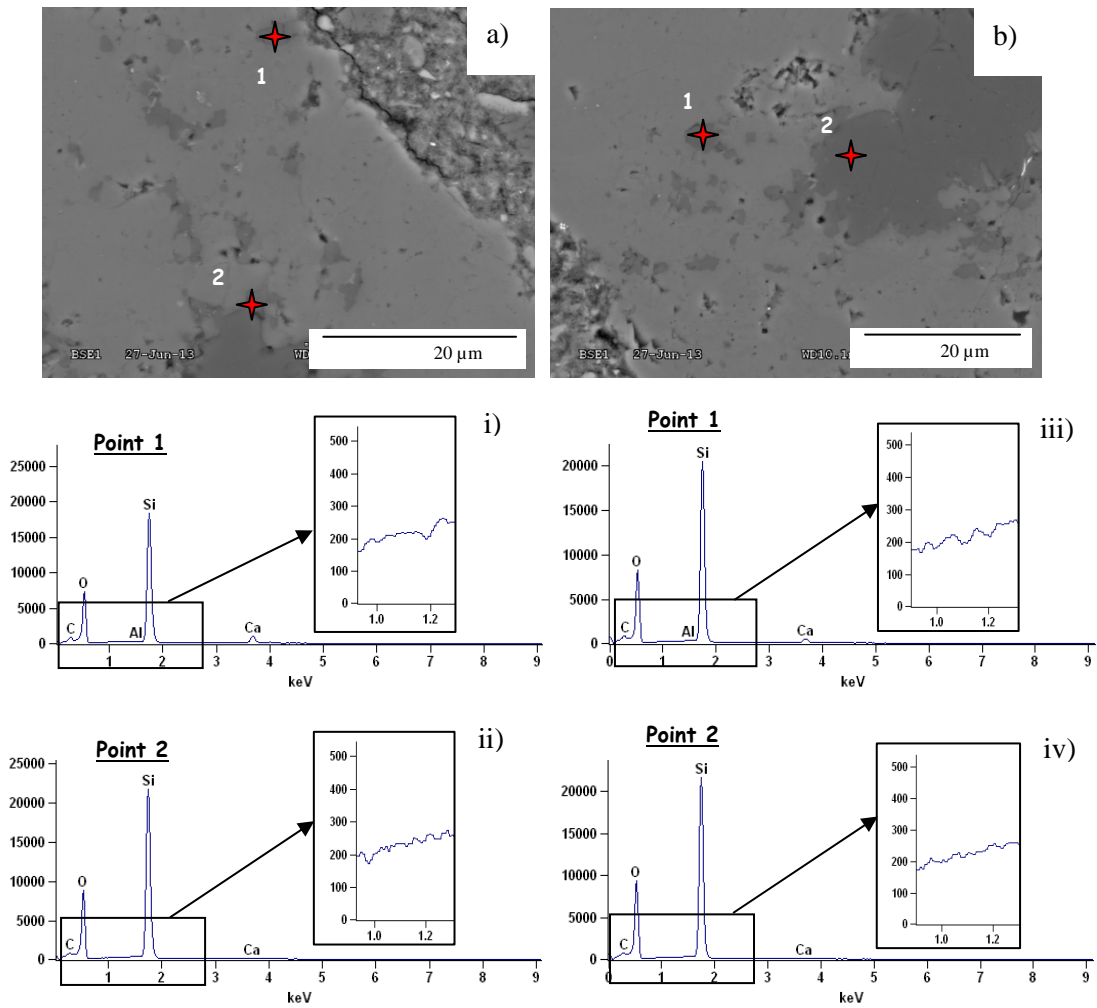


Figure VI-25: Images MEB de granulats de calcaire siliceux de Brunnen dans le béton bB+SC₂ à 38°C : silice micronique peu altérée (a), silice mi cronique et gros quartz non altérés (b). Spectres EDS correspondant à l'image (a) de silice micronique sans alcalins (i) et de quartz sans alcalins (ii). Spectres EDS correspondant à l'image (b) de silice micronique sans alcalins (iii) et de quartz sans alcalins (iv).

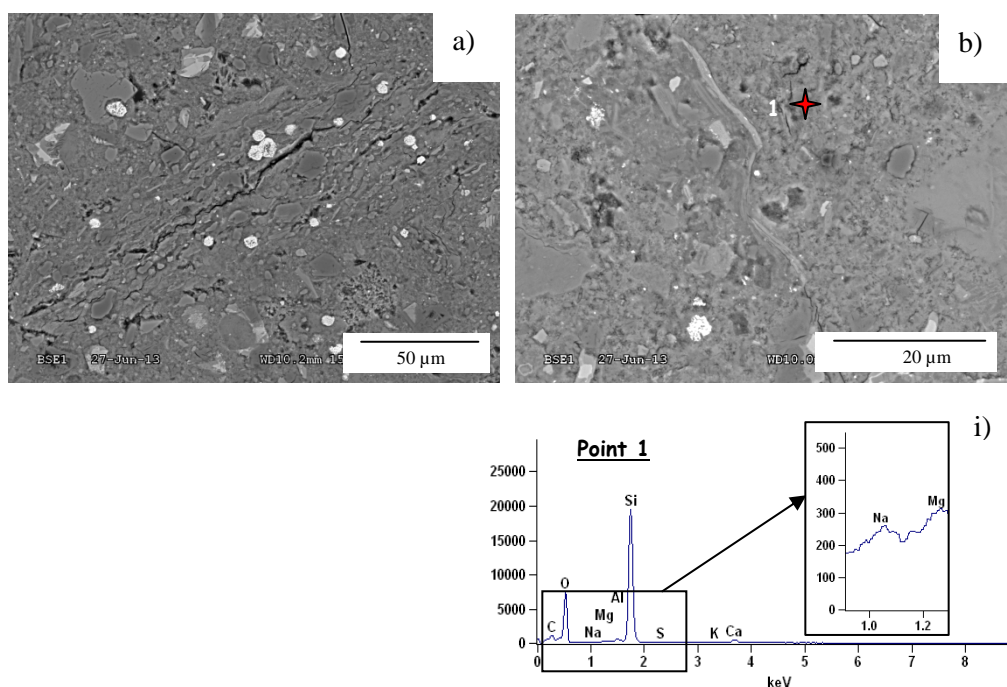


Figure VI-26: Images MEB de schistes calcinés dans le béton bB+SC₂ à 38°C (a) avec de la silice micronique analysée par EDS (b). Spectre EDS de silice micronique dans le schiste calciné de l'image (b), présentant du sodium.

IV. Conclusions

L'étude des courbes d'expansion d'éprouvettes de béton a permis d'exploiter l'effet pessimum des bétons à base de silex de Conchil le Temple avec des expansions sous les seuils dès un ajout modéré de schistes calcinés (SC₁ : 17 % de schistes calcinés) et confirmé avec 30 % de schistes calcinés (SC₂). Les bétons à base de calcaire siliceux du Tournais ou de Brunnen ont des expansions qui décroissent avec le taux croissant de schistes calcinés substitués au clinker pour passer sous le seuil avec les formulations SC₂ (30 % de schistes calcinés). De même, les formulations à base de calcaire siliceux avec le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) ont des expansions inférieures au seuil limite. La substitution du clinker à hauteur de 30 % par des schistes calcinés ou l'emploi du ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) (schistes calcinés et de laitiers de haut fourneau) montrent donc un rôle bénéfique des additions minérales.

Le suivi des variables physico-chimiques des résidus siliceux des bétons a permis de suivre la dégradation de la silice des granulats calcaires siliceux de Brunnen ou du Tournais, notamment à travers le suivi de la masse volumique et de la surface spécifique en fonction de la proportion de schistes calcinés. En effet, l'ajout de schistes calcinés permet de tendre vers des valeurs de masse volumique et de surface spécifique du résidu siliceux proches de celles sans dégradation. L'évolution de ces deux paramètres est en adéquation avec les évolutions des courbes d'expansion des bétons à base de calcaires siliceux. Ils semblent donc être de bons indicateurs de la dégradation de la silice liée

à la RAS. En revanche, les deux autres paramètres que sont la porosité et la perte de masse par ATG ne permettent pas de mettre en évidence une tendance particulière en accord avec les courbes d'expansion.

En microscopie électronique, les bétons sans schistes calcinés présentent les différentes caractéristiques de dégradation liée à la RAS. En effet, les granulats présentent un faciès dégradé et des fissures et des produits de réaction, le tout entraînant un gonflement des bétons. La présence significative d'alcalins dans les phases siliceuses est une preuve de dégradation. La dégradation de la silice des bétons à base de silex de Conchil le Temple est observée par une altération du quartz microcristallin. Dans le cas des bétons à base de calcaire siliceux, la dégradation de la silice des granulats est essentiellement observée à travers l'altération de la silice micronique par la présence d'alcalins. Ces dégradations traduisent bien les expansions supérieures au seuil limite pour les bétons sans schistes calcinés (nC+SC₀, bB+SC₀ et tT+SC₀).

La substitution du clinker par 30 % de schistes calcinés montre un rôle bénéfique par la diminution de l'altération des phases siliceuses des granulats qui restent saines avec des zones peu voire pas dégradées. Elle se traduit par une diminution de l'altération de la silice micronique des granulats à calcaire siliceux et de la silice microcristalline du granulats silex. Les schistes calcinés auraient un double effet : la fixation des alcalins au travers des produits générés par la réaction pouzzolanique mais aussi la neutralisation des alcalins par la silice micronique qu'ils contiennent. Cette fixation des alcalins par l'action des schistes calcinés permet ainsi de ne pas dépasser la capacité de neutralisation des alcalins par les phases siliceuses des granulats.

Les schistes calcinés ont donc un impact bénéfique vis-à-vis de la RAS d'après l'étude des courbes d'expansion des bétons, l'étude des paramètres physico-chimiques des bétons et l'observation des faciès d'altération des granulats dans les bétons conservés à 38°C.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de valoriser des granulats réactifs via l'utilisation d'additions minérales au travers de ciments composés notamment le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) composé de schistes calcinés et de laitiers de haut fourneau, pour éviter le développement de la Réaction Alkali-Silice (RAS) et limiter ainsi l'expansion des bétons. L'emploi du ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) est un enjeu industriel car il permettrait l'utilisation de granulats potentiellement réactifs tels que les calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis. Le but est donc de mieux comprendre le rôle des schistes calcinés pour lutter contre la RAS et le comportement du granulats calcaire silice de Brunnen vis-à-vis de la RAS. Pour ce faire, afin d'améliorer la connaissance de la réactivité de ce matériau, une caractérisation fine devait être réalisée. De même, les schistes calcinés qui composent le CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) devaient faire l'objet d'une caractérisation détaillée, leur action étant encore peu connue. Les caractérisations du calcaire siliceux de Brunnen et des schistes calcinés devaient plus particulièrement porter sur les phases siliceuses qui ont un rôle prépondérant dans la RAS. Ensuite, pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu, un milieu simplifié devait être étudié. Enfin, des bétons devaient permettre d'étudier l'impact de l'emploi de ciments composés vis-à-vis de la RAS au travers du suivi de courbes d'expansion, de paramètres physico-chimiques et d'observations au MEB de l'altération de la silice et des produits de réaction de type C-S-H.

Ce mémoire a donc tout d'abord présenté un état de l'art sur la RAS avec les mécanismes mis en jeu. Le mécanisme de la réaction est encore discuté surtout en ce qui concerne l'origine du gonflement. Grâce aux travaux précédents du Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, une méthodologie a permis de suivre la réaction et d'en étudier le mécanisme pour un silex et des calcaires siliceux, en milieu réactionnel modèle et en milieu béton. Afin de contrer la RAS et donc le gonflement des bétons lors de l'emploi de granulats réactifs, des additions minérales peuvent être substituées, pour une certaine proportion, au clinker d'où l'emploi de ciments composés. C'est ce moyen qui a été employé pour valoriser plus particulièrement le calcaire siliceux de Brunnen. Les additions minérales utilisées dans cette étude sont des schistes calcinés. Ces additions ont encore été peu étudiées contrairement aux laitiers LHF ou aux fumées de silice. La bibliographie a donc été orientée sur les mesures préventives et en particulier sur l'influence des substitutions minérales dans les bétons ayant un effet pouzzolanique. Les schistes calcinés auraient un effet filler et un effet pouzzolanique, permettant ainsi de réduire les expansions liées à la RAS au travers de l'utilisation des alcalins et des ions hydroxydes via les C-S-H pouzzolaniques.

Les matériaux utilisés pour l'expérimentation en milieu modèle et sur béton sont le silex de Conchil le Temple, le calcaire non réactif du Boulonnais, le calcaire siliceux du Tournaisis et le calcaire siliceux de Brunnen. Ce dernier matériau a été plus particulièrement caractérisé ce qui a donné de nombreuses indications sur la réactivité reconnue de ce calcaire et notamment les proportions de silice libre et de silice libre réactive via une recombinaison minéralogique à partir des analyses réalisées sur le résidu issu du milieu réactionnel modèle. Les proportions en silice libre réactive correspondent à environ un tiers de la silice libre. La caractérisation pétrographique de ce granulat a permis de mettre en évidence différentes formes de silice avec une partie peu réactive et une autre potentiellement très réactive vis-à-vis de la RAS. Cette dernière correspond à un tiers des phases siliceuses en adéquation avec les résultats précédents et inclut une silice diffuse de moins de 10 μm . La réactivité du calcaire siliceux de Brunnen serait donc attribuée à la présence de cette silice micronique observée et analysée en microscopie électronique à balayage tout comme dans le calcaire siliceux du Tournaisis par Moundoungou [Moundoungou 2010]. L'observation régulière de cette forme de silice dans le calcaire siliceux de Brunnen constitue un résultat important car elle pourrait jouer un rôle essentiel dans la réactivité des granulats vis-à-vis de la RAS. Les observations au microscope électronique en transmission confirment la présence de silice micronique voire submicronique. D'après des analyses en spectroscopie Raman et en microscopie électronique en transmission, il s'agirait de quartz monocristallin. Cette caractérisation du calcaire siliceux de Brunnen a donc montré la présence d'une silice micronique à submicronique dont la réactivité ne serait pas liée à des défauts cristallographiques mais à sa très petite taille qui ferait de cette dernière une phase réactive voire très réactive vis-à-vis de la RAS.

Les schistes calcinés utilisés dans le milieu réactionnel modèle et les formulations de béton, présentent une composition complexe. Une phase amorphe, résultant de la transformation des argiles à haute température, a été détectée mais n'a pas été quantifiée dans le cadre de cette étude. Ce matériau est principalement constitué de phases cristallines que sont l'anhydrite, le quartz et secondairement des oxydes de fer. La composition chimique des schistes calcinés, proche de celles de produits également issus de procédés thermiques, telles que les cendres volantes, ayant réduit ou inhibé l'expansion de bétons, indique que ces additions pourraient permettre l'inhibition de l'expansion des bétons employés dans l'étude. Dans ces additions a été également mis en évidence une silice de différentes tailles dont une silice de taille micronique en « pétales » ou sous forme amorphe, qui pourrait être à l'origine de leur action pouzzolanique. Il serait donc intéressant d'investiguer la phase amorphe qui constitue les schistes calcinés. De plus, afin d'étudier les schistes calcinés également en tant que pouzzolane, l'étude de leur pouzzolanité serait complémentaire à cette caractérisation.

Les milieux réactionnels modèles en présence de schistes calcinés, ont permis d'observer l'impact des schistes calcinés sur le développement de la RAS via le suivi des paramètres des avancements physico-chimiques (masse volumique, surface spécifique, porosité, proportion en silanol via la perte de masse en ATG) dans un milieu simplifié. Les schistes calcinés s'avère avoir un effet bénéfique en réduisant le développement de la RAS pour les milieux à base de silex de Conchil le Temple ou de calcaire siliceux de Brunnen même s'il reste moins marqué pour ce dernier granulat. En effet, la diminution de la dissolution de la silice est visible par la réduction de la porosité et/ou de la surface spécifique, une augmentation de la masse volumique et une diminution de l'élément silicium en solution. De plus, les fractions molaires montrent une réduction de l'altération de la silice avec une réduction de la proportion en silice dissoute : les fractions molaires DFMQ₄ et DFMQ₀ diminuent avec la proportion en schistes calcinés ajoutée alors que la fraction molaire DFMQ₃ reste constante. Ce changement de proportions en tétraèdres Q₀, Q₃ et Q₄ tendrait à montrer un impact des schistes calcinés sur les mécanismes réactionnels de découpe du réseau siliceux. Les observations au microscope électronique à balayage des résidus solides issus du milieu à base de silex de Conchil le Temple ou de calcaire siliceux de Brunnen montrent effectivement une moindre dégradation de la silice. Il y aurait formation de C-S-H pouzzolaniques qui consommeraient et fixeraient les alcalins et l'aluminium. Les schistes calcinés permettraient de diminuer la dissolution de la silice des granulats.

Enfin, il s'agissait d'employer le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) pour pallier à la RAS dans des bétons à base de granulats réactifs. Afin de mieux comprendre l'impact des schistes calcinés qui composent le CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S), des bétons à base de schistes calcinés en proportions variables ont également été réalisés. Les bétons avec et sans substitutions par des schistes calcinés et avec le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S), gâchés lors de la première année de thèse, ont été suivis en termes d'expansion au cours de la seconde et de la troisième année de thèse. Les bétons composés de calcaire non réactif du Boulonnais ont permis de vérifier qu'il n'y avait pas d'expansion liée à une dégradation sulfatique lors de l'ajout de schistes calcinés à 38°C comme à 20°C. Dans le cas des bétons composés partiellement de silex de Conchil le Temple, un effet pessimum a été exploité par l'ajout de schistes calcinés. En effet, dès l'ajout de schistes calcinés à 17 % de substitution au clinker, l'expansion des bétons passe sous le seuil de 0,02 % à 38°C. Cet effet est confirmé avec un taux de substitution de 30 % de schistes calcinés au clinker. Dans le cas des calcaires siliceux de Brunnen ou du Tournaisis, une diminution de l'expansion semble proportionnelle au taux croissant de schistes calcinés ajoutés. Pour les formulations avec SC₁ (17 % de schistes calcinés), l'expansion est diminuée sans descendre sous la limite acceptable. Avec les formulations avec SC₂ (30 % de schistes calcinés) et le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) (schistes calcinés et laitiers de haut fourneau dont les teneurs totalisent près de 30 %), les expansions sont en

deçà du seuil limite à 38°C. Ces bétons respectent donc les critères d'expansion. Les ciments composés utilisés se révèlent alors efficaces.

Le suivi des variables physico-chimiques des résidus siliceux des bétons à base de calcaires siliceux de Brunnen ou du Tournaisis a permis de suivre la dégradation de la silice. L'ajout de schistes calcinés permet de tendre vers les valeurs de masse volumique et de surface spécifique des bétons non dégradés. Les valeurs des variables physico-chimiques sont donc cohérentes avec les expansions de béton. Ces deux paramètres semblent donc être de bons indicateurs de la dégradation de la silice en milieu béton par la RAS.

En microscopie électronique à balayage, les bétons sans schistes calcinés présentent une dégradation liée à la RAS : les granulats ont un faciès dégradé, des fissures et des produits de réaction. Les granulats réactifs des bétons sans schistes calcinés (SC₀) présentent une altération de la silice (quartz microcristallin pour le silex de Conchil le Temple et silice micronique pour les calcaires siliceux de Brunnen et du Tournaisis) avec la présence d'alcalins (Na et K) qui est cohérent avec les expansions de bétons qui dépassent les seuils. La capacité de neutralisation des granulats est donc dépassée. La substitution au clinker de 30 % par les schistes calcinés (SC₂) permet de réduire l'altération de la silice des granulats avec une réduction de la proportion en alcalins dans cette dernière. La capacité de neutralisation n'est alors plus dépassée, ne générant pas d'expansion au-dessus du seuil de tolérance. L'effet des schistes calcinés serait lié à la fixation des alcalins via les produits générés par la réaction pouzzolanique mais aussi à la capacité de leur silice micronique à neutraliser les alcalins, évitant ainsi la dégradation de la silice des granulats.

Les perspectives de ce travail sont de compléter les résultats par :

- le suivi des C-S-H et de tenter de quantifier la fixation des alcalins sur les C-S-H,
- l'étude de la phase amorphe des schistes calcinés et son éventuelle implication dans l'inhibition de la RAS,
- l'étude des laitiers qui composent le CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) et l'étude de leur effet en termes d'expansion sur les bétons à base de granulats réactifs,
- l'étude de la solution interstitielle qui n'a pu être effectuée au cours de cette thèse par manque de solution extraite pour mieux suivre l'évolution des alcalins.

Des adaptations tendent à être développées sur le milieu réactionnel modèle afin d'améliorer la simulation de la RAS en présence d'additions minérales.

Il serait également intéressant d'utiliser la méthodologie mise en place au cours de cette thèse pour l'appliquer à d'autres granulats réactifs et d'autres additions minérales afin d'avoir une vision plus globale des mécanismes mis en jeu et l'efficacité de ce moyen de lutter contre la RAS.

BIBLIOGRAPHIE

- ACI 116R (2000). "ACI 116R-00, Cement and Concrete Terminology."
- ACI Committee 234 (1994). "Guide for the use of silica fume in concrete." *American Concrete Institute*, Détroit.
- AFNOR FD P 18-456 (2004). Béton, Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction, critères d'interprétation des résultats de l'essai de performance.
- AFNOR FD P 18-542 (2004). "Granulats - Critères de qualification des granulats naturels pour béton hydraulique vis-à-vis de l'alcali-réaction."
- AFNOR NF EN 196-1 (2006). "Méthode d'essais des ciments - Partie 1: Détermination des résistances mécaniques."
- AFNOR NF EN 196-2 (2006). "Méthode d'essais des ciments - Partie 2 : Analyse chimique des ciments."
- AFNOR NF EN 196-3+A1 (2009). "Méthode d'essais des ciments - Partie 1: Détermination du temps de prise et de la stabilité."
- AFNOR NF EN 197-1 (2012). "Ciment- Partie 1: Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants."
- AFNOR NF P 18-454 (2004). Béton, Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction, essai de performance.
- AFNOR NF P 18-594 (2013). "Granulats - Méthodes d'essai de réactivité aux alcalis."
- Ahmaruzzaman, M. (2010). "A review on the utilization of fly ash." *Progress in Energy and Combustion Science* 36(3): 327-363.
- Al-Otoom, A. Y. (2006). "Utilization of oil shale in the production of Portland clinker." *Cement and Concrete Composites* 28(1): 3-11.
- Alaejos, P. et Lanza, V. (2012). "Influence of equivalent reactive quartz content on expansion due to Alkali-Silica Reaction." *Cement and Concrete Research* 42(1): 99-104.
- Alasali, M. M. et Malhotra, V. M. (1991). "Role of concrete incorporating high volumes of fly ash in controlling expansion due to Alkali-Aggregate Reaction." *American Concrete Institute - Materials Journal* 88(2): 159-163.
- Allred, V. D. (1966). "Shale oil developments: kinetics of oil shale pyrolysis." *Chemical Engineering Progress* 62(8): 50-60.
- Antiohos, S. et Tsimas, S. (2005). "Investigating the role of reactive silica in the hydration mechanisms of high-calcium fly ash/cement systems." *Cement and Concrete Composites* 27(2): 171-181.
- Aquino, W., Lange, D. A. et Olek, J. (2001). "The influence of metakaolin and silica fume on the chemistry of Alkali-Silica Reaction products." *Cement and Concrete Composites* 23(6): 485-493.
- Asgeirsson, H. (1986). "Silica fume in cement and silane for counteracting of Alkali-Silica Reactions in iceland." *Cement and Concrete Research* 16(3): 423-428.
- ASTM C125 (2007). "ASTM C125 Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates."
- ASTM C595 (1998). "ASTM C595 Standard specification for blended hydraulic cements."
- ASTM C618-12 (2012). "ASTM C618-12 Standard specification for fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete."
- Bach, T. T. H., Chabas, E., Pochard, I., Cau Dit Coumes, C., Haas, J., Frizon, F. et Nonat, A. (2013). "Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na⁺/K⁺ selectivity." *Cement and Concrete Research* 51: 14-21.
- Barbhuiya, S. A., Gbagbo, J. K., Russell, M. I. et Basheer, P. A. M. (2009). "Properties of fly ash concrete modified with hydrated lime and silica fume." *Construction and Building Materials* 23(10): 3233-3239.
- Barringer, W. L. (2000). "Application of accelerated Mortar Bar Tests to New Mexico aggregates." *11th International Conferance on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Quebec, Canada: 563-572.*

- Baum, H., Bentur, A. et Soroka, I. (1985). "Properties and structure of oil shale ash pastes. II: Mechanical properties and structure." *Cement and Concrete Research* 15(3): 391-400.
- Baxter, L. L. (1990). "The evolution of mineral particle size distributions during early stages of coal combustion." *Progress in Energy and Combustion Science* 16(4): 261-266.
- Bazelatto Zanoni, M. A., Massard, H. et Ferreira Martins, M. (2012). "Formulating and optimizing a combustion pathways for oil shale and its semi-coke." *Combustion and Flame* 159(10): 3224-3234.
- Behnood, A. et Ziari, H. (2008). "Effects of silica fume addition and water to cement ratio on the properties of high-strength concrete after exposure to high temperatures." *Cement and Concrete Composites* 30(2): 106-112.
- Benachour, Y., Davy, C. A., Skoczylas, F. et Houari, H. (2008). "Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar." *Cement and Concrete Research* 38(6): 727-736.
- Bennett, I. C. et Vivian, H. E. (1955). "Studies in cement aggregate reaction XXII. The effect of fines-ground opaline material on mortar expansion." *Australian Journal of Applied Sciences* 6: 88-93.
- Bensted, J. et Barnes, P. (2008). Structure and performance of cements. London and New York, Spon Press.
- Bentur, A. (1982). "Application of oil shale ash as a building material." *Silicates Industriels* 7(8): 163-168.
- Bentur, A., Goldman, A. et Cohen, M. D. (1987). "Contribution of transition zone to the strength of high quality silica fume concretes." *Proceedings of the materials research society symposium* 114: 97-103.
- Bentur, A., Ish-Shalom, M., Ben-Bassat, M. et Grinberg, T. (1986). "Properties and application of oil shale ash." *American Concrete Institute - Special Publication* 91: 779-802.
- Bergmann, W., Heller, W., Hernanto, A. R., Schallies, M. et Bayer, E. (1984a). "Posidonomia shales (FRG) and their relation to humic substances." *Chromatographia* 19(1): 165-169.
- Bergmann, W., Hernanto, A. R., Heller, W. et Schallies, M. (1984b). "GC-MS studies on extracts and distillates from Posidonomia shales (FRG) and from fossil wood out of these shales." *Origins of life* 14(1-4): 69-74.
- Berra, M., Mangialardi, T. et Paolini, A. E. (1999). "Rapid evaluation of the threshold alkali level for alkali-reactive siliceous aggregates in concrete." *Cement and Concrete Composites* 21(4): 325-333.
- Berra, M., Mangialardi, T. et Poalini, A. E. (2005). "Use of an ultra-accelerated concrete prism expansion test for alkali-silica reactivity assessment." *Magazine of Concrete Research* 57(1): 39-57.
- Berry, E. E., Hemmings, R. T., Zhang, M.-H., Cornelius, B. J. et Golden, D. M. (1994). "Hydration in high-volume fly ash concrete binders." *American Concrete Institute - Materials Journal* 91(4): 382-389.
- Bérubé, M.-A., Duchesne, J., Dorion, J. F. et Rivest, M. (2002). "Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity." *Cement and Concrete Research* 32(8): 1215-1227.
- Bhargava, S. K., Garg, A. et Subasinghe, N. D. (2009). "In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite." *Fuel* 88(6): 988-993.
- Bhatty, M. S. Y. et Greening, N. R. (1978). "Interaction of alkalis with hydrating and hydrated calcium silicates." *4th International Conference on the Effects of Alkalis in Cement and Concrete, Purdue*: 87-112.
- Bityukova, L., Möttelep, R. et Kirsimäe, K. (2010). "Composition of oil shale ashes from pulverized firing and circulating fluidized-bed boiler in narva thermal power plan, Estonia." *Oil Shale* 27(4): 339-353.
- Black, L., Garbev, K., Beuchle, G., Stemmermann, P. et Schild, D. (2006). "X-ray photoelectron spectroscopic investigation of nanocrystalline calcium silicate hydrates synthesised by reactive milling." *Cement and Concrete Research* 36(6): 1023-1031.

- Bobko, C. et Ulm, F.-J. (2008). "The nano-mechanical morphology of shale." *Mechanics of Materials* 40(4-5): 318-337.
- Boddy, A. M., Hooton, R. D. et Thomas, M. D. A. (2003). "The effect of the silica content of silica fume on its ability to control Alkali-Silica Reaction." *Cement and Concrete Research* 33(8): 1263-1268.
- Bonen, D. et Diamond, S. (1992). "Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste." *Cement and Concrete Research* 22(6): 1059-1066.
- Bonen, D. et Khayat, K. H. (1995). "Characterization and pozzolanic properties of silica fume stored in an open pond." *Cement and Concrete Research* 25(2): 395-407.
- Borrego, A. G., Araujo, C. V., Balke, A., Cardott, B., Cook, A. C., David, P., Flores, D., Hámor-Vidó, M., Hiltmann, W., Kalkreuth, W., Koch, J., Kommeren, C. J., Kus, J., Ligouis, B., Marques, M., Mendonça Filho, J. G., Misz, M., Oliveira, L., Pickel, W., Reimer, K., Ranasinghe, P., Suárez-Ruiz, I. et Vieth, A. (2006). "Influence of particle and surface quality on the vitrinite reflectance of dispersed organic matter: Comparative exercise using data from the qualifying system for reflectance analysis working group of ICCP." *International Journal of Coal Geology* 68(3-4): 151-170.
- Bour, I., Mattioli, E. et Pittet, B. (2007). "Nannofacies analysis as a tool to reconstruct paleoenvironmental changes during the Early Toarcian anoxic event." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 249(1-2): 58-79.
- Brendow, K. (2002). "Global Oil shale issues and perspectives: Synthesis of the symposium on Oil shale." *Oil Shale Estonian Academy Publishers, Tallin* 20(1): 1-11.
- Broekmans, M. A. T. M. (2002). "The Alkali-Silica Reaction: mineralogical and geochemical aspects of some Dutch concretes and Norwegian mylonites." *PhD thesis from Utrecht University, the Netherlands*.
- Broekmans, M. A. T. M. (2004a). "The crystallinity index of quartz by XRD, its susceptibility for ASR and a brief methodological review." *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Beijing, China* 1: 60-67.
- Broekmans, M. A. T. M. (2004b). "Structural properties of quartz and their potential role for ASR." *Materials Characterization* 53(2-4): 129-140.
- Broekmans, M. A. T. M. (2009). "Petrography as an essential complementary method in forensic assessment of concrete deterioration: Two case studies." *Materials Characterization* 60(7): 644-654.
- Broekmans, M. A. T. M. (2012). "Deleterious reaction of aggregate with alkalis in concrete." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 74.
- Broekmans, M. A. T. M. et Jansen, J. B. H. (1998). "Silica dissolution in impure sandstone: application to concrete." *Journal of Geochemical Exploration* 62(1-3): 311-318.
- Bulteel, D. (2000). "Quantification de la Réaction Alkali-Silice: application à un silex du Nord de la France." *Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Douai*.
- Bulteel, D., Garcia-Diaz, E., Vernet, C. et Zanni, H. (2002). "Alkali-Silica Reaction: A method to quantify the reaction degree." *Cement and Concrete Research* 32(8): 1199-1206.
- Buttler, F. G. et Walker, E. J. (1982). "The rate and extent of reaction between calcium hydroxyde and pulverised fuel ash." *Proceedings of the Use of PFA in Concrete, Leeds* 1: 71-81.
- Castro, N., Sorensen, B. et Broekmans, M. A. T. M. (2012). "Quantitative assessment of alkali-reactive aggregate mineral content through XRD using polished sections as a supplementary tool to RILEM AAR-1 (petrographic method)." *Cement and Concrete Research* 42(11): 1428-1437.
- Çelik, T. et Marar, K. (1996). "Effects of crushed stone dust on some properties of concrete." *Cement and Concrete Research* 26(7): 1121-1130.
- Chandra, S. et Berntsson, L. (1996). 9 - Use of silica fume in concrete. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing. William Andrew Publishing, Westwood, NJ*: 554-623.
- Charlwood, R. G. et Solymar, Z. V. (1994). "A review of alkali aggregate in hydro-electric plants and dams." *Hydropower Dams* 5: 31-62.
- Chatterji, S. et Clausson-Kaas, N. F. (1984). "Prevention of alkali-silica expansion by using slag-Portland cement." *Cement and Concrete Research* 14(6): 816-818.

- Chatterji, S., Jensen, A. D., Thaulow, N. et Christensen, P. (1986). "Studies of Alkali-Silica Reaction. Part 3. Mechanisms by which NaCl and Ca(OH)₂ affect the reaction." *Cement and Concrete Research* 16(2): 246-254.
- Chatterji, S. et Thaulow, N. (2000). "Some fundamental aspects of Alkali-Silica Reaction." *11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Quebec, Canada*: 21-30.
- Chatterji, S., Thaulow, N. et Jensen, A. D. (1987). "Studies of Alkali-Silica Reaction. Part 4. Effect of different alkali salt solutions on expansion." *Cement and Concrete Research* 17(5): 777-783.
- Chatterji, S., Thaulow, N. et Jensen, A. D. (1988). "Studies of Alkali-Silica Reaction, Part 6. Practical implications of a proposed reaction mechanism." *Cement and Concrete Research* 18(3): 363-366.
- Cheng, A., Chao, S. J. et Lin, W. T. (2012). "Effect of calcination temperature on pozzolanic reaction of calcined shale mortar." *Applied Mechanics and Materials* 174-177: 843-846.
- Chunxiang, Q., Hongding, G. et Mingshu, T. (1994). "Mechanism of mineral admixture suppressing Alkali-Silica Reaction: Part I, Corrosion degree of reactive aggregate in blended cement pastes and its correlations with expansion value and electric resistance change." *Cement and Concrete Research* 24(6): 1111-1120.
- Collepari, M., Marcialis, A., Massidda, L. et Sanna, U. (1976). "Low pressure steam curing of compacted lime-pozzolana mixtures." *Cement and Concrete Research* 6(4): 497-506.
- Collepari, M., Monosi, S. et Piccioli, P. (1995). "The influence of pozzolanic materials on the mechanical stability of aluminous cement." *Cement and Concrete Research* 25(5): 961-968.
- Comi, C., Fedele, R. et Perego, U. (2009). "A chemo-thermo-damage model for the analysis of concrete dams affected by Alkali-Silica Reaction." *Mechanics of Materials* 41(3): 210-230.
- Comi, C., Kirchmayr, B. et Pignatelli, R. (2012). "Two-phase damage modeling of concrete affected by Alkali-Silica Reaction under variable temperature and humidity conditions." *International Journal of Solids and Structures* 49(23-24): 3367-3380.
- Cong, X. et Kirkpatrick, R. J. (1996). "²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate." *Advanced Cement Based Materials* 3(3-4): 144-156.
- Constantiner, D. et Diamond, S. (2003). "Alkali release from feldspars into pore solutions." *Cement and Concrete Research* 33(4): 549-554.
- Çopuroğlu, O. (2010). "Effect of silica dissolution on the mechanical characteristics of alkali-reactive aggregates." *Journal of Advanced Concrete Technology* 8(1): 5-14.
- Couty, R. (1999). Réflexions sur la Réaction Alkali-Silice et les problèmes en suspens. Quels sont les résultats de la recherche qui peuvent faire l'objet d'un consensus? Conception des béton en vue d'une durée de vie donnée des ouvrages. *ESPCI*, Rapport rédigé dans le cadre des travaux du groupe AFGC.
- CSA A3001-08 (2008). "CSA A3001-08 - Cementitious materials for use in concrete".
- CSA-A23-2-14A (2009). "Potential expansivity of aggregates (procedure for length change due to AAR in concrete prisms at 38°C)".
- Cyr, M. et Carles-Gibergues, A. (2002). "Normalized age applied to AAR occurring in concretes with or without mineral admixtures." *Cement and Concrete Research* 32(11): 1771-1782.
- Cyr, M., Carles-Gibergues, A., Moisson, M. et Ringot, E. (2009a). "Mechanism of ASR reduction by reactive aggregate powders." *Advances in Cement Research*, 21(4): 147 -158.
- Cyr, M., Rivard, P. et Labrecque, F. (2009b). "Reduction of ASR-expansion using powders ground from various sources of reactive aggregates." *Cement and Concrete Composites* 31(7): 438-446.
- Dehaut, S. (2002). "Etude de la dégradation d'un béton soumis à la Réaction Alkali-Granulat." *Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Douai*.
- Dent Glasser, L. S. (1979). "Osmotic pressure and swelling of gels." *Cement and Concrete Research* 9: 515-517.
- Dent Glasser, L. S. (1980). "A reply to P.K. Metha's discussion of osmotic pressure and the swelling of gels." *Cement and Concrete Research* 10: 125-126.
- Dent Glasser, L. S. et Kataoka, N. (1981). "The chemistry of Alkali-Aggregate Reaction." *Cement and Concrete Research* 11(1): 1-9.

- Dercourt, J., Paquet, J., Thomas, P. et Langlois, C. (2006). Géologie: Objet, méthodes et modèles - Cours. *DUNOD*, Paris, 12^e édition
- Diamond, S. (1989). "ASR: another look of mechanisms." *8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*, Kyoto, Japan: 83-84.
- Diamond, S. (1997). "Alkali-Silica Reactions - Some paradoxes." *Cement and Concrete Composites* 19(5-6): 391-401.
- Diamond, S. (2000). "Chemistry and other characteristics of ASR gels." *11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR)*, Quebec, Canada: 31-40.
- Diamond, S., Barneyback, R. S. J. et Struble, L. J. (1981). "Physics and chemistry of Alkali-Silica Reactions." *5th International Conference on Alkali-Aggregate Reactions in Concrete (ICAAR)*, Cape Town, South Africa: 12.
- Dolar-Manantuan, L. (1983). Handbook of Concrete aggregate. A petrographic and technological evaluation. New York (NY): Noyes Publications.
- Donatello, S., Tyrer, M. et Cheeseman, C. R. (2010). "Comparison of test methods to assess pozzolanic activity." *Cement and Concrete Composites* 32(2): 121-127.
- Dove, P. M. (1995). Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity in weathering environments. Chemical weathering rates of silicate minerals. Reviews in Mineralogy. A. F. White et S. L. Brantley, editors. Washington (DC): Mineralogical Society of America 31: 235-290.
- Dron, R. (1990). "Thermodynamique de la Réaction Alkali-Silice." *Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées* 166: 55-59.
- Dron, R. et Brivot, F. (1993). "Thermodynamic and kinetic approach to the Alkali-Silica Reaction. Part 2: Experiment." *Cement and Concrete Research* 23(1): 93-103.
- Dron, R., Brivot, F. et Chaussadent, T. (1998). "Mécanisme de la Réaction Alkali-Silice." *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 214: 61-68.
- Duchesne, J. et Bérubé, M. A. (1994). "The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: Another look at the reaction mechanisms part 1: Concrete expansion and portlandite depletion." *Cement and Concrete Research* 24(1): 73-82.
- Dyni, J. R. (2005). Scientific Investigation report 2005-5294: Geology and Resources of some world oil-shale deposits. USGS, Science for a changing world. Denver, Colorado, Tom Judkins.
- El-Didamony, H., Heikal, M. et Abd El Aleem, S. (2012). "Influence of delayed addition time of sodium sulfanilate phenol formaldehyde condensate on the hydration characteristics of sulfate resisting cement pastes containing silica fume." *Construction and Building Materials* 37(0): 269-276.
- El-Didamony, H., Khalil, K. A. et El-Attar, M. S. (2000). "Physicochemical characteristics of fired clay-limestone mixes." *Cement and Concrete Research* 30(1): 7-11.
- El-Hemaly, S. A. S., Mohan, K. et Taylor, H. F. W. (1978). "Autoclaved lime-quartz materials II. Thermogravimetry and trimethylsilylation." *Cement and Concrete Research* 8(6): 671-676.
- Fairbairn, E. M. R., Ribeiro, F. L. B., Lopes, L. E., Toledo-Filho, R. D. et Silvano, M. M. (2006). "Modelling the structural behaviour of a dam affected by Alkali-Silica Reaction." *Communications in Numerical Methods in Engineering* 22(1): 1-12.
- Farage, M. C. R., Alves, J. L. D. et Fairbairn, E. M. R. (2004). "Macroscopic model of concrete subjected to Alkali-Aggregate Reaction." *Cement and Concrete Research* 34(3): 495-505.
- Feige, V. F. (1992). "Zur wirtschaftlichen Verwertung des Ölschiefers bei Rohrbach Zement." *Zement-Kalk-Gips International* 2(45).
- Feldman, R. F. et Serada, P. J. (1970). "A new model for hydrated portland cement and its practical implication." *Engineering Journal* 53(8-9): 53-59.
- Feng, N. Q., Chan, S. Y. N., He, Z. S. et Tsang, M. K. C. (1997). "Shale ash concrete." *Cement and Concrete Research* 27(2): 279-291.
- Feng, X.-p., Niu, X.-l., Bai, X., Liu, X.-m. et Sun, H.-h. (2007). "Cementing Properties of Oil Shale Ash." *Journal of China University of Mining and Technology* 17(4): 498-502.
- Feng, X., Balcom, B. J., Thomas, M. D. A. et Bremner, T. W. (2008). "Na and Li ion diffusion in modified ASTM C 1260 test by Magnetic Resonance Imaging (MRI)." *Cement and Concrete Research* 38(12): 1409-1415.

- Flechsenhar, M. et Sasse, C. (1995). "Solar gasification of biomass using oil shale and coal as candidate materials." *Energy* 20(8): 803-810.
- Flörke, O. W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K. et Wirth, R. (1991). "Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure." *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie Abhandlungen* 163: 19-42.
- Flörke, O. W., Jones, J. B. et Schmincke, H. U. (1976). "A new microcrystalline silica mineral from Gran Canaria." *Zeitschrift fur Kristallographie* 143: 156-165.
- Foucault, A. et Raoult, J.-F. (2000). Dictionnaire de géologie. *DUNOD. Masson Sciences*, Paris, 5^e édition: 379 pp.
- Fournier, B., Chevrier, R., de Grosbois, M., Lisella, R., Folliard, K., Ideker, J., Shehata, M., Thomas, M. et Baxter, S. (2004). "The accelerated concrete prism test (60°C): Variability of the test method and proposed expansion limits." *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAAR), Beijing, China* 1: 314-323.
- Fournier, B., Ideker, J. H., Folliard, K. J., Thomas, M. D. A., Nkinamubanzi, P.-C. et Chevrier, R. (2009). "Effect of environmental conditions on expansion in concrete due to Alkali-Silica Reaction (ASR)." *Materials Characterization* 60(7): 669-679.
- Fox, J. B., Ambuken, P. V., Stretz, H. A., Peascoe, R. A. et Payzant, E. A. (2010). "Organomontmorillonite barrier layers formed by combustion: Nanostructure and permeability." *Applied Clay Science* 49(3): 213-223.
- Friede, B. (2006). "Microsilica-characterization of an unique additive." *10th International Inorganic-Bonded Fiber Composites Conference (IIBCC), Sao Paulo, Brazil*: 135-144.
- Frimmel, A., Oschmann, W. et Schwark, L. (2004). "Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW Germany: I. Influence of sea-level variation on organic facies evolution." *Chemical Geology* 206(34): 199-230.
- Fronde, C. (1945). "Secondary Dauphiné twinning in quartz." *American Mineralogist* 30: 447-461.
- Fronde, C. (1978). "Characters of quartz fibers." *American Mineralogist* 63(1-2): 17-27.
- Furusawa, Y., Ohga, H. et Uomoto, T. (1994). "Analytical Study Concerning Prediction of Concrete Expansion Due to Alkali-Silica Reaction." *American Concrete Institute - Special Publication* 145: 757-780.
- Gao, G.-M., Zou, H.-F., Gan, S.-C., Liu, Z.-J., An, B.-C., Xu, J.-J. et Li, G.-H. (2009). "Preparation and properties of silica nanoparticles from oil shale ash." *Powder Technology* 191(1-2): 47-51.
- Gao, X. X., Cyr, M., Multon, S. et Sellier, A. (2013). "A comparison of methods for chemical assessment of reactive silica in concrete aggregates by selective dissolution." *Cement and Concrete Composites* 37: 82-94.
- García-Díaz, E., Riche, J., Bulteel, D. et Vernet, C. (2006). "Mechanism of damage for the Alkali-Silica Reaction." *Cement and Concrete Research* 36(2): 395-400.
- García-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A. et Macphee, D. E. (2011). "Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O." *Cement and Concrete Research* 41(9): 923-931.
- García Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. et Macphee, D. E. (2010). "Effect on fresh C-S-H gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium." *Cement and Concrete Research* 40(1): 27-32.
- Gartner, E. M. (1997). "A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate." *Cement and Concrete Research* 27(5): 665-672.
- Gartner, E. M., Kurtis, K. E. et Monteiro, P. J. M. (2000). "Proposed mechanism of C-S-H growth tested by soft X-ray microscopy." *Cement and Concrete Research* 30(5): 817-822.
- Gauffinet, S., Finot, É., Lesniewska, E. et Nonat, A. (1998). "Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 327(4): 231-236.
- Ghanem, H., Zollinger, D. et Lytton, R. (2010). "Determination of the Main Parameters of Alkali-Silica Reaction Using System Identification Method." *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering* 22(9): 865-873.

- Ghanem, H., Zollinger, D., Lytton, R. et Ghanem, N. (2012). "Determining ASR characteristics using dilatometer method." *Construction and Building Materials* 36(0): 1008-1015.
- Gieergiczny, Z. et Werynska, A. (1989). "Influence of fineness of fly ashes on their hydraulic activity." *3rd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Trondheim. American Concrete Institute Special Publication* 114; 1: 97-115.
- Glasser, F. P. (1992). *The Alkali-Silica Reaction in Concrete. Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction. R. N. Swamy. Van Nostrand Reinhold, New York*: 30-53.
- Glasser, F. P. et Marr, J. (1985). "Alkali binding potential of OPC and blended cements " *Cemento* 82: 85-94.
- Goldman, A. et Bentur, A. (1993). "The influence of microfillers on enhancement of concrete strength." *Cement and Concrete Research* 23(4): 962-972.
- Góra, D., Anthony, E. J., Bulewicz, E. M. et Jia, L. (2006). "Steam reactivation of 16 bed and fly ashes from industrial-scale coal-fired fluidized bed combustors." *Fuel* 85(1): 94-106.
- Goshtasby, A. et Nikolov, S. (2007). "Image fusion: Advances in the state of the art." *Information Fusion* 8(2): 114-118.
- Götze, J. (2009). "Chemistry, textures and physical properties of quartz - geological interpretation and technical application." *Mineralogical Magazine* 73(4): 645-671.
- Graetsch, H. A. et Grünberg, J. M. (2011). "Microstructure of flint and other chert raw materials*." *Archaeometry* In Press.
- Greenberg, S. A. (1956). "The Chemisorption of Calcium Hydroxide by Silica." *The Journal of Physical Chemistry* 60(3): 325-330.
- Grimal, E. (2007). "Caractérisation des effets du gonflement provoqué par la Réaction Alcali-Silice sur le comportement mécanique d'une structure en béton." *Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier - Toulouse III*.
- Grimal, E., Sellier, A., Multon, S., Le Pape, Y. et Bourdarot, E. (2010). "Concrete modeling for expertise of structures affected by Alkali-Aggregate Reaction." *Cement and Concrete Research* 40(4): 502-507.
- Groves, S. J., Williamson, J. et Sanyal, A. (1987). "Decomposition of pyrite during pulverized coal combustion." *Fuel* 66(4): 461-466.
- Gudmundsson, G. et Olafsson, H. (2004). "Long term effects of natural pozzolans and silica fumes against Alkali-Silica reaction in concrete." *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, Beijing, China*: 538-543.
- Guédon-Dubied, J. S., Cadoret, G., Durieux, V., Martineau, F., Fasseu, F. et van Overkeke, V. (2000). "Etude du calcaire Tournaisien de la carrière Cimescaut à Antoing (Belgique). Analyse pétrographique et chimique et réactivité aux alcalins." *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 226: 57-66.
- Gutt, W. et Nixon, P. J. (1979). "Use of waste products in the construction industry - Analysis of the RILEM Symposium by Correspondence." *Materials & Structures* 12(70): 255-306.
- Habert, G., Choupay, N., Montel, J. M., Guillaume, D. et Escadeillas, G. (2008). "Effects of the secondary minerals of the natural pozzolans on their pozzolanic activity." *Cement and Concrete Research* 38(7): 963-975.
- Hadley (2010). "Hadley, A. 2010. Combine ZP " <http://www.hadleyweb.pwp.blueyonder.co.uk/index.htm>.
- Hajjaji, M. et Mezouari, H. (2011). "A calcareous clay from Tamesloht (Al Haouz, Morocco): Properties and thermal transformations." *Applied Clay Science* 51(4): 507-510.
- Hallam, A. (1967). "The depth significance of shales with bituminous laminae." *Marine Geology* 5(5-6): 481-493.
- Hallam, A. et Bradshaw, M. J. (1979). "Bituminous shales and oolitic ironstones as indicators of transgressions and regressions." *Journal of the Geological Society* 136(2): 157-164.
- Hanna, W. C. (1947). "Unfavorable chemical reaction of aggregates in concrete and a suggestive corrective." *Proceedings ASTM* 47: 986.
- Hanni, R. (1996). "Energy and valuable material by-product from firing Estonian oil shale." *Waste Management* 16(1-3): 97-99.

- Hasdemir, S., Tuğrul, A. et Yilmaz, M. (2012). "Evaluation of alkali reactivity of natural sands." *Construction and Building Materials* 29(0): 378-385.
- Haugen, M., Lindgård, J., Åkesson, U. et Schouenborg, B. (2008). "Experience from using the RILEM AAR-1 petrographic method among European petrographers - part of the PARTNER project." *13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Trondheim*: 744-753.
- He, C., Makovicky, E. et Osbæck, B. (1995a). "Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite." *Applied Clay Science* 9(5): 337-354.
- He, C., Makovicky, E. et Osbæck, B. (1996). "Thermal treatment and pozzolanic activity of Na- and Ca-montmorillonite." *Applied Clay Science* 10(5): 351-368.
- He, C., Osbæck, B. et Makovicky, E. (1995b). "Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects." *Cement and Concrete Research* 25(8): 1691-1702.
- Heaney, P. J. (1994). Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. Silica: physical behaviour, geochemistry and materials applications. Reviews in Mineralogy. P. J. Heaney, C. T. Prewitt et G. V. Gibbs, editors, Washington (DC): Mineralogical Society of America, 29: 1-40.
- Helmuth, R. et Stark, D. (1992). "Alkali-silica reactivity mechanisms." *Materials Science of Concrete* 3: 131-208.
- Hennebert, M. et Doremus, P. (1997). "Note explicative de la carte géologique de Wallonie, Hainaut-Tournai 1/25.000." *Ministère de la Région Wallonne, Direction générale des ressources naturelles et de l'environnement* 37 5-6.
- Hilger, J. (2003). "Combined utilization of oil shale energy and oil shale minerals within the production of cement and other hydraulic binders." *Oil shale* 20(3): 347-355.
- Hobbs, D. W. (1988). Alkali-Silica Reaction in concrete. *Thomas Taylor ed., London*: 22-27.
- Hong, S.-Y. et Glasser, F. P. (1999). "Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase." *Cement and Concrete Research* 29(12): 1893-1903.
- Hong, S.-Y. et Glasser, F. P. (2002). "Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina." *Cement and Concrete Research* 32(7): 1101-1111.
- Hornain, H. (1993). "Mécanismes physico-chimiques d'alcalis-réactions." *Annales de l'ITBTP* 29: 97-113.
- Hou, X., Struble, L. J. et Kirkpatrick, R. J. (2004). "Formation of ASR gel and the roles of C-S-H and portlandite." *Cement and Concrete Research* 34(9): 1683-1696.
- Hu, G., Dam-Johansen, K., Wedel, S. et Hansen, J. P. (2006). "Decomposition and oxidation of pyrite." *Progress in Energy and Combustion Science* 32(3): 295-314.
- Hutton, A. C. (1987). "Petrographic classification of oil shales." *International Journal of Coal Geology* 8: 203-231.
- Hutton, A. C. (1991). "Classification, organic petrography and geochemistry of oil shale." *Proceedings Eastern Oil Shale Symposium: Lexington, University of Kentucky Institute for Mining and Minerals Research*: 163-172.
- Ichikawa, T. (2009). "Alkali-Silica Reaction, pessimum effects and pozzolanic effect." *Cement and Concrete Research* 39(8): 716-726.
- Ichikawa, T. et Miura, M. (2007). "Modified model of Alkali-Silica Reaction." *Cement and Concrete Research* 37(9): 1291-1297.
- Igarashi, S.-i., Watanabe, A. et Kawamura, M. (2005). "Evaluation of capillary pore size characteristics in high-strength concrete at early ages." *Cement and Concrete Research* 35(3): 513-519.
- Iler, R. K. (1955). The colloid chemistry of silica and silicates. Cornell University Press, Ithaca, New York.
- Iler, R. K. (1979). The chemistry of silica. A Wiley-Interscience Publication. *John Wiley and Sons Inc, New York*.
- Ingel, G., Levy, M. et Gordon, J. (1991). "Gasification of oil shales by solar energy." *Solar Energy Materials* 24(1-4): 478-489.

- Isaia, G. C., Gastaldini, A. L. G. et Moraes, R. (2003). "Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete." *Cement and Concrete Composites* 25(1): 69-76.
- Ish-Shalom, M., Bentur, A. et Grinberg, T. (1980). "Cementing properties of oil-shale ash: I. Effect of burning method and temperature." *Cement and Concrete Research* 10(6): 799-807.
- Jaber, J. O. et Probert, S. D. (2000). "Non-isothermal thermogravimetry and decomposition kinetics of two Jordanian oil shales under different processing conditions." *Fuel Processing Technology* 63(1): 57-70.
- Jassim, E., Benson, S. A., Bowman, F. M. et Seames, W. S. (2011). "The influence of fragmentation on the behavior of pyrite particles during pulverized coal combustion." *Fuel Processing Technology* 92(5): 970-976.
- Jenkyns, H. C. (1985). "The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts." *Geologische Rundschau* 74(3): 505-518.
- Jenkyns, H. C. (1988). "The the Early Toarcian (Jurassic) anoxic event: stratigraphic, sedimentary and geochemical evidence." *American Journal of Science* 288(2): 101-151.
- Jenkyns, H. C. et Clayton, C. J. (1986). "Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic." *Sedimentology* 33(1): 87-106.
- Jenkyns, H. C. et Clayton, C. J. (1997). "Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event." *Sedimentology* 44(4): 687-706.
- Jenkyns, H. C., Gröcke, D. R. et Hesselbo, S. P. (2001). "Nitrogen isotope evidence for water mass denitrification during the Early Toarcian (Jurassic) oceanic anoxic event." *Paleoceanography* 16(6): 593-603.
- Jensen, A. T., Worhik, C. J., Drenck, K. et Krogh Andersen, E. (1957). "A classification of Danish flints based on X-ray diffractometry." *Committee on alkali reactions in concrete. Progress Report D.J. Copenhagen*.
- Jones, F. E. et Tarleton, R. D. (1958). "Reactions between aggregates and Cement". National Building Research Paper 25. Pt VI, HMSO, London
- Jones, J. B. et Segnit, E. R. (1969). "Water in Sphere-Type Opal." *Mineralogical Magazine* 37: 357-361.
- Jorgensen, F. R. A. et Moyle, F. J. (1982). "Phases formed during the thermal analysis of pyrite in air." *Journal of thermal analysis* 25(2): 473-485.
- Joshi, M. S. et Paul, B. K. (1977). "Surface structures of trigonal bipyramidal faces of natural quartz crystals." *American Mineralogist* 62: 122-126.
- Juenger, M. C. G. et Ostertag, C. P. (2004). "Alkali-silica reactivity of large silica fume-derived particles." *Cement and Concrete Research* 34(8): 1389-1402.
- Kanitpanyacharoen, W., Kets, F. B., Wenk, H.-R. et Wirth, R. (2012). "Mineral preferred orientation and microstructure in the Posidonia shale in relation to different degrees of thermal maturity." *Clays and Clay Minerals* 60(3): 315-329.
- Kar, A., Ray, I., Unnikrishnan, A. et Davalos, J. F. (2012). "Estimation of C-S-H and calcium hydroxide for cement pastes containing slag and silica fume." *Construction and Building Materials* 30: 505-515.
- Khalfaoui, A., Kacim, S. et Hajjaji, M. (2006). "Sintering mechanism and ceramic phases of an illitic-chloritic raw clay." *Journal of the European Ceramic Society* 26(1): 161-167.
- Khan, M. I. (2003). "Isoresponses for strength, permeability and porosity of high performance mortar." *Building and Environment* 38(8): 1051-1056.
- Khedaywi, T., Yeğınobalı, A., Smadi, M. et Cabrera, J. (1990). "Pozzolanic activity of Jordanian oil shale ash." *Cement and Concrete Research* 20(6): 843-852.
- Kikas, W., Ojaste, K. et Raado, L. (1999). "Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion in den aus estnischem Portlandölschieferzement hergestellten Betonen." *ZKG international* 52(2): 106-111.
- Knudsen, T. et Thaulow, N. (1975). "Quantitative microanalyses of alkali-silica gel in concrete." *Cement and Concrete Research* 5(5): 443-454.

- Knutson, C. F., Smith, R. P. et Russell, B. F. (1989). "History and Some Potentials of on Shale Cement." *22nd Oil Shale Symposium Proceedings: Colorado School of Mines*: 184-198.
- Kok, M. V. (2001). "Thermal investigation of Seyitomer oil shale." *Thermochimica Acta* 369: 149-155.
- Koukouzas, N., Ward, C. R., Papanikolaou, D., Li, Z. et Ketikidis, C. (2009). "Quantitative evaluation of minerals in fly ashes of biomass, coal and biomass-coal mixture derived from circulating fluidised bed combustion technology." *Journal of Hazardous Materials* 169(1-3): 100-107.
- Kropp, J. (1995). Relations between transport characteristics and durability. Performance of Concrete as a Criterion of its Durability. *J. Kropp et H. K. Hilsdorf. RILEM Report 12, Technical Committee TC 116-PCD*, 5: 138.
- Kurdowski, W. et Sobon, M. (1999). "Mineral Composition of Build-up in Cement Kiln Preheater." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 55(3): 1021-1029.
- Kurtis, K. E., Monteiro, P. J. M., Brown, J. T. et Meyer-Ilse, W. (1998). "Imaging of ASR Gel by Soft X-Ray Microscopy." *Cement and Concrete Research* 28(3): 411-421.
- Lambert, P., Rieu, R. et Patier, M. (1973). "Les pouzzolanes en technique routière." *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 64: 63-75.
- Langan, B. W., Weng, K. et Ward, M. A. (2002). "Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement." *Cement and Concrete Research* 32(7): 1045-1051.
- Langer, K. et Flörke, O. W. (1974). "Near infrared absorption spectra (4,000–9,000 cm⁻¹) of opals and the role of "water" in these SiO₂-nH₂O minerals." *Fortschritt der Mineralogie* 52: 17-51.
- Larive, C. (1997). "Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcali-réaction et de ses effets mécaniques." *Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*.
- Larive, C., Laplaud, A. et Coussy, O. (2000). "The role of water in Alkali-Silica Reaction." *11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Quebec, Canada*: 61–70.
- LCPC (1994). "Recommandations pour la prévention des désordres dus à l'alcali réaction." *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées*.
- Le Roux, A. (1999). "Méthodes pétrographiques d'étude d'alcali-réaction." *Bulletin de géologie de l'ingénieur* 44: 47-54.
- Lea, F. M. et Hewlett, P. (2004). *Lea's chemistry of cement and concrete*. Fourth Edition, Elsevier Science & Technology Books.
- Lecoq, X. (1993). "Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca₃SiO₅ et des caractéristiques de ses produits de réaction." *Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne*.
- Léger, P., Côté, P. et Tinawi, R. (1996). "Finite element analysis of concrete swelling due to Alkali-Aggregate Reactions in dams." *Computers & Structures* 60(4): 601-611.
- Lempp, C., Natau, O., Bayer, U. et Welte, D. H. (1994). "The effect of temperature on rock mechanical properties and fracture mechanisms in source rocks - Experimental results." *Conference paper of Rock Mechanics in Petroleum Engineering, Delft, Netherlands*: 147-154.
- Li, C., Sun, H. et Li, L. (2010). "A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements." *Cement and Concrete Research* 40(9): 1341-1349.
- Lindgård, J., Andiç-Çakir, Ö., Fernandes, I., Rønning, T. F. et Thomas, M. D. A. (2012). "Alkali-Silica Reactions (ASR): Literature review on parameters influencing laboratory performance testing." *Cement and Concrete Research* 42(2): 223-243.
- Littke, R. (1993). Weathering of posidonia shale in northern germany. Deposition, diagenesis and weathering of organic matter-rich sediments. *Springer Berlin Heidelberg*: 169-185.
- Littke, R. et Rullkötter, J. (1987). "Mikroskopische und makroskopische unterschiede zwischen profilen unreifen und reifen posidonienschiefers aus der hilsnude." *Facies* 17: 171-179.
- Locati, F., Marfil, S. et Baldo, E. (2010). "Effect of ductile deformation of quartz-bearing rocks on the Alkali-Silica Reaction." *Engineering Geology* 116(1-2): 117-128.
- Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E. et Scrivener, K. (2008). "Influence of limestone on the hydration of Portland cements." *Cement and Concrete Research* 38(6): 848-860.

- Lothenbach, B., Scrivener, K. et Hooton, R. D. (2011). "Supplementary cementitious materials." *Cement and Concrete Research* 41(12): 1244-1256.
- Lukschová, Š., Přikryl, R. et Pertold, Z. (2009a). "Evaluation of the alkali-silica reactivity potential of sands." *Magazine of Concrete Research* 61(8): 645-654.
- Lukschová, Š., Přikryl, R. et Pertold, Z. (2009b). "Petrographic identification of alkali-silica reactive aggregates in concrete from 20th century bridges." *Construction and Building Materials* 23(2): 734-741.
- Maas, A. J., Ideker, J. H. et Juenger, M. C. G. (2007). "Alkali silica reactivity of agglomerated silica fume." *Cement and Concrete Research* 37(2): 166-174.
- Madani, H., Bagheri, A. et Parhizkar, T. (2012). "The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement." *Cement and Concrete Research* 42(12): 1563-1570.
- Malhotra, V. M. (1993). "Fly Ash, Slag, Silica Fume, and Rice Husk Ash in Concrete: A Review." *Concrete International* 15(4): 23-28.
- Malvar, L. J., Cline, G. D., Burke, D. F., Rollings, R., Sherman, T. W. et Greene, J. (2002). "Alkali-Silica Reaction mitigation: state-of-the-art and recommendations." *ACI Materials Journal* 99(5): 1-14.
- Mansy, J.-L., Guennoc, P., Robaszynski, F., Amédéo, F., Auffret, J.-P., Vidier, J.-P., Lamarche, J., Lefèvre, D., Sommé, J., Brice, D., Mistiaen, B., Prud'Homme, A., Rohart, J.-C. et Vachard, D. (2007). "Note explicative de la carte géologique de la France 1/50000. Marquise." *BRGM Editions. Service géologique national. 2ème édition.*
- Matterne, V. et Lepetz, S. (2003). "Elevage et agriculture dans le Nord de la Gaule durant l'époque gallo-romaine : une confrontation des données archéologiques et carpologiques." *Revue archéologique de Picardie* 1(1-2): 23-35.
- Mattioli, E., Pittet, B., Young, J. R. et Bown, P. R. (2004). "Biometric analysis of Pliensbachian-Toarcian (Lower Jurassic) coccoliths of the family Biscutaceae: intra- and interspecific variability versus palaeoenvironmental influence." *Marine Micropaleontology* 52(1-4): 5-27.
- Mazloom, M., Ramezani pour, A. A. et Brooks, J. J. (2004). "Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete." *Cement and Concrete Composites* 26(4): 347-357.
- McKeen, R. G., Lenke, L. R. et Pallachulla, K. K. (1998). "Mitigation of alkali silica reactivity in New Mexico." *Materials Research Center, University of New Mexico, Albuquerque, NM.*
- McNally, C. et Richardson, M. G. (2005). "Reactivity assessment of aggregates: role of chert crystallinity." *American Concrete Institute - Material Journal* 102(3): 163-169.
- McNally, C., Richardson, M. G., Carr, A. J. et Strogen, P. (2004). "Domain size as a parameter for studying the potential alkali-silica reactivity of chert-bearing aggregates." *Magazine of Concrete Research* 56(4): 201-209.
- Measson, M. (1978). "Etude en vue d'une utilisation de l'énergie solaire des propriétés pouzzolaniques dues aux traitements thermiques des matériaux naturels." *Rapport de DEA, Laboratoire de Mineralogie et Cristallographie, Université de Toulouse*: 206.
- Mehta, P. K. et Monteiro, P. J. M. (1993). *Concrete: structure, properties, and materials*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Meny, B. et Schiessl, P. (1997). "The reaction of silica fume at early ages." *10th International Congress on the Chemistry of Cement, Goteborg* 3: 8.
- Michel, B. (2000). "Flint reactivity." *11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Québec, Canada*: 71-80.
- Michel, B., Thiébaud, J. et Wackenheim, C. (2003). "Relation of the mineralogy of aggregates in the understanding of the risks of the alkali reaction." *Bulletin of engineering geology and the environment* 62: 145-153.
- Miehe, G. et Graetsch, H. (1992). "Crystal structure of moganite: a new structure type of silica." *European Journal of Mineralogy* 4(4): 693-706.
- Miehe, G., Graetsch, H. et Flörke, O. W. (1984). "Crystal structure and growth fabric of length-fast chalcedony." *Physics and Chemistry of Minerals* 10: 197-199.
- Millot, G. (1964). *Géologie des argiles. Masson et Cie, Paris*: 499 pp.

- Mitchell, D. R. G., Hinczak, I. et Day, R. A. (1998). "Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes." *Cement and Concrete Research* 28(11): 1571-1584.
- Mladenovič, A., Štrum, S., Mirtič, B. et Strupi Šuput, J. (2009). "Alkali-Silica Reaction in mortars made from aggregates having different degrees of crystallinity." *Ceramics - Silikaty* 53(1): 31-41.
- Moisson, M. (2005). "Contribution à la maîtrise de la Réaction Alkali-Silice par ajout de fines de granulats réactifs." *Thèse de doctorat de l'Institut National de Sciences Appliquées de Toulouse*.
- Monnin, Y. (2005). "Methodologie pour décrire le gonflement multi échelle de calcaires siliceux soumis à la Réaction Alkali-Silice dans le matériau béton." *Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Douai et de l' Université d'Artois*.
- Monnin, Y., Degrugilliers, P., Bulteel, D. et Garcia-Diaz, E. (2004). "Alkali-Silica Reaction on siliceous limestone : a method to measure the reaction degree." *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAAR), Beijing, China* 2: 948-955.
- Monnin, Y., Dégrugilliers, P., Bulteel, D. et Garcia-Diaz, E. (2006). "Petrography study of two siliceous limestones submitted to Alkali-Silica Reaction." *Cement and Concrete Research* 36(8): 1460-1466.
- Monteiro, P. J. M., Wang, K., Sposito, G., dos Santos, M. C. et de Andrade, W. P. (1997). "Influence of mineral admixtures on the Alkali-Aggregate Reaction." *Cement and Concrete Research* 27(12): 1899-1909.
- Moropoulou, A., Cakmak, A., Labropoulos, K. C., Van Grieken, R. et Torfs, K. (2004). "Accelerated microstructural evolution of a calcium-silicate-hydrate (C-S-H) phase in pozzolanic pastes using fine siliceous sources: Comparison with historic pozzolanic mortars." *Cement and Concrete Research* 34(1): 1-6.
- Mostafa, N. Y., Mohsen, Q., El-Hemaly, S. A. S., El-Korashy, S. A. et Brown, P. W. (2010). "High replacements of reactive pozzolan in blended cements: Microstructure and mechanical properties." *Cement and Concrete Composites* 32(5): 386-391.
- Mõtlep, R., Kirsimäe, K., Talviste, P., Puura, E. et Jürgenson, J. (2007). "Mineral composition of estonian oil shale semi-coke sediments." *Oil Shale* 24(3): 405-422.
- Moundoungou, I. (2010). "Une étude de faisabilité pour une meilleure utilisation dans le matériau béton de granulats "potentiellement réactifs" vis à vis de la Réaction Alkali-Silice." *Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille 1*.
- Moundoungou, I., Bulteel, D., Garcia-Diaz, E. et Degrugilliers, P. (2009). "The Use of Pessimism Effect to Reduce the Expansion of Concretes Based on ASR Reactive Aggregates." *10th American Concrete Institute - International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues*.
- Multon, S., Cyr, M., Sellier, A., Diederich, P. et Petit, L. (2010). "Effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion." *Cement and Concrete Research* 40(4): 508-516.
- Multon, S., Cyr, M., Sellier, A., Leklou, N. et Petit, L. (2008). "Coupled effects of aggregate size and alkali content on ASR expansion." *Cement and Concrete Research* 38(3): 350-359.
- Multon, S. p., Sellier, A. et Cyr, M. (2009). "Chemo-mechanical modeling for prediction of Alkali-Silica Reaction (ASR) expansion." *Cement and Concrete Research* 39(6): 490-500.
- Murchison, R. I. (1849). "On the geological structure of the Alps, Carpathians and Apennines, more especially on the transition from secondary to tertiary types and the existence of vast Eocene deposits in Southern Europe." *Philosophical Magazine Series 3* 34(228): 207-216.
- Murchison, R. I. (2011). *On the Geological Structure of the Alps, Apennines and Carpathians: More Especially to Prove a Transition from Secondary to Tertiary Rocks, and the Development of Eocene Deposits in Southern Europe*, Cambridge University Press.
- Music, S., Popović, S. et Ristić, M. (1992). "Thermal decomposition of pyrite." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 162(2): 217-226.
- Netzel, D. A. et Turner, J. P. (2001). "¹H NMR study of the hydration kinetics of coal fly ash and spent oil shale." *Fuel* 80(3): 303-312.

- Nielsen, A. (1983). "Service life prediction and Alkali-Silica Reaction." *6th International Conference on alkalis in Concrete, Copenhagen, Denmark*: 411-418.
- Nixon, P. et Blackwell, B. (2000). "News UK guidance and specifications to minimise risk of damage to concrete from ASR." *11th International Conference of Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAAR), Quebec, Canada*: 723-732.
- Nonat, A. (2004). "The structure and stoichiometry of C-S-H." *Cement and Concrete Research* 34(9): 1521-1528.
- Nonat, A. et Lecoq, X. (1998). The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C3S hydration under controlled condition. NMR Spectroscopy of Cement Based Materials. P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni et P. Sozzani. Springer Verlag, Berlin Heidelberg: 197-207.
- Oates, J. A. H. (1998). Lime and Limestone, Chemistry and Technology: production and uses. Joseph Wiley and Sons. Wiley-VCH,, Germany: p208, 455 pp.
- OCDE (1989). "Durabilité des ponts routiers en béton." *Organisation de coopération et de développement économiques, Groupe d'experts scientifiques* Paris.
- Pardal, X., Pochard, I. et Nonat, A. (2009). "Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions." *Cement and Concrete Research* 39(8): 637-643.
- Pearson, J. C. et Laughlin, G. F. (1923). "An investigation case of dangerous aggregate." *Proceedings of the American Concrete Institute* 19: 142-154.
- Persoff, P. et Fox, J. P. (1979). "Control strategies for abandoned in-situ oil shale retorts." *Lawrence Berkeley Laboratory, University of California*.
- Peters, H. (1987). "Exploitation of oil schale at Rohrbach cement plant." *World Cement* 18(8): 320-322.
- Petit, R. (1962). "Observations nouvelles sur les bancs anciens de galets du Marquenterre." *Annales de Société géologique du Nord* t. 82, 3e trim.: 135-148.
- Pettersson, K. (1992). "Effects of silica fume on alkali-silica expansion in mortar specimens." *Cement and Concrete Research* 22(1): 15-22.
- Pipilikaki, P. et Beazi-Katsioti, M. (2009). "The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes." *Construction and Building Materials* 23(5): 1966-1970.
- Ponce, J. M. et Batic, O. R. (2006). "Different manifestations of the Alkali-Silica Reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate." *Cement and Concrete Research* 36(6): 1148-1156.
- Poole, A. B. (1992). "Alkali silica reactivity mechanisms of gel formation and expansion." *9th International conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAAR), London, Angleterre*: 782-789.
- Poole, A. B. (2004). "The effects of ionic mobilities on Alkali-Silica Reaction progression in concretes." *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAAR), Beijing, China*: 163-172.
- Poon, C. S., Kou, S. C. et Lam, L. (2006). "Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete." *Construction and Building Materials* 20(10): 858-865.
- Powers, T. C. et Brownyards, T. L. (1948). "Studies of the physical properties of hardened cement paste". *Research Laboratories of the Portland Cement Association, Chicago, bulletin* 22
- Poyet, P. (2003). "Etude de la dégradation des ouvrages en béton atteints de la réaction alcali-silice: approche expérimentale et modélisation numérique multi-échelle des dégradations dans un environnement hydrochemo-mécanique variable." *These de Doctorat de l'Université de Marne la Vallée, France*.
- Prauss, M., Ligouis, B. et Luterbacher, H. (1991). "Organic matter and palynomorphs in the 'Posidonienschiefer' (Toarcian, Lower Jurassic) of southern Germany." *Geological Society, London, Special Publications* 58: 335-351.
- Prezzi, M., Monteiro, P. J. M. et Sposito, G. (1997). "The Alkali-Silica Reaction, Part I: Use of the double layer theory to explain the behaviour of reaction products gels." *American Concrete Institute - Materials Journal, Technical paper* 94.M2.

- Prost, R. et Bruand, A. (1988). "Analyse minéralogique quantitative d'un échantillon de sol: utilisation des données concernant la composition chimique de l'échantillon." *Agronomie* 1(8): 15-22.
- Puertas, F. et Fernández-Jiménez, A. (2003). "Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes." *Cement and Concrete Composites* 25(3): 287-292.
- Querol, X., Fernandez Turiel, J. L. et Lopez Soler, A. (1994). "The behaviour of mineral matter during combustion of spanish subbituminous and brown coals." *Mineralogical Magazine* 58: 119-133.
- Ramachandran, V. S. (1998). "Alkali-aggregate expansion inhibiting admixtures." *Cement and Concrete Composites* 20(2-3): 149-161.
- Ramyar, K., Topal, A. et Andıç, Ö. (2005). "Effects of aggregate size and angularity on Alkali-Silica Reaction." *Cement and Concrete Research* 35(11): 2165-2169.
- Rasband, W. S. (1997-2012). Image J, U.S., National Institutes of Health. Bethesda, Maryland, USA.
- Reinhardt, H. W. et Mielich, O. (2011). "A fracture mechanics approach to the crack formation in alkali-sensitive grains." *Cement and Concrete Research* 41(3): 255-262.
- Richardson, I. G. (1999). "The nature of C-S-H in hardened cements." *Cement and Concrete Research* 29(8): 1131-1147.
- Richardson, I. G. (2008). "The calcium silicate hydrates." *Cement and Concrete Research* 38(2): 137-158.
- Richardson, I. G. et Groves, G. W. (1993). "The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes." *Cement and Concrete Research* 23(1): 131-138.
- Riche, J. (2003). "La Réaction Alkali-Silice: Approche cinétique et mécanisme d'expansion, étude d'un système silex-chaux-potasse." *Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Douai*.
- Röhl, H.-J. et Schmid-Röhl, A. (2005). "Lower toarcian (upper liassic) black shales of the central european epicontinental basin: a sequence stratigraphic case study from the sw german posidonia shale." *SEPM Special publication* 82: 165-189.
- Röhl, H.-J., Schmid-Röhl, A., Oschmann, W., Frimmel, A. et Schwark, L. (2001a). "Erratum to "The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate" : [Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeocol. 165 (2001) 27-52]." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 169(3-4): 271-299.
- Röhl, H.-J., Schmid-Röhl, A., Oschmann, W., Frimmel, A. et Schwark, L. (2001b). "The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea level and palaeoclimate." *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 165(1-2): 27-52.
- Rohrbach, V. R. (1969). "Herstellung von Ölschieferzement und Gewinnung elektrischer Energie aus Ölschiefer nach dem Rohrbach-Lurgi-Verfahren." *Zement-Kalk-Gips International* 7(28).
- Rossignolo, J. A. (2008). "Interfacial interactions in concretes with silica fume and SBR latex." *Construction and Building Materials* 23(2): 817-821.
- Sabir, B. B., Wild, S. et Bai, J. (2001). "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review." *Cement and Concrete Composites* 23(6): 441-454.
- Šachlová, Š., Přikryl, R. et Pertold, Z. (2010). "Alkali-Silica Reaction products: Comparison between samples from concrete structures and laboratory test specimens." *Materials Characterization* 61(12): 1379-1393.
- Sanders, J. V. (1964). "Colour of Precious Opal." *Nature* 204(4964): 1151-1153.
- Santos, H., Diek, A., da Fontoura, S. et Roegiers, J. C. (1997). "shale reactivity test: A novel approach to evaluate shale-fluid interaction." *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 34(3-4).
- Saouma, V. et Perotti, L. (2006). "Constitutive model for Alkali-Aggregate Reactions." *American Concrete Institute - Material Journal* 103: 194-202.
- Schabbach, L. M., Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., Karamanova, E., Ranguelov, B. et Karamanov, A. (2012). "Post-treated incinerator bottom ash as alternative raw material for ceramic manufacturing." *Journal of the European Ceramic Society* 32(11): 2843-2852.

- Schmid-Röhl, A., Röhl, H.-J., Oschmann, W., Frimmel, A. et Schwark, L. (2002). "Palaeoenvironmental reconstruction of Lower Toarcian epicontinental black shales (Posidonia Shale, SW Germany): global versus regional control." *Geobios* 35(1): 13-20.
- Segni, R., Vieille, L., Leroux, F. et Taviot-Guého, C. (2006). "Hydrocalumite-type materials: 1. Interest in hazardous waste immobilization." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67(5-6): 1037-1042.
- Sellakumar, K. M., Conn, R. et Bland, A. (1999). "A comparison study of ACFB and PCFB ash characteristics." *6th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Wurzburg, Germany*.
- Sellier, A. (1995). "Modélisation probabiliste du comportement de matériaux et de structures en génie civil." *Thèse de Doctorat de l'ENS de Cachan*.
- Seveyrat, L., Hajjaji, A., Emziane, Y., Guiffard, B. et Guyomar, D. (2007). "Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications." *Ceramics International* 33(1): 35-40.
- Seveyrat, L., Lemerrier, M., Guiffard, B., Lebrun, L. et Guyomar, D. (2009). "Temperature dependence of macroscopic and microscopic PZT properties studied by thermo-mechanical analysis, dielectric measurements and X-ray diffraction." *Ceramics International* 35(1): 45-49.
- Shafaatian, S. M. H., Akhavan, A., Maraghechi, H. et Rajabipour, F. (2012). "How does fly ash mitigate Alkali-Silica Reaction (ASR) in accelerated mortar bar test (ASTM C1567)?" *Cement and Concrete Composites* In press.
- Shayan, A., Quick, G. W. et Lancucki, C. J. (1993). "Morphological, mineralogical, and chemical features of steam-cured concretes containing densified silica fume and various alkali levels." *Advances in Cement Research* 5(20): 151-162.
- Shayan, A., Quick, G. W. et Lancucki, C. J. (1994). "Reactions of silica fume and alkali in steam-cured concrete." *16th International Conference on Cement Microscopy, ICMA, Ducanville*: 399-410.
- Shehata, M. H. et Thomas, M. D. A. (2000). "The effect of fly ash composition on the expansion of concrete due to Alkali-Silica Reaction." *Cement and Concrete Research* 30(7): 1063-1072.
- Shi, C. (2001). "An overview on the activation of reactivity of natural pozzolans." *Canadian Journal Civil Engineering* 28(5).
- Shi, C. et Day, R. L. (2001). "Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans." *Cement and Concrete Research* 31(5): 813-818.
- Shkodin, V. G., Abishev, D. N., Kobzhasov, A. K., Malyshev, V. P. et Mangutova, R. F. (1978). "The question of thermal decomposition of pyrite." *Journal of thermal analysis* 13(1): 49-53.
- Shomglin, K., Turanli, L., Wenk, H. R., Monteiro, P. J. M. et Sposito, G. (2003). "The effects of potassium and rubidium hydroxide on the Alkali-Silica Reaction." *Cement and Concrete Research* 33(11): 1825-1830.
- Siddique, R. (2011). "Utilization of silica fume in concrete: Review of hardened properties." *Resources, Conservation and Recycling* 55(11): 923-932.
- Sims, I. et Nixon, P. (2003a). "RILEM Recommended Test Method AAR-0: Detection of alkali-reactivity potential in concrete - Outline guide to the use of RILEM methods in assessments of aggregates for potential alkali-reactivity." *Materials and Structures* 36(7): 472-479.
- Sims, I. et Nixon, P. (2003b). "RILEM Recommended Test Method AAR-1: Detection of potential alkali-reactivity of aggregates - Petrographic method." *Materials and Structures* 36(7): 480-496.
- Sims, I., Nixon, P. et Marion, A.-M. (2004). "International collaboration to control Alkali-Aggregate Reaction: the successful progress of RILEM TC 106 and TC 191-ARP." *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Beijing, China*: 41-50.
- Skibsted, J. et Hall, C. (2008). "Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale." *Cement and Concrete Research* 38(2): 205-225.
- Smadi, M., Yeğınobalı, A. et Khedaywi, T. (1989). "Potential uses of Jordanian spent oil shale ash as a cementine material." *Magazine of concrete research* 41(148): 183-190.
- Smadi, M. M. et Haddad, R. H. (2003). "The use of oil shale ash in Portland cement concrete." *Cement and Concrete Composites* 25(1): 43-50.

- Souto, M. A., Rodriguez, J. C., Conde-Pumpido, R., Guitián, F., Gonzalez, J. F. et Perez, J. (1996). "Formation of solid deposits in the gas circuit of a pressurized fluidized bed combustion plant." *Fuel* 75(6): 675-680.
- Srinivasachar, S. et Boni, A. A. (1989). "A kinetic model for pyrite transformations in a combustion environment." *Fuel* 68(7): 829-836.
- Srinivasachar, S., Helble, J. J. et Boni, A. A. (1990). "Mineral behavior during coal combustion 1. Pyrite transformations." *Progress in Energy and Combustion Science* 16(4): 281-292.
- Stanton, T. E. (1940). "Expansion of concrete through reaction between cement and aggregate." *American Society of Civil Engineers* 66(10): 1781-1811.
- Stanton, T. E. (1950). "Studies of the use of pozzolans for counteracting excessive concrete expansion resulting from reaction between aggregates and the alkalis in cement." *American Society for Testing and Materials, Pozzolanic Materials in Mortars and Concretes, Philadelphia*: 178-203.
- Stanton, T. E., Porter, O. J., Meder, L. C. et Nicol, A. (1942). "Californian experience with the expansion of concrete through the reaction between cement and aggregate." *Journal of the American Concrete Institute* 13(3): 209-236.
- Struble, L. J. (1979). "Swell and other properties of synthetic alkali silica gels." *Purdue University, Centre de Recherche Inter-Universitaire sur le Béton (CRIB, Laval and Sherbrooke Universities), Quebec, Canada*: 150.
- Sun, G. K., Young, J. F. et Kirkpatrick, R. J. (2006). "The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples." *Cement and Concrete Research* 36(1): 18-29.
- Sybertz, F. (1989). "Comparaison of different methods for testing the pozzolanic activity of fly ashes." *3th International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Trondheim. American Concrete Institute Special Publication* 114; 1: 477-497.
- Takemoto, K. et Uchikawa, H. (1980). "Hydratation des ciments pouzzolaniques." *7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris* 1-4(2): 1-21.
- Tang, M. et Han, S. (1983). "Rapid method for determining the preventive effect of mineral admixtures on Alkali-Silica Reaction." *6th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Copenhagen, Denmark*: 383-386.
- Taulbee, D. N., Graham, U. M., Carter, S. D., Robl, T. L. et Derbyshire, F. (1995). "Examination of eastern US oil shale by-products and their markets." *Fuel* 74(8): 1118-1124.
- Taylor, H. F. W. (1950). "Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures." *Journal of The Chemical Society*: 3682-3690.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry. Thomas Telford Published*: 232.
- Thakur, D. S. et Nuttall, H. E. (1987). "Kinetics of pyrolysis of Moroccan oil shale by thermogravimetry." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26(7): 1351-1356.
- Thalman, C., Leemann, A., Hammerschlag, J.-G. et Knecht, M. (2008). "Testing of aggregates regarding alkali-aggregate reactivity - Proposal for recommendations in Switzerland." *13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Trondheim*.
- Thalman, C., Pralong, J., Burdin, J., Schmid, H. et Weiss, R. (2004). "AAR prevention for the world's longest tunnels Alptransit Gotthard and Lötschberg in Switzerland." *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Beijing, China*: 651-658.
- Thevarasah, A., Perampalam, V. et Selvaratnam, M. (1979). "Some studies on Pozzolanic Cement." *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka* 7(1): 57-63.
- Thiéry, V. et Green, D. I. (2012). "The multifocus imaging technique in petrology." *Computers & Geosciences* 45(0): 131-138.
- Thomas, M. D. A. (2001). "The role of calcium hydroxide in alkali recycling in concrete." *Materials Science of Concrete Special Volume: Calcium Hydroxide in Concrete (USA)*: 225-236.
- Thomas, M. D. A. (2010). "The effect of supplementary cementitious materials on Alkali-Silica Reaction : A review." *Cement and Concrete Research* In Press, Corrected Proof.
- Thomas, M. D. A., Fournier, B., Folliard, K., Ideker, J. et Shehata, M. (2006). "Test methods for evaluating preventive measures for controlling expansion due to Alkali-Silica Reaction in concrete." *Cement and Concrete Research* 36(10): 1842-1856.

- Thomas, M. D. A., Nixon, P. J. et Pettifer, K. (1991). "The effect of pulverized fuel ash with a high total alkali content on Alkali-Silica Reaction in concrete containing natural U.K. aggregate." *2nd CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Détroit 2*: 919-940.
- Topçu, I. B. et Uğurlu, A. (2003). "Effect of the use of mineral filler on the properties of concrete." *Cement and Concrete Research* 33(7): 1071-1075.
- Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J. et Rocha, F. (2009). "Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal." *Applied Clay Science* 42(3-4): 345-355.
- Trindade, M. J., Dias, M. I., Coroado, J. et Rocha, F. (2010). "Firing Tests on Clay-Rich Raw Materials from the Algarve Basin (Southern Portugal): Study of Mineral Transformations with Temperature." *Clays and Clay Minerals* 58(2): 188-204.
- Tschubby (2007). "Map of Vierwaldstättersee, Switzerland." http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Karte_Vierwaldst%C3%A4ttersee.png?uselang=fr.
- Türkmenoglu, A. G. et Tankut, A. (2002). "Use of tuffs from central Turkey as admixture in pozzolanic cements: Assessment of their petrographical properties." *Cement and Concrete Research* 32(4): 629-637.
- Uchikawa, H. (1986). "Effect of blending components on hydration and structure formation." *8th International Conference on Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil 1,3,2*: 249-280.
- Uchikawa, H., Uchida, S. et Hanehara, S. (1989). "Relationship between structure and penetrability of Na ion in hardened blended cement paste mortar and concrete." *8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Kyoto, Japan*: 121-128.
- Ulm, F., Coussy, O., Kefei, L. et Larive, C. (2000). "Thermo-Chemo-Mechanics of ASR Expansion in Concrete Structures." *Journal of Engineering Mechanics* 126(3): 233-242.
- Válek, J., Hughes, J. J., Groot, C. J. W. P., Johansson, S. et Lindqvist, J. (2012). Historic Mortars with Burned Alum Shale as an Artificial Pozzolan. Historic Mortars. *Springer Netherlands, 7*: 77-88.
- van Aardt, J. H. P. et Visser, S. (1978). "Reaction of Ca(OH)₂ and of Ca(OH)₂ + CaSO₄.2H₂O at various temperatures with feldspars in aggregates used for concrete making." *Cement and Concrete Research* 8(6): 677-681.
- Vejmelková, E., Keppert, M., Rovnaníková, P., Kersner, Z. et Černý, R. (2012). "Application of burnt clay shale as pozzolan addition to lime mortar." *Cement and Concrete Composites* 34(4): 486-492.
- Viehland, D., Li, J.-F., Yuan, L.-J. et Xu, Z. (1996). "Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in Portland cement paste: short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order." *Journal of the American Ceramic Society* 79(7): 1731-1744.
- von Gaertner, H. (1955). "Petrographische untersuchungen am nordwestdeutschen posidonienschiefer." *Geologische Rundschau* 43: 447-463.
- Wahl, F. M., Grim, R. E. et Graf, R. B. (1961). "Phase transformations in silica as examined by continuous X-ray diffraction." *The American Mineralogist* 46: 196-208.
- Wang, H. et Gillott, J. E. (1991). "Mechanism of Alkali-Silica Reaction and the significance of calcium hydroxide." *Cement and Concrete Research* 21(4): 647-654.
- Wang, Z., Deng, S., Gu, Q., Zhang, Y., Cui, X. et Wang, H. (2013). "Pyrolysis kinetic study of Huadian oil shale, spent oil shale and their mixtures by thermogravimetric analysis." *Fuel Processing Technology* 110: 103-108.
- Wefing, H. (1981). "Oil shale is integral part of Germen Cement process." *Rock Products, Cement*.
- Wei, Y., Yao, W., Xing, X. et Wu, M. (2012). "Quantitative evaluation of hydrated cement modified by silica fume using QXRD, ²⁷Al MAS NMR, TG-DSC and selective dissolution techniques." *Construction and Building Materials* 36(0): 925-932.
- Wignall, P. B. (1994). *Black Shales*. Oxford, Oxford University Press.
- Wigum, B., Haugen, M., Skjolsvold, O. et Lindgård, J. (2004). "Norwegian petrographic method-Development and Experiences during a decade of service." *12th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Beijing, China*: 444-452.
- Wigum, B. r. J. (1995). "Examination of microstructural features of Norwegian cataclastic rocks and their use of predicting alkali-reactivity in concrete." *Engineering Geology* 40: 195-214.

- Wildeman, T. R. et Melchior, D. C. (1983). Petrology of Spent Shale-A Review. Geochemistry and Chemistry of Oil Shales. *American Chemical Society* 230: 467-476.
- Williamson, R. B. (1968). "Constitutional supersaturation in Portland cement solidified by hydration." *Journal of Crystal Growth* 3-4: 787-794.
- Winter, M. G. (2001). "Spent oil shale use in earthwork construction." *Engineering Geology* 60(1-4): 285-294.
- Wuhrer, V. J. (1950). "Hydraulische Bindemittel aus Ölschiefer." *Zement-Kalk-Gips International* 3(3).
- Xu, G. J. Z., Watt, D. F. et Hudec, P. P. (1995). "Effectiveness of mineral admixtures in reducing ASR expansion." *Cement and Concrete Research* 25(6): 1225-1236.
- Xu, Z. et Hooton, R. D. (1993). "Migration of alkali ions in mortar due to several mechanisms." *Cement and Concrete Research* 23(4): 951-961.
- Xu, Z. et Viehland, D. (1996). "Observation of a mesostructure in calcium silicate hydrate gels of Portland cement." *Physical Review Letters* 77(5): 952.
- Yeğınobalı, A., Smadi, M. et Khedaywi, T. (1993). "Effectiveness of oil shale ash in reducing Alkali-Silica Reaction expansions." *Materials and Structures* 26(3): 159-166.
- Yoffe, O., Nathan, Y., Wolfarth, A., Cohen, S. et Shoal, S. (2002). "The chemistry and mineralogy of the Negev oil shale ashes." *Fuel* 81(9): 1101-1117.
- Yoffe, O., Wohlfarth, A., Nathan, Y., Cohen, S. et Minster, T. (2007). "Oil shale fueled FBC power plant - Ash deposits and fouling problems." *Fuel* 86(17-18): 2714-2727.
- Zelić, J., Krstulović, R., Tkalčec, E. et Krolo, P. (2000a). "The properties of Portland cement-limestone-silica fume mortars." *Cement and Concrete Research* 30(1): 145-152.
- Zelić, J., Rušić, D., Veža, D. et Krstulović, R. (2000b). "The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration." *Cement and Concrete Research* 30(10): 1655-1662.
- Zhang, C., Wang, A., Tang, M., Wu, B. et Zhang, N. (1999). "Influence of aggregate size and aggregate size grading on ASR expansion." *Cement and Concrete Research* 29(9): 1393-1396.
- Zhang, X., Blackwell, B. Q. et Groves, G. W. (1990). "The microstructure of reactive aggregates." *British Ceramic Transactions* 89: 89-92.

ANNEXES

Annexe 1 : Compositions des bétons

➡ Bétons à base de silex de Conchil le Temple

		nC + SC ₁	nC + SC ₂
Taille des grains (mm)		Quantités (Kg/m ³)	
Sables (34%)	0/4	616	613
Gravillons (66%)	4/14	1147	1142

➡ Bétons à base de calcaire du Boulonnais

		nN + SC ₂
Taille des grains (mm)		Quantités (Kg/m ³)
Sables (34%)	0/4	613
Gravillons (33%)	4/11	595
Gravillons (33%)	10/14	595

➡ Bétons à base de calcaire siliceux du Tournaisis

		tT + SC ₀	tT + SC ₁	tT + SC ₂	tT + Robusto 4R
Taille des grains (mm)		Quantités (Kg/m ³)			
Sables (34%)	0/4	610	609	606	606
Gravillons (66%)	4/14	1189	1187	1181	1181

➡ Bétons à base de calcaire siliceux de Brunnen

		bB + SC ₀	bB + SC ₁	bB + SC ₂	bB + Robusto 4R
Taille des grains (mm)		Quantités (Kg/m ³)			
Sables (34%)	0/4	622	620	618	618
Gravillons (33%)	4/8	599	598	595	595
Gravillons (33%)	8/16	601	600	597	597

Annexe 2 : Calcul de la formule structurale de la glauconite [Dercourt *et al.* 2006]

D'après les analyses EDS, la glauconite est composée de calcium, potassium, fer, magnésium, aluminium, silicium et oxygène. Ces éléments sont retranscrits en oxydes (colonne (1)), leurs proportions pondérales issues d'analyses au MEB sont dans la colonne (2) du tableau.

Les proportions pondérales des oxydes sont retranscrites en proportion molaire en divisant les proportions pondérales par la masse molaire de chacun des oxydes.

Chaque oxyde possède une certaine quantité d'oxygène, la proportion molaire d'oxygène dans l'oxyde est donc la proportion molaire d'oxyde multipliée par le nombre d'oxygène de l'oxyde considéré.

La proportion molaire d'oxygène dans le minéral, c'est-à-dire la glauconite, correspond à la proportion molaire d'oxygène dans l'oxyde multipliée par le nombre d'oxygènes dans le minéral, soit 12 pour la glauconite, divisée par la somme des proportions molaires en oxygène dans les oxydes.

La proportion molaire des cations dans le minéral revient à multiplier cette proportion molaire d'oxygène dans le minéral par le nombre de cation dans l'oxyde divisé par le nombre d'oxygène dans l'oxyde

Oxyde	% pondéral de l'oxyde	Proportion molaire de l'oxyde	Nombre d'Oxygènes dans l'oxyde	Proportion molaire d'oxygène par oxyde	Proportion molaire d'oxygène par oxyde dans le minéral	Nombre de cations dans l'oxyde	Proportion molaire de cation par oxyde dans le minéral
MgO	3,91	0,10	1,00	0,10	0,42	1,00	0,42
Al ₂ O ₃	11,18	0,11	3,00	0,33	1,43	2,00	0,95
SiO ₂	56,71	0,95	2,00	1,89	8,20	1,00	4,10
K ₂ O	9,64	0,10	1,00	0,10	0,44	2,00	0,89
Fe ₂ O ₃	18,56	0,12	3,00	0,35	1,51	2,00	1,01
Total	100,00	1,37	10,00	2,77	12,00	8,00	7,37

Annexe 3 : Tableau des compositions chimiques obtenues par Fluorescence X du résidu insoluble du calcaire siliceux de Brunnen après attaque acide (exprimé en % massique)

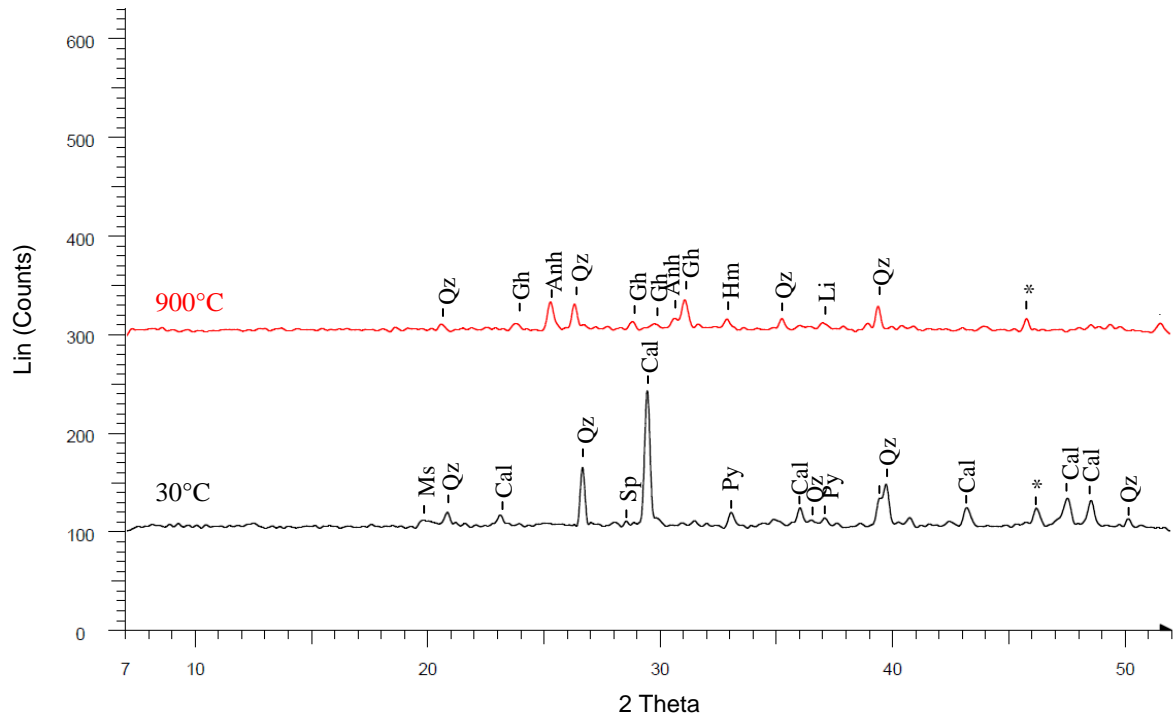
Elément	Granulométrie (mm)		
	0/4	4/8	8/16
O	51,90	51,87	51,93
F	0,17	0,39	0,32
Na	0,13	Traces	0,03
Mg	0,89	0,87	0,82
Al	4,49	3,93	3,62
Si	36,41	37,18	37,65
P	Traces	Traces	Traces
S	0,53	0,49	0,54
Cl	Traces	Traces	Traces
K	2,79	2,62	2,51
Ca	0,13	0,12	0,13
Ti	0,26	0,22	0,20
Cr	Traces	Traces	Traces
Fe	2,23	2,17	2,20
Zr	Traces	n.d.	n.d.
Ba	Traces	n.d.	n.d.
total	99,9	99,9	99,9

n.d. : non détecté

Traces : concentration comprise entre 0,01 et 0,1 %

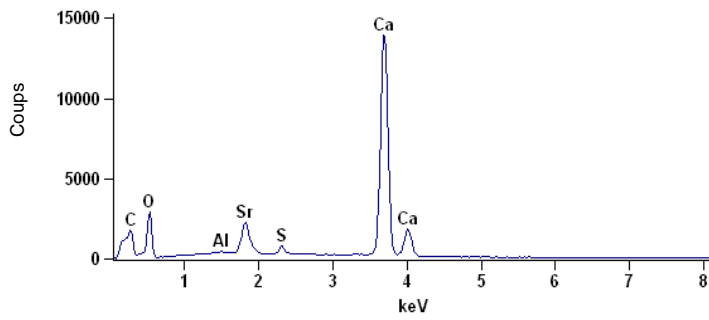
Annexe 4 : Diffractogrammes en haute température à partir de schistes non calcinés

Analyses à 30°C et à 900°C sans palier intermédiaire.

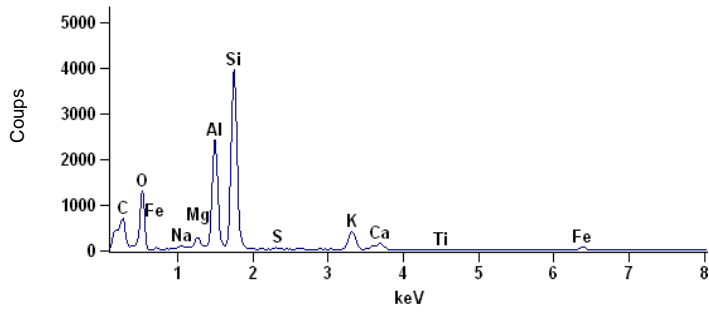


Annexe 5 : Analyse EDS des schistes calcinés

Spectre EDS de coccolites riches en strontium



Spectre EDS des phases micacées

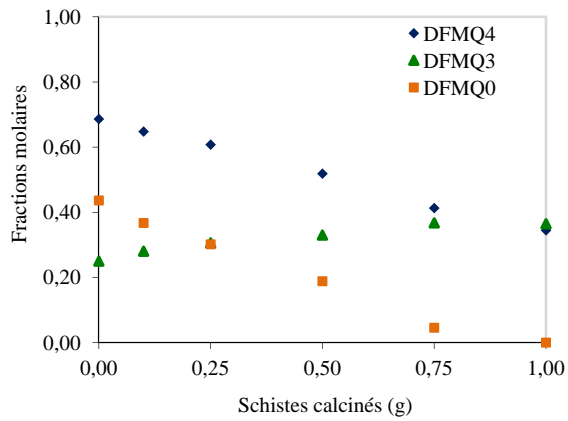


Annexe 6 : Evolution des fractions molaires des milieux réactionnels à base de silex de Conchil le

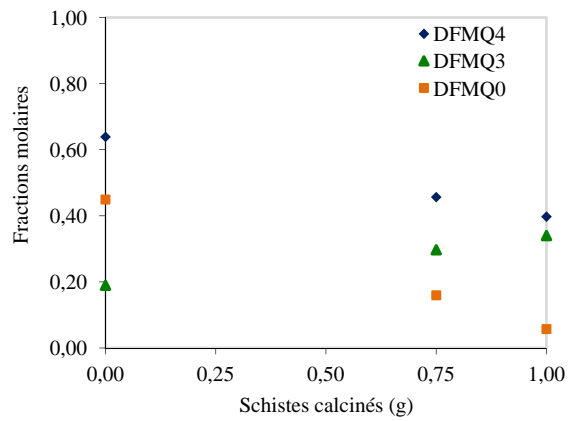
Temple en fonction de la proportion de schistes calcinés ajoutée

- (a) granulométrie 0,16/0,63 mm, milieu autoclavé à 80°C pendant 7 jours
- (b) granulométrie 0,16/0,63 mm, milieu autoclavé à 60°C pendant 28 jours
- (c) granulométrie 1/2,5 mm, milieu autoclavé à 80°C pendant 7 jours
- (d) granulométrie 1/2,5 mm, milieu autoclavé à 60°C pendant 28 jours

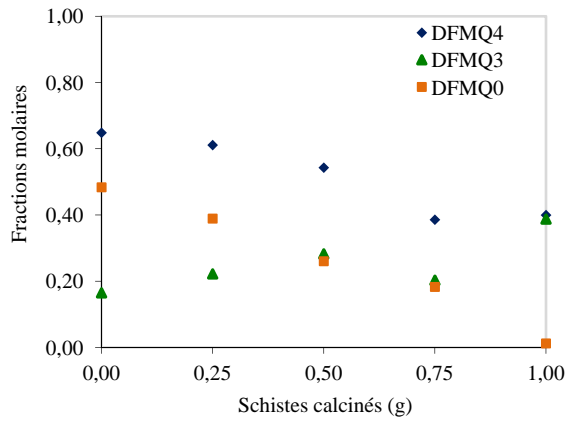
a)



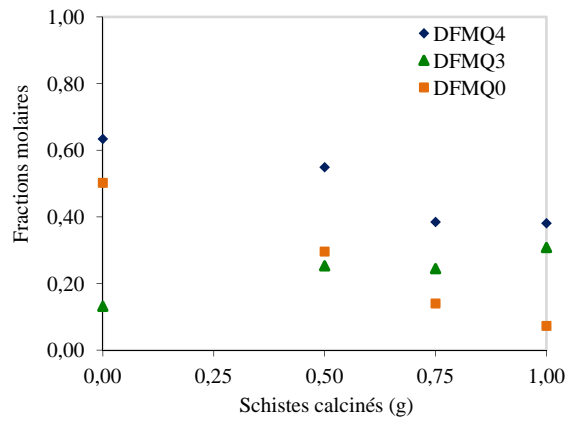
b)



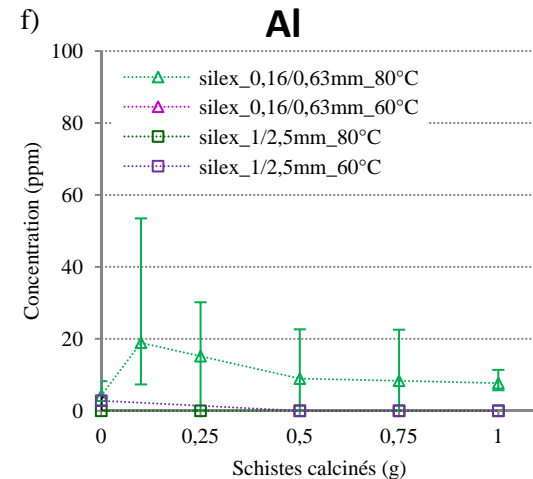
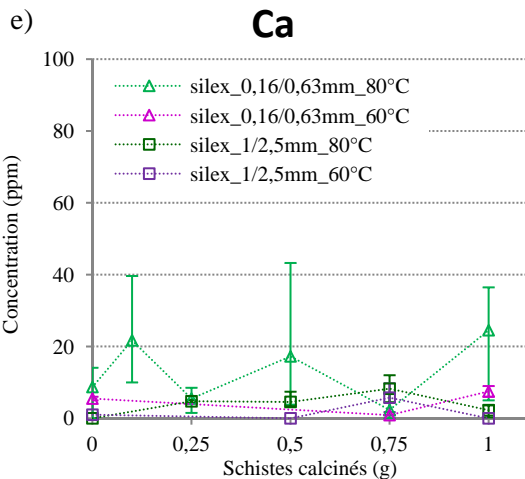
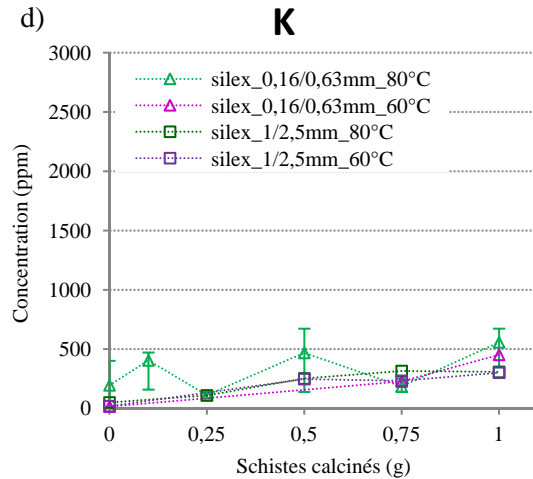
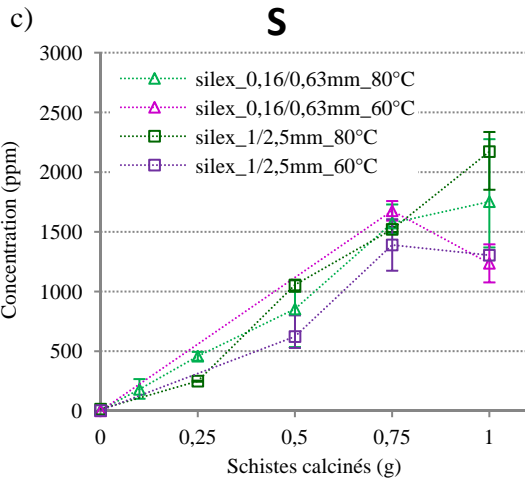
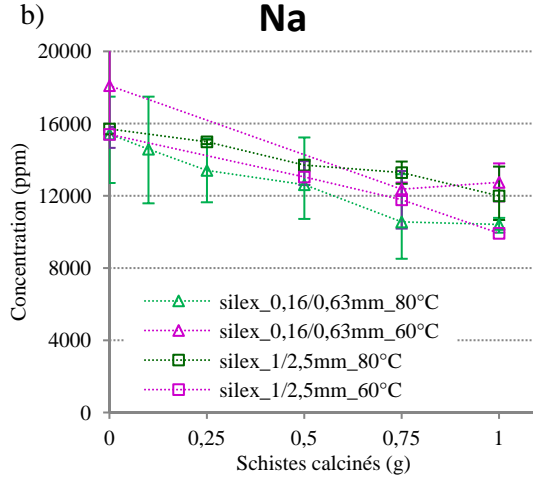
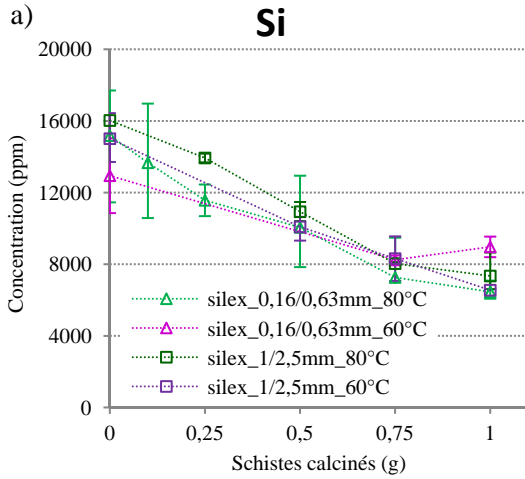
c)



d)



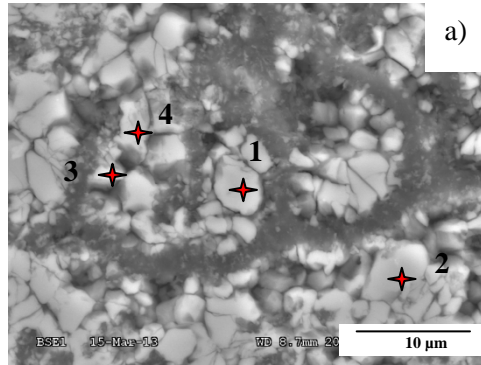
Annexe 7 : Evolutions des concentrations massiques d'éléments chimiques du surnageant issu des essais en milieu réactionnel modèle en fonction de la proportion en schistes calcinés ajoutée pour le silex de Conchil le Temple de granulométrie 1/2,5 mm ou 0,16/0,63 mm à deux températures 60 ou 80°C.



Annexe 8 : Analyses MEB-EDS des milieux réactionnels modèles

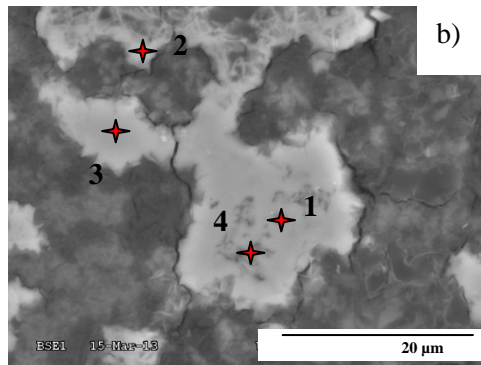
▪ Milieu réactionnel silex sans schistes calcinés à l'Etat 1

Analyse 1 : Silice



Proportions massiques en éléments chimiques (%)					
	Point	O	Na	Al	Si
Silice	1	53,08	0,28	0,14	46,50
	2	52,26	-	-	47,74
	3	52,74	0,34	-	46,93
	4	52,78	0,20	-	47,02

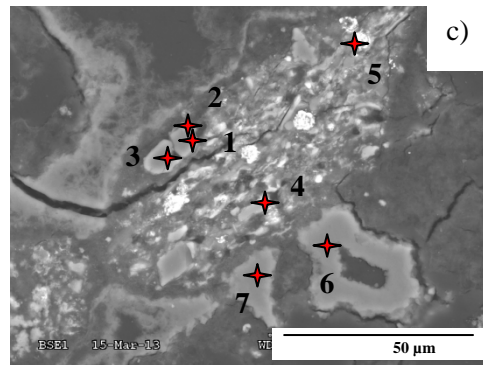
Analyse 2 : C-S-H



Proportions massiques en éléments chimiques (%)							
	Point	O	Na	Al	Si	Cl	Ca
C-S-H	1	41,99	3,26	0,15	33,66	-	20,94
	2	45,25	6,03	0,15	28,44	0,27	19,86
	3	36,82	5,41	0,19	35,13	0,15	22,31
	4	42,68	5,16	0,12	32,19	-	19,84

▪ Milieu réactionnel silex en présence de 0,5 g de schistes calcinés à l'Etat 1

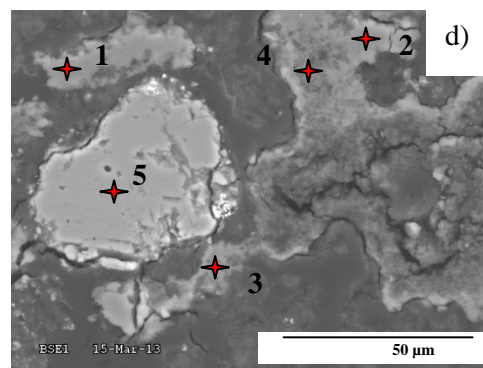
Analyse 1 : Silice des schistes calcinés et C-S-H



Proportions massiques en éléments chimiques (%)

	Point	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
Silice	1	53,87	-	-	0,10	45,87	-	-	0,16	-
	2	58,98	1,33	0,15	0,66	37,29	-	0,23	1,16	0,19
	3	54,26	-	-	0,09	45,46	-	-	0,19	-
	4	54,87	0,51	-	0,64	42,97	-	-	0,61	0,40
	5	52,99	1,64	0,38	2,98	33,55	-	1,07	4,41	2,98
C-S-H	6	57,87	5,21	-	0,15	29,06	1,10	0,43	20,93	-
	7	41,97	4,48	-	-	28,21	1,09	0,47	23,78	-

Analyse 2 : Chaux et C-S-H

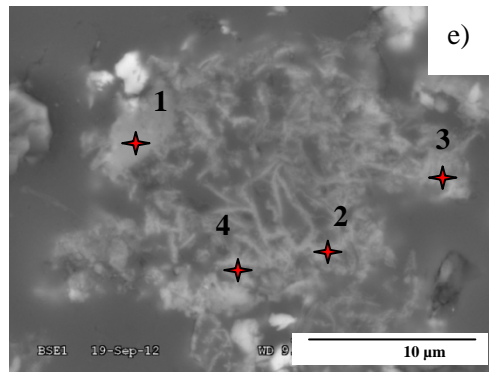


Proportions massiques en éléments chimiques (%)

	Point	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Mn
C-S-H	1	47,94	9,24	-	0,21	26,52	0,73	0,32	15,04	-
	2	45,13	7,06	-	0,17	28,62	0,47	0,41	18,15	-
	3	40,95	4,44	-	0,31	30,19	0,59	0,56	22,98	-
	4	34,06	6,69	-	0,22	32,24	0,82	0,51	25,20	-
Chaux	5	45,27	-	0,49	0,22	0,13	-	-	53,56	0,14

▪ Milieu réactionnel silex en présence de 0,5 g de schistes calcinés à l'Etat 2

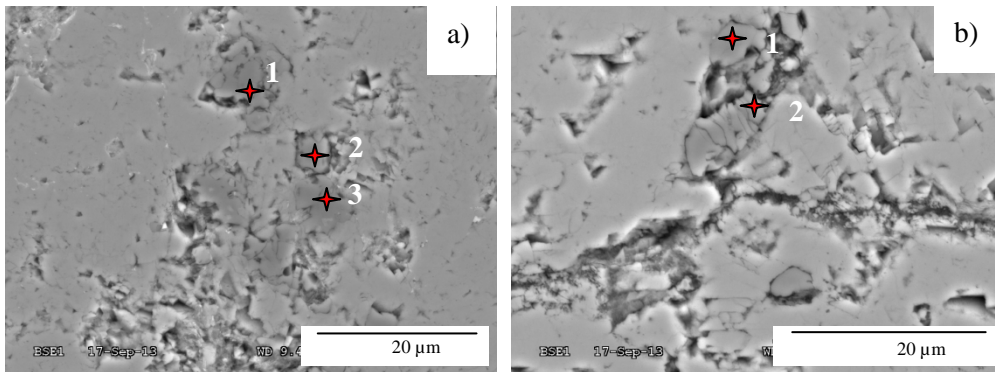
Analyse 1 : Silice résiduelle



Proportions massiques en éléments chimiques (%)						
	Point	O	Al	Si	Cl	Ca
Silice	1	45,85	0,15	52,73	1,04	0,24
	2	46,78	0,13	51,98	1,11	-
	3	41,42	-	57,50	1,07	-
	4	46,38	-	52,67	0,94	-

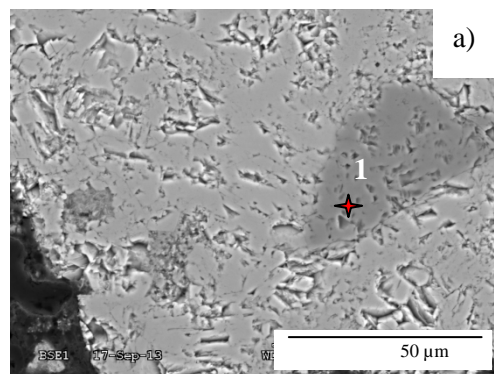
▪ Milieu réactionnel calcaire siliceux sans schistes calcinés à l'Etat 1

Analyse 1 : Silice micronique



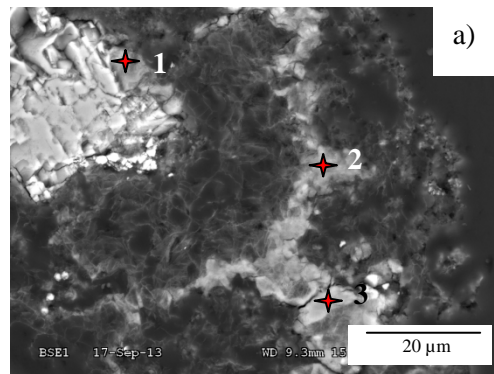
Proportions massiques en éléments chimiques (%)							
	Point	O	Na	Al	Si	S	Ca
Silice micronique (image a)	1	51,40	0,17	0,11	47,80	0,20	0,33
	2	54,13	-	-	44,91	0,20	0,75
	3	53,25	0,08	-	46,43	-	0,24
Silice micronique (image b)	1	54,75	0,09	-	44,22	0,19	0,76
	2	55,62	0,10	-	41,60	0,20	2,49

Analyse 2 : Quartz



Proportions massiques en éléments chimiques (%)						
	Point	O	Na	Si	S	Ca
Quartz	1	53,79	-	45,88	0,18	0,15

Analyse 3 : C-S-H

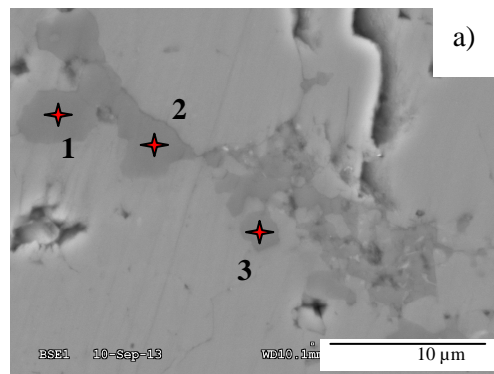


Proportions massiques en éléments chimiques (%)

	Point	O	Na	Al	Si	K	Ca
C-S-H	1	51,54	6,14	0,19	25,43	0,14	16,56
	2	42,35	3,00	0,48	25,45	-	28,72
	3	47,46	2,41	0,21	24,71	0,16	25,05

- Milieu réactionnel calcaire siliceux en présence de 0,5 g de schistes calcinés à l'Etat 1

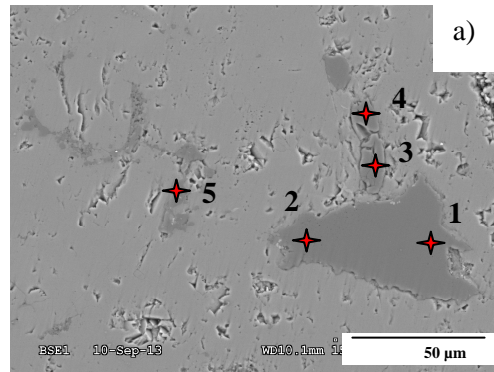
Analyse 1 : Silice micronique



Proportions massiques en éléments chimiques (%)

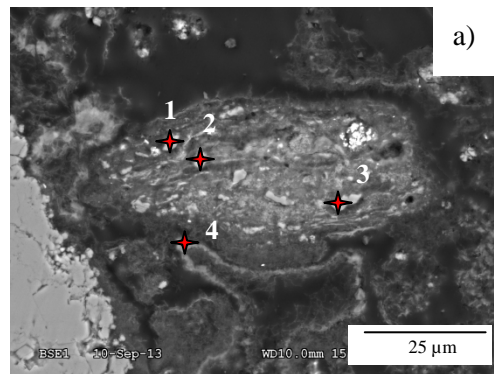
	Point	O	Na	Si	Ca
Silice	1	45,20	-	53,78	1,01
	2	45,40	-	53,51	1,09
Silice + calcite	3	46,36	0,38	46,11	7,15

Analyse 2 : Quartz et silice micronique



Proportions massiques en éléments chimiques (%)							
	Point	O	Na	Al	Si	P	Ca
Quartz	1	46,57	-	-	53,25	-	0,18
	2	46,07	-	-	53,60	-	0,32
Silice micronique	3	46,53	0,17	-	52,54	0,08	0,67
	4	46,22	-	-	51,75	0,50	1,53
	5	46,02	0,25	0,12	53,15	-	0,46

Analyse 3 : Silice des schistes calcinés



Proportions massiques en éléments chimiques (%)									
	Point	O	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca
Silice	1	46,61	1,44	0,28	49,47	-	-	-	2,20
	2	51,83	0,84	0,38	43,31	0,17	-	-	3,48
	3	50,80	0,58	0,16	48,06	-	-	-	0,41
C-S-H	4	41,59	5,36	0,75	26,21	0,84	0,18	0,25	24,82

RÉSUMÉ

L'emploi de granulats dits "potentiellement réactifs" (PR) vis-à-vis de la Réaction Alkali-Silice (RAS) peut conduire à la dégradation des bétons. Pour pallier aux risques d'expansion de béton constitués de ces granulats, des ajouts minéraux tels les schistes calcinés (SC) peuvent être utilisés comme substituants au clinker. Ce travail a un double objectif qui est de mieux comprendre le rôle des SC pour lutter contre la RAS et le comportement du granulat PR calcaire siliceux de Brunnen en particulier vis-à-vis de la RAS.

Parmi les granulats utilisés, le Brunnen a donc fait l'objet d'une caractérisation fine. La présence de silice micronique voire submicronique de type quartz monocristallin semble être très réactive par sa petite taille et pourrait être responsable de l'expansion des bétons à base de ce granulat. Les SC ont également fait l'objet d'une caractérisation détaillée. Malgré une minéralogie et une structure complexes, de la silice micronique a été distinguée. L'action des SC par rapport à la RAS a ensuite été étudiée en milieu réactionnel modèle et enfin en milieu béton. Les résultats montrent un effet bénéfique des SC en milieu réactionnel, malgré des conditions non optimales pour mettre en évidence la réaction pouzzolanique. De même, les SC permettent de diminuer les expansions de béton sous le seuil limite toléré dès 17 % de SC pour le silex et à 30 % de SC ou bien avec le ciment CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) pour les calcaires siliceux. Les SC auraient un double effet pour inhiber la RAS par la fixation des alcalins sur les produits de la réaction pouzzolanique mais aussi par la neutralisation de ceux-ci sur sa silice micronique.

Mots clés : Granulats, Additions minérales, Béton, Réaction Alkali-Silice, Réaction pouzzolanique.

ABSTRACT

The use of the so-called "potentially reactive" (PR) aggregates, with respect to Alkali-Silica Reaction (ASR), leads to concrete degradations. In order to avoid the expansion of concrete made with them, some mineral additions such as burnt oil shales (SC) can be used as substituents to the clinker. The present work has a two aims, first to better understand the role of the SC against ASR and then the behavior of the siliceous limestone PR of Brunnen towards ASR.

Among the aggregates used, the Brunnen was characterized. The presence of crypto to micro-SiO₂, consisting of monocrystalline quartz, seems to be very reactive by its small size and would engender the expansion of concretes based on this aggregate. Despite a mineralogical and textural complexity, a micro-SiO₂ was highlighted. The action of SC towards ASR was then studied by a model reactor and finally in concretes. Results show a beneficial effect of SC in the model reactor, in spite of non optimal conditions to show the pozzolanic reaction. As far as that goes, SC allowed the decrease of concrete expansions under the threshold limit for a 17 %wt of SC for flint and 30 %wt of SC or with CEM II/B-M (S,T) 42,5 R (Robusto 4R-S) for siliceous limestones. SC could have a dual effect of inhibiting ASR by fixing alkalis on products of the pozzolanic reaction and also neutralizing alkalis on its micro-SiO₂.

Keywords: Aggregate, Mineral additions, Concrete, Alkali-Silica Reaction, Pozzolanic reaction.