



**HAL**  
open science

# CINETIQUES ET MECANISMES DE RELARGAGE DES METAUX LOURDS PRESENTS EN TRACES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES.

Emmanuel Moudilou

► **To cite this version:**

Emmanuel Moudilou. CINETIQUES ET MECANISMES DE RELARGAGE DES METAUX LOURDS PRESENTS EN TRACES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES.. Géologie appliquée. Université d'Orléans, 2002. Français. NNT: . tel-00002509

**HAL Id: tel-00002509**

**<https://theses.hal.science/tel-00002509>**

Submitted on 4 Mar 2003

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE :

**CINETIQUES ET MECANISMES DE RELARGAGE DES  
METAUX LOURDS PRESENTS EN TRACES DANS LES  
MATRICES CIMENTAIRES.**

Emmanuel MOUDILOU



*La haute température (2000°C) atteinte dans les fours de cimenteries, permet la destruction totale des sous-produits industriels qui y sont valorisés énergétiquement.*



# **THESE**

PRESENTEE PAR

**EMMANUEL MOUDILOU**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : **Matériaux Minéraux**

Spécialité : **Génie de l'Environnement**

**CINETIQUES ET MECANISMES DE RELARGAGE DES  
METAUX LOURDS PRESENTS EN TRACES DANS LES  
MATRICES CIMENTAIRES.**

Soutenue publiquement le Lundi 18 Décembre 2000,  
devant le jury composé de :

J. CHOISNET	Professeur, Université d'Orléans	Président
G. DURAND	Professeur, Ecole Centrale de Paris	Rapporteur
J.P. OLLIVIER	Professeur, Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse	Rapporteur
C. DEFOSSE	Directeur environnement, Ciments Calcia Italcementi Group	Examineur
C. PROUST	Maître de Conférence, Ecole Supérieure de l'Energie et des Matériaux, Orléans	Invitée
I. SERCLERAT	Responsable Section Analyses Environnementales, CTG Italcementi group	Examineur
J.C. TOURAY	Professeur, Ecole Supérieure de l'Energie et des Matériaux, Orléans	Directeur de thèse



## REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'un partenariat entre le Centre Technique du Groupe (CTG) Italcementi Group, la société des Ciments Calcia - Italcementi Group, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA).

Ce mémoire est l'occasion pour moi de remercier tous ceux qui m'ont apporté aide, conseils et encouragements durant l'élaboration de ma de thèse.

Ce travail a été réalisé au CTG de Guerville (78) au sein du service « Analyses et Evaluation des Matériaux ». Ce centre remplit les fonctions de support technique et de Recherche-Développement pour les filiales françaises et internationales du Groupe Italcementi. Je tiens donc à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel ingénieurs, techniciens et administratifs de cet établissement, avec qui j'ai eu d'excellentes relations, aussi bien sur le plan professionnel que humain.

J'aimerais adresser plus particulièrement mes remerciements à Monsieur C. Defossé (Directeur du service Environnement de la société des Ciments Calcia -Italcementi Group) instigateur de cette thèse, à Monsieur P. Jaugey (Directeur de la Recherche-développement de la société des Ciments Calcia - Italcementi group), à Monsieur B. Bollotte (Responsable du service « Analyses et Evaluation des Matériaux »), à Monsieur M. Bellotto et à Monsieur L. Bonafous (Responsable du laboratoire Chimie et Physico-Chimie des matériaux) pour leur confiance et l'intérêt qu'ils ont porté à la réalisation de ce projet.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur I. Serclérat (Responsable de la section « Analyses Environnementales » au CTG) pour ses précieux conseils, sa disponibilité et sa gentillesse. Au cours de ces trois années, j'ai pu apprécier ses compétences scientifiques, également ses grandes qualités humaines.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Jean-Claude Touray, professeur à l'Université d'Orléans, directeur de la thèse, pour sa rigueur scientifique, pour ses qualités humaines et son soutien permanent.

Je remercie Monsieur Gérard Durand, professeur à l'Ecole Centrale de Paris, qui a été mon professeur en D.E.A de Chimie Analytique, Monsieur Jean-Pierre Ollivier, professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Monsieur Jacques Choynet, professeur à l'Université d'Orléans ainsi que Madame Chantal Proust, maître de conférence à l'Université d'Orléans, pour avoir accepté d'être membres du jury.

Au terme de ce travail, mes pensées vont plus particulièrement à ma famille si précieuse, dont mes parents, pour leur soutien permanent, ma sœur, mon frère et l'ensemble de mes proches avec qui nous formons un cercle indéfectible. Merci à vous tous. J'adresse aussi une pensée particulière à la partie de ma famille qui vit au Congo-Brazzaville.

**Je dédie tout spécialement ce travail à Françoise, l'amour de ma vie, qui vient malheureusement de nous quitter si injustement, si brutalement. Je pense à son doux sourire, à sa gentillesse, à son courage contre la maladie qui vient de l'emporter. Je la remercie pour le soutien qu'elle m'a toujours apporté et pour le bonheur que nous avons partagé. J'associe également à ces remerciements ses parents, toute sa famille et tous ceux qui l'ont bien connue.**

***« Françoise, l'imaj ou a jenmin que rété en tché mwen, que lam ou jodi touvé la pé pou leternité. »***

# **AVANT-PROPOS**

L'ère industrielle, initiée à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, s'est développée de manière fulgurante grâce aux innovations successives qui ont révolutionné les modes de production et de consommation. Aujourd'hui, arrivés à maturité, les procédés industriels intègrent de plus en plus une nouvelle valeur qui ne cesse de prendre de l'importance : **la qualité environnementale**.

L'industrie cimentière se trouve à la pointe de cette nouvelle politique, non seulement dans la mesure où elle améliore ses outils de production mais aussi par la valorisation d'une large partie des déchets ou sous-produits industriels émanant d'autres industries (automobile, électrique, chimique, alimentaire, métallurgique, etc...).

Ces sous-produits industriels sont valorisés énergétiquement dans les fours cimentiers, mais aussi directement mélangés avec du clinker Portland finement broyé dans certains liants hydrauliques (ex : les ciments CLC-CEM V/A qui contiennent environ 50 % de clinker Portland, 25 % de cendres volantes d'incinération issues le plus souvent de centrales thermoélectriques et 25 % de laitiers de hauts fourneaux).

Pour toutes ces raisons, la société des **Ciments Calcia-Italcementi Group**, à l'origine de cette thèse en partenariat avec l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie et le Commissariat à l'Energie Atomique, tient tout particulièrement à suivre la qualité environnementale de ses produits.

Dans cette optique, nous avons étudié plus particulièrement les comportements physico-chimiques des métaux lourds en traces (Cr, Cu, Ni, Pb, V et Zn) contenus dans les ciments industriels lors de lixiviations (extractions liquide-solide d'un échantillon solide massif par une solution aqueuse, dans des conditions définies). Les faibles teneurs de ces métaux lourds (entre 20 et 300 mg/kg) dans les ciments posent un problème scientifique intéressant. Leur caractérisation aussi bien dans des phases solides que liquides, nécessite des investigations scientifiques poussées.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>1 Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>4</b>
<b>1.1 Les pâtes de ciment hydraté</b>	<b>5</b>
1.1.1 Structure des pâtes de ciment durcies	5
1.1.2 Porosité des pâtes de ciment	7
1.1.3 Composition de la phase liquide interstitielle	10
1.1.4 Conclusion	12
<b>1.2 Métaux lourds dans les ciments industriels</b>	<b>13</b>
1.2.1 Métaux lourds dans le process industriel	13
1.2.2 Propriétés chimiques des métaux dans les eaux interstitielles des ciments	17
<b>1.3 Lixiviation des matrices cimentaires</b>	<b>21</b>
1.3.1 Diffusion des ions en solution	21
1.3.2 Diffusion des ions en milieu poreux saturé	24
1.3.2.1 Les coefficients de diffusion	24
1.3.2.2 Equation de conservation de la matière	25
1.3.3 Modèles de dégradation par action de la lixiviation	27
1.3.3.1 Modèle basé sur la diffusion pure	27
1.3.3.2 Modèle de dissolution – diffusion à « à fronts rentrants »	29
1.3.3.3 Modèle basé sur la structure des pâtes de ciment	31
1.3.3.4 Modèle cinétique des relargages	37
<b>1.4 les Tests de lixiviation</b>	<b>38</b>
<b>1.5 Lixiviation des métaux lourds en traces dans les pâtes de ciment</b>	<b>40</b>
<b>1.6 Conclusion : Objectifs et démarche scientifique</b>	<b>42</b>
<b>Chapitre II: DEVELOPPEMENT DU MONTAGE DE LIXIVIATION ET CARACTERISATION DES MATRICES CIMENTAIRES</b>	<b>44</b>
<b>2.1 Développement du montage de lixiviation CTG-LEACHCRETE</b>	<b>45</b>
2.1.1 Introduction	45
2.1.2 Méthodologie expérimentale	50
2.1.2.1 Préparation des échantillons	50
2.1.2.2 Méthodologie de mesures des lixiviats	51
2.1.3 Reproductibilité des essais de lixiviation	52
2.1.4 Conditions expérimentales de lixiviation	53
2.1.4.1 Choix du pH	53
2.1.4.2 Choix de la température des essais de lixiviation	54
2.1.4.3 Applicabilité du montage CTG-LEACHCRETE à la caractérisation des cinétiques de relargage des métaux en traces	63
2.1.4.4 Applicabilité de l'élévation de température	64
2.1.5 Conclusions sur le montage de lixiviation dynamique mis au point.	67
<b>2.2 Caractérisation des matrices cimentaires</b>	<b>68</b>
2.2.1 Caractérisations physico-chimiques des ciments anhydres	68
2.2.1.1 Analyses chimiques des ciments	68
2.2.1.2 Caractérisation physique des ciments	70
2.2.1.3 Analyse des métaux en traces dans les ciments	71
2.2.1.4 Conclusion	72
2.2.2 Caractérisation des pâtes de ciment hydraté	73
2.2.2.1 Analyses A.T.D/A.T.G des échantillons avant lixiviation	74
2.2.2.2 Structure poreuse des pâtes de ciment étudiées	79
2.2.2.3 Diffusivité des matrices cimentaires étudiées	83
2.2.2.4 Propriétés de résistance à la lixiviation	85
2.2.3 Minéralogie de surface des échantillons	90
2.2.3.1 Données bibliographiques	90

2.2.3.2	Couche superficielle des échantillons CPA-CEM I et CPJ-CEM II/A	90
2.2.3.3	Couche superficielle des échantillons CLC-CEM V/A	97
<b>2.3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>101</b>
<b>Chapitre III : MODELISATION ET INTERPRETATION DES RELARGAGES DES METAUX LOURDS en TRACES</b>		<b>102</b>
<b>3.1</b>	<b>Caractérisation minéralogique et chimique de la zone dégradée</b>	<b>103</b>
3.1.1	Cartographies MEB-EDS de la zone dégradée	103
3.1.2	Analyses par Diffraction des Rayons X locale	104
3.1.2.1	Résultats	106
3.1.2.2	Discussion	107
3.1.2.3	Conclusion	108
3.1.3	Modélisation de la dissolution des hydrates dans la zone dégradée	109
3.1.4	Conclusion	112
<b>3.2</b>	<b>Courbes cinétiques de relargage des métaux lourds en traces</b>	<b>113</b>
3.2.1	Introduction	113
3.2.2	Essais à blanc, contamination par le ballon	113
3.2.3	Utilisation du modèle cinétique de CÔTE et al. [C4] (1987)	114
3.2.3.1	Relargages de Chrome	115
3.2.3.2	Relargage du Cuivre	117
3.2.3.3	Relargage du Nickel	119
3.2.3.4	Relargage du Plomb	121
3.2.3.5	Relargage du Vanadium	122
3.2.3.6	Relargage du Zinc	124
3.2.4	Conclusion	126
<b>3.3</b>	<b>Localisation des métaux lourds en traces dans les zones dégradées.</b>	<b>127</b>
3.3.1	Méthode expérimentale	127
3.3.2	Normalisation des mesures ICP-MS-LA pour leur interprétation qualitative	130
3.3.3	Localisation des métaux en traces dans les zones dégradées par ICP-MS-LA	132
3.3.3.1	Ciment CPA-CEM I n°4440A	132
3.3.3.2	Synthèse des résultats d'ICP-MS-LA pour les quatre ciments étudiés	139
3.3.3.3	Conclusion	141
<b>4</b>	<b>DISCUSSION GENERALE</b>	<b>142</b>
<b>4.1</b>	<b>Influence des propriétés physico-chimiques de la pâte de ciment</b>	<b>143</b>
<b>4.2</b>	<b>Mécanismes de relargage et de piégeage des métaux lourds en traces</b>	<b>144</b>
4.2.1	Les métaux lourds divalents	144
4.2.2	Les métaux de forme stable oxyanionique	146
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>		<b>147</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>		<b>150</b>
<i>Liste des figures</i>		<b>161</b>
<i>Liste des tableaux</i>		<b>164</b>

A	ANNEXE A : CHIMIE DU CIMENT	167
A.I	<i>Production du ciment</i>	168
A.II	<i>Le ciment anhydre</i>	170
A.II.I	<b>La clinkérisation des minéraux</b>	<b>170</b>
A.II.II	<b>Les silicates de calcium : alite et bélite</b>	<b>174</b>
A.II.III	<b>Les aluminates de calcium : C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF</b>	<b>177</b>
A.II.IV	<b>Les ajouts</b>	<b>179</b>
A.II.V	<b>Classification des ciments industriels</b>	<b>181</b>
A.II.VI	<b>Conclusion</b>	<b>182</b>
A.III	<i>L'hydratation des pâtes de ciments</i>	183
A.III.I	<b>L'hydratation des silicates calciques C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S</b>	<b>183</b>
A.III.II	<b>L'hydratation des aluminates</b>	<b>192</b>
A.III.III	<b>Les phases aluminosilicates hydratées</b>	<b>196</b>
A.III.IV	<b>La réaction d'hydratation pouzzolanique</b>	<b>196</b>
A.III.V	<b>Conclusion</b>	<b>198</b>
B	ANNEXE B : CONSTANTES DE REACTION DES METAUX LOURDS ETUDIES AVEC LES IONS HYDROXYLS	200
B.I	<i>Chrome(III)</i>	201
B.II	<i>Cuivre(II)</i>	201
B.III	<i>Nickel(II)</i>	201
B.IV	<i>Plomb(II)</i>	202
B.V	<i>Zinc(II)</i>	202
C	ANNEXE C : FEUILLES DE CALCULS TYPES DES FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES	203
D	ANNEXE D : PLAN D'ECHANTILLONNAGE DES PRELEVEMENTS DES LIXIVIATS POUR L'ETUDE DES CINETIQUES DE RELARGAGE	205
E	ANNEXE E : PROFILS ICP-MS ABLATION LASER	207
E.I	<i>Échantillon CPA-CEM I n°4442A</i>	208
E.II	<i>Échantillon CPJ-CEM II/A n°4443A</i>	211
E.III	<i>Échantillon CLC-CEM V/A n°4441A</i>	214
F	ANNEXE F : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	217



## **INTRODUCTION**

Les différentes espèces contenues dans les matrices solides sont susceptibles d'être transférées vers le milieu ambiant, en particulier lors du contact du matériau avec l'eau. La qualité de fixation de ces polluants est classiquement évaluée au moyen de tests de lixiviation. La caractérisation du relargage des métaux lourds par des matériaux de construction (notamment le béton), présente une difficulté particulière, liée aux très faibles concentrations en métaux lourds dans le matériau (typiquement 20-300 mg/kg). De nombreux tests de lixiviation réglementaires ont été appliqués à ce type de matériau, ainsi que des tests dans des conditions sévères (pH régulé, matériau broyés) et/ou sur des durées longues. Ces études montrent que le relargage de polluants est toujours très faible et le plus souvent non mesurable.

De tels résultats sont bien sûr satisfaisants quant à la qualité environnementale du matériau. Toutefois, la difficulté de mesure des métaux induit un manque de compréhension des mécanismes gouvernant leur relargage éventuel. Ceci pose évidemment un problème d'interprétation des résultats de lixiviation, et donc de prédiction du comportement à long terme des métaux, à des échelles de temps dépassant l'échéance des tests de laboratoire.

Les objectifs de l'étude présentée sont :

- d'établir les cinétiques de relargage des métaux en traces au cours de la lixiviation
- d'identifier les différents mécanismes mis en jeu lors de ce processus.

Pour cela, nous utilisons une démarche originale couplant :

- L'analyse des métaux relargués, en utilisant un dispositif de lixiviation dérivé du principe Soxhlet que nous avons développé spécifiquement.
- La caractérisation du solide après lixiviation en employant des techniques d'analyse du solide novatrices (du point de vue de leur application aux matrices cimentaires lixiviées).

Chacune de ces approches est confrontée de manière approfondie aux modélisations existantes dans la littérature.

Dans une première partie, nous présenterons une bibliographie sur le comportement des métaux lourds dans les ciments anhydres et hydratés, ainsi que les principaux travaux sur la lixiviation des pâtes de ciment du point de vue de la dégradation des matrices cimentaires et du relargage des métaux lourds en traces.

Dans une seconde partie, nous présenterons le développement du test de lixiviation des pâtes de ciment industriel que nous avons mis au point pour accéder aux cinétiques de relargage des métaux lourds en traces.

Dans une troisième partie, nous présenterons les résultats expérimentaux de lixiviation, parallèlement à ceux de caractérisation de la zone dégradée, notamment par Diffraction des Rayons X locale pour l'évolution minéralogique des phases majeures et par Spectrométrie ICP-MS à Ablation Laser pour la répartition des métaux en traces. Cette étude couplée nous permettra alors de proposer des mécanismes régissant le relargage des métaux lourds en traces étudiés.

Dans une quatrième et dernière partie, nous apporterons nos conclusions.

Les éléments métalliques retenus sur la base de leur écotoxicité et de leurs teneurs représentatives de celles classiquement observées dans les ciments industriels sont :

**le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, le vanadium et le zinc.**

## **A CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Pour faciliter la lecture du mémoire, nous exposons les pré-requis de chimie du ciment utilisés dans le mémoire dans l'annexe A. On y récapitulera notamment les connaissances nécessaires sur la production industrielle du ciment, les réactions hautes températures de formation des phases anhydres du clinker Portland, les ciments à ajouts et enfin les réactions d'hydratation des ciments.

## **A.I LES PATES DE CIMENT HYDRATE**

L'hydratation du ciment anhydre conduit à l'obtention d'un matériau durci, poreux, saturé avec une solution interstitielle, qui évolue en fonction de l'avancement des réactions d'hydratation (cf. Annexe A.III). Les pâtes de ciment hydraté sont donc composées de grains anhydres et d'hydrates en équilibre avec la solution interstitielle. La porosité, qui évolue au cours du temps, va influencer les propriétés diffusives intrinsèques du matériau. C'est pourquoi nous présentons, dans le paragraphe suivant, l'évolution de la structure poreuse des pâtes de ciment.

### **A.I.I STRUCTURE DES PATES DE CIMENT DURCIES**

La pâte de ciment durcie est un milieu poreux constitué principalement :

- d'un " gel de ciment " composé essentiellement de silicates de calcium hydratés (C-S-H dans la notation cimentière (cf. Annexe A))
- de portlandite
- de grains de ciment non hydratés
- de pores emplis d'eau interstitielle en équilibre avec tous les hydrates formés au cours de l'hydratation.

La cohésion de la matrice cimentaire et le développement de propriétés mécaniques est la résultante à des échelles de plus en plus fines :

- de l'enchevêtrement des cristaux formés
- de l'existence de ponts de matières solides (cristallins) ou liquides (eau de constitution)
- et de forces superficielles (liaisons hydrogène ou de Van der Waals).

Il est difficile, à ce jour, de déterminer la contribution effective de chacune de ces forces de cohésion, d'autant qu'elles varient au cours du temps. Toutefois, on peut considérer que la résistance mécanique du ciment hydraté provient essentiellement des C-S-H, l'eau étant un constituant à part entière de la microstructure des pâtes de ciment durcie. A partir du modèle de Feldman et Sereda [F3] (1968), Sierra [S2] (1982) a notamment montré que l'eau jouait un rôle important dans la cohésion des C-S-H, assurée par des liaisons interparticulaires d'une part, et par la structuration des eaux interfeuilletés et interlamellaires d'autre part.

Les figures 1 et 2 illustrent les différents types de liaisons de ce modèle.

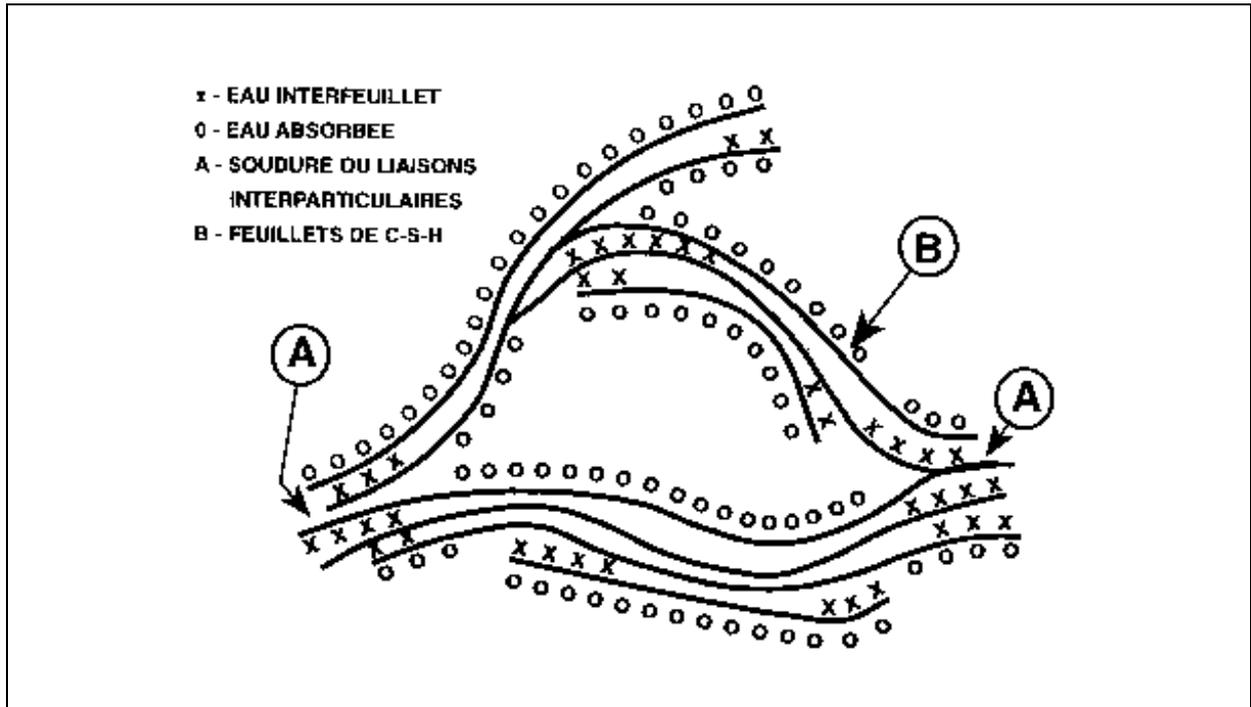


Figure 1 - Modèle de FELDMAN-SEREDA revu par SIERRA [S2]

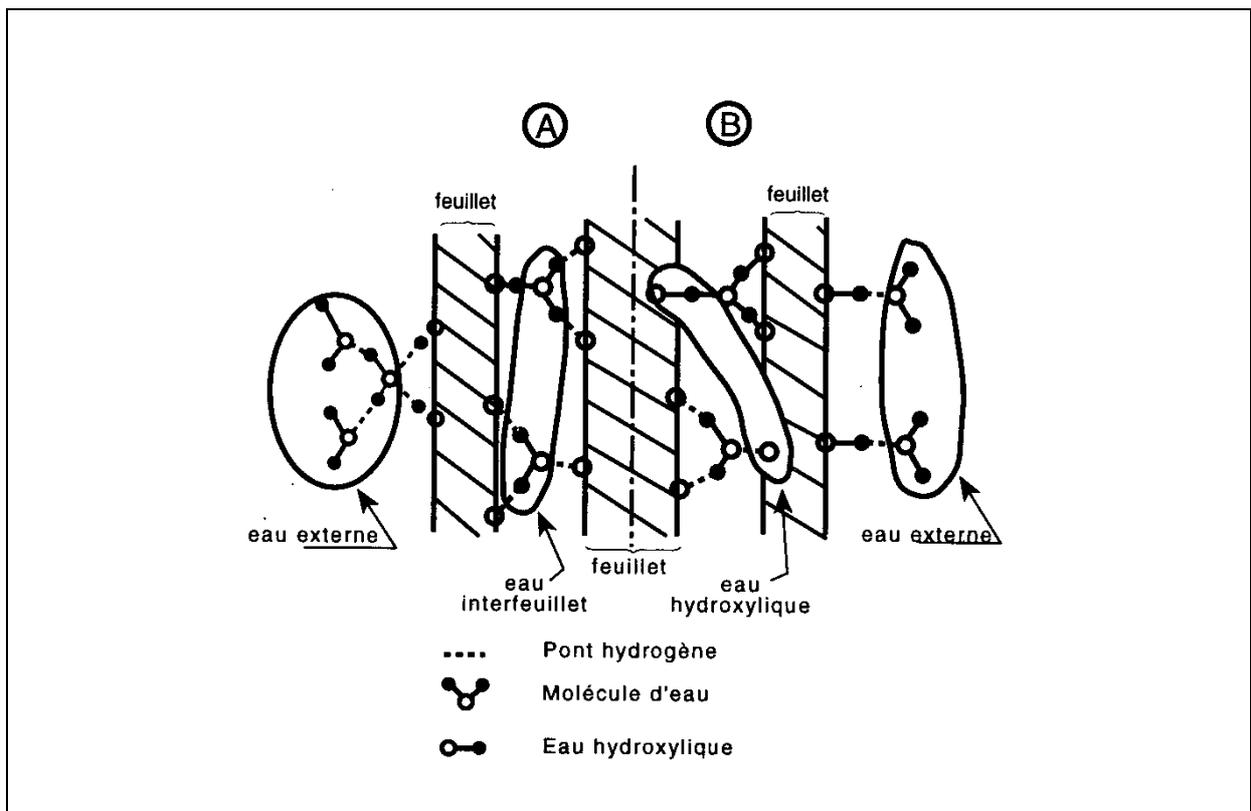


Figure 2 - Répartition possible (A ou B) de l'eau adsorbée et de l'eau liée dans les feuillets CSH d'après SIERRA [S2].

Ainsi, distingue-t-on trois types de molécules d'eau dans les pâtes de ciment durcies :

- **L'eau chimiquement liée**, constituée de l'eau hydroxylique (ions hydroxyles de la structure tobermorite des CSH) et de l'eau moléculaire de constitution des hydrates dans les interfeuilletts des CSH.
- **L'eau adsorbée** (externe), constituée des molécules d'eau adsorbées (par forces de Van der Waals et/ou par liaisons hydrogène) sur l'extérieur des feuilletts de CSH
- **L'eau capillaire** (ou l'eau libre), qui occupe le volume poreux au-delà de la couche d'eau adsorbée

L'eau capillaire et l'eau adsorbée externe sont évaporables par séchage en étuve à 105°C. Au contraire, l'eau adsorbée dans les interfeuilletts et l'eau liée sont dites non-évaporables (si la température est inférieure ou égale à 105°C).

### *A.I.II POROSITE DES PATES DE CIMENT*

La structure poreuse des matrices cimentaires leur confère des propriétés diffusives lorsqu'elles sont mises au contact de l'eau, notamment lors de lixiviations. Cette porosité est constituée de deux types de pores :

- les **micropores ou pores du gel** ( $\lambda > 25 \text{ nm}$ ) sont constitués de la porosité des espaces interfoliaires des chaînes silicatées des CSH.
- les **pores capillaires ou macropores** ( $\lambda < 25 \text{ nm}$ ), constitués des vides entre les hydrates et les phases anhydres ; ces derniers sont saturés d'eau interstitielle.

Le volume poreux capillaire diminue progressivement au cours de l'avancement des réactions d'hydratation car il s'emplit au fur et à mesure des hydrates qui se forment. C'est dans ces pores capillaires que se produiront tous les mécanismes de transferts diffusifs lors de la mise en contact des pâtes de ciment avec un milieu aqueux au moment de la lixiviation. Cette porosité capillaire est interconnectée par les micropores. On désigne sous le titre de « seuil de percolation », le degré d'hydratation en dessous duquel le réseau poreux n'est plus continu c'est à dire lorsqu'il n'est plus continûment interconnecté.

La pâte de ciment ne s'hydrate donc uniquement aux dépens de l'eau de la porosité capillaire, l'eau de la microporosité (dans les espaces interfoliaires) n'étant pas réactive. C'est pourquoi, à faire varier le rapport Eau/Ciment (ou **E/C**) d'une pâte de ciment, seule la porosité capillaire va varier comme le montre la figure 3. Cette évolution de la porosité capillaire et de la microporosité a été modélisée par Powers [P4] (1960) : sur la figure 3(a), on observe qu'au cours de l'hydratation (lorsque le **degré d'hydratation**,  $\alpha$ , augmente) , la formation des hydrates entraîne bien la diminution du volume poreux capillaire, les micropores, eux, n'étant jamais comblés.

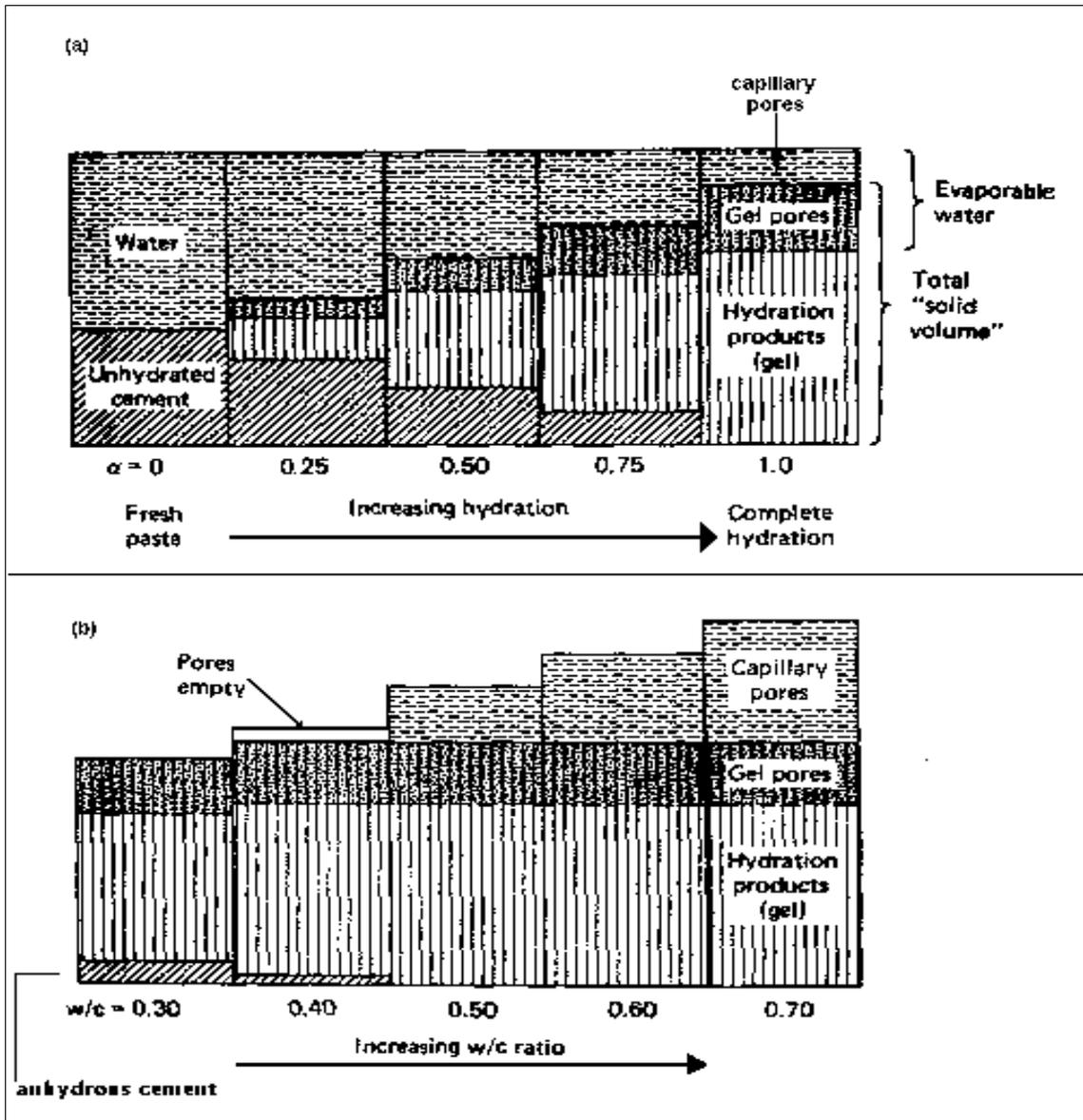


Figure 3 - Evolution de la porosité de pâtes de ciment durcies lors de l'hydratation – La figure (a) décrit l'hydratation croissante d'une pâte de ciment de rapport E/C=, 0,5 – La figure (b) indique le bilan des volumes de pâtes à un degré d'hydratation de 100 % pour différents rapports E/C, d'après [P3] (1962).

La figure 3(b) montre la structure poreuse de pâtes de ciment parvenues au degré d'hydratation maximum que l'on peut théoriquement atteindre en fonction du rapport E/C utilisé pour l'hydratation (qui est toutefois variable en fonction de la distribution granulométrique du ciment anhydre).

On observe tout d'abord qu'il faut utiliser un rapport E/C minimum de 0,4 pour pouvoir hydrater complètement tout le ciment anhydre d'une pâte de ciment ; au delà, on développe uniquement la porosité capillaire. Le volume poreux total moyen d'une pâte de ciment est généralement de l'ordre 20 à 30 %.

Les mesures de la porosité des pâtes de ciment sont généralement effectuées avec la porosimétrie par intrusion de mercure. Cette technique permet d'évaluer la distribution des volumes poreux en fonction des diamètres des pores.

Atkinson et Nickerson [A3] (1984) ont étudié l'influence de la modification de la structure poreuse sur la diffusivité des pâtes de ciment. Ils ont notamment montré que le rapport Eau/Ciment (E/C) de la pâte modifiait profondément les coefficients de diffusion des ions de l'eau interstitielle (l'augmentation est d'un facteur 1000 lorsque l'on passe d'une pâte de rapport Eau/Ciment de 0,2 à un rapport de 0,7 pour I<sup>-</sup> et 10000 pour Cs<sup>+</sup> par exemple)[Figure 4].

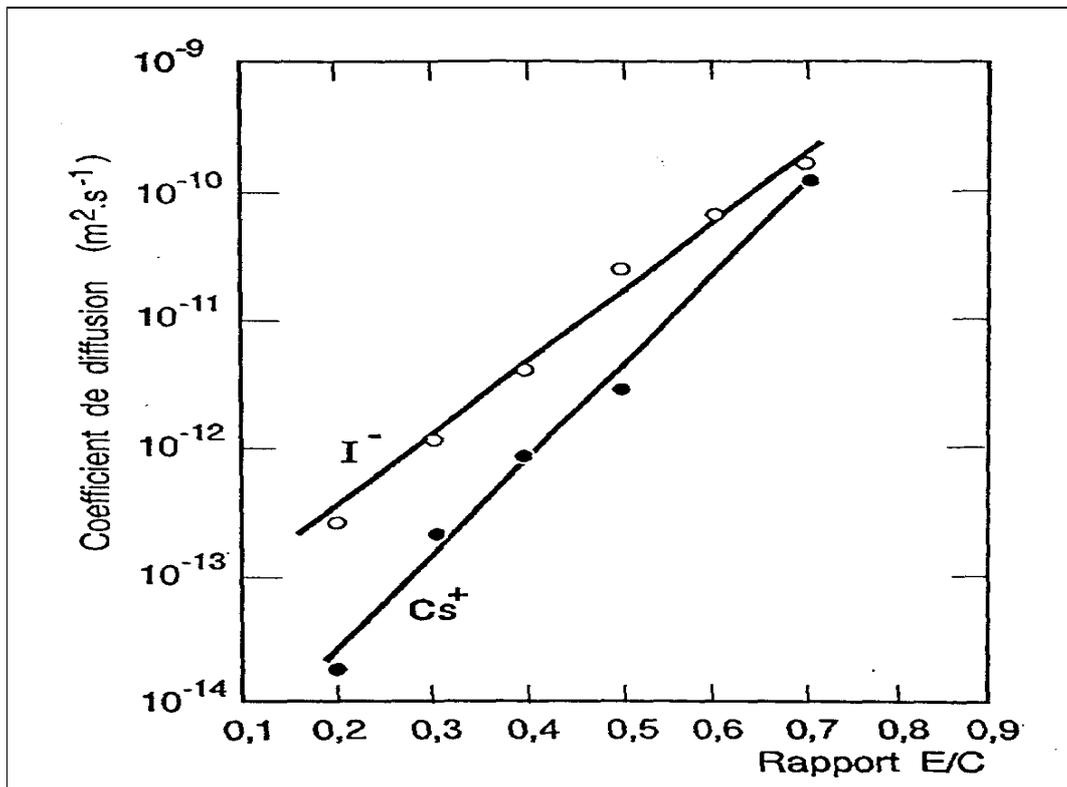


Figure 4 - Coefficients de diffusion apparents à 30°C des ions I<sup>-</sup> et Cs<sup>+</sup> dans des pâtes de ciment durcies, en fonction du E/C, d'après [A3] (1984).

L'augmentation des coefficients de diffusion apparents parallèlement à celle du rapport Eau / Ciment s'explique notamment par l'augmentation la porosité capillaire.

### A.I.III COMPOSITION DE LA PHASE LIQUIDE INTERSTITIELLE

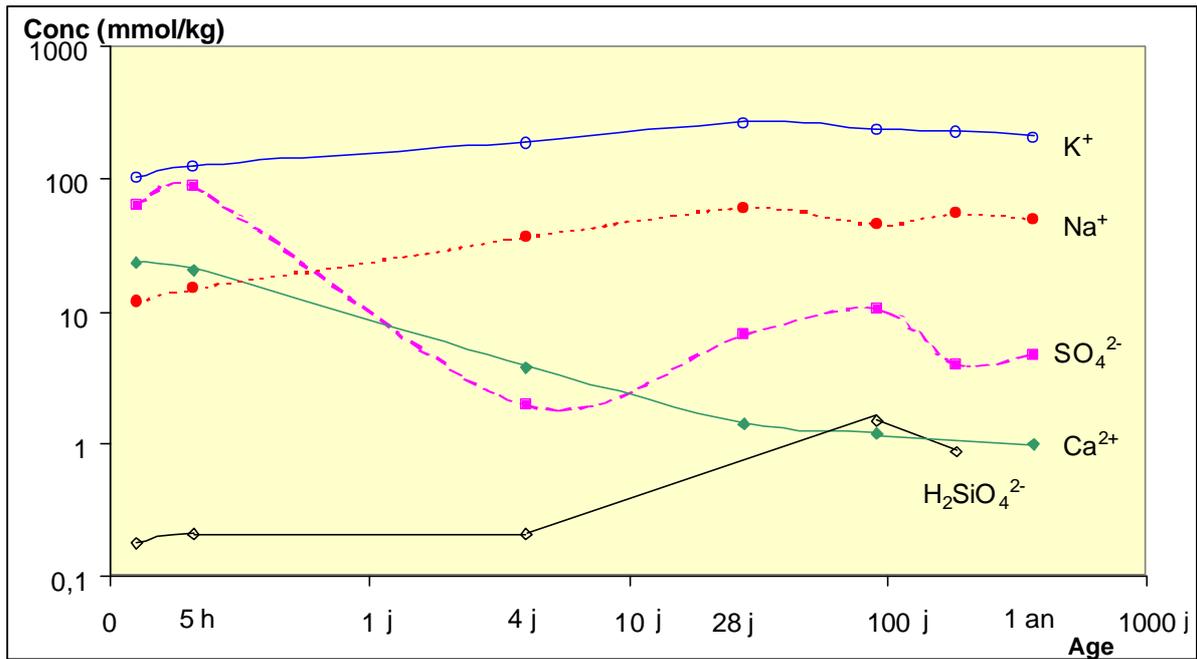
Les matrices cimentaires sont des milieux poreux contenant de l'eau dite « interstitielle » (ou solution capillaire). Au cours de l'hydratation, cette solution interstitielle est rapidement saturée par tous les éléments solubles libérés, les équilibres de solubilité s'établissant progressivement au cours de l'hydratation.

L'excès dans les phases anhydres de bases présentes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,...) par rapport aux acides présents ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,...) rend rapidement la phase liquide très alcaline. Au tout début de l'hydratation, la solution interstitielle contient essentiellement, par ordre d'importance les ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , acide silicique. On observe ensuite rapidement la diminution importante de la concentration en ions sulfates (issus de la dissolution du gypse introduit dans le ciment), liée à la formation des ettringites et monosulfates : produits d'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  et du  $\text{C}_4\text{AF}$ .

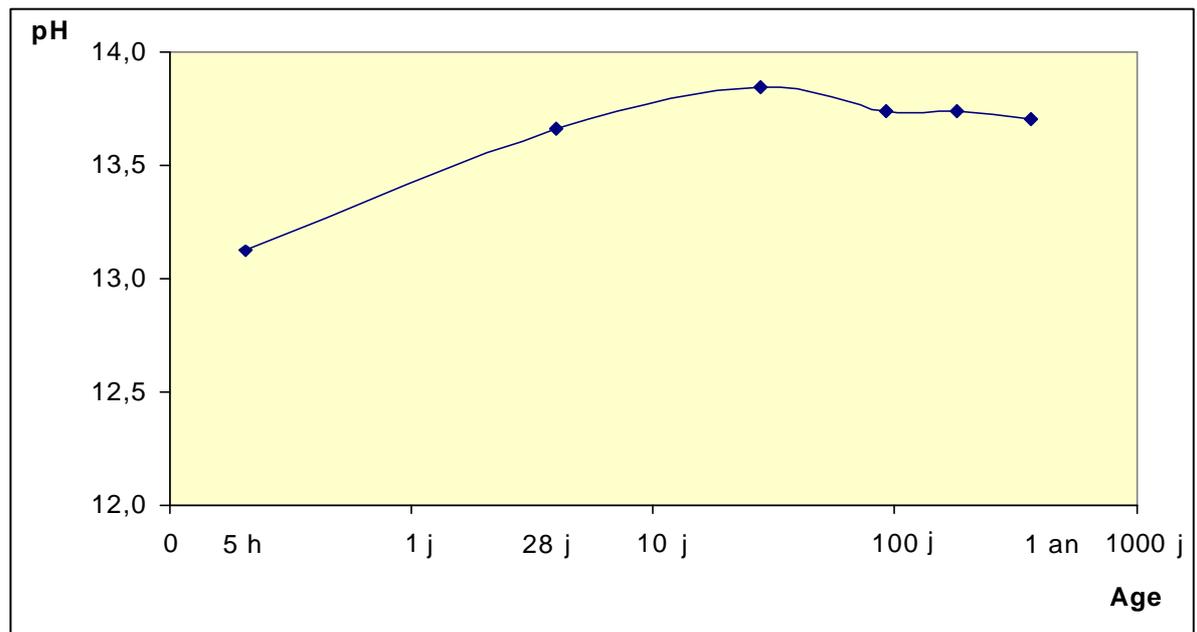
Après cette phase initiale, les ions devenus majoritaires dans la phase liquide sont alors par ordre d'importance  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et acide silicique. Les concentrations des autres ions sont alors négligeables. La basicité de la solution interstitielle est fonction de l'âge de la pâte de ciment. Le pH varie entre 12,4 (précipitation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) et 13 au début de l'hydratation ; il peut atteindre 13,7 lorsque le matériau est durci.

On rappelle que les alcalins présents dans les ciments ( $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ) contribuent à augmenter le pH de l'eau d'hydratation. La forte concentration en ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  en solution (qui donne un  $\text{pH} > 12,4$ ) diminue la solubilité du calcium ([D4] (1995), [J1] (1978), [S1] (1997)) en solution ( $\text{Ca}^{2+}$  n'est pas un ion amphotère). La concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  devient inférieure à 22 mmol/l (solubilité de la chaux à l'équilibre à 25°C).

LONGUET et al. [L4] (1974) ont étudié les phases liquides interstitielles de quatre pâtes de ciment (3 CPA-CEM I et un CLK-CEM III (composé de 15% de clinker et 85% de laitier de hauts fourneaux)) à des échéances variables (entre 3 heures et un an après l'hydratation des pâtes de ciment) en récupérant ces eaux interstitielles par compression mécanique des éprouvettes. Leurs résultats pour une des pâtes de ciment portland (CPA), sont présentés dans les graphiques 1 et 2 qui suivent.



(1)



(2)

Graphique 1 et Graphique 2 - Evolutions des concentrations ioniques (1) des espèces présentes et du pH (2) des eaux interstitielles d'une pâte de ciment CPA à des échéances variables, d'après [L4] (1974).

Cette phase liquide interstitielle est très importante car c'est là que se fait, par étapes (dissolution, précipitation, transfert diffusif de matières...) le processus de relargage des espèces vers le milieu extérieur (solution agressive de lixiviation).

#### *A.I.IV CONCLUSION*

Les pâtes de ciment sont des structures poreuses emplies d'une eau interstitielle en équilibre avec les hydrates formés. La porosité des pâtes est évolutive de par la présence constante de grains anhydres qui produisent des hydrates comblant peu à peu les pores capillaires. Au cours du temps, la porosité, la composition de la phase interstitielle et donc les propriétés diffusives de la matrice vont évoluer, ce qui complique l'interprétation des phénomènes de relargages. D'où l'importance du type de ciment et le rapport E/C utilisé pour la confection des échantillons étudiés : ils vont fixer les équilibres chimiques de la solution interstitielle.

## A.II METAUX LOURDS DANS LES CIMENTS INDUSTRIELS

Les données industrielles du Suivi de la Qualité Environnementale des ciments produits par la société des Ciments Calcia - Italcementi Group, nous ont permis d'identifier les quantités et l'origine des métaux lourds dans les ciments. On relève trois sources de métaux dans les ciments industriels dont :

- la source de métaux « traditionnelle » du process apportée par les matières premières minérales (calcaires, argiles et ajouts correctifs) et par les combustibles fossiles (charbon ou coke de pétrole) utilisés pour le four cimentier.
- la source de métaux liée à la co-incinération de déchets ou sous-produits industriels (pneus usagés, huiles, effluents industriels organiques ou aqueux, sciures imprégnées, farines animales,...)
- la source de métaux provenant de constituants autres que le clinker, ajoutés dans les différents types de ciments (cf. norme des ciments NF P 15-301 dans l'Annexe A.1.4).

Il a été établi qu'à de rares exceptions près (zinc issu de l'incinération de pneus ou vanadium provenant du coke utilisé comme combustible (fossile)), **la grande majorité des métaux provenaient du cru (matières premières minérales) ou des ajouts traditionnels utilisés dans les ciments à ajouts (cendres volantes d'incinération par exemple).**

Finalement, les teneurs totales de métaux lourds dans les ciments industriels sont comprises entre 20 et 300 mg/kg. Ces concentrations sont fonction de l'origine des matières premières, du type d'ajouts minéraux du ciment, des combustibles et des déchets ou sous-produits industriels valorisés dans le four cimentier.

### A.II.1 Métaux lourds dans le process industriel

Dans une ligne de cuisson de clinker portland, les gaz de combustion transportent de la poussière solide et certains éléments volatils. Ces derniers suivent des cycles volatilisation  $\Leftrightarrow$  condensation en fonction de la température. La plupart des espèces métalliques réfractaires, s'incorporent presque totalement dans le clinker [S5] (1984), [K2] (1986). Néanmoins, certains métaux volatils dont Hg, Se, Bi, Tl et Pb [M3] (1999) [K3] (1985) sont entraînés par les gaz dans les préchauffeurs où ils se recondensent avec quelques grains anhydres de clinker, sous forme de sels de sulfates ou de chlorures. Ces fines particules que l'on récupère au niveau des « cheminées » des usines dans des systèmes de filtration des gaz émis dans l'atmosphère (électro-filtres ou filtres à manches), sont dénommées de « fines de cuisson ».

Ces fines de cuisson peuvent éventuellement être réintroduites dans la ligne de cuisson ou avec le clinker au niveau du broyeur (comme dans un des ciments que nous avons choisi d'étudier dans les essais de lixiviation). Ces métaux volatils ont donc de faibles taux de rétention dans le clinker. L'Association américaine des producteurs de Ciments Portland (P.C.A) a mené en 1992 une campagne de mesures sur la composition chimique des fines de cuisson d'une centaine de cimenteries. Le tableau 1 donne les ratios des compositions métalliques du clinker sur celles des fines récupérées au niveau des électrofiltres.

	Ratios moyens (clinker / fines)
Mercure	0,02
Thallium	0,02
Cadmium	0,03
Plomb	0,03
Argent	87
Arsenic	106
Nickel	141
Baryum	162
Béryllium	174
Chrome	185

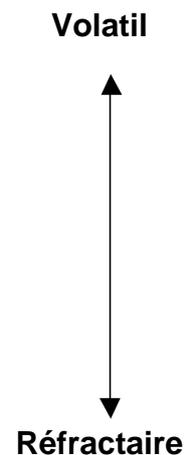


Tableau 1 – Ratios des teneurs métalliques moyennes du clinker et des fines d'après [P3] (1992)

Par ailleurs François [F8] (1991), note lui aussi que le zinc, le cuivre et le vanadium restent majoritairement dans le clinker au cours du process de production.

**Ainsi, concernant les métaux que nous étudions (Cr, Cu, Ni, V, Pb et Zn), on remarque que seul le plomb (très volatil) n'est pas majoritairement incorporé dans les phases minérales du clinker.**

L'incorporation des métaux lourds dans les clinkers dépend principalement de la température de réaction en phase solide, soit selon que l'on introduise le déchet dans le four cimentier (soit dans mélange combustible utilisé pour le foyer principal (à environ 1700°C), ou qu'on l'introduise directement au niveau des foyers secondaires de précalcination (à environ 850°C)).

De plus, elle peut aussi être largement influencée par les atmosphères de cuisson particulières du four cimentier (oxydantes ou réductrices) [S6] (1996), elles mêmes notamment déterminées par la quantité d'air et donc d'oxygène utilisé au niveau du four. Ce taux d'oxygène est pratiquement propre à chaque usine et produit ainsi des conditions de cuisson qui peuvent être oxydantes (dans la majorité des cas) ou légèrement réductrices. Des atmosphères trop réductrices conduisent à la réduction du  $Fe^{III}$  en  $Fe^{II}$  dans le  $C_4AF$  [I1] (1993), ce qui signe de mauvaises conditions de fonctionnement du four cimentier. Cuit dans de telles conditions, le clinker a une couleur marron clair caractéristique, et de moins bonnes propriétés.

SHIRASAKA et al. [S6] (1996) ont étudié l'influence des conditions de cuisson sur la répartition des métaux (incorporés à des teneurs comprises entre 500 et 2000 mg/kg) dans les quatre phases majeures du clinker auxquelles sont ajoutés les métaux. Le tableau 2 regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur l'insertion du chrome, du cuivre et du zinc selon l'atmosphère de cuisson.

Element	Atmosphère de cuisson	Température (°C) de cuisson	Répartition (% massiques) dans les Phases des clinkers obtenus			
			Alite (C3S)	Bélite (C2S)	Phase interstitielle (C3A et C4AF)	Métal
Cr	Oxydante	1450	50	20	30	-
		1500	40	25	35	-
		1550	40	25	35	-
		1600	40	20	40	-
	Légèrement réductrice	1450	25	5	20	50
		1500	30	5	20	45
1550		45	5	20	25	
1600		40	5	45	10	
Cu	Oxydante	1450	20	5	75	-
		1500	20	5	75	-
		1550	15	5	80	-
		1600	15	5	80	-
	Légèrement réductrice	1450	0	0	0	99
		1500	0	0	0	99
1550		0	0	0	99	
1600		0	0	0	99	
Zn	Oxydante	1450	35	5	60	-
		1500	35	5	60	-
		1550	20	5	75	-
		1600	20	5	75	-
	Légèrement réductrice	1450	75	10	15	-
		1500	75	10	15	-
1550		70	15	15	-	
1600		70	15	15	-	

Tableau 2 - Répartition des métaux lourds dans les phases du clinker en fonction de l'atmosphère de cuisson, d'après [S6] (1996).

Les résultats de cette étude montrent l'importance de l'atmosphère de cuisson des fours cimentiers : on constate que le cuivre, par exemple, se répartit à environ 20% dans le C<sub>3</sub>S, 5 % dans le C<sub>2</sub>S et 75% dans les phases interstitielles (C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF) en atmosphère oxydante alors qu'il se trouve totalement exclu du clinker, sous une forme cuivre métallique en conditions légèrement réductrices.

Finalement, on peut considérer que chaque usine (qui a sa propre atmosphère de cuisson, une co-incinération de déchets souvent variable en termes de quantités et de types de déchets industriels co-incinérés) produira pratiquement ses propres clinkers du point de vue de la répartition des métaux lourds dans les phases anhydres. Ce fait a sûrement des répercussions sur la localisation des métaux lors de l'hydratation (exemple du cuivre décrit ci-dessus) ; il limite aussi l'intérêt de modéliser l'insertion des métaux dans les phases solides du clinker.

La teneur des éléments métalliques incorporés dans le ciment peut aussi avoir une influence sur leur répartition dans les phases solides du clinker : chaque phase du clinker a sa propre limite de solution solide, c'est à dire sa propre capacité à incorporer des quantités plus ou moins importantes d'atomes étrangers au réseau cristallographique principal [K4] (1970), [L4] (1992).

Les ciments industriels que nous étudions ont des concentrations métalliques variant entre 20 et 300 mg/kg environ. Par contre, les synthèses de **clinkers de laboratoires dopés** à des teneurs métalliques plus importantes (1000-2000 mg/kg) peuvent sûrement, dans certains cas, entraîner **une répartition très différente de celle des clinkers industriels et par conséquent avoir des comportements à la lixiviation très différents**. C'est pourquoi cette étude concerne les seuls ciments produits industriellement et non dopés.

Ces modifications structurales liées au teneurs d'incorporation de métaux, peuvent aussi avoir des effets sur les propriétés même du clinker pour des teneurs en métaux supérieures à 1% (temps de prise, résistances mécaniques [M4] (1996), [T5] (2000), broyabilité et réactivité du clinker [T6] (1997)).

Enfin, l'incorporation de certains métaux peut aussi jouer un rôle sur la coloration des ciments. La couleur grise « classique » des ciments est liée à la présence d'oxydes de fer dans les phases alumino-ferrites. L'absence de  $C_4AF$  permet donc d'obtenir des ciments « blancs ». Ichikawa et Komukai [I1] (1993) ont aussi montré, par exemple, que le contraste de la couleur grise des ciments provenait également de l'importance de l'incorporation de MgO dans le  $C_4AF$ . Toutefois, la coloration des ciments est surtout obtenue par l'ajout de pigments (à des teneurs comprises entre 0 et 10%) au moment de l'hydratation, essentiellement des oxydes métalliques comme  $TiO_2$  pour renforcer la couleur blanche,  $Cr_2O_3$  pour obtenir la couleur verte, CoO pour produire une coloration bleue ou encore des oxydes de fer pour obtenir une coloration variant du jaune au marron [C2] (1972), [S4] (1991).

### A.II.II *Propriétés chimiques des métaux dans les eaux interstitielles des ciments*

La chimie de la solution interstitielle est très importante : c'est le milieu dans lequel se retrouveront tous les ions solubilisés avant d'être transférés vers l'eau du milieu d'attaque des ciments lors de la lixiviation. L'étude de la composition de ces eaux est délicate dans la mesure où elle varie au cours de l'hydratation, peut contenir des ions complexants (comme  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) et parce que les forces ioniques ( $I = 0,5 \cdot \sum (z_i^2 \cdot C_i)$ ) (en mol/l) sont importantes (difficulté pour modéliser le passage des activités aux concentrations [M5] (1988), [B6] (1982)). Les eaux interstitielles des ciments sont principalement composées d'ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$  maintenant une force ionique de l'ordre de 1 M.

L'autre caractéristique notable de ce milieu réactionnel est le potentiel d'oxydoréduction, défini par la relation de Nernst qui l'exprime en fonction des espèces électroactives présentes.

Rappelons la relation de Nernst :

$$E_n = E^\circ + (2,3.R.T / n.F) \cdot \log ( \prod [\text{Ox}_i]^{a_i} / \prod [\text{Red}_i]^{b_i} )$$

Où :  $E$  : Potentiel d'oxydoréduction normal apparent du couple Redox  
 $n$  : Nombre d'électrons mis en jeu par les couples Redox  
 $[\text{Ox}_i]$  : Concentration de l'espèce oxydante du couple  $\text{Red}_i/\text{Ox}_i$   
 $[\text{Red}_i]$  : Concentration de l'espèce réductrice du couple  $\text{Red}_i/\text{Ox}_i$   
 $a_i, b_i$  : coefficients stœchiométriques de la réaction redox

Cette expression montre que l'ajout d'espèces réductrices ( $[\text{Red}_i]$ ) diminuera le potentiel d'oxydoréduction de la solution. Les eaux interstitielles des ciments Portland sont des milieux oxydants très basiques [A4] (1989), [L5] (1976). Le potentiel d'oxydoréduction moyen est de l'ordre de + 100-200 mv (et le pH de l'ordre de 13,5). Les eaux interstitielles de certains ciments à ajouts et notamment les ciments au laitier de hauts fourneaux (mélange de clinker Portland et de laitier), ont, elles, des pH un peu moins alcalins (de l'ordre de 11 à 12) et surtout des potentiels d'oxydoréduction plus réducteurs (entre - 400 mv et -100 mv) du fait de la nature chimique des laitiers qui sont des sous-produits de la fusion réductrice des minerais de fer. Il faut prendre en compte ces paramètres physico-chimiques (pH et  $E_n^\circ$ ) pour étudier les formes chimiques stables des métaux dans les eaux interstitielles des ciments.

Trois cas peuvent se présenter en solution alcaline :

- Le premier est celui des espèces (les alcalins par exemple) ayant une très grande solubilité et qui restent en solution sous forme ionique simple ( $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$  par exemple) quel que soit le pH.

- Le second, celui où il n'existe qu'un hydroxyde précipité stable (ex.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) lorsque le pH augmente, les ions complexes pouvant alors être négligés.

- Le dernier cas est celui où il existe un ou plusieurs complexes anioniques hydroxylé(s) supérieur(s), plus stable(s) que le précipité hydroxyde. On dit alors que l'ion présente un **caractère amphotère** (ex.  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  qui resolubilise le précipité  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  en milieu alcalin ( $\text{P}K_{a3}=11$ )).

Concernant les métaux que nous étudions, tous sont amphotères métaux (Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II), et Zn(II)), à l'exception du Cr(VI) et du V(V) qui ont une forme stable oxyanionique.

Ainsi, les formes stables des métaux étudiés aux pH des eaux interstitielles des ciments (13-13,5) sont :

⇒  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  ( $\text{p}K_{a1}=9,1$ ) ou  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{p}K_{a1}=5,7$ ) pour le chrome

⇒  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$  ( $\text{p}K_{a1}=11,1$ ) pour le cuivre

⇒  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$  ( $\text{p}K_{a1}=13,3$ ) pour le nickel

⇒  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  ( $\text{p}K_{a1}=11,0$ ) pour le plomb

⇒  $\text{VO}_4^{3-}$  (orthovanadate) ( $\text{p}K_{a1}=12,7$ ) pour le vanadium

⇒  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  ( $\text{p}K_{a1}=12,1$ ) pour le zinc

Le cas du chrome est particulier : il peut prédominer sous forme soluble ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) dans une eau interstitielle de ciment Portland ou sous forme de précipité insoluble ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) et/ou complexée ( $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ) dans l'eau interstitielle d'une pâte de ciment Portland-Laitier (Ciment CLK-CEM III ou CLC-CEM V), du fait de la diminution de pH et surtout de la diminution du potentiel d'oxydoréduction. Ceci est illustré sur la figure 5 (d'après [M6] (1993)).

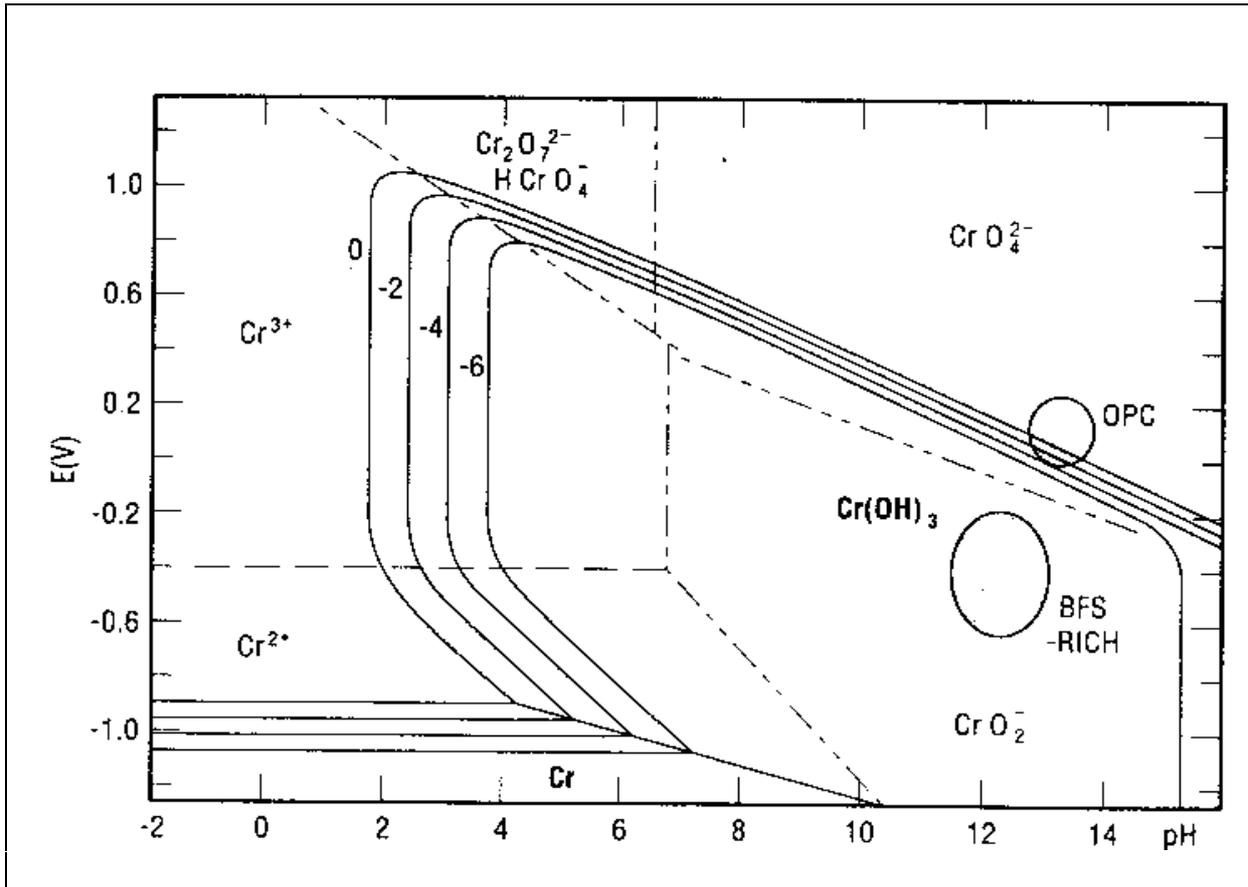
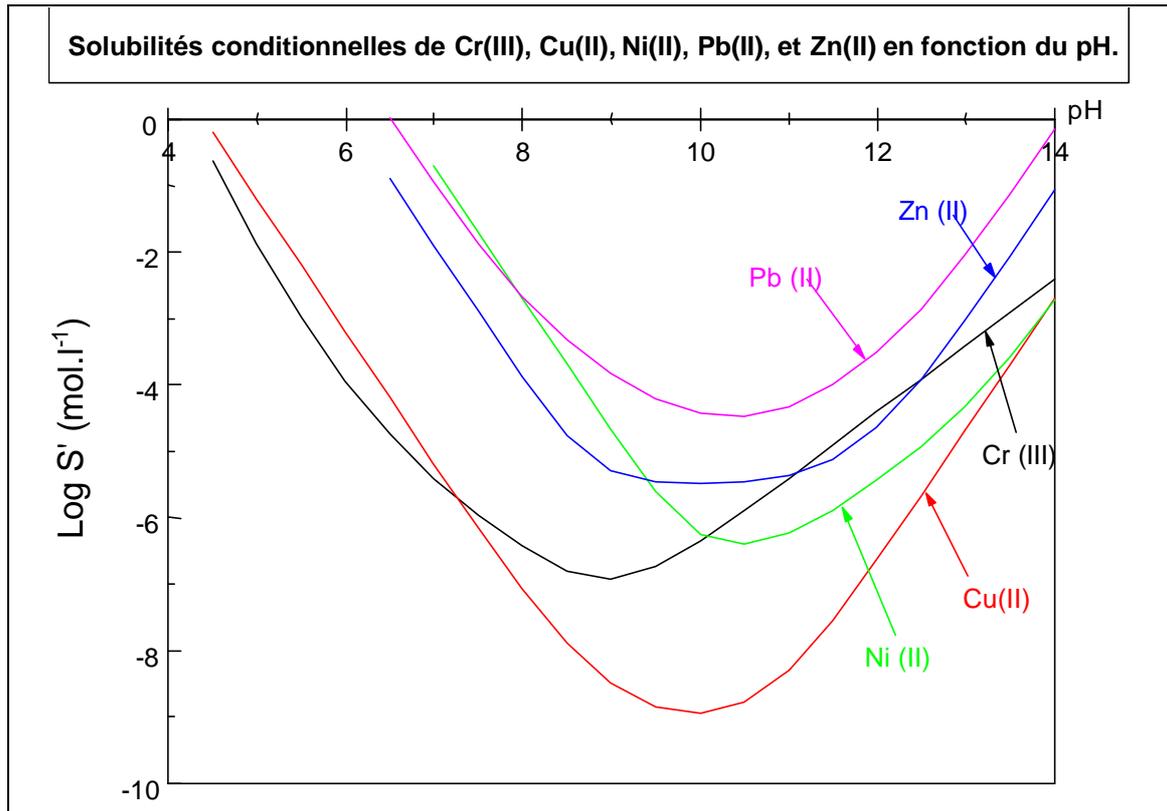


Figure 5 - Diagramme Eh-pH du chrome (III ou VI) à 25°C en fonction d'eau interstitielle de ciments Portland (OPC=Ordinary Portland Cement) ou de ciments au laitier (BFS-Rich=Blast Furnace Slag rich cements) (d'après [M6] (1993)).

Cet aspect a son importance, notamment, dans le cadre de la stabilisation de quantités importantes (plusieurs pour cent) de chrome, puisque l'emploi de ciments riches en laitier favorisera la stabilisation du chrome sous sa forme précipitée  $Cr(OH)_3$ .

Pour les autres éléments amphotères, il est intéressant de calculer l'évolution de leur solubilité en fonction du pH : la proportion des complexes métalliques hydroxyles (solubles) influencera sûrement les quantités de métaux relargués lors de la lixiviation des pâtes de ciment. En prenant les valeurs de produits de solubilité ( $K_s$ ) et les constantes de complexation globales  $\beta_i$  des ions métalliques avec les ions hydroxyles (données pour une force ionique de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  dans l'annexe B d'après [K6] (1985)), on peut calculer ces courbes de solubilités ( $\log S'$ ) en fonction du pH (cf. graphique 3).

Pour le plomb, on ne calcule sa solubilité qu'en tenant compte des complexes mononucléaires, vu les concentrations de plomb dans les ciments industriels (30 mg/kg au maximum dans les ciments que nous étudions). Le « mur mononucléaire » est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$  [T8] (1993) et autorise cette simplification. Toutefois pour des concentrations de plomb en solution supérieures à  $10^{-4} \text{ M}$  il faut tenir compte des complexes polynucléaires ( $Pb_2(OH)^{3+}$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$  et  $Pb_6(OH)_8^{4+}$ ), ce qui en diminuent largement sa solubilité.



Graphique 3 - Solubilités du Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) en fonction du pH.

A pH=13 par exemple, on obtient les solubilités suivantes :

$$S'(\text{Pb(II)}) = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} > S'(\text{Zn(II)}) = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} > S'(\text{Cr(III)}) = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} > \\ S'(\text{Ni(II)}) = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l} > S'(\text{Cu(II)}) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Si les métaux étaient présents dans l'eau interstitielle à des concentrations égales, l'analyse des propriétés chimiques permettrait d'établir un « classement » de leur solubilité. Aux pH des matrices cimentaires (pH=13 par exemple), on trouverait par ordre de solubilité décroissante :

$$\mathbf{V(V) = Cr(VI) \gg Pb(II) > Zn(II) > Cr(III) > Ni(II) > Cu(II)}$$

Néanmoins, lors de l'hydratation des ciments, les métaux passent en solution en fonction de l'avancement de la dissolution des grains anhydres. De plus, les métaux peuvent rester piégés dans les hydrates [M7] (1999) [S7] (1996) ou dans des phases anhydres qui s'hydratent lentement, comme les cendres volantes (ajout pouzzolanique des ciments CLC-CEM V étudié). Ce classement des solubilités ne recoupera donc pas forcément celui des quantités de métaux relarguées.

### A.III LIXIVIATION DES MATRICES CIMENTAIRES

L'essai de lixiviation est défini par la norme française NF X-31-210 [X2] (1992) comme étant l'extraction liquide-solide, dans des conditions définies, d'un échantillon solide par une solution aqueuse. Le terme « **lixiviat** », selon cette même norme, désigne la solution contenant les éléments solubilisés au cours de l'essai, sur laquelle sont effectuées les caractérisations analytiques. Le « **lixiviant** », lui, constitue le milieu chimique agressif (maintenu ou non) de l'essai de lixiviation.

**La dégradation des matrices cimentaires lors de lixiviations est principalement liée à la diffusion des ions de l'eau interstitielle vers le milieu agressif**, couplée à la dissolution progressive des hydrates. Cette diffusion ionique est donc le « moteur » de la dégradation des ciments lors de lixiviations. Il est par conséquent important, dans un premier temps, d'en rappeler les principes.

#### A.III.1 DIFFUSION DES IONS EN SOLUTION

La diffusion chimique est définie comme le mouvement d'entités (chargées ou non) causé par une différence de potentiel chimique entre deux points, ces entités se déplaçant pour rétablir l'équilibre chimique du milieu.

L'activité relative  $a_i$  d'un soluté dans une solution est définie dans la base molarité par la relation :

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i$$

où

- $a_i$  : activité de l'espèce  $i$  (en  $\text{mol.l}^{-1}$ )
- $\gamma_i$  : coefficient d'activité de l'espèce  $i$  (sans dimension)
- $c_i$  : concentration de l'espèce  $i$  (en  $\text{mol.l}^{-1}$ )

L'expérience montre que, pour des solutés non-ioniques, dans un solvant moléculaire comme l'eau, on peut confondre activité et concentration (autrement dit  $\gamma_i = 1$ ) jusqu'à des valeurs de concentrations relativement élevées (0,1 à 1 M).

Par contre, les solutés ioniques présentent un écart au comportement idéal ( $a_i = c_i$ ) à partir de concentrations beaucoup plus faibles. Cet écart a une signification énergétique : dans son état solvaté idéal (solution infiniment diluée), une espèce ionique ne subit que des interactions énergétiques de la part des molécules de solvant qui l'entourent. Ces **interactions ion-solvant** (ou de solvation) sont prises en compte dans la valeur de potentiel chimique standard  $\mu_{oi}$ . Dans les conditions réelles interviennent en plus des interactions de nature électrostatique entre les différents solutés ioniques (**interactions ion-ion**), dont l'importance augmente avec la concentration ionique dans la mesure où les distances entre les ions diminuent.

L'énergie qui correspond à ces interactions entre solutés ioniques, ainsi que les variations d'énergie de solvatation qui en résultent, constitue un écart à l'énergie « idéale » à l'état infiniment dilué. Cet écart est traduit par la valeur du coefficient d'activité.

Depuis le début du siècle, de nombreux physico-chimistes ont établi des modèles pour évaluer ces coefficients d'activité en fonction de la force ionique des solutions ( DEBYE et HÜCKEL (1923), GÜNTEMBERG (1926), DAVIES (1938),...).

Le mouvement des molécules et des ions en solution peut être exprimé en fonction de leur énergie libre G (énergie de Gibbs). Dans une solution, l'énergie libre est égale au potentiel chimique  $\mu_i$ .

$\mu_i$  est défini par la relation :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_{0i} + R.T.\ln(a_i) \quad (\text{potentiel chimique})$$

où :  $\mu_{0i}$  : potentiel chimique standard,  $R$  : constante des gaz parfaits  
 $T$  : température  $a_i$  : concentration de l'espèce i

Ainsi, pour une solution idéale ( $a_i=c_i$ ), l'expression du potentiel chimique devient :

$$\mu_i = \mu_{0i} + R.T.\ln(c_i)$$

Par ailleurs, s'il existe une différence de concentration de l'espèce i dans une solution et dans une direction x, les molécules se déplacent sous l'effet du gradient de concentration, de la région la plus concentrée vers la région la moins concentrée. On peut dire que les molécules diffusent sous l'effet d'une force de potentiel chimique  $F_i$  qui peut être exprimée (par unité de volume de solution) ainsi :

$$F_i = -c_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (\text{force de potentiel chimique})$$

La thermodynamique postule qu'il existe une relation linéaire entre cette force et le flux de l'espèce i. Cette relation s'exprime par l'équation :

$$J_i = -D_{0i} \cdot c_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (\text{flux de l'espèce i dans gradient de potentiel chimique})$$

où  $D_{0i}$  : coefficient de diffusion intrinsèque

En remplaçant l'expression du potentiel chimique (pour une solution idéale ( $a_i=c_i$ )) on obtient l'expression de la **première loi de Fick de la diffusion en régime stationnaire** (c'est à dire indépendamment du temps) :

$$J_i = -D_{O_i} \cdot R.T. \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

(1<sup>ère</sup> loi de Fick de la diffusion en régime stationnaire)

où ,  $D_i$  : coefficient de diffusion de l'espèce i dans une solution infiniment diluée à la température fixée T (constante physique)

En toute rigueur dans une solution électrolytique, l'expression du flux est plus complexe, puisqu'il faut tenir compte des interactions (ion-ion et ion-solvant) liées aux ions présents en solution.

L'expression du flux total doit donc tenir compte non pas seulement du flux de diffusion mais aussi du flux ionique électrostatique qui se crée sous l'influence du potentiel électrique local  $\psi'$  pour maintenir l'électroneutralité de la solution.

Le flux total est alors exprimé par la **relation Nernst-Planck** :

$$J_i = J_{i,diffusion} + J_{i,\text{électrostatique}} = -D_i \cdot \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \cdot \frac{\partial(\ln g_i)}{\partial x} + \frac{z_i \cdot F}{R.T} \cdot c_i \cdot \frac{\partial \psi'}{\partial x} \right)$$

*Relation de Nernst-Planck*

Dans la pratique, on peut négliger souvent le flux électrostatique et l'on écrira :

$$J_i \approx J_{diffusion}$$

### A.III.II DIFFUSION DES IONS EN MILIEU POREUX SATURE

La dégradation des matrices cimentaires est principalement due à la diffusion des ions de l'eau interstitielle sous l'influence des gradients de concentrations entre l'eau interstitielle et la solution aqueuse de lixiviation

#### A.III.II.i Les coefficients de diffusion

Soit **D**, le coefficient de diffusion d'une espèce i dans la solution interstitielle. Ce dernier est différent du coefficient de diffusion intrinsèque (solution infiniment diluée), à cause des espèces ioniques (principalement Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>) présentes dans la solution interstitielle. La diffusion des ions dans les pores des matrices cimentaires va aussi être ralentie par la géométrie de la structure poreuse. Ainsi, parle-t-on d'un **coefficient de diffusion apparent, D\***, relatif aux pores saturés d'eau interstitielle.

$$D_i^* = \frac{t}{T} \cdot D_i$$

où T : tortuosité des pores,  $\tau$  : constrictivité des pores, T et  $\tau$  définissant les variations de la section des pores.

En supposant que l'ensemble des pores du matériau soient saturés d'eau interstitielle et que la porosité ouverte p soit égale au rapport de la section des pores communicants à la section du matériau, on définit le **coefficient de diffusion effectif D<sub>e</sub>**, qui a pour expression :

$$D_{ei} = p \cdot D_i^* = p \cdot \frac{t}{T} \cdot D_i$$

**Assimiler activités et concentrations d'une part, et négliger l'effet des autres charges électriques (y' champ électrostatique local) d'autre part, permet d'obtenir la première loi de Fick dans un milieu poreux qui s'écrira :**

$$J_{ei} = -D_{ei} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (1^{\text{ère}} \text{ loi de Fick dans un milieu poreux saturé})$$

### A.III.II.ii Equation de conservation de la matière

La prédiction des profils de concentrations dans la zone dégradée du matériau et des quantités d'ions relargués dans la solution lixiviante se fait à partir de la loi de conservation de la masse.

Soit un élément de volume de solution où les ions pénètrent par la face de gauche et sortent par la face droite sous l'influence d'un gradient de concentration  $J_x$  (figure 6).

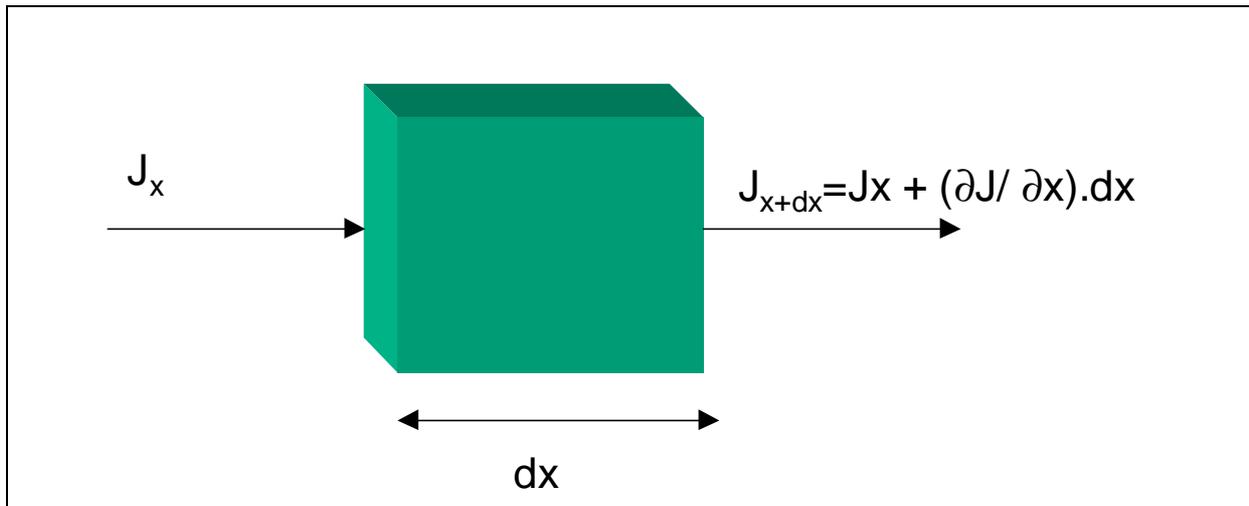


Figure 6- Flux pénétrant et sortant au travers d'un élément de volume

L'application de la loi de conservation de la masse établit que l'accroissement du diffusant en fonction de temps  $\frac{\partial c_i}{\partial t}$  dans l'élément de volume de longueur  $dx$ , est égal à la différence entre le flux entrant et le flux sortant, soit :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \cdot dx = J_x - J_{x+dx} = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot dx$$

d'où il vient, en remplaçant l'expression du flux établi par la première loi de Fick :

$$\boxed{\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}}$$

Cette relation, est valable si le coefficient de diffusion  $D_i$  est indépendant de  $x$  c'est à dire si le matériau est homogène. Cette nouvelle relation est appelée la **seconde loi de Fick**.

Pour un matériau poreux homogène saturé avec la solution interstitielle, on introduit les flux et coefficients de diffusion effectifs. La nouvelle expression de la seconde loi de Fick s'écrit alors :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{D_{ei}}{p} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = D_{ai} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2^{\text{ème}} \text{ loi de Fick dans un milieu poreux saturé})$$

où  **$D_{ai} = D_{ei} / p$**  est le **coefficient de diffusion apparent** que l'on mesurera expérimentalement lors des essais de lixiviation.

*Rem. : En fait, dans la littérature existe une certaine confusion entre ces deux appellations. Pour Batchelor [B12] (1989) par exemple, le terme de « coefficient de diffusion effectif » ne se rapporte qu'à la description du transport physique des polluants à travers la matrice. Par contre lorsque le modèle diffusionnel est utilisé lorsque des interactions chimiques ou physiques avec le milieu interviennent, il emploie le terme de coefficient de diffusion « observé » ou « apparent ». **Ainsi, dans la suite de ce mémoire, on désignera les coefficients de diffusion déterminés expérimentalement lors de nos essais de lixiviation, (à partir de la seconde loi de Fick), sous le seul nom de coefficient de diffusion apparent.***

Pour conclure, les **conditions nécessaires pour l'application des lois du transport purement diffusionnel (1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> loi de Fick) sont :**

- ⇒ que le coefficient apparent  $D_{ai}$  est constant dans le temps et dans l'espace
- ⇒ que les interactions électrostatiques locales ( $\gamma'$ ) et les interactions chimiques avec le milieu soient négligées
- ⇒ que les concentrations soient assimilées aux activités pour les espèces qui diffusent : ( $g_i=1$ )

### A.III.III MODELES DE DEGRADATION PAR ACTION DE LA LIXIVIATION

Pour modéliser la dégradation des matrices cimentaires au cours de lixiviations, de nombreux modèles ont été développés. Le chapitre suivant présente ces différentes approches.

#### A.III.III.i Modèle basé sur la diffusion pure

Le modèle de **diffusion pure** est basé sur la résolution des équations de Fick en utilisant les conditions initiales et les conditions aux limites suivantes :

- ◆  $C(x)_{t=0} = \text{constante} = C_0 \rightarrow$  initialement, l'espèce est présente sous forme dissoute, et homogène dans tout le matériau
- ◆  $C(t)_{x=0} = 0 \rightarrow$  la concentration est nulle à la surface du solide (condition réalisée si le renouvellement de la solution lixiviante est suffisant).

De plus, lorsqu'on se place dans les conditions d'une **matrice poreuse semi-infinie** on ajoute la condition :

- ◆  $C(t)_{x=\infty} = C_0 \rightarrow$  la concentration à cœur du matériau reste égale à  $C_0$  au cours du temps

Enfin bien évidemment, les hypothèses du transport purement diffusif précitées (cf 1.3.2.2) doivent également être vérifiées.

CRANK [C3] (1975) a résolu ce problème de la diffusion pure en milieu semi-infini. La solution s'écrit :

$$C_i = C_{0,i} \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2\sqrt{D_{a,i}t}} \right]$$

où, *erf* (fonction erreur) est définie par

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} . du$$

on obtient alors le flux instantané  $J_i(t)$  :

$$J_i(t) = C_{O,i} \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i}}{p \cdot t}}$$

Et par voie de conséquence, l'expression de la quantité de matière qui a diffusé vers la solution lixiviante  $m_i(t)$  (en considérant la concentration nulle à la surface de l'échantillon) :

$$m_i(t) = 2 \cdot C_{O,i} \cdot S \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i} \cdot t}{p}} = C^{te} \cdot \sqrt{t}$$

(où  $S$  est la surface de l'échantillon)

Expérimentalement, on exprime plutôt cette relation en utilisant la **Fraction Cumulée Lixiviée (F.C.L.)**, qui est définie le rapport de la masse totale relarguée d'une espèce  $i$  à un instant  $t$ ,  $M_i(t)$ , sur la masse totale,  $M_o$  (déterminée par Fluorescence X ou par ICP sur les ciments anhydres), de cette espèce  $i$  initialement contenue dans l'échantillon (avant lixiviation).

Ainsi, les équations de la diffusion conduisent à l'expression de la Fraction Cumulée Lixiviée des espèces relarguées par diffusion (en remplaçant  $C_{o,i}$ , la concentration volumique de l'espèce  $i$  dans le matériau étudié par  $M_{b,i} / V$ , où  $M_{b,i}$  est la masse totale de l'espèce  $i$  contenue dans l'échantillon et  $V$ , le volume total de l'échantillon).

On obtient alors l'expression suivante :

$$F.C.L = \frac{M_i(t)}{M_o} = 2 \cdot \frac{C_{O,i}}{M_o} \cdot S \cdot \sqrt{\frac{D_{a,i}}{p}} \cdot \sqrt{t} = 2 \cdot \frac{S}{V} \sqrt{\frac{D_{a,i}}{p}} \cdot \sqrt{t}$$

**Cette expression est très importante, puisqu'elle permet de vérifier que les quantités d'une espèce chimique sont bien relarguées par un transfert purement diffusif. Ainsi, pour de telles espèces, les graphiques des Fractions Cumulées Lixiviées en fonction de  $\sqrt{t}$  donneront des droites passant par l'origine dont les pentes permettront de calculer les coefficients de diffusion apparents.**

De nombreux auteurs (B[7] (1992) [M8] (2000)) ont montré que les ions majoritaires de l'eau interstitielle des ciments ( $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$  et  $OH^-$ ) suivaient un tel processus diffusionnel pur lors de lixiviations des matrices cimentaires dans l'eau pure (ou assez suffisamment renouvelée pour maintenir des concentrations suffisamment faibles dans la solution lixiviante).

### A.III.III.ii Modèle de dissolution – diffusion à « à fronts rentrants »

ADENOT [A2] (1992) a développé un modèle de dégradation des matrices cimentaires sous l'effet de la lixiviation, basé sur la diffusion des ions de l'eau interstitielle. Parallèlement, il a modélisé l'évolution minéralogique de la couche de dégradation qui se crée au cours de la lixiviation. Pour ce faire, il « découpe » cette zone lixiviée en plusieurs sous-zones de minéralogie constante, qu'il identifie à une succession de réacteurs parfaitement agités contenant chacun, de l'eau interstitielle de composition constante (dont les principaux ions sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{OH}^-$  cf. 1.1.3). Il fait aussi l'hypothèse que le transport des ions entre les différents réacteurs se fait par diffusion pure jusqu'à l'interface ciment-eau. Enfin, ce modèle est basé sur l'hypothèse des équilibres chimiques locaux des hydrates de portlandite, d'ettringite et de mono-sulfoaluminate, pour lesquels on observe des « fronts de dissolution » dans la zone dégradée, qui délimitent les réacteurs considérés ; en effet, lorsque ces hydrates ne sont plus à l'équilibre chimique sous l'effet de la diffusion des ions de l'eau interstitielle vers la solution d'attaque, leur dissolution est instantanée (par rapport à l'étape de transport des ions par diffusion), d'où la formation de fronts nets de dissolution.

Ce modèle est qualifié de **dissolution-diffusion « à fronts rentrants »**, chaque sous-zone considérée se développant au cours du temps. Ainsi, le code de calcul DIFFUZON [A2] (1992) permet notamment de connaître l'épaisseur dégradée en fonction du temps ainsi que celles des fronts minéralogiques qui se développent au sein de la zone lixiviée. La figure 7 illustre cette approche.

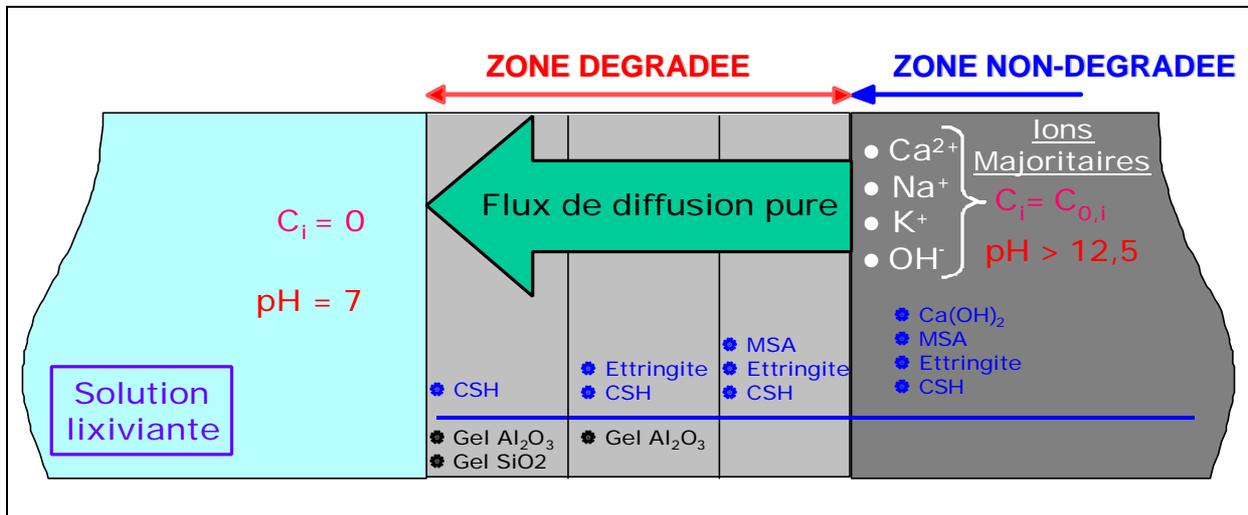


Figure 7 - Modèle de dégradation des matrices cimentaires lixiviées par l'eau, d'après ADENOT [A2] (1992).

On remarque que l'épaisseur de la zone dégradée est définie par le front de solubilisation de la portlandite qui est l'hydrate du ciment le plus soluble; les quantités relarguées de calcium étant fonction de la racine carrée du temps (solution des équations de la diffusion). Cette approche est tout à fait valable lors de lixiviation de matrices cimentaires par de l'eau pure, pourvu que l'on vérifie bien sûr les hypothèses d'application de la diffusion pure dans un milieu semi-infini.

Par contre, lors de lixiviations en milieu acide, il est nécessaire de prendre en compte le pH de la solution de lixiviation, car la diffusion des ions hydronium ( $H_3O^+$ ) vers l'intérieur du matériau va augmenter la solubilisation de la portlandite, et donc la dégradation. La diffusion d'acide dans le matériau peut également d'ailleurs accélérer la dissolution des métaux piégés dans les hydrates ou précipités sous forme d'hydroxydes.

En effet, si on lixivie des matrices cimentaires avec des solutions de pH acides régulés, on obtient des courbes de relargage du calcium fonction de la racine carrée du temps, mais ayant des pentes plus importantes aux pH les plus acides [R5] (1992) [H1] (1994). Or d'après l'équation de la masse relarguée en fonction du temps en régime diffusionnel stationnaire dans un milieu semi-infini (cf. 1.3.3.1), cette pente devrait être constante puisqu'à température fixée, le coefficient de diffusion apparent ne varie pas.

HINSEVELD ([H1] (1992), [H2] (1994)) a ainsi établi un modèle de diffusion pur tenant compte des effets du pH sur le coefficient de diffusion (Shrink Unreacted Core Model ou S.U.C Model).

L'expression de la masse totale relarguée est alors exprimée alors par la relation :

$$M_i(t) = \sqrt{\frac{2.D_{a,i}.C_{0,i}^2.S^2.f_{m_{0,i}}^2.C_H}{b}}.\sqrt{t}$$

Shrink Unreacted Core Model d'après [H1] (1992)

où,

- $\beta$  : Capacité de neutralisation acide du matériau
- $S$  : Surface de l'échantillon qui diffuse
- $f_{m_{0,i}}$  : Fraction mobile de l'espèce  $i$
- $C_H$  : Concentration acide de la solution lixiviante

On observe que cette expression est spécifique de l'ion relargué (par  $D_a$ ,  $f_{m_0}$  et  $C_0$ ), de la matrice cimentaire (par  $\beta$ ) et de la solution lixiviante (par  $C_H$ ). La fraction mobile caractérise le degré de piégeage réversible de l'espèce chimique  $i$  dans la matrice.

Ce modèle **définit donc bien le coefficient de diffusion apparent comme une fonction du pH de la solution lixiviante, ce qui impose de réguler finement le pH des essais de lixiviation.**

### A.III.III.iii Modèle basé sur la structure des pâtes de ciment

L'étude de l'hydratation des pâtes de ciment est un domaine de recherche important de la chimie des ciments. La modélisation de l'évolution des porosités en particulier est importante puisque la structure poreuse des pâtes de ciment va fixer les propriétés diffusives intrinsèques des matrices cimentaires. Parmi les équipes de recherche travaillant dans ce domaine, celle de Dale BENTZ et d'Edward GARBOCZI du National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, USA) a fourni les travaux les plus notables.

#### A.III.III.iii.i - Le modèle d'hydratation **CEMHYD3D** ([B8,1991])

La connaissance de la microstructure des pâtes de ciment est une donnée très importante pour nombre de leurs propriétés physico-chimiques (durabilité, diffusivité, résistances mécaniques...). Le modèle d'hydratation **CEMHYD3D** de BENTZ et GARBOCZI est basé sur l'hydratation du  $C_3S$  [B8] (1991) (et du  $C_2S$  qui suit les mêmes réactions d'hydratation), qui représente environ 70 % des phases anhydres des ciments Portland ordinaires (CPA-CEM I) (plus récemment, le modèle a été étendu à l'ensemble des phases d'un ciment Portland ordinaire [B9] (1997)). Ce modèle permet de disposer d'une représentation tri ou bi-dimensionnelle de la microstructure d'une pâte de ciment Portland à un taux d'hydratation fixé. Dans cette approche, l'hydratation est décomposée en trois phases principales :

- 1) La dissolution des phases anhydres du ciment
- 2) La diffusion des espèces ioniques produites
- 3) la réaction de précipitation de portlandite (CH dans la notation cimentière cf. Annexe A.I.V) et de CSH.

Ces trois étapes sont schématisées sur la figure 8 suivante (d'après [B8] (1991)) :

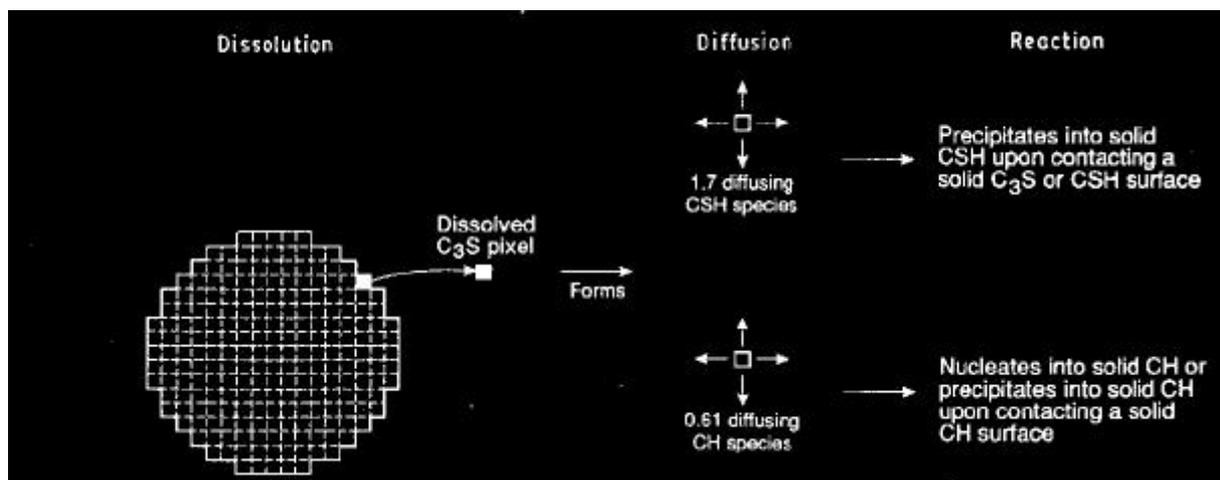


Figure 8 – Diagramme schématisé du fonctionnement du modèle d'hydratation CEMHYD3D, d'après [B8] (1991).



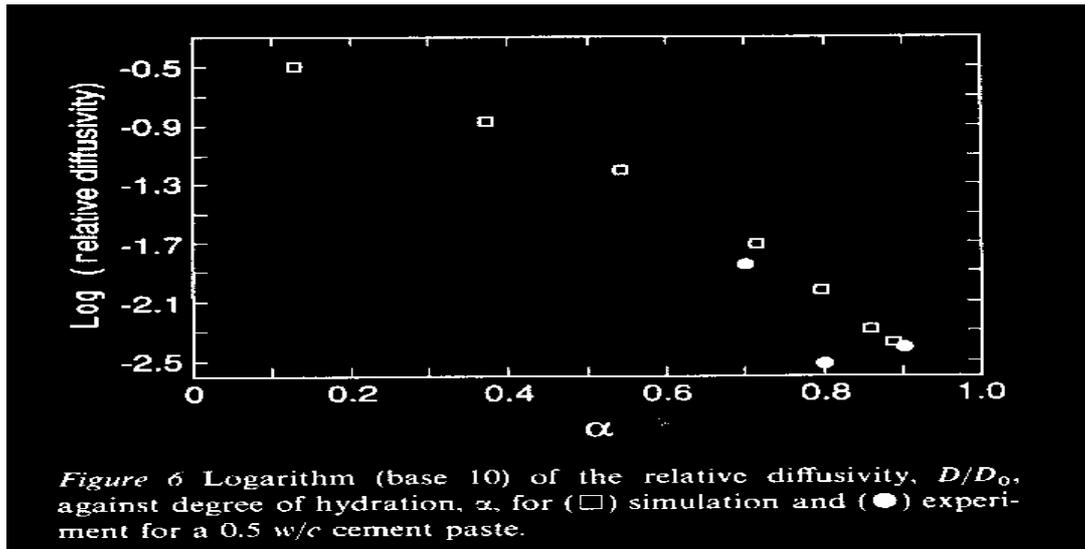


Figure 9 – Modélisation de la diminution de la diffusivité au cours de l'hydratation, d'après [B8] (1991).

Au cours de l'hydratation (lorsque le taux d'hydratation,  $\alpha$ , augmente), la diffusivité des pâtes de ciment diminue, parce que la porosité capillaire est comblée au fur et à mesure par les hydrates formés. Si on considère que seule la porosité capillaire fixe les propriétés diffusives des pâtes de ciment, on observe que lors de lixiviations, la porosité ouverte par la dissolution de la portlandite (qui joue un rôle majeur dans le mécanisme de dégradation de la matrice cimentaire cf. 1.4) va augmenter aussi la vitesse de diffusion des ions vers le lixiviat (cf. figure 10).

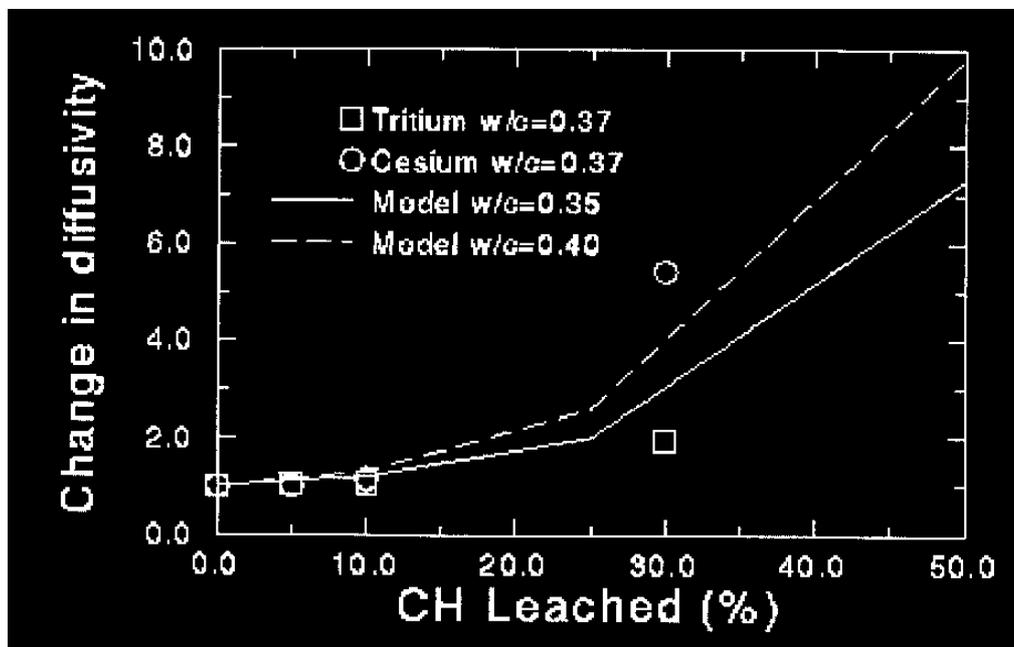


Figure 10 – effet de la dissolution de la portlandite sous l'effet de la lixiviation sur la diffusivité d'une pâte de ciment, d'après [B9] (1997).

### A.III.III.iii.ii - Extension du modèle **CEMHYD3D** aux propriétés de résistance à la lixiviation

Van EIJK et BROUWERS [V2] (1998) ont étudié les propriétés de résistance à la lixiviation de ces types de ciment, notamment à partir du modèle CEMHYD3D. En fait, les auteurs adaptent les relations du modèle de BENTZ et GARBOCZI au cas de la lixiviation de la matrice cimentaire. Pour cela, il utilisent également le modèle de lixiviation proposé par HINSEVELD (Shrinking Unreacted Core Model) [H1] (1992), qui définit la masse relarguée ( $M(t)$ ) au cours de la lixiviation d'une pâte de ciment à pH régulé ( $C_H$ ) selon l'expression :

$$M(t) = \sqrt{\frac{2 \cdot D_a \cdot C_0^2 \cdot S^2 \cdot f_{m0}^2 \cdot C_H}{b}} \cdot \sqrt{t}$$

Avec,

$D_a$ : Coefficient de diffusion apparent (en  $m^2/s$ )       $C_0$ : Concentration initiale du métal dans l'échantillon (en  $mol/m^3$ )

$f_{m0}$ : fraction mobile du métal       $C_H$ : Concentration d'acide du lixiviant (en  $mol/m^3$ )

$\beta$  : Capacité de Neutralisation Acide (CNA) de la matrice (en  $mol/m^3$ )

Dans l'hypothèse du modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI (hydratation du  $C_3S$ ) et en tenant compte des stœchiométries volumiques de YOUNG et HANSEN [Y1] (1987), la Capacité de Neutralisation Acide (CNA) (qui caractérise les propriétés basiques de la matrice, et donc son pouvoir tampon face à l'attaque acide) peut s'exprimer en fonction des volumes de portlandite et de CSH formés selon la relation :

$$\beta = 60,4 \cdot \varphi_{CH} + 18,9 \cdot \varphi_{CSH} \quad (\text{en mol/l})$$

On rappelle l'équation du modèle de BENTZ et GARBOCZI de la diffusivité :

$$\frac{D_e}{D_0} = 0,001 + 0,07 \cdot \varphi_w + H(\varphi_w - 0,18) \cdot 1,8 \cdot (\varphi_w - 0,18)^2$$

Cette dernière équation s'applique pour une pâte de ciment hydratée non lixiviée. Elle n'est pas applicable telle quelle dans le modèle d'HINSEVELD, puisque la lixiviation va dissoudre de la portlandite, et augmenter de ce fait la porosité capillaire où se produisent les mécanismes de transport diffusif.

Cette nouvelle porosité capillaire (de la zone lixiviée) est définie par l'expression :

$$\varphi_t = \varphi_w + \varphi_{CH}$$

avec,

$j_t$  : porosité totale après lixiviation

$j_{CH}$  : porosité ouverte par le départ de portlandite lixiviée

$j_w$  : porosité capillaire de la pâte de ciment (avant lixiviation)

L'expression de la masse totale relarguée du modèle d'HINSEVELD en fonction de la porosité capillaire totale et de la microporosité (porosité du gel CSH) devient alors :

$$\frac{M(t)}{\sqrt{2 \cdot C_0^2 \cdot f_{m0}^2 \cdot C_H \cdot D_0}} = \frac{M(t)}{Cte} = \frac{\sqrt{D_a}}{\sqrt{b}} \cdot \sqrt{t} = f(j_t, j_{CH})$$

La fonction  $f()$  représente la **résistance à la lixiviation des pâtes de ciment** qu'il faut minimiser pour avoir une masse lixiviée  $M(t)$  minimale.

Par calcul, on obtient alors des faisceaux de courbes en fonction de plusieurs paramètres de la pâte de ciment à choisir (comme la porosité capillaire initiale et le taux de portlandite (cf. figure 11)) pour juger de la durabilité du matériau soumis à la lixiviation.

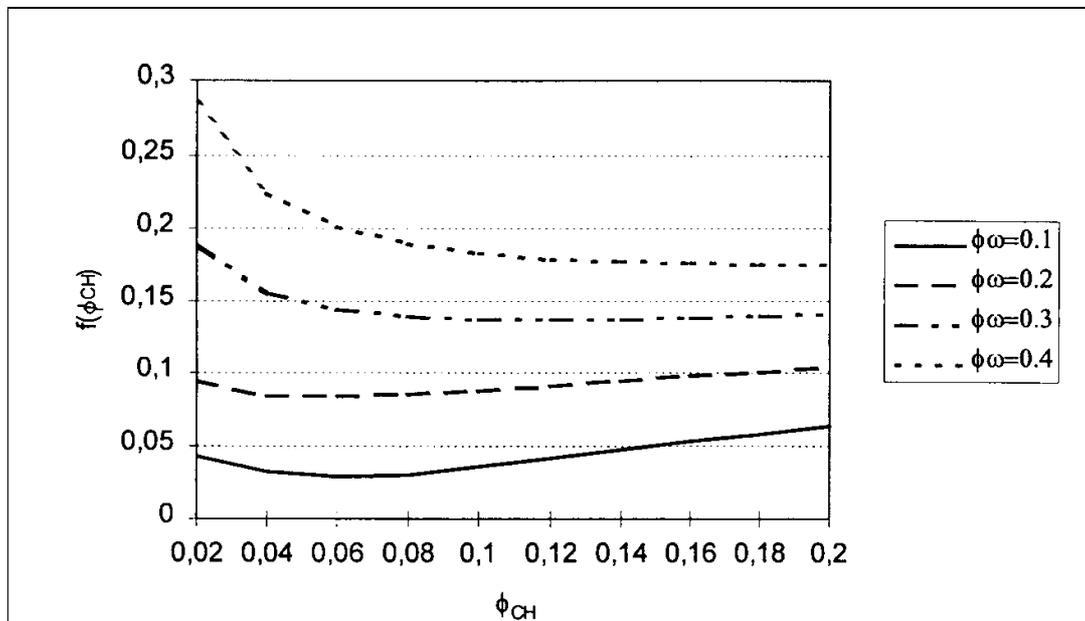


Figure 11 – Evolution de la résistance à la lixiviation ( $f(\phi_{CH})$ ) en fonction du taux de portlandite ( $F_{CH}$ ) et de la porosité capillaire ( $F_w$ ) de la pâte de ciment (d'après [V2] (1998)).

VAN EIJK a étendu ses calculs de la fonction de résistance à la lixiviation,  $f()$ , aux ciments à ajouts pouzzolaniques (comme l'est le ciment CLC-CEM V/A qui contient lui des cendres volantes siliceuses). A titre d'exemple, la figure 12 (d'après [V2] (1998)) exprime la fonction de résistance à la lixiviation d'un tel ciment en fonction de la fraction de fumées de silice ajoutées ( $m$ ) à des taux d'hydratation ( $\alpha$ ) variables.

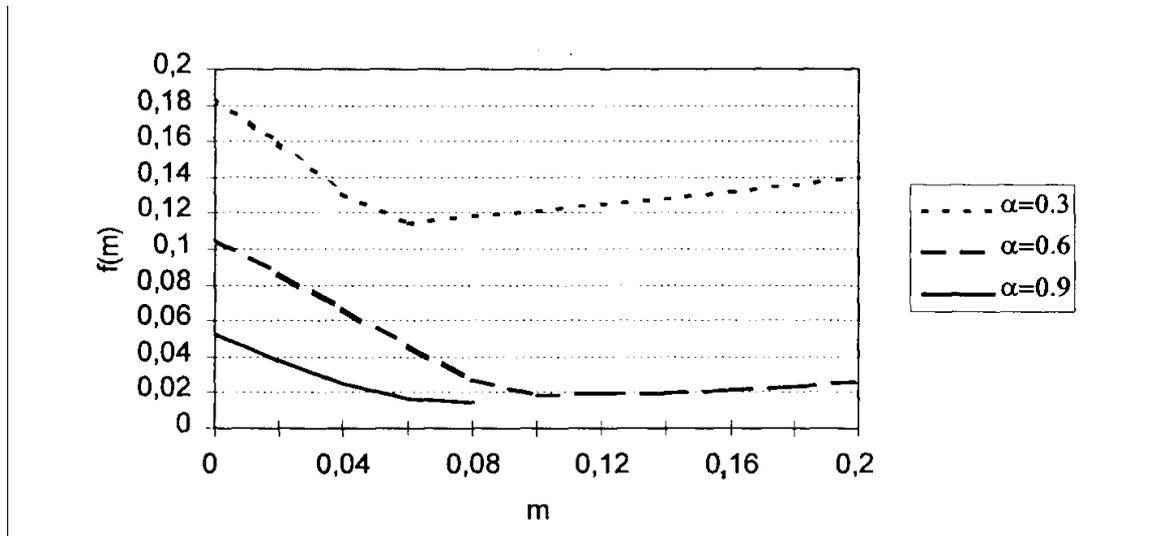


Figure 12 - Evolution de la résistance à la lixiviation ( $f(m)$ ) en fonction du taux d'ajout pouzzolanique (fumées de silice) et du taux d'hydratation  $\alpha$  du ciment (d'après [V2] (1998)).

On observe sur cette figure l'effet bénéfique important de la réaction pouzzolanique (qui consomme la portlandite pour former des CSH) quant à la résistance à la lixiviation de la pâte de ciment.

### A.III.III.iii.iii - Conclusion

Les modélisations développées de l'évolution de la porosité des pâtes de ciment hydratée sont très importantes pour expliquer les propriétés de résistance à la lixiviation des différents ciments étudiés (CPA-CEM I, CLC-CEM V et CPJ-CEM II). Ces modèles nous permettront aussi d'expliquer les différences de propriétés diffusives intrinsèques des pâtes de ciment, que l'on comparera en analysant les différentes courbes cinétiques de relargage des alcalins (uniquement régies par la cinétique de transport diffusionnel). En revanche, pour les relargages des métaux lourds en traces, qui ne sont sûrement pas tous régis par des mécanismes de transports diffusionnels, il nous faudra utiliser d'autres types de modèles basés sur les courbes cinétiques expérimentales de relargage obtenues avec le montage de lixiviation mis au point (cf. chapitre II). A partir de ces courbes, on pourra en effet estimer les mécanismes de dissolution et de transport mis en jeu au cours de la lixiviation.

En couplant ces résultats à une analyse des zones dégradées par des techniques d'analyses du solide, sans doute aboutirons nous à une connaissance intéressante des mécanismes de relargage des métaux lourds en traces par les matrices cimentaires. Le paragraphe suivant présente les modélisations des cinétiques de relargage que l'on pourra utiliser pour les métaux lourds en traces.

### A.III.III.iv Modèle cinétique des relargages

Le modèle diffusionnel d'HINSEVELD est applicable au cas des éléments subissant un processus de dissolution contrôlé par un transport diffusionnel pur, vérifiant par là l'hypothèse de l'équilibre local (réactions chimiques de dissolution très rapides par rapport aux cinétiques de transport par diffusion).

Cependant certaines courbes de relargages de métaux lourds en traces peuvent être couplées avec d'autres réactions (relargage de surface, dissolution chimique lente), et donc ne pas suivre un comportement purement diffusionnel. C'est pourquoi de nombreux auteurs ont développé des modèles qui prennent en compte les interactions des solutés lixiviés avec la matrice [C3] (1975), [D3] (1997), [L6] (1986).

COTE et CONSTABLE [C4] (1987), ont développé un modèle cinétique semi-empirique prenant en compte le transport diffusionnel pur, les phénomènes de relargage de surface et les réactions chimiques de dissolution, qui deviennent prédominantes lorsqu'elles ont des cinétiques plus lentes que l'étape de transport diffusionnel.

Ce modèle, que l'on désignera par l'expression de multi-modes, permet donc une évaluation relative des différents mécanismes mis en jeu lors du relargage de métaux lourds en traces par exemple.

L'équation définissant la masse totale relarguée est alors composée de trois termes :

- l'un régissant les mécanismes de relargage de la surface des échantillons (qui peuvent être important au début des essais de lixiviation)
- l'autre régissant le transport diffusionnel pur des espèces
- le troisième exprimant le relargage des espèces contrôlées par une cinétique de dissolution du premier ordre

L'expression de la Fraction Cumulée Lixiviée est :

$$F.C.L(t) = \frac{M_i(t)}{M_o} = k_1.(1 - e^{-k_2.t}) + k_3.\sqrt{t} + k_4.t$$

- ⇒ les constantes  $k_1$  et  $k_2$  évaluent la composante du relargage de surface
- ⇒ la constante  $k_3$  évalue la composante diffusionnelle
- ⇒ la constante  $k_4$  évalue la composante réactionnelle  
(en considérant une réaction chimique du 1er ordre)

COTE et CONSTABLE [C3] (1987) ont appliqué leur modèle à des ciments composés contenant des métaux lourds. Ils ont évalué de la sorte l'importance relative de chaque mécanisme mis en jeu lors du processus de relargage. Plus particulièrement, ils ont étudié le comportement à la lixiviation de l'arsenic, du cadmium, du chrome et du plomb.

Nous utiliserons cette approche pour l'exploitation de nos résultats.

## A.IV LES TESTS DE LIXIVIATION

Il existe trois types de tests de lixiviation :

- 1) Les **tests de lixiviation statiques**, dans lesquels on mesure les éléments relargués dans le lixiviat après la mise en contact du solide étudié avec la solution aqueuse, sans renouvellement de celle-ci.
- 2) Les **tests de lixiviation semi-dynamiques** menés avec un renouvellement régulier de la solution lixiviante
- 3) Enfin, les **tests de lixiviation dynamiques**, dans lesquels la solution lixiviante est renouvelée en permanence.

L'importance des gradients de concentrations, entre la solution interstitielle et la solution lixiviante, vont en augmentant de 1) à 3). Nous envisagerons donc d'employer le dernier type de test (lixiviation dynamique) dans le cadre de nos essais, pour maximiser les quantités de métaux lourds en traces relarguées afin d'obtenir des concentrations de métaux mesurables avec la technique analytique de dosage ICP-AES.

Il existe de nombreux tests de lixiviation nationaux pour la validation des procédés de stabilisation des déchets, ou pour l'emploi réglementaire de certains matériaux. Au niveau européen, l'harmonisation de tous ces tests est en cours de réalisation. On peut toutefois répertorier les principaux tests de lixiviation. On observe qu'il y a deux types de critères qui différencient ces tests : le type de lixiviation utilisé (statique ou semi-dynamique) d'une part, et la forme du matériau étudié (broyé ou massif) d'autre part.

Le tableau 3 (d'après [M9] (1991)) regroupe les principaux **tests de lixiviation** (américain, hollandais et français) **statiques sur matériaux broyés**.

	Procédure américaine	Procédure hollandaise	Procédure Française
Nom du test	<b>Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)</b>	<b>Availability Test AT (NEN 7341)</b>	<b>NF X 31-210</b>
Ratio massique liquide/solide	20	100	10
Granulométrie	< 9,5 mm	<125 µm	< 4 mm
Nombre d'extraction	1	2	2
Durée totale du test	18 h	6h (2 x 3 h)	48 h (3x16h)
Agitation	Oui	Oui	Oui
Solution lixiviante	Solution d'acide acétique  Selon alcalinité du déchet : PH = 2,9 non maintenu PH = 4,9 non maintenu	Solution d'acide nitrique  pH = 7 (3h) pH = 4 (3h)	Eau déminéralisée  pH ≈ 6,5 non maintenu

Tableau 3 - Comparaison des principaux tests de lixiviation utilisés (d'après [M9] (1991))

Le tableau 4 (d'après [M9] (1991)) regroupe les approches américaine, hollandaise et française dans le domaine de la **lixiviation semi-dynamique sur matériaux massifs (non broyés)**.

	Procédure américaine	Procédure hollandaise	Procédure Française
Nom du test	<b>ANSI/ANS/16.1</b>	<b>Tank Leaching Test NVN 5432</b>	<b>NF X 31-211</b>
<b>Ratio massique liquide/solide</b>	10 (volume de lixiviant / surface échantillon)	10 (en volume)	10 (en masse)
<b>Nombre de mise en contact</b>	10	8	3
<b>Temps de contact</b>	2 h, 5h, 17h 1 j, 1 j, 1 j, 1 j, 14 j, 28 j, 43 j	6 h, 18 h, 1 j, 2 j, 4 j, 8 j, 16 j, 32 j	16 h, 16 h, 16 h ou 24 h, 24 h
<b>Durée totale du test</b>	90 jours	64 jours	48 h
<b>Forme et taille de l'échantillon</b>	Cylindrique Parallélépipédique Sphérique	Parallélépipédique (4x4x8 cm)	Cylindrique ( $\varnothing = 4$ cm x h= 8 cm)
<b>Solution lixivante</b>	Eau déminéralisée  pH $\approx$ 6,5 non maintenu	Solution d'acide nitrique (1 M)  pH = 4	Eau déminéralisée  pH $\approx$ 6,5 non maintenu

Tableau 4 - Comparaison de tests de lixiviation semi-dynamiques sur matériaux massifs (d'après [M9] (1991))

Les tests semi-dynamiques ANSI/ANS/16.1 et Tank Leaching Test, basés sur les équations de la diffusion de Fick (avec les hypothèses afférentes dont la première qui est la non-interaction de l'espèce avec la matrice), aboutissent au calcul du coefficient de diffusion apparent d'une espèce chimique pour l'un (ANSI/ANS/16.1) et à un coefficient de lixivabilité pour l'autre (Tank Leaching Test). La procédure américaine préconise d'ailleurs l'utilisation du modèle diffusionnel pur dans un milieu semi-infini jusqu'à un taux maximum de lixiviation de 20% de la masse de l'échantillon considéré.

Outre que les quantités relarguées soient faibles, l'une des limites des tests de lixiviation actuels (approche du modèle diffusionnel en milieu semi-infini) dans notre problématique est qu'ils ne permettent pas de caractériser les mécanismes mis en jeu pour les espèces n'ayant pas un relargage purement diffusionnel (mais ayant des interactions plus ou moins fortes avec la matrice).

## A.V LIXIVIATION DES METAUX LOURDS EN TRACES DANS LES PATES DE CIMENT

Les matrices cimentaires sont les matériaux les plus utilisés pour la stabilisation des déchets. C'est pourquoi ce domaine environnemental a généré de nombreux travaux de recherche, notamment sur **la lixiviation (dans la stabilisation des déchets ménagers ou industriels [M6] (1993) [C7] (1994) (C8) [2000], nucléaires [M] (1989) [R8] (2000), etc...)**. Toutefois, cette utilisation des matrices cimentaires **est étrangère à notre problématique sur deux points principaux**. Le premier concerne l'incorporation des métaux lourds qui s'effectue lors du gâchage dans le cas de la stabilisation de déchets, alors que nous étudions le comportement des métaux lourds initialement présents dans les phases anhydres des ciments ; le deuxième est relatif aux quantités de métaux, importantes dans le cadre de la stabilisation (plusieurs pour cent) alors qu'elles sont de l'ordre des traces (20-300 mg/kg) dans les ciments industriels.

Ainsi, à l'inverse des travaux sur la stabilisation, le comportement des métaux en traces dans les ciments et notamment lors de lixiviation, a été relativement peu abordé dans la littérature. SERCLERAT [S7] (1996) a travaillé sur la lixiviation des métaux en traces dans les ciments avec des tests de lixiviation semi-dynamiques, et a notamment montré que les métaux lourds étaient quasi-indétectables dans les lixiviats, même en appliquant ces tests de lixiviation à des ciments dopés à 1000-2000 mg/kg. HILLIER et al. [H3] (1999) ont également étudié la lixiviation des métaux en traces dans les ciments industriels (avec des teneurs en Cr, Pb, Ni et V de l'ordre de 70 mg/kg), les comparant aux données de relargage des principales études menées dans ce domaine ces dix dernières années ([K5] (1993), [R4] (1991), [G2] (1993)).

**Leurs résultats, comme ceux des études antérieures, montrent aussi que les métaux en traces sont indétectables (avec les tests de lixiviation normatifs) quelle que soit la durée de lixiviation.** Le seul élément pour lequel ils ont pu mesurer des relargages est le vanadium, lorsque le temps de cure des échantillons n'est que de 24 heures (au lieu des 28 jours traditionnels).

Ces conclusions mettent en évidence la difficulté analytique que pose l'étude de la lixiviation des métaux en traces dans les matrices cimentaires. Il s'avère donc que les tests de lixiviation normatifs (statiques ou semi-dynamiques sur matériau massif ou broyé), ne permettent pas de suivre le relargage des métaux en traces contenus dans les ciments industriels. Il semble donc que le développement d'un essai de lixiviation permettant la mesure de ces faibles relargages, apparaît donc comme une étape préalable pour l'étude des cinétiques et des mécanismes de relargage.

D'autres travaux se sont orientés sur les mécanismes de rétention des métaux dans les hydrates de ciment. L'analyse des nombreuses études en ce domaine montrent que ces mécanismes sont encore mal connus, d'autant que la forme chimique des métaux (distribution des métaux dans les phases anhydres du clinker [S6] (1996) ou mélangés sous forme de sels solubles lors de l'hydratation) et leurs quantités peuvent modifier ces mécanismes [R9] (2000).

Concernant le Cr(VI), SERCLERAT [S6] (1996) a mis en évidence par Diffraction des Rayons X, l'importance des chromo-ettringites formées par substitution  $\text{SO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$  dans le piégeage du chrome. Cette observation est aussi mise en évidence dans plusieurs autres études pour le Cr(VI) [K7] (1998). Pour la forme cationique du chrome, Kindness et al. ont montré l'incorporation par substitution  $\text{Cr(III)} \Leftrightarrow \text{Al(III)}$  dans les aluminates de calcium (Afm) et en solution solide dans les hydrogrenats [K8] (1994).

Par contre, pour le vanadium (autre forme oxyanionique en solution) il n'y a pas de données spécifiques concernant le mécanisme de rétention de ces ions dans les hydrates de ciment.

En ce qui concerne les cations métalliques divalents, beaucoup d'études ([M11] (1987), [C9], (1990), [M6] (1993), [O1] (1991), [U1] (1997), [M7] (1999), [Z1] (1999), [J2] (1999), [R9] (2000)) (utilisant pour la plupart des incorporations métalliques lors de l'hydratation sous forme de sels solubles) indiquent une affinité importante de ces métaux pour les CSH. En ce qui concerne les mécanismes de piégeage de ces métaux dans ces phases CSH, les hypothèses divergent. Certains auteurs montrent un piégeage structural (par substitution ou réaction), alors que d'autres envisagent plutôt un piégeage par des forces d'adsorption en surface des feuilletts CSH.

Ces études sur les mécanismes de piégeage proposent donc des hypothèses sur la fixation des métaux dans les hydrates de ciment. **Toutefois, toutes ces études ont été réalisées sur des matériaux dopés (majoritairement lors de l'hydratation avec des sels métalliques solubles) et/ou sur des phases pures de clinker hydratées. Le cas particulier des métaux en traces (20-300 mg/kg) distribués dans toutes les phases des ciments n'a pas été étudié, surtout à cause des limites de détection des méthodes d'investigation structurale (RMN en phase solide, EXAFS, spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier,...).** Les hypothèses présentées sur les mécanismes de piégeage ne se vérifient donc pas obligatoirement dans le cadre de notre étude des métaux en traces dans les ciments industriels. C'est pourquoi, une approche de ces mécanismes par l'étude des cinétiques expérimentales de relargage semble donc intéressante.

## **A.VI CONCLUSION : OBJECTIFS ET DEMARCHE SCIENTIFIQUE**

L'étude bibliographique présentée montre le manque de données sur les mécanismes et surtout sur les cinétiques de relargage des métaux lourds en traces contenues dans les matrices cimentaires à cause, avant tout, des quantités relarguées si faibles qu'elles sont inférieures aux limites de détection analytiques. Cette difficulté n'invite pas a priori à envisager l'utilisation de tests de lixiviation statiques (à cause des durées de mise en contact trop courte mais aussi parce que la diffusion et donc la dégradation s'arrête très vite) ou semi-dynamiques (basés sur une hypothèse de diffusion pure (sans interactions avec la matrice)), qui permettent d'évaluer le comportement des métaux lourds en traces.

Notre premier objectif sera donc de mettre au point un test de lixiviation permettant d'obtenir des courbes de relargage des traces et ce, dès le tout début de l'expérience. Munis de ces courbes de relargage, il serait alors intéressant d'estimer les mécanismes de relargage des métaux (pas forcément diffusionnels) en utilisant les modèles présentés dans la bibliographie (modèle d'ADENOT, d'HINSEVELD, de BENTZ-GARBOCZI et de COTE et CONSTABLE). Ce dernier modèle, cinétique, est particulièrement intéressant, puisqu'il permet l'interprétation des courbes cinétiques expérimentales en autorisant une interprétation des cinétiques de relargage contrôlées par plusieurs mécanismes.

En parallèle, il nous faudra aussi faire une analyse de la zone dégradée formée, en utilisant des méthodes locales d'analyse du solide (dont l'ICP-MS-Ablation Laser et la Diffraction des Rayons X focalisée) pour essayer d'identifier les mécanismes obtenus par la cinétique, et pour mettre en évidence des zones de repiégeage préférentielles éventuelles des métaux.

Finalement, notre démarche s'appuiera autant sur l'analyse des solutions (lixiviats) que sur celle du solide altéré (zones dégradées). La figure 13 qui suit, décrit notre approche générale.

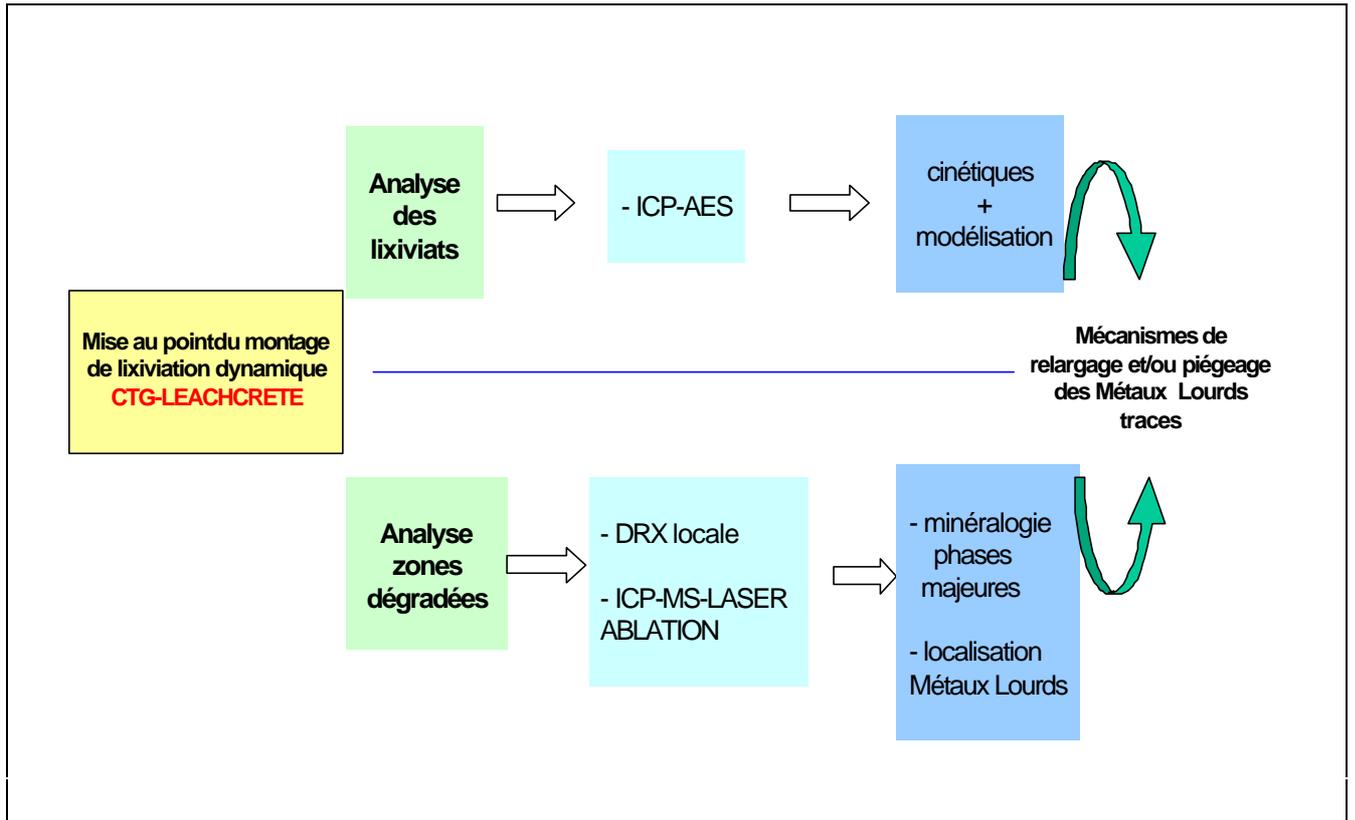


Figure 13 - Démarche scientifique envisagée

**B ⇒ CHAPITRE II: DEVELOPPEMENT DU MONTAGE  
DE LIXIVIATION ET CARACTERISATION DES  
MATRICES CIMENTAIRES**

Comme nous l'avons vu dans la bibliographie, les études de relargage des métaux en traces butent avant tout sur un problème analytique. Vu les faibles quantités relarguées par les matrices cimentaires, les essais de lixiviations statiques ou semi-dynamiques ne permettent guère d'évaluer les cinétiques de relargage. Pour surmonter cette difficulté, il importera de développer un test de lixiviation qui maximise la dégradation d'une part et cumule les faibles quantités de métaux relargués d'autre part.

Dans un deuxième temps, il faudra caractériser les matrices cimentaires étudiées (2 ciments CPA-CEM I (clinker portland+ régulateur de prise), 1 ciment CPJ-CEM II/A (clinker Portland + filler calcaire) et 1 ciment CLC-CEM V/A (clinker Portland + laitier de hauts fourneaux + cendres volantes).

Cette caractérisation concernera plus particulièrement :

- les paramètres physico-chimiques des ciments (compositions chimiques, distributions granulométriques, temps de prise, etc...)
- les paramètres physico-chimiques des pâtes de ciment après les 28 jours d'hydratation nécessaires à la cure des échantillons (distribution poreuse, taux de portlandite et propriétés intrinsèques de résistance à la lixiviation)
- enfin l'interface eau/ciment des échantillons après lixiviation.

Ces caractérisations physico-chimiques sont importantes, puisqu'elles nous permettront aussi d'évaluer les propriétés de diffusivité de chacune des matrices étudiées.

## **B.I DEVELOPPEMENT DU MONTAGE DE LIXIVIATION CTG-LEACHCRETE**

### *B.I.1 INTRODUCTION*

Nous avons vu que le « moteur » principal de la dégradation des pâtes de ciment était la diffusion des espèces chimiques dissoutes dans l'eau interstitielle : pour avoir une dégradation maximale, il faut maintenir un gradient de concentration le plus important possible entre l'eau interstitielle et la solution lixiviante. Pour réaliser cette condition, il faut avoir des renouvellements fréquents de la solution lixiviante (en lixiviation semi-dynamique). En fait, **nous pratiquerons le renouvellement permanent de celle-ci (lixiviation dynamique).**

Nous avons donc développé un dispositif de lixiviation, dérivé du principe du Soxhlet, qui produit une altération rapide de l'échantillon (ce qui augmente le relargage des éléments traces) d'une part et cumule les quantités relarguées d'autre part.

La figure 14 présente le schéma de principe de l'appareillage mis au point et baptisé CTG-LEACHCRETE.

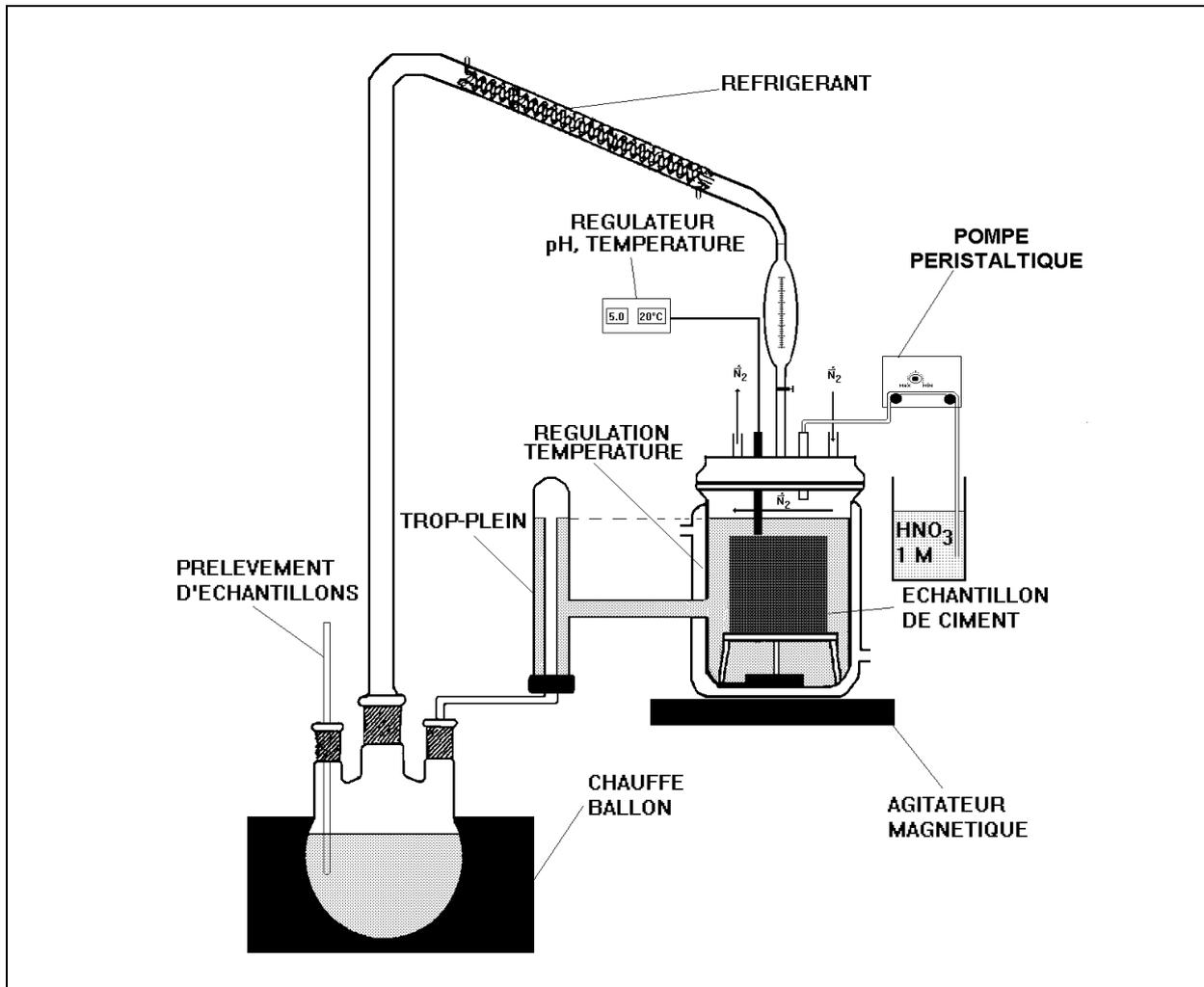


Figure 14 – Principe du montage expérimental de lixiviation dynamique développé : CTG-LEACHCRETE.

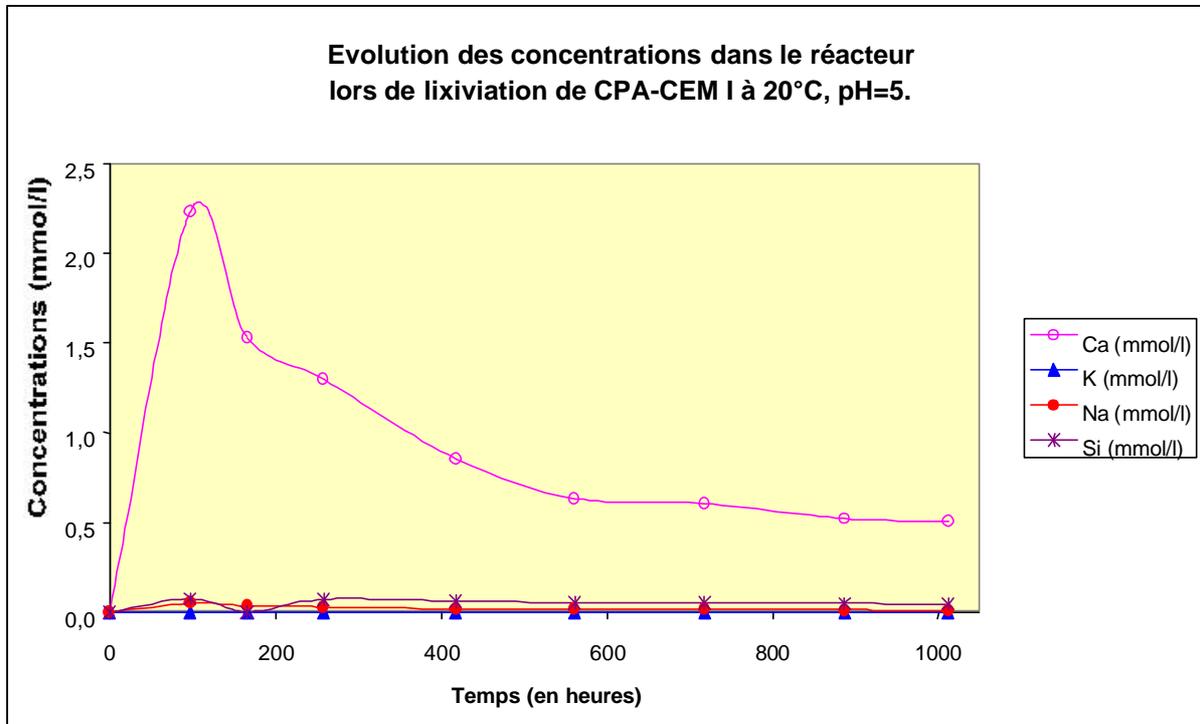
Le principe de fonctionnement du montage est le suivant :

Le bouilleur produit de l'eau distillée qui alimente le réacteur en continu. Le niveau d'eau du réacteur déborde donc régulièrement via le trop-plein, ce qui entraîne les espèces relarguées par l'échantillon et notamment les éléments traces vers le bouilleur où elles sont accumulées.

Le montage a été réalisé sur mesures, en verre borosilicaté 3.3 (norme BS ISO 3585 :1998). La cellule échantillon est composée d'un réacteur à double enveloppe ( $\varnothing_{\text{int}} = 120$  mm,  $h = 175$  mm) thermostaté par un bain thermostatique (CRYOTHERMOSTAT MINISTAT -25/+120°C, BIOBLOCK, Illkrich, France) pour lixivier des échantillons cylindriques. Le réacteur est surmonté d'un couvercle comportant cinq piquages : pour l'introduction des sondes de température et de pH, l'arrivée d'acide régulant le pH, l'arrivée d'azote (maintenant l'essai sous une atmosphère neutre pour éviter la carbonatation) et l'alimentation en eau distillée via une ampoule graduée qui permettra de mesurer les débits de recirculation du montage.

Dans une première phase, le dispositif a été rincé avec de l'acide nitrique dilué pour éviter toute contamination par le pyrex. Au début de chaque essai, le ballon est rempli d'eau déionisée ( $R=18,2 \text{ M}\Omega$ ) avec 5 % d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 65% Suprapur (Merck, Darmstadt, Allemagne) de façon à éviter toute précipitation en surface du verre. L'échantillon cylindrique ( $\varnothing = 9 \text{ cm}$ ,  $h = 10 \text{ cm}$ ) de pâte de ciment repose sur un trépied en verre borosilicaté à 3,5 cm du fond du réacteur, sous lequel l'agitation est produite par un barreau aimanté ( $\varnothing = 1 \text{ cm}$ ,  $L = 6 \text{ cm}$ ). gainé de téflon.

Le débit de recirculation de l'eau distillée est un paramètre très important : il doit être suffisant pour maintenir un gradient maximum et constant entre la solution lixivante et l'eau interstitielle des ciments, faute de quoi la vitesse de dégradation varierait au cours des essais, et pouvant même devenir nulle pour un débit vraiment trop faible. Afin de vérifier l'influence de ce paramètre, nous avons mesuré les concentrations des ions majoritaires ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ) relargués dans le réacteur échantillon au cours de l'essai de lixiviation ( $20^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 5$ ) d'un échantillon de CPA-CEM I (préalablement mûré pendant 28 jours à 100% HR). Le graphique 4 donne l'évolution de ces concentrations.



Graphique 4 - Evolution des concentrations (en Ca, K, Na et Si) de la solution lixivante ( $20^\circ\text{C}$  et  $\text{pH}=5$ ) au cours d'essais de lixiviation de pâtes de ciment CPA-CEM I curé pendant 28 jours.

On rappelle dans le tableau 5 les valeurs typiques de la composition de l'eau interstitielle (LAI et al. [L4] (1992)) à cette échéance pour un ciment Portland ordinaire (CPA-CEM I).

PH	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$
13,84	1,4 mmol.l-1	258,3 mmol.l-1	60 mmol.l-1	$\approx 0,8 \text{ mmol.l-1}$

Tableau 5 - Concentrations de l'eau interstitielle d'une pâte de ciment CPA-CEM I après 28 jours d'hydratation, d'après [L4] (1992).

Le graphique 4 montre que l'on a des gradients quasi maximums pour K, Na et Si et ce, dès le début de l'essai de lixiviation (pratiquement, on peut considérer que les concentrations sont nulles par rapport à celles des eaux interstitielles des ciments). Par contre, on constate que la concentration de calcium dans le réacteur pourrait éventuellement avoir une influence sur sa diffusion qu'avant 200 heures de lixiviation environ. La concentration saturante de calcium dans l'eau interstitielle étant très inférieure (1,4 mmol/l) à la solubilité de la portlandite dans l'eau (22 mmol/l à 25°C) principalement du fait de la présence des alcalins [D4] (1995). Or, le relargage de quantités relatives importantes d'alcalins (de l'ordre de 10% de sodium et de 10% de potassium au bout de 200 heures environ cf. 2.2.2.3) au cours des essais de lixiviation doit augmenter l'équilibre de saturation du calcium ( $1,4 \text{ mmol/l} < (Ca)_{\text{sat}} > 22 \text{ mmol/l}$ ) et par là-même minorer largement l'influence de la teneur en calcium dans le réacteur au début des essais.

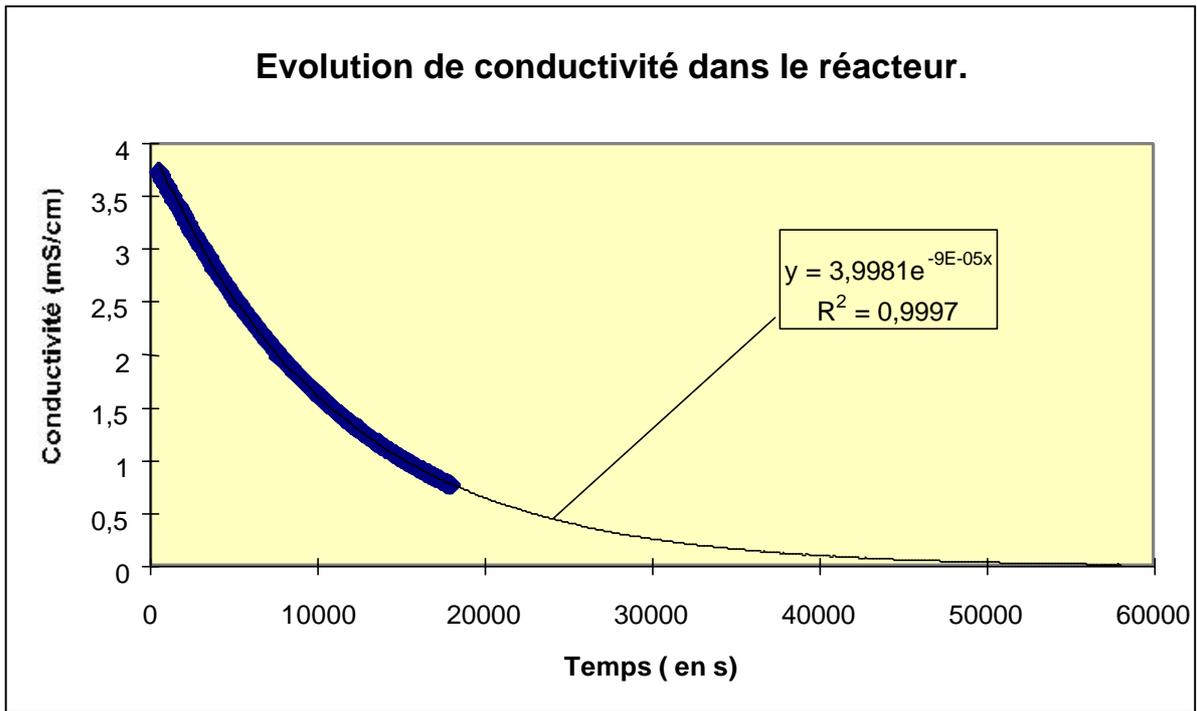
D'ailleurs, si les différences de concentrations entre les eaux interstitielles et la solution lixiviante n'étaient pas suffisantes, on devrait observer des changements de pentes dans les courbes des Fractions Cumulées Lixiées (F.C.L) de calcium en fonction de la racine carrée du temps [A5] (1998). Dans le cas contraire, (si le débit de recirculation n'a pas d'influence sur la vitesse de diffusion des ions calcium), on devrait retrouver une droite F.C.L.  $(Ca) = \sqrt{t}$  parfaitement linéaire et passant par l'origine, **ce qui est vérifié expérimentalement** (cf. 2.1.4.2.1.1).

Un autre paramètre important à vérifier dans le fonctionnement du réacteur de lixiviation, est l'agitation. La solution qui lixivie l'échantillon doit être parfaitement agitée pour que les concentrations des ions relargués et celle de l'acide ajouté soient uniformément identiques dans le réacteur (pas d'accumulation dans un espace particulier).

Pour vérifier l'agitation dans le réacteur, une mesure de la distribution des temps de séjour a été réalisée :

- Le dispositif est mis en régime permanent « à blanc » : (Ballon et réacteur remplis d'eau déionisée ( $R=18,2 \text{ M}\Omega$ ), échantillon remplacé par une pièce plastique de mêmes dimensions.)
- Une injection de quelques millilitres de KCl (1 M) est réalisée (impulsion de Dirac)
- La conductivité (proportionnelle à la concentration de KCl dans le réacteur) est suivie en continu dans le réacteur.

L'évolution en fonction du temps, de la conductivité de la solution agitée dans le réacteur (celui-ci étant alimenté en eau déionisée ( $R=18,2 \text{ M}\Omega$ ) à 6 ml/min par une pompe péristaltique simulant le débit d'eau distillée qui alimente le réacteur en fonctionnement) est donnée sur le graphique 5 suivant :



Graphique 5 - Evolution de la conductivité d'une solution agitée après une injection échelon de quelques millilitres d'une solution de KCl (1 M).

Une courbe de tendance a été superposée aux points expérimentaux (une mesure par minute). Dans le cas d'un réacteur parfaitement agité, la réponse (ici, la concentration dans le réacteur) à un injection-impulsion de solution saline (impulsion de Dirac) a pour expression :

$$C(t) = e^{\left(-\frac{t}{\tau} + c^e\right)} = c^{te} \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}$$

où,  $\tau$  est le temps de séjour moyen des espèces dans le réacteur.

La courbe de tendance obtenue est bien de ce type :  $C(t) = 3,9981 \cdot e^{(-1,9E-5)}$  d'où  $\tau = 11111,1 \text{ s} = 3 \text{ h } 05 \text{ min}$ . Cette valeur correspond également au temps de vidange du réacteur en essai avec un échantillon (1100 ml d'eau à 6ml/min = 3 h 03min).

**Enfin, on dispose d'un appareillage de lixiviation dynamique opérationnel, maintenant un gradient de concentration constant à pH et température contrôlés. Ce dispositif doit nous permettre d'établir les courbes cinétiques de relargage des métaux en traces de nos échantillons de pâtes de ciment.**

## **B.I.II**      **METHODOLOGIE EXPERIMENTALE**

### **B.I.II.i**      **Préparation des échantillons**

Pour favoriser la diffusion, nous avons retenu un rapport Eau/Ciment de 0,5 (ce qui est une valeur élevée) pour les échantillons de pâtes de ciment. Ce rapport Eau/Ciment élevé est aussi favorable pour la mise en place des échantillons. En effet, la fluidité (mesurée au cône de Marsh selon la norme NF P 18-507) des coulis préparés est alors pratiquement identique quel que soit le ciment, ce qui permet d'obtenir une compacité constante sans avoir besoin d'utiliser une « table à chocs » ou une « table vibrante ».

Un problème important qui peut survenir lors de la préparation des échantillons est la carbonatation de surface : le dioxyde de carbone atmosphérique peut rapidement donner naissance à une fine couche de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) de surface qui peut obstruer la porosité superficielle et avoir des conséquences importantes sur la vitesse de lixiviation.

Il faut donc adopter un mode de préparation des échantillons qui les prémunisse au maximum de l'air. Le meilleur moyen d'éviter cette carbonatation de surface serait le carottage des échantillons au cœur d'une pièce massive plus importante. Nous avons fait des essais de carottage d'échantillons cylindriques dans des cubes 15 cm \* 15 cm de pâte de ciment moulée avec un E/C de 0,5. Ces essais se sont avérés inutilisables, car la pâte pure est un matériau trop fragile (mauvais état de surface (présence de sillons), fissurations, etc...).

Nous nous sommes donc orienté vers le moulage des échantillons dans des bidons cylindriques en plastique Nalgène® de 1 litre : on moule la pâte de ciment (obtenue avec une turbine à coulis (turbine entraînant une hélice circulaire à 1500 tr/min) selon la norme des « coulis courants d'injection pour précontrainte » NF P 18-141) dans les bidons en plastique ( $\varnothing_{\text{int}} = 9 \text{ cm}$ ) ; vingt-quatre heures après (soit après la prise du ciment), on verse 1 cm d'eau (déminéralisée) au-dessus de l'échantillon pour garantir le taux d'humidité de 100 % et on referme hermétiquement des bidons pendant les 27 jours restants ; enfin on démoule, et l'on découpe les deux faces du cylindre ( $\varnothing = 9 \text{ cm}$ ) avec une scie diamantée de manière à obtenir une hauteur de 10 cm. Pour le gâchage, nous utilisons de l'eau déionisée ( $R=18,2 \text{ M}\Omega$ ), de façon à ne pas ajouter éventuellement de métaux lourds traces supplémentaires dans l'échantillon.

### **B.I.II.ii Méthodologie de mesures des lixiviats**

Pour tous les dosages dans les lixiviats cumulés dans le ballon, nous utiliserons les concentrations massiques (mg de l'espèce *i* par kg de matrice (ppm) par exemple) et non volumiques. En effet, lors des prélèvements dans le ballon « à chaud », pour éviter que les concentrations ne remontent trop dans le réacteur échantillon (ce qui pourrait avoir des conséquences sur les quantités relarguées), l'emploi des concentrations massiques évite les biais sur les volumes réellement prélevés.

**On effectuera donc des prélèvements en masse et l'appareillage d'analyse (spectromètre d'émission atomique ICP) sera étalonné en concentrations massiques (mg du métal /kg de matrice aqueuse).**

**Concernant le dosage des lixiviats prélevés dans le ballon, on a adopté un dosage par spectrométrie I.C.P d'émission atomique (Atomic Emission Spectrometry) en deux étapes :**

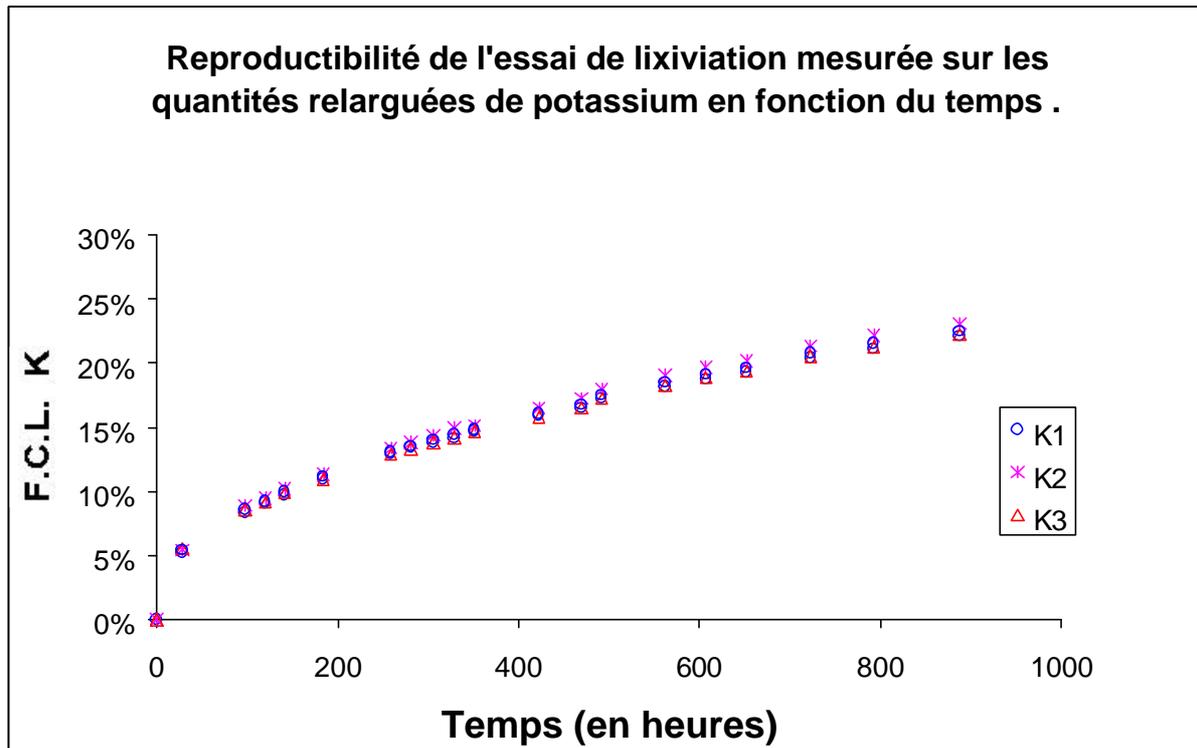
▷ **Les majeurs ont été dosés après dilution des prélèvements par 150 en utilisant un étalonnage « classique » dans l'eau.**

▷ **Les métaux lourds en traces ont été mesuré en I.C.P-A.E.S, sur des prélèvements non-dilués, en utilisant la méthode des ajouts dosés. En effet, la solution recueillie dans le ballon se charge de plus en plus ce qui crée rapidement un effet de matrice important (diminution des intensités des métaux en traces de l'ordre de 30%).**

Pour calculer les masses totales relarguées et cumulées dans le ballon, on a bien évidemment tenu compte des quantités prélevées précédemment. Les feuilles de calcul types utilisées pour déterminer les fractions cumulées en fonction du temps sont données dans ***l'annexe C***.

### B.I.III REPRODUCTIBILITE DES ESSAIS DE LIXIVIATION

Pour valider l'utilisation du montage il est important de vérifier la reproductibilité de l'essai de lixiviation mis au point. Pour cela, nous avons établi les courbes de relargage du potassium dans trois réacteurs de lixiviation (contenant trois échantillons de ciment CPA-CEM I 4440A) mis en route simultanément (cf. graphique 6) pendant 1000 heures d'essai à 20°C et pH=5.



Graphique 6 – Quantités de potassium mesurées dans l'essai de lixiviation dynamique au cours du temps (K1=mesures du potassium dans le réacteur de lixiviation n°1, K2=mesures du potassium dans le réacteur de lixiviation n°2, K3=mesures du potassium dans le réacteur de lixiviation n°3).

On observe que l'on a une bonne reproductibilité des mesures, ce qui en valide leur qualité.

## **B.I.IV      CONDITIONS EXPERIMENTALES DE LIXIVIATION**

Deux paramètres que l'on contrôle ont une grande importance lors des essais de lixiviation :

**- le pH et la température.**

Ils peuvent accélérer la vitesse de dégradation et donc augmenter les quantités de métaux en traces relarguées au cours d'essais de lixiviation. Il importe donc d'étudier leurs effets avant de fixer les conditions expérimentales.

### **B.I.IV.i      Choix du pH**

La diminution du pH de la solution lixiviante va entraîner une plus grande et plus rapide dissolution de la portlandite dans la matrice en créant une zone dégradée plus importante [R5] (1992), ce qui va par là-même augmenter les quantités de métaux en traces relarguées. Nous avons donc choisi de se placer en milieu acide. Toutefois, pour utiliser une valeur pas trop éloignée des conditions naturelles, nous nous sommes basés sur la norme de « classification des environnements agressifs vis-à-vis du béton » (norme NF P 18-011 (1992)). Cette norme distingue quatre classes d'agressivité :

- la classe A1 (milieu faiblement agressif)
- la classe A2 (milieu moyennement agressif)
- la classe A3 (milieu fortement agressif)
- la classe A4 (milieu très fortement agressif)

La classe A2 ( milieu moyennement agressif), que nous avons retenue, varie entre un pH de 5,5 et 4,5. **Nous avons donc choisi de réguler le pH à la valeur de 5**, d'autant que cette valeur d'acidité se retrouvent dans certaines eaux naturelles (eaux de consommation dans l'Est de la France ou en Bretagne par exemple, eaux de pluies [C10, 1999], etc...).

### B.I.IV.ii Choix de la température des essais de lixiviation

La température est un autre moyen simple d'accélérer la diffusion des ions, et donc la vitesse de dégradation des matrices cimentaires lors de la lixiviation. Nous nous sommes fixé une plage de variation entre 20°C (température ambiante moyenne d'un climat tempéré) et 40°C (température que pourrait atteindre l'eau au contact de matériaux cimentier dans certains pays chauds). Nos seules contraintes étaient d'une part de ne pas modifier les réactions de dissolution ou de reprécipitation des phases majeures, mais aussi et surtout de ne pas modifier les mécanismes ou cinétiques de relargage des métaux lourds en traces. Le choix de la température à utiliser pour déterminer les modes de relargage des métaux en traces par les matrices cimentaires sera donc effectué en fonction des premiers essais de validation du montage présentés ci-après.

L'élévation de la température augmente principalement les coefficients de diffusion des espèces présentes dans l'eau interstitielle. Cette augmentation est donnée par la loi d'Arrhenius, dont la validation dans la gamme de température choisie, autorisera l'emploi de ce moyen d'accélération de la dégradation des matrices cimentaires au cours de lixiviations [F4] (1989). Cette dégradation accélérée pourra augmenter d'autant les quantités de métaux lourds en traces relarguées, favorisant également leur quantification, vu les faibles teneurs mises en jeux.

La loi d'Arrhenius qui exprime les coefficients de diffusion apparents des espèces en fonction de la température, s'écrit :

$$D_a = A.e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

**Loi d'Arrhenius**

avec ,

$D_a$  : Coefficient de diffusion apparent de l'ion étudié ( en  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )

A : Constante

$E_a$  : Energie d'activation du processus étudié (en calories)

R : Constante des gaz parfaits (1,98717 cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

T : Température absolue de l'essai ( en Kelvin)

En passant aux logarithmes népériens, la loi d'Arrhenius devient :

$$\ln(D_a) = Cte - \frac{E_a}{RT}$$

Les ions dont le relargage est contrôlé par la diffusion pure auront donc des coefficients de diffusion effectifs distribués sur une droite  $\ln(D_a) = f(1/T)$ , tant que les mécanismes réactionnels globaux resteront inchangés. Dans les essais présentés ci-après (cf. 2.1.4.2), nous utilisons donc la loi d'Arrhenius pour vérifier l'adéquation de l'accélération de la dégradation.

Nous avons mené les essais d'accélération en température sur le ciment CPA-CEM I 4440A et sur le ciment CPA-CEM I 4442A, afin d'étudier l'effet de la température sur le relargage, mais aussi pour valider le fonctionnement du montage CTG-LEACHCRETE mis au point pour l'étude du relargage des métaux lourds en traces.

**Les échantillons ont été gâchés avec un rapport E/C de 0,5 (selon la norme NF P 18-357) puis curés pendant 28 jours à un taux d'humidité relative de 100%.** Ils ont alors été mis en essai dans les cinq réacteurs de lixiviation dynamique à notre disposition, à des températures variables (20°C, 30°C, 35°C et 40°C). Les résultats obtenus seront présentés en distinguant :

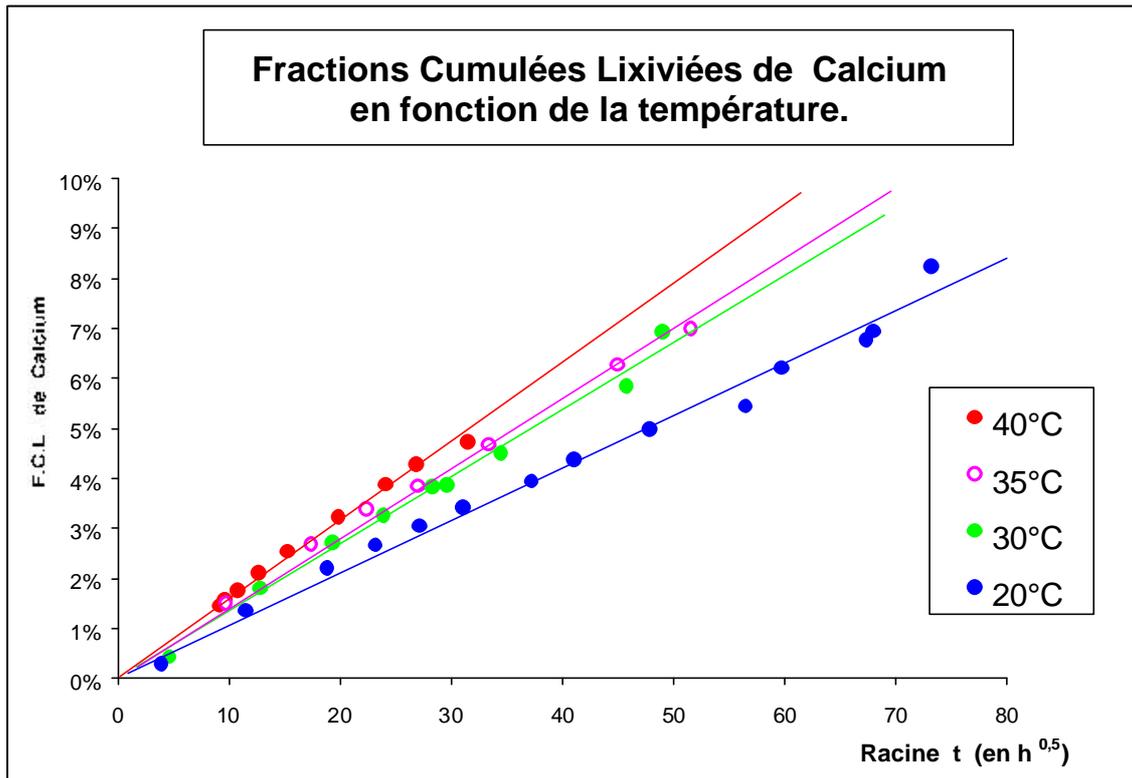
- le relargage des éléments majeurs contrôlés par une cinétique diffusionnelle influencée (pour  $\text{Ca}^{2+}$ ) ou non (pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) par le pH de la solution lixivante
- du relargage des métaux lourds en traces.

#### B.I.IV.ii.i Relargage des éléments majeurs contrôlés par une cinétique diffusionnelle

##### B.I.IV.ii.i.1 Calcium

Le cas des ions calcium est particulier, puisqu'ils proviennent principalement de la dissolution de la portlandite (les quantités de calcium issues de la décalcification des CSH lors de la lixiviation sont proportionnellement infimes [A2] (1992)). Elle marque la progression de la zone dégradée qui se crée au sein du matériau. On rappelle que le calcium vérifie l'hypothèse de l'équilibre local, hypothèse selon laquelle la dissolution chimique de la portlandite est instantanée, par rapport aux mécanismes de transport diffusionnel des ions vers le lixiviant [A2] (1992). Ainsi, son relargage et les coefficients de diffusion apparents dépendront du pH de l'essai de lixiviation [R5] (1992), [H3] (1992). C'est pourquoi, les valeurs calculées expérimentalement ici pour le calcium sont supérieures à celles déterminées par Furhman [F4] (1989) et Goni [G3] (1996). En effet, ces derniers ont utilisé un test de lixiviation semi-dynamique à pH non régulé (cf. 2.1.3.4.1.3) alors que notre test de lixiviation dynamique est régulé à pH=5.

Les courbes expérimentales des Fractions Cumulées Lixiviées (F.C.L.) de calcium en fonction de la racine carrée du temps (exprimé en heures) sont données sur le graphique 7. Ces valeurs ont été obtenues à 20, 30, 35 et 40°C, avec quatre échantillons de ciment CPA-CEM I n°4440A.



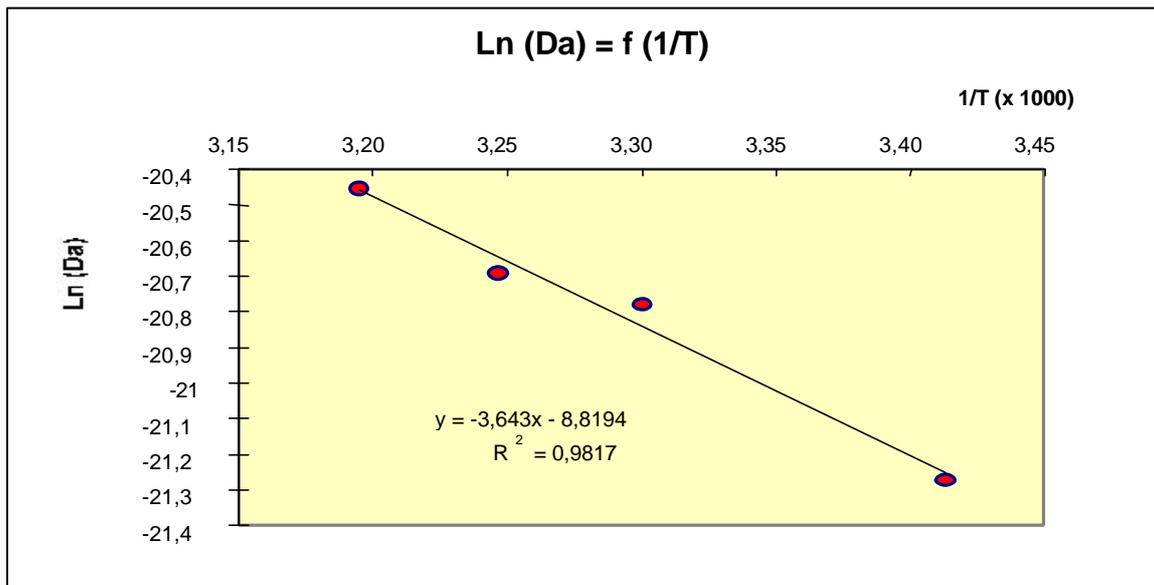
Graphique 7 – Effet de la température sur les relargages de calcium du ciment CPA-CEM I 440A (20°C, 30°C, 35°C et 40°C).

On observe que **les Fractions Cumulées Lixiviées de calcium sont bien linéaires en fonction de la racine carrée du temps, sans changements de pentes pour les brèves échéances, ce qui confirme que la vitesse de recirculation du montage est suffisante.** Les régressions linéaires (de type affine) obtenues à partir des points expérimentaux sont données dans le tableau 6.

Ciment étudié	Conditions de l'essai	Durée de l'essai	Pente (en .h <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Coeff. de diffusion apparents (en cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
4440A	40°C, pH=5	992h (=41,3 j)	1,5775.10 <sup>-3</sup>	0,992	13,1.10 <sup>-10</sup>
4440A	35°C, pH=5	2655h (=110,6 j)	1,4002.10 <sup>-3</sup>	0,991	10,3.10 <sup>-10</sup>
4440A	30°C, pH=5	2397h (=99,9 j)	1,3413.10 <sup>-3</sup>	0,990	9,45.10 <sup>-10</sup>
4440A	20°C, pH=5	5364h (=223,52 j)	1,0486.10 <sup>-3</sup>	0,987	5,78.10 <sup>-10</sup>

Tableau 6 – Calculs des coefficients de diffusions apparents expérimentaux du calcium.

On vérifie alors la loi d'Arrhenius, en représentant les logarithmes népériens des coefficients de diffusion effectifs en fonction de 1/T (graphique 8).



Graphique 8 – Vérification de la loi d'Arrhenius pour les ions calcium

La linéarité de la distribution vérifie bien la loi d'Arrhenius, ce qui conforte l'hypothèse que l'accélération de la dégradation est envisageable (du moins jusqu'à 40°C) du point de vue du comportement des ions calcium. De plus, la pente ( $p'$ ) de la droite permet de calculer l'énergie d'activation selon l'expression :

$$p' = \frac{\Delta \ln D_a}{\Delta \frac{1}{T}} = \frac{E_a}{R}$$

d'où on exprime,

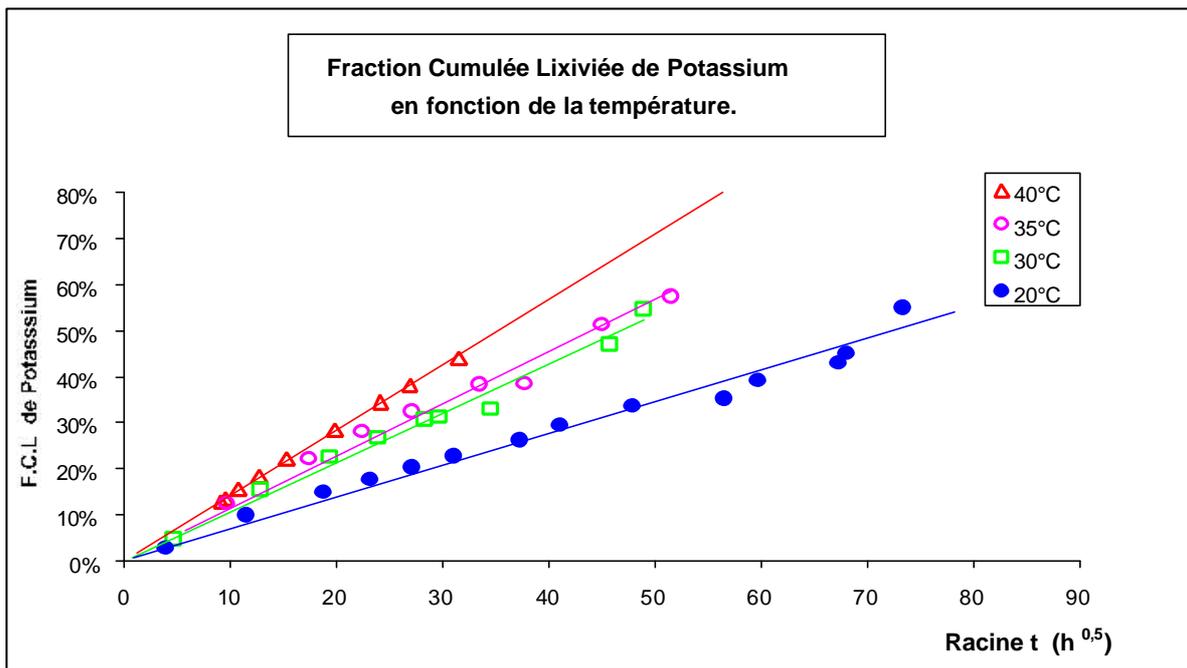
$$E_a = p' \cdot R$$

La pente obtenue nous permet alors de calculer **une énergie d'activation de la diffusion des ions calcium au cours de la lixiviation de 7,24 kcal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>**. Cette valeur est du même ordre de grandeur de celle trouvée par Furhman et al. [F4] (1989) au cours d'essais de lixiviation accélérés en température.

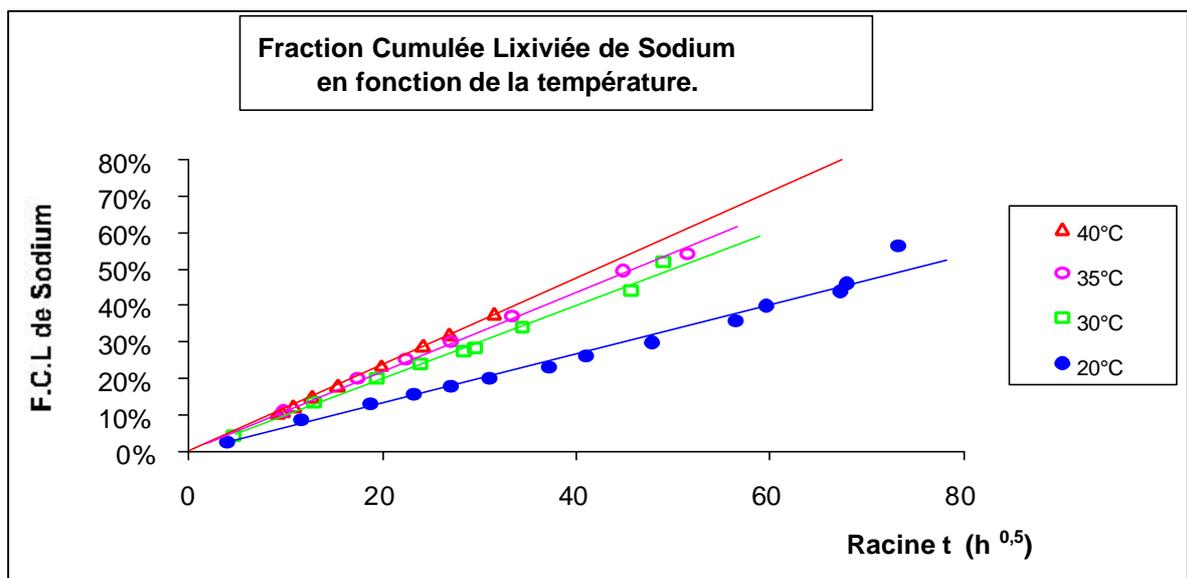
B.I.IV.ii.i.2 Relargage des alcalins

Les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  restent disponibles dans l'eau interstitielle dès le début de l'hydratation et peuvent directement diffuser vers le lixiviant d'attaque. Leurs courbes cinétiques de relargage doivent donc refléter un mécanisme purement diffusionnel (ce qui se vérifie expérimentalement sur les graphiques obtenus).

Les taux de relargage des alcalins devraient être beaucoup plus importants que celui du calcium, car ils sont complètement dissous dans l'eau interstitielle, alors que le calcium relargué provient principalement de la dissolution de la portlandite de la zone dégradée. L'influence de la température sur les courbes de relargage de ces deux éléments est présentée dans les graphiques 9 et 10 :



Graphique 9 - Effet de la température sur les relargages de potassium.



Graphique 10 - Effet de la température sur les relargages de sodium.

Les régressions linéaires obtenues et les coefficients de diffusion apparents calculés à partir des pentes expérimentales sont données dans les tableaux 7 et 8.

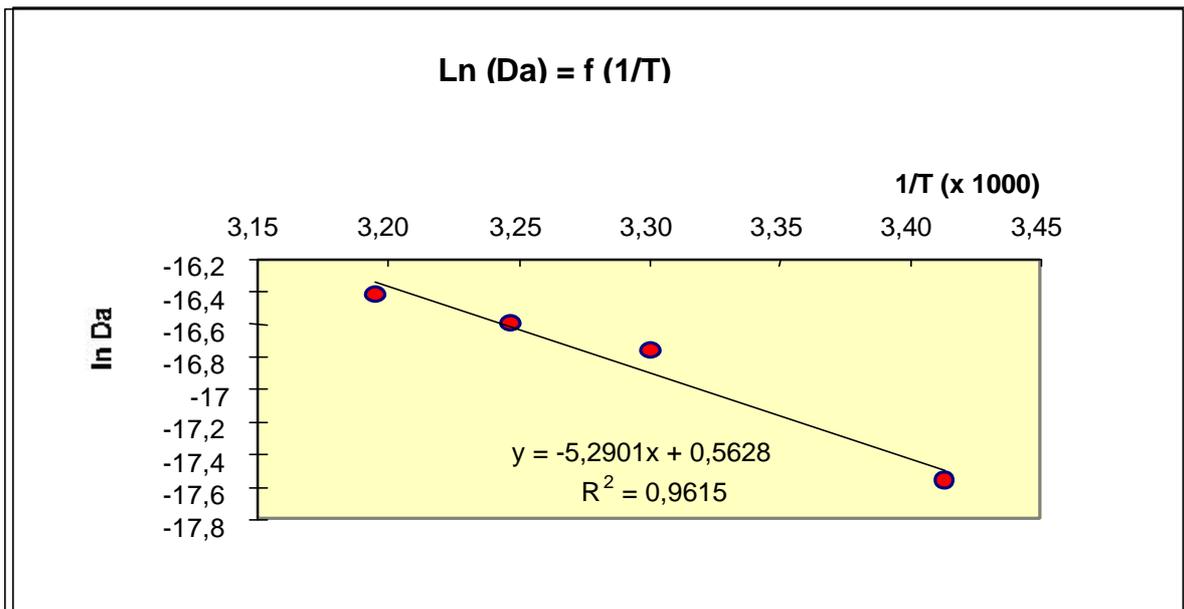
Ciment étudié	Conditions de l'essai	Durée de l'essai	Pente de la droite de régression (en .h <sup>-1/2</sup> )	Coefficient de corrélation de la droite de régression (R <sup>2</sup> )	Coefficient de diffusion apparents (en cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
4440A	40°C, pH=5	992h (=41,3 j)	1,4192.10 <sup>-2</sup>	0,999	10,6.10 <sup>-8</sup>
4440A	35°C, pH=5	2655h (=110,6 j)	1,1338. 10 <sup>-2</sup>	0,996	6,75.10 <sup>-8</sup>
4440A	30°C, pH=5	2397h (=99,9 j)	1,0683. 10 <sup>-2</sup>	0,992	6,00.10 <sup>-8</sup>
4442A	30°C, pH=5	1213h (=50,6 j)	1,0531. 10 <sup>-2</sup>	0,990	5,82.10 <sup>-8</sup>
4440A	20°C, pH=5	5364h (=223,52 j)	0,6880. 10 <sup>-2</sup>	0,978	2,49.10 <sup>-8</sup>

Tableau 7 - Calculs des coefficients de diffusion effectifs expérimentaux du potassium.

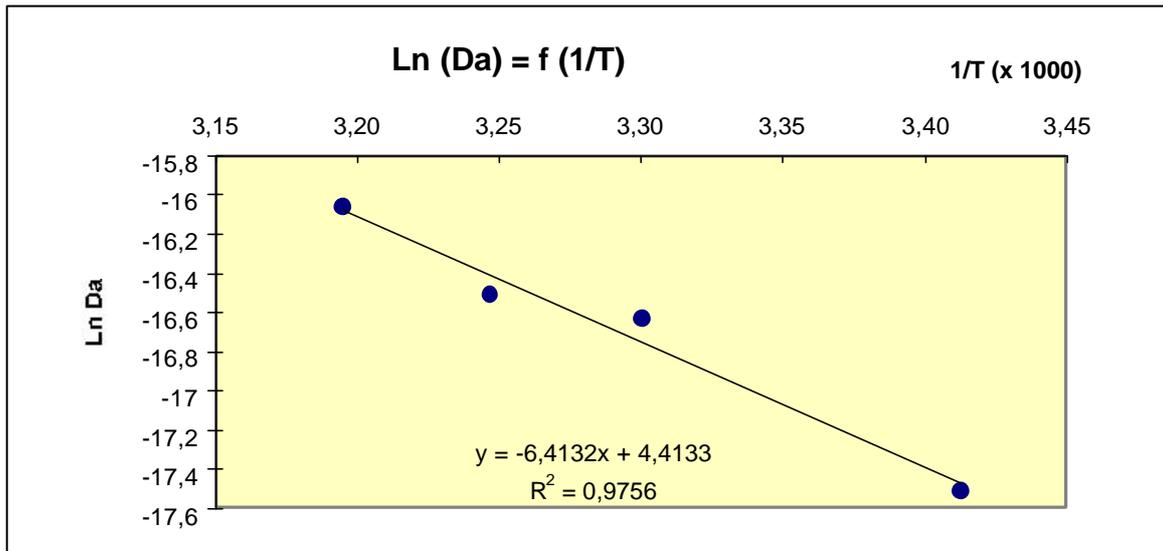
Ciment étudié	Conditions de l'essai	Durée de l'essai	Pente (en .h <sup>-1/2</sup> )	Coefficient de corrélation de la droite de régression (R <sup>2</sup> )	Coeff. de diffusion apparents (en cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
4440A	40°C, pH=5	992h (=41,3 j)	1,1868.10 <sup>-2</sup>	0,999	7,40.10 <sup>-8</sup>
4440A	35°C, pH=5	2655h (=110,6 j)	1,0859.10 <sup>-2</sup>	0,996	6,19.10 <sup>-8</sup>
4440A	30°C, pH=5	2397h (=99,9 j)	0,9996.10 <sup>-2</sup>	0,992	5,25.10 <sup>-8</sup>
4442A	30°C, pH=5	1213h (=50,6 j)	0,9068.10 <sup>-2</sup>	0,990	4,32.10 <sup>-8</sup>
4440A	20°C, pH=5	5364h (=223,52 j)	0,6708.10 <sup>-2</sup>	0,978	2,36.10 <sup>-8</sup>

Tableau 8 - Calculs des coefficients de diffusions effectifs expérimentaux du sodium.

La vérification de la loi d'Arrhenius est donnée sur les graphiques 11 et 12 :



Graphique 11 - Vérification de la loi d'Arrhenius pour les ions sodium.



Graphique 12 - Vérification de la loi d'Arrhenius pour les ions potassium.

Les régressions effectuées permettent aussi de calculer des énergies d'activation de  $10,51 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les ions sodium, et de  $12,74 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour les ions potassium.

B.I.IV.ii.i.3 Conclusion

Les tableaux 9, 10 et 11 comparent l'ensemble des valeurs des coefficients de diffusion apparents et des énergies d'activation pour le calcium, le potassium et le sodium déterminées expérimentalement avec notre montage à celles des travaux de Furhmann [F4] (1989) et Goni [G3] (1996). Ces derniers ont également utilisé des échantillons de rapport E/C=0,5.

	<b><math>D_a</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>) Moudilou, (2000)</b>	<b><math>D_a</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>) Furhmann, [F4] (1989)</b>	<b><math>D_a</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>) Goni, [G3] (1996)</b>
20°C	$5,78 \cdot 10^{-10}$	$5,56 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
30°C	$9,45 \cdot 10^{-10}$		
35°C	$10,3 \cdot 10^{-10}$	$3,83 \cdot 10^{-10}$	
40°C	$13,1 \cdot 10^{-10}$		$2,3 \cdot 10^{-10}$
45°C		$3,73 \cdot 10^{-10}$	

Tableau 9 - Comparaison des coefficients de diffusion apparents du calcium.

	<b><math>D_a</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>) Moudilou, (2000)</b>	<b><math>D_a</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>) Furhmann, [F4], (1989)</b>
20°C	$2,36 \cdot 10^{-8}$	$2,17 \cdot 10^{-8}$
30°C	$5,25 \cdot 10^{-8}$	
35°C	$6,19 \cdot 10^{-8}$	$7,99 \cdot 10^{-8}$
40°C	$7,40 \cdot 10^{-8}$	
45°C		$1,47 \cdot 10^{-7}$

Tableau 10 - Comparaison des coefficients de diffusion apparents du sodium.

	<b><math>D_a</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>) Moudilou, (2000)</b>	<b><math>D_a</math> (<math>\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>) Furhmann, * [F4] (1990)</b>
20°C	$2,49 \cdot 10^{-8}$	$3,35 \cdot 10^{-8}$
30°C	$6,00 \cdot 10^{-8}$	
35°C	$6,75 \cdot 10^{-8}$	$7,90 \cdot 10^{-8}$
40°C	$10,6 \cdot 10^{-8}$	
45°C		$1,02 \cdot 10^{-7}$

Tableau 11 - Comparaison des coefficients de diffusion apparents du potassium.

Ces valeurs permettent de calculer les énergies d'activation correspondantes que l'on comparera à celles trouvées par Furhmann et al. et par Goni et al. (tableau 12).

	<b>Energies d'Activation</b> Moudilou, (2000)	<b>Energies d'Activation</b> <b>Furhmann,</b> [F4] (1989)	<b>Energies d'Activation</b> <b>Goni,</b> [G3] (1996)
<b>Ca</b>	<b>7,2</b> (Kcal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	11 (Kcal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	11 (Kcal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
<b>K</b>	<b>12,7</b> (Kcal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	9,4 (Kcal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	
<b>Na</b>	<b>10,5</b> (Kcal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	11 (Kcal.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	

Tableau 12 - Comparaison des énergies d'activation.

On remarque que les coefficients de diffusion apparents et les énergies d'activation obtenus, sont du même ordre de grandeur que les résultats trouvés par Furhmann [F4] (1989) et Goni [G3] (1996) pour les éléments régis par la diffusion pure (Ca, K et Na). Toutefois, on constate que nous obtenons des valeurs de coefficients de diffusion apparents supérieures pour le calcium (dont le relargage dépend du pH qui est régulé à 5 dans nos essais) et des valeurs du même ordre de grandeur pour les alcalins (dont le relargage est indépendant du pH).

On retrouve d'ailleurs cet effet du pH au niveau de l'énergie d'activation qui est plus faible pour le calcium du fait du pH acide que nous avons utilisé et à peu près identique pour les alcalins.

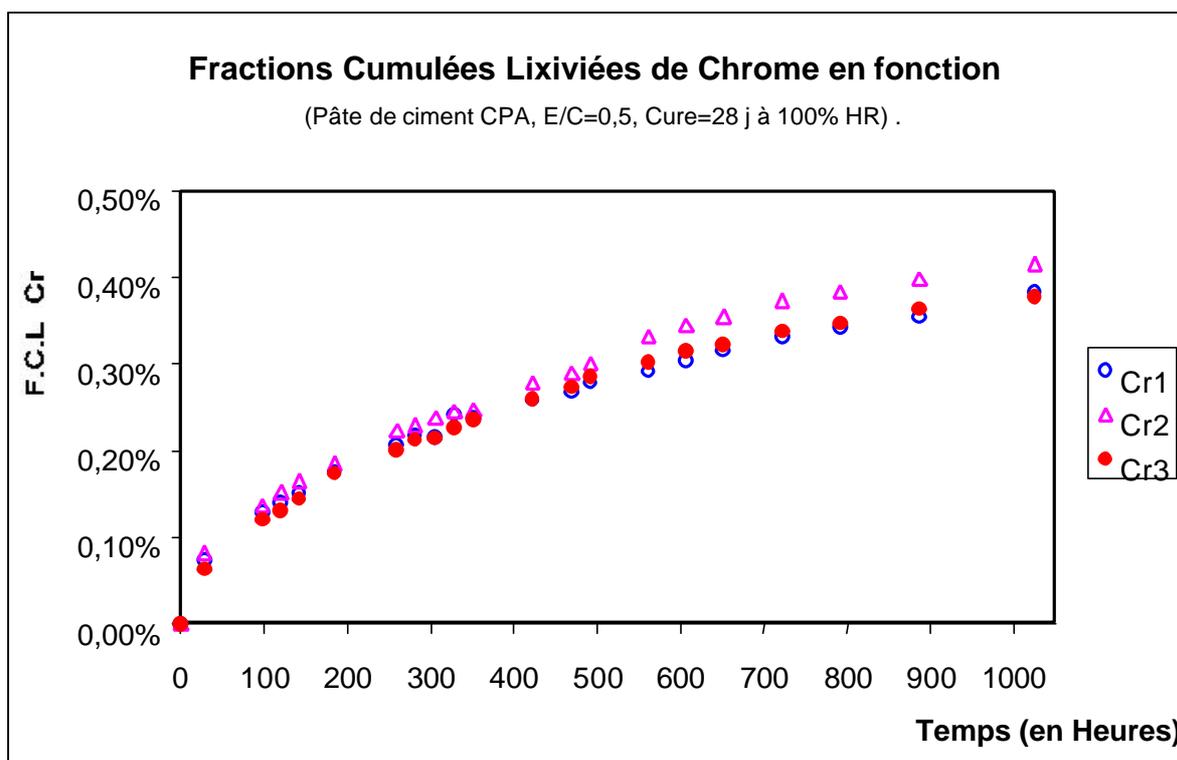
Nos essais en température démontrent bien que l'on peut utiliser l'accélération thermique de la lixiviation des matrices cimentaires (du moins jusqu'à 40°C), puisque l'on n'observe pas de changement de pentes sur les droites vérifiant la relation d'Arrhenius. Cette accélération permettra notamment d'obtenir des épaisseurs dégradées plus importantes (nécessaires pour les caractérisations par les techniques d'analyse du solide) et éventuellement des quantités relarguées de métaux en traces plus fortes, ce qui réduira d'autant les problèmes de limites de détection analytique.

Toutefois, en ce qui concerne les métaux lourds en traces il nous faut également vérifier que les mécanismes de relargage ne sont pas modifiés par l'augmentation de la température de la solution lixiviante (cf. 2.1.4.4.).

### B.I.IV.iii Applicabilité du montage CTG-LEACHCRETE à la caractérisation des cinétiques de relargage des métaux en traces

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique (chapitre I), nous disposons de très peu de données sur le relargage des métaux en traces contenus dans les ciments industriels. Après avoir vérifié les comportements diffusionnels bien connus des ions majeurs calcium, sodium et potassium dans les matrices cimentaires, il nous faut vérifier si le montage est sensible pour la mesure des relargages d'éléments traces.

A cette fin, nous présentons l'exemple de la reproductibilité des cinétiques de relargage du chrome (graphique 13) obtenues dans les mêmes essais de lixiviation que ceux utilisés précédemment pour le calcium, le sodium et le potassium (lixiviation de trois échantillons de ciment CPA-CEM I n°4440A, à pH=5 et 20°C, pendant 1000 heures d'essais).



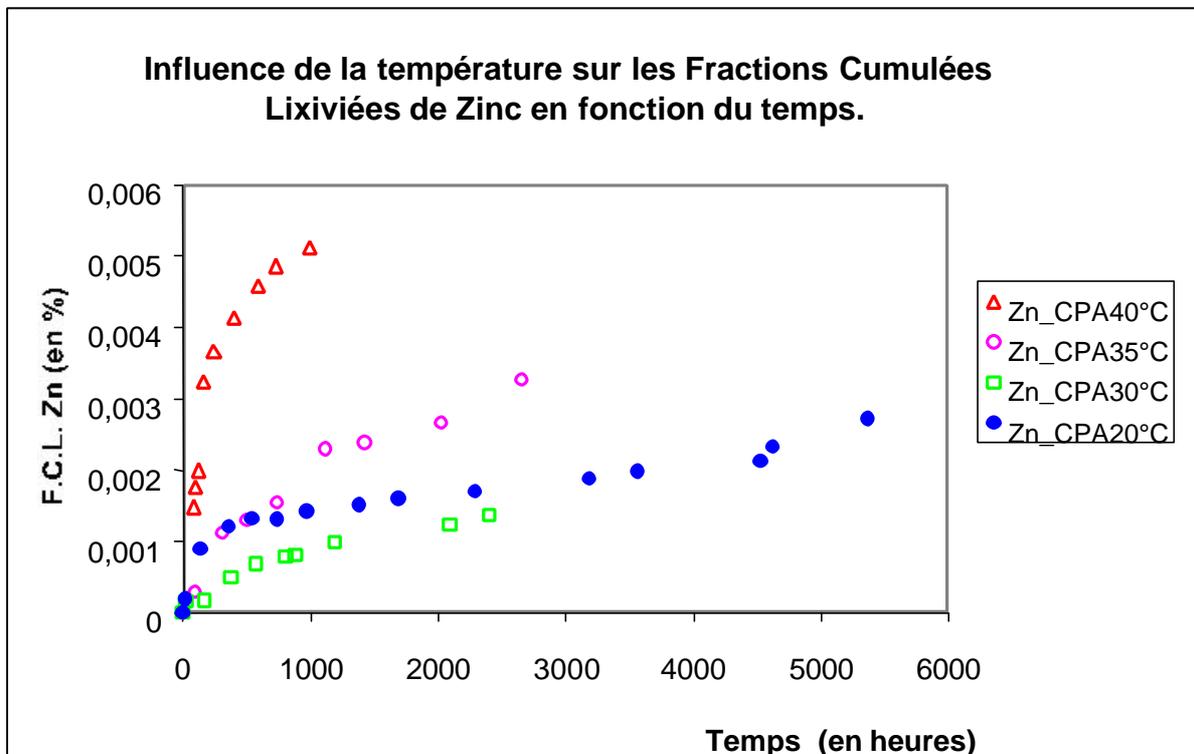
Graphique 13 – Reproductibilité des mesures des cinétiques de relargage du chrome lors de la lixiviation de trois échantillons de pâtes de ciment CPA-CEM I n°4440A à 20°C et pH=5. (Cr1=mesures du chrome dans le réacteur de lixiviation n°1, Cr2=mesures du chrome dans le réacteur de lixiviation n°2, Cr3=mesures du chrome dans le réacteur de lixiviation n°3).

On observe que le montage permet d'obtenir des cinétiques de relargage des éléments traces reproductibles à 20°C. On en conclut que **le montage est sensible pour l'établissement des cinétiques de relargage des métaux présents en traces dans les matrices cimentaires.**

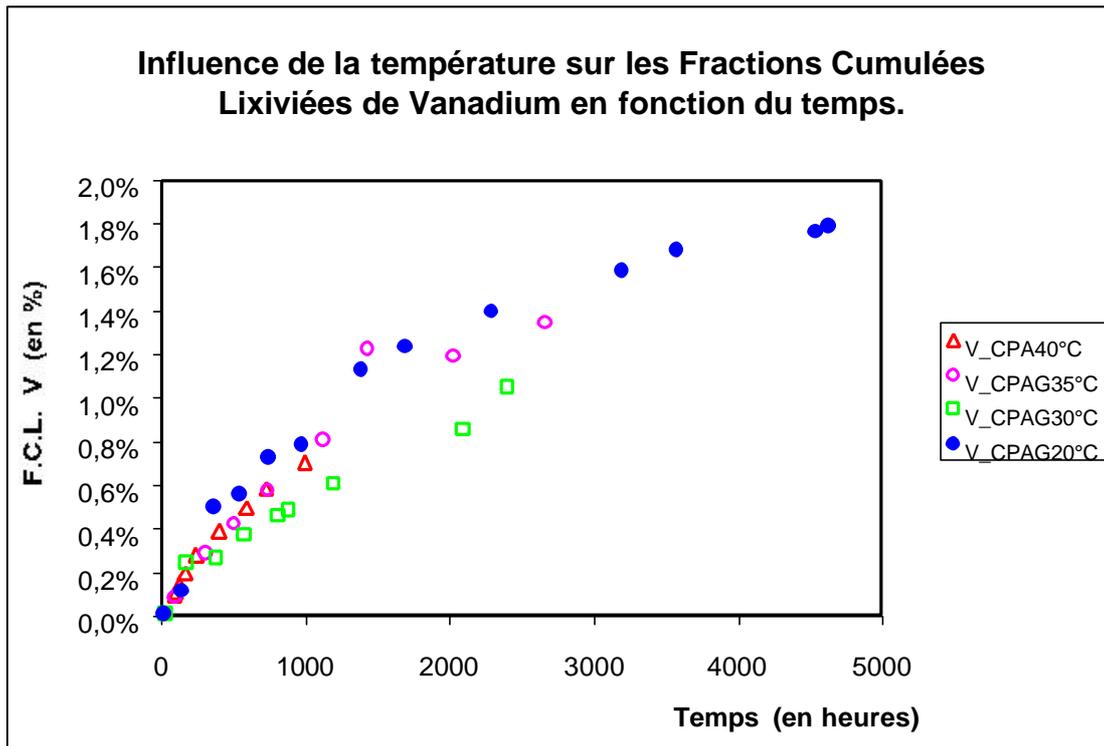
### B.I.IV.iv Applicabilité de l'élévation de température

Après avoir vérifié que le test de lixiviation développé était sensible et reproductible pour la mesure des relargages des métaux en traces, il importe maintenant de vérifier si l'accélération de la dégradation par augmentation de la température est envisageable : en effet, une telle accélération augmenterait sensiblement les quantités relarguées. Comme pour les éléments purement diffusionnels (Ca, K et Na), il faut désormais vérifier l'applicabilité de l'accélération de la dégradation par le test de lixiviation en augmentant la température.

Les graphiques 14 et 15, donnent l'évolution des cinétiques de relargage obtenues pour le zinc et le vanadium au cours d'essais en température identiques à ceux utilisés pour les éléments purement diffusionnels (à 20, 30, 35 et 40°C)



Graphique 14 - Cinétiques de relargage du Zinc en fonction de la température d'essai de lixiviation.



Graphique 15 - Cinétiques de relargage du Vanadium en fonction de la température.

L'interprétation des essais de lixiviation accélérés par la température pour les métaux en traces amène aux remarques suivantes :

- **l'augmentation de la température n'a pas la même influence sur le relargage des différents métaux en traces** : très importante pour le zinc, elle paraît sans effets pour le vanadium ; elle peut même avoir une influence inverse (ex. F.C.L. Zn à 30°C < F.C.L. Zn à 20°C).

- **A la différence de Ca, Na et K, les fractions cumulées lixiviées de métaux en traces sont très faibles, de l'ordre de un pour cent au maximum.**

- Les courbes cinétiques obtenues pour ces métaux en traces ne sont pas purement diffusionnelles.

#### B.I.IV.iv.i Conclusion sur l'accélération par la température

**On ne peut donc envisager d'utiliser les d'essais de lixiviation accélérée par la température, que pour produire des épaisseurs dégradées importantes dans des temps expérimentaux relativement brefs, afin d'effectuer des caractérisations minéralogiques des hydrates majeurs de la zone dégradée (voir le chapitre 3.1.1.2 sur la Diffraction des Rayons X locale).**

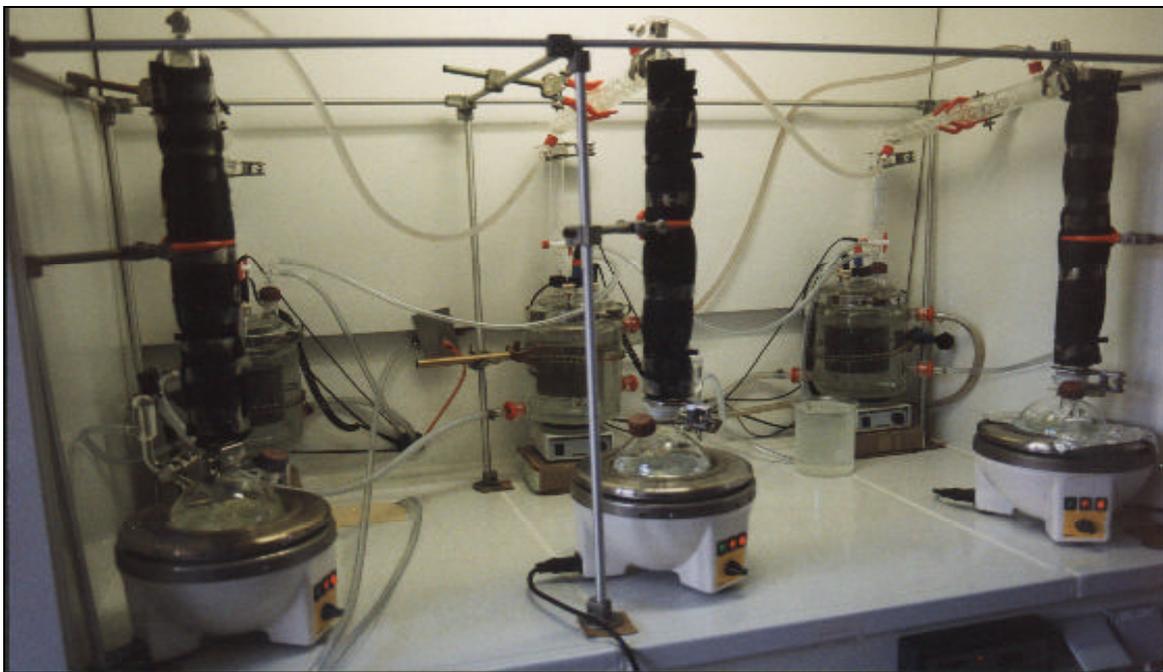
**Pour étudier la localisation des métaux en traces dans la couche dégradée ou les cinétiques de relargage des métaux en traces, nous n'utiliserons que des essais conduits à 20°C.** L'élévation de température entraîne en effet des modifications variables selon les éléments dans les cinétiques de relargages des métaux en traces, ce qui est difficilement exploitable. Ce phénomène doit tenir compte de la localisation spécifique des métaux en traces dans les hydrates de ciment (adsorbés ou intégrés plus spécifiquement dans les hydrates) qui mettent en jeu plusieurs mécanismes complexes lors de leur relargage.

### **B.I.V CONCLUSIONS SUR LE MONTAGE DE LIXIVIATION DYNAMIQUE MIS AU POINT.**

Notre démarche de validation du montage nous a permis de choisir le mode opératoire de préparation des échantillons, de déterminer la méthode analytique de dosage des majeurs et des métaux en traces, de choisir le pH et la température des essais, enfin de vérifier la sensibilité et la reproductibilité du test de lixiviation mis au point.

**Le montage de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE (photo 1) permet de suivre le relargage des métaux en traces lixiviés des pâtes de ciment industriels** grâce à la recirculation continue, on obtient rapidement une solution lixivante peu minéralisée, et donc des flux de diffusion maximums. Les autres conditions de lixiviation sont régulées (en pH, en température), ce qui permet de contrôler tous les paramètres influant de manière importante sur le relargage. Par contre, les essais préliminaires accélérés thermiquement ont montré leur difficile généralisation au relargage des métaux en traces qui englobe sûrement dans ce cas là une variété de processus.

**Ainsi, pour modéliser les mécanismes mis en jeu, nous travaillerons désormais à un pH de 5 et à 20°C (régulé).**



*Photo 1 - Trois des cinq montages de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE en fonctionnement*

## B.II CARACTERISATION DES MATRICES CIMENTAIRES

La caractérisation des quatre ciments étudiés est importante puisqu'elle peut conditionner et expliquer des différences de comportement observées lors de la lixiviation. Le chapitre suivant présente donc les caractéristiques physico-chimiques des quatre ciments anhydres, ainsi que celles des pâtes de ciment échantillons, moulées avec un rapport eau/ciment de 0,5, après 28 jours d'hydratation.

### B.II.I CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CIMENTS ANHYDRES

Nous avons retenu quatre ciments dont les compositions sont données dans le tableau 13 (pourcentages exprimés hors gypse) :

	<b>CPA-CEM I 52,5 CP2 (n° 4440A)</b>	<b>CPA-CEM I 52,5 R (n° 44442A)</b>	<b>CPJ-CEM II/A 32,5 R (L) CP2 (n° 4443A)</b>	<b>CLC-CEM V/A 32,5 PM ES CP1 (n° 4441A)</b>
Clinker (%)	100	100	84	54
Filler calcaire (%)	-	-	12	-
Laitier (%)	-	-	-	23
Cendres Volantes (%)	-	-	-	23
Fines de Cuisson (%)	-	-	4	-

Tableau 13 – Composition ciments étudiés, exprimées hors gypse

**Rem. : Les ciments CPA-CEM I 4442 A et CPJ-CEM II/A 4443 A sont fabriqués avec le même.**

Les désignations normalisées (selon la norme française des ciments NF P 15-301 (1994), cf. annexe A.II.V) permettent déjà d'observer que les ciments CPJ-CEM II/A (n°4443A) et CLC-CEM V/A (n°4441A) ont des résistances mécaniques (de 32,5 à 52,5 MPa à 28 jours) moins importantes que celles des deux CPA-CEM I (de résistances mécaniques supérieures à 52,5 MPa à 28 jours), ce qui explique leur plus lente vitesse d'hydratation. Cette différence aura sûrement des conséquences sur les quantités de métaux en traces relargués lors des essais de lixiviation.

### B.II.I.i Analyses chimiques des ciments

Les ciments prélevés dans les différentes usines (50 kg dans chacune) ont été quartés, mis en sacs étanche de 2 à 3 kg, et stockés dans des fûts plastiques hermétiques en milieu sec. Nous avons mesuré la perte au feu à 975°C, qui permet d'évaporer l'humidité et le dioxyde de carbone du CaCO<sub>3</sub> des ciments.

Les analyses élémentaires des ciments, corrigées de la perte au feu, ont été déterminées par spectrométrie de fluorescence X (PW 1606 X-Ray Simultaneous Spectrometer, Philips) sur perles (confectionnées avec une « perleuse » PERL'X 3, Philips).

Le soufre total et le CO<sub>2</sub> provenant de la décomposition du calcaire ont été déterminés avec un analyseur Carbone-Soufre (modèle CS-300, LECO) (four à induction avec détection par une cellule infra-rouge) et les sulfures par titrage selon la norme européenne NF EN 196-2 (« Méthodes d'essais sur ciments – Partie 2 : Analyse chimique des ciments. ») . Les ions chlorures ont été déterminés par potentiométrie. Les compositions chimiques élémentaires des 4 ciments étudiés sont récapitulées dans le tableau 14 :

Oxydes	CPA-CEM I n°4440 A (en %)	CPA-CEM I n°4442 A (en %)	CPJ-CEM II n° 4443 A (en %)	CLC-CEM V n° 4441 A (en %)
Perte au feu (H <sub>2</sub> O + CO <sub>2</sub> )	0,93	1,27	5,64	2,15
CaO	63,77	63,08	61,16	45,58
SiO <sub>2</sub>	20,62	19,46	18,60	28,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,61	5,44	5,08	11,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85	2,99	2,84	3,42
K <sub>2</sub> O	0,78	1,01	1,13	1,73
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,11	0,12	0,28
MgO	3,38	2,45	2,35	2,96
MnO	0,04	0,05	0,05	0,14
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,31	0,29	0,51
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,08	0,07	0,17
SrO	0,13	0,25	0,20	0,11
SO <sub>3</sub>	2,66	3,93	2,42	3,03
Cl <sup>-</sup>	0,012	< 0,007	0,116	0,026
S <sup>2-</sup>	n.d	n.d	0,05	0,21
<b>Total</b>	<b>100,23</b>	<b>100,43</b>	<b>100,12</b>	<b>99,84</b>

Tableau 14 - Analyses chimiques élémentaires des 4 ciments

Pour les CPA-CEM I (composés exclusivement de clinkers avec environ 5% de régulateur de prise (gypse)), on a déterminé la composition potentielle du clinker selon le calcul de BOGUE [B10] (1955) qui est largement utilisé dans l'industrie cimentière dans la mesure où il permet d'estimer, à partir de son analyse chimique élémentaire des majeurs (calcium, silice, alumine et fer), la composition minéralogique du clinker. L'application du calcul de BOGUE aux deux CPA-CEM I étudiés est donnée dans le tableau 15 :

	CPA-CEM I Ech. 4440 A	CPA-CEM I Ech. 4442 A
C <sub>3</sub> S	57,61 %	53,44 %
C <sub>2</sub> S	15,30 %	14,90 %
C <sub>3</sub> A	7,40 %	9,36 %
C <sub>4</sub> AF	8,66 %	9,09 %

Tableau 15 - Compositions minéralogiques des clinkers des deux ciments CPA-CEM I déterminées par la méthode de BOGUE [B10] (1955)

Les différences à 100% des compositions potentielles sont constituées par la chaux libre (CaO) et les autres oxydes simples (déterminables par fluorescence X).

### B.II.I.ii Caractérisation physique des ciments

Tous les essais physiques ont été réalisés dans les laboratoires du CTG à Guerville. Le tableau 16 regroupe l'ensemble des résultats obtenus :

Nom de l'essai physique	Référence de la norme de l'essai physique effectué	CPA-CEM I 52,5 CP2 (n° 4440 A)	CPA-CEM I 52,5 R (n° 4442 A)	CLC-CEM V/A 32,5 R (L) CP2 (n° 4441 A)	CPJ-CEM II/A 32,5 PM ES CP1 (n° 4443 A)
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	NF EN 196-6 (Pycnométrie)	3,15	3,14	2,88	3,10
Surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)	NF EN 196-6 (Méthode par perméabilité à l'air (méthode de Blaine))	3320	4320	3380	3580
Refus au tamis de 40 µm	NF X 11-610 (Tamisage par dépression)	7,9 %	0,2 %	10 %	28,2 %
Refus au tamis de 80 µm		1,1 %	0,1 %	0,7 %	10,8 %
Début de prise	NF EN 196-3 (Prisomètre automatique)	2h40	3h05	5h40	3h45
Fin de prise		5h10	5h50	7h15	5h45

Tableau 16 - Essais physiques sur les quatre ciments étudiés.

Il est intéressant de noter que l'échantillon CPA-CEM I 4442A est a priori le plus réactif. En effet, on remarque que les grains de cet échantillon (4442A) sont plus fins (refus quasi nul à 80 et à 40 µm) et développent donc une surface spécifique plus importante (industriellement, on ajuste la finesse du ciment en jouant sur le temps de séjour des granules de clinker dans le broyeur). Cette propriété se traduit lors de l'hydratation, par la formation plus importante d'hydrates, ce qui conduit à l'obtention de résistances mécaniques au jeune âge (supérieures ou égales à 30 MPa à deux jours) plus élevées que celles des autres ciments étudiés.

Par ailleurs, les mesures de temps de prise montrent bien la plus faible vitesse d'hydratation du CLC-CEM V/A (échantillon 4441 A) principalement du fait de la présence des ajouts de cendres volantes et de laitier, dont les cinétiques d'hydratation sont beaucoup moins importantes que celle du clinker Portland (cf. 2.2.3.3.3).

### B.II.I.iii Analyse des métaux en traces dans les ciments

L'analyse des métaux en traces a été faite par spectrométrie I.C.P (Plasma à Couplage Inductif) (spectromètre : modèle MAXIM, Applied Research Laboratories, Groupe THERMO-OPTEK, Franklin, MA, USA) après minéralisation micro-onde en milieu acide (acide nitrique + acide fluoroborique). L'analyse des métaux lourds contenus dans les ciments est donnée dans le tableau 17 :

	Ech. 4440 A CPA-CEM I	Ech. 4442 A CPA-CEM-I	Ech. 4441 A CLC CEM V/A	Ech. 4443 A CPJ CEM II/A	Limite de Détection* (3σ) en ppm	Limite de dosage** en ppm
<b>Cr</b> (mg/kg)	<b>74</b>	<b>50</b>	<b>97</b>	<b>43</b>	0,15	0,75
<b>Cu</b> (mg/kg)	<b>23</b>	<b>35</b>	<b>55</b>	<b>32</b>	0,17	0,85
<b>Ni</b> (mg/kg)	<b>60</b>	<b>38</b>	<b>73</b>	<b>42</b>	0,25	1,25
<b>Pb</b> (mg/kg)	<b>18</b>	<b>n.d</b>	<b>59</b>	<b>26</b>	1,32	6,6
<b>V</b> (mg/kg)	<b>215</b>	<b>195</b>	<b>101</b>	<b>212</b>	0,11	0,55
<b>Zn</b> (mg/kg)	<b>69</b>	<b>248</b>	<b>285</b>	<b>259</b>	0,19	0,95

Tableau 17 - Analyses des métaux en traces contenus dans les 4 ciments étudiés.

\* Les limites de détection du spectromètre I.C.P utilisé ont été calculées selon la formule usuellement employée et multipliée par le facteur de dilution de 100, utilisé pour la mise en solution des ciments anhydres.

$$Limite\_de\_détection = \frac{3 \cdot (s_{blanc}) \cdot (C_{std}) \cdot (I_{std})}{(I_{std} - I_{blanc})} \cdot 100$$

- où,
- $\sigma_{blanc}$  : Ecart-type calculé sur 10 analyses du blanc
  - $I_{blanc}$  : Intensité moyenne des 10 analyses du blanc
  - $I_{std}$  : Intensité moyenne de 3 analyses de l'étalon utilisé
  - $C_{std}$  : Concentration de l'étalon utilisé

\*\* : La limite de dosage est définie comme équivalant à 5 fois la limite de détection

L'analyse des teneurs des métaux en traces dans les ciments, couplée aux autres informations du process industriel (combustibles utilisés, sous-produits valorisés, composition chimique des matières premières et des ajouts) établie par les rapports internes des Suivis de la Qualité Environnementale des ciments produits par la société des Ciments Calcia Italcementi Group, permet de faire les remarques suivantes **concernant les six métaux examinés dans les quatre ciments étudiés** :

⇒ **Les matières premières apportent en moyenne entre 20 et 60 milligrammes de métaux lourds par kilogramme de ciment.**

⇒ **Le mélange combustible (combustibles fossiles + déchets industriels) apporte majoritairement nickel, vanadium et zinc.**

⇒ **Environ 75% des métaux lourds en traces contenus dans le CLC-CEM V /A proviennent des cendres volantes (qui représentent 25% en masse de ce ciment). Cette dernière remarque est très importante puisque le relargage des métaux lourds dans ce cas va dépendre, lors de la réaction pouzzolanique, essentiellement de la cinétique d'hydratation des cendres volantes, qui est beaucoup plus lente que celle du clinker Portland.**

#### **B.II.I.iv Conclusion**

La caractérisation des ciments montre une variabilité notable entre les différents types de ciments en terme de compositions élémentaires, et surtout minéralogiques (clinker ou types d'ajouts). Pour les deux CPA-CEM I, les différences les plus remarquables sont des variations des surfaces spécifiques de Blaine et des distributions granulométriques.

Toutes ces **différences vont modifier les réactions** (dans le CLC-CEM V/A, par exemple, où, en plus des réactions classiques d'hydratation du clinker Portland, s'ajoutent des réactions pouzzolaniques (avec l'ajout de cendres) et des réactions hydrauliques latentes (avec l'ajout de laitier)). Il faut compter aussi avec les cinétiques de l'hydratation des différents ciments, en fonction des variations d'alcalins actifs ou de la distribution granulométrique par exemple.

Ces différences vont aussi modifier la structure des hydrates, mais surtout la structure poreuse et la composition de la phase liquide interstitielle, fixant de la sorte des milieux diffusifs différents. On peut apprécier ces différences entre les pâtes de ciment durcies en évaluant leur porosité au démoulage et en mesurant leur taux de portlandite, après maturation (28 jours après l'hydratation).

Les ciments choisis pour l'étude présentent une diversité de caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques, qui laisse prévoir une diversité de comportement des pâtes durcies lors de la lixiviation (variabilité des mécanismes et des cinétiques). Dans un premier temps, nous apprécierons donc les différences entre les pâtes de ciment durcies en mesurant notamment leur porosité au démoulage et leur teneur en portlandite, dont le rôle est primordial au cours de la lixiviation [A2] (1992).

### B.II.II CARACTERISATION DES PATES DE CIMENT HYDRATE

Les propriétés diffusives et de résistance à la lixiviation de chaque matrice cimentaire sont principalement déterminées par la structure poreuse qui se développe au cours de l'hydratation des ciments [GARBOCZI, 1992] et par le taux de portlandite présent dans l'échantillon. Nous avons étudiés ces deux paramètres (porosité et taux de portlandite après 28 jours d'hydratation) dans les quatre pâtes de ciment étudiées, après maturation des échantillons (28 jours après l'hydratation).

Nous rappelons que les échantillons ont été moulés avec un rapport Eau / Ciment de 0,5 pendant 28 jours avec une humidité relative de 100%. A l'issue de la cure, les cylindres (de 9 cm de diamètre et 15 à 16 cm de hauteur) ont été sciés avec une scie diamantée. La figure 15 représente, à titre d'exemple, l'échantillon cylindrique lixivié dans le réacteur 1, désigné par R1.

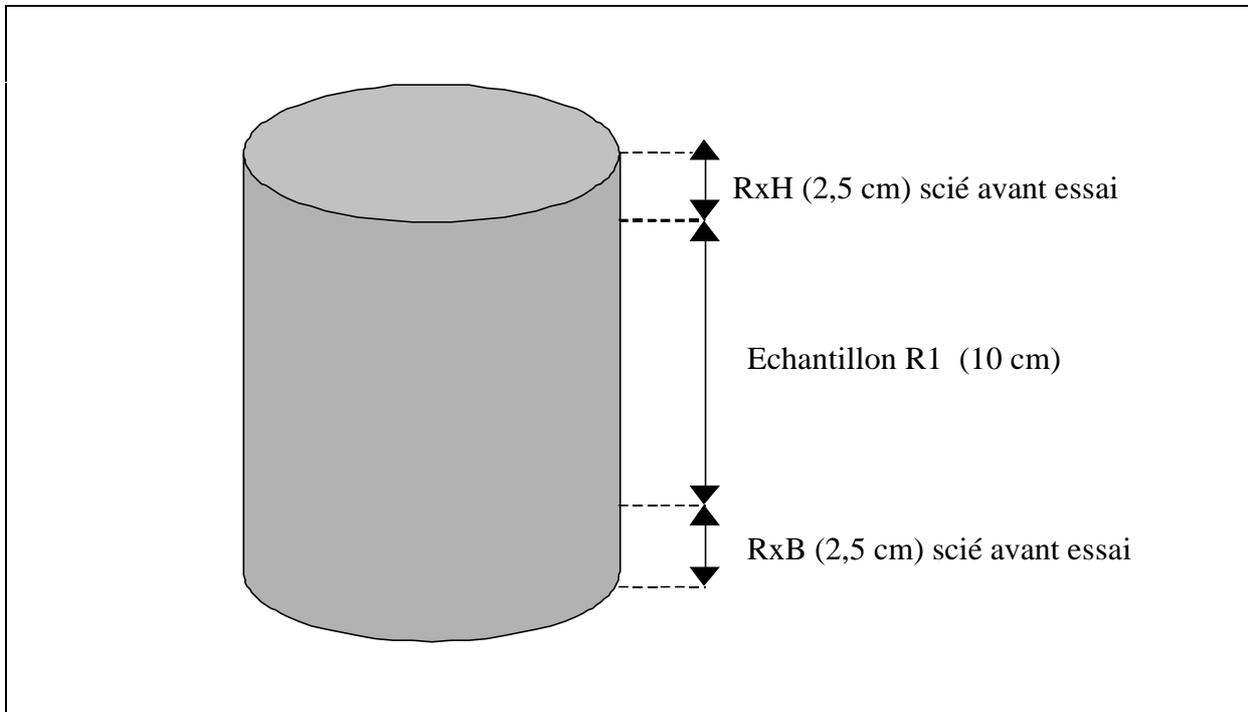


Figure 15 - Echantillon R1 (CPA-CEM I) à 28 j d'hydratation, avant essai.

Les parties supérieure (RxH) et inférieure (RxB) ont été analysées en porosimétrie au mercure pour évaluer la structure poreuse des pâtes de ciment échantillon, et en ATG / ATD/ DTG, pour déterminer leur taux de portlandite avant lixiviation.

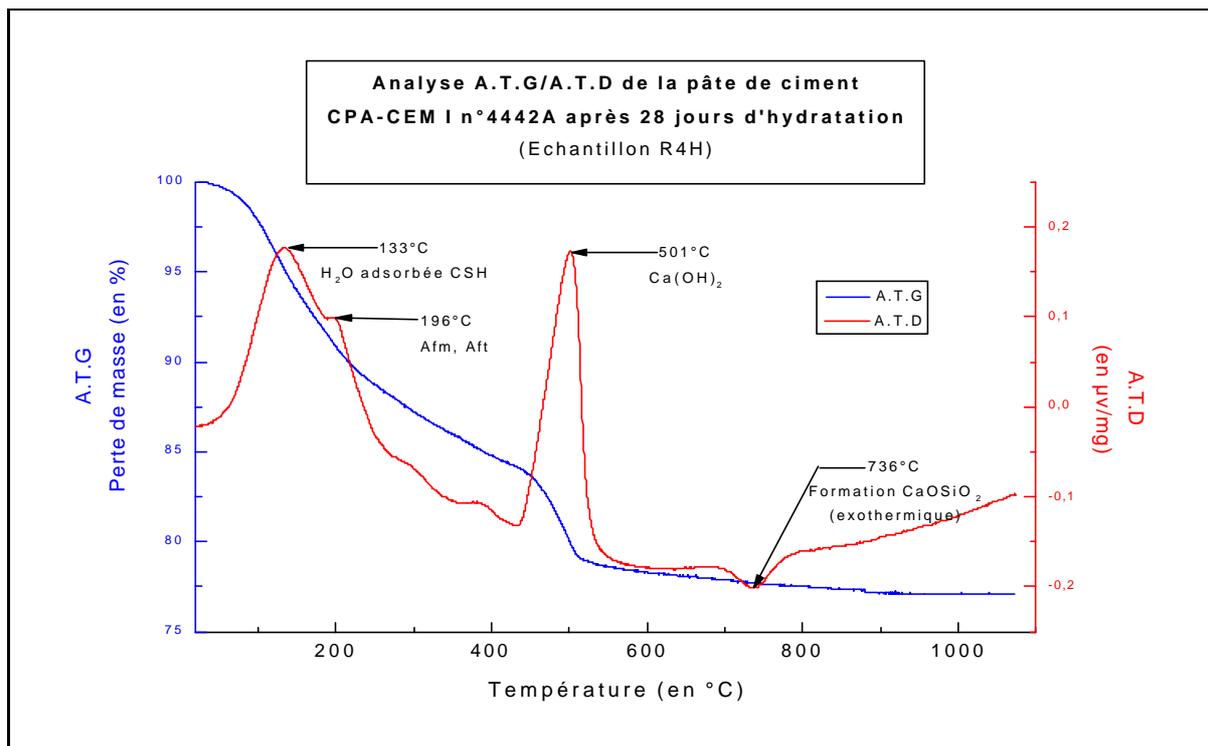
### B.II.II.i Analyses A.T.D/A.T.G des échantillons avant lixiviation

La quantité d'hydrates formée va conditionner les propriétés de résistance à la lixiviation des échantillons de pâtes de ciment. C'est pourquoi, on a effectué des analyses ATG/ATD pour déterminer les pourcentages relatifs des différents minéraux présents dans les pâtes de ciment après 28 jours après l'hydratation, soit juste avant les essais de lixiviation. Les deux extrémités des cylindres échantillons (figure 31) sont récupérées ; l'hydratation est alors stoppée, par évaporation de l'eau capillaire, en mettant les cylindres de pâtes de ciment 24 heures en étuve à 60°C sous un vide primaire (20 mbar). A cette température, on considère alors que l'on a stoppé l'hydratation sans dénaturer les hydrates [B4] (1992). Les échantillons sont ensuite broyés à 40µm pour les analyses ATD/ATG.

L'Analyse Thermique Gravimétrique (ATG) met en évidence les transformations de phases qui s'accompagnent uniquement d'une perte de masse (évaporation par exemple) lorsqu'on augmente la température. L'Analyse Thermique Différentielle (ATD), elle, permet de mesurer les changements de phases qui s'accompagnent uniquement d'un échange de chaleur. Dans cette technique, on mesure la différence de température entre l'échantillon et un minéral de référence (kaolinite calcinée dans notre appareillage) stable thermiquement dans la plage de température observée. L'analyse des thermogrammes obtenus expérimentalement, a été faite à partir des travaux de Ramachandra [R7] (1969) sur l'analyses thermique des ciments.

#### B.II.II.i.i Echantillons de pâte de ciment CPA-CEM I

L'analyse ATG (Analyse Thermique Gravimétrique) / DTG (analyse ThermoGravimétrique Différentielle) de l'échantillon CPA-CEM I n°4442A R4H après 28 jours d'hydratation est donnée sur le graphique 16 :



Graphique 16 - analyse ATG / DTG de l'échantillon CPA-CEM I n°4442A R4H (28 jours d'hydratation).

⇒ **Entre 20 et 250°C** : L'eau adsorbée des CSH, des phases Afm (monosulfate) et Aft (ettringite) s'évapore.

⇒ **Entre 430 et 530°C** : La portlandite se déshydrate selon la réaction :



⇒ **Entre 550°C et 1000°C** : Il n'y a pratiquement plus de perte de masse, les éléments étant alors tous sous formes d'oxydes.

⇒ **Entre 680 et 780°C** : Le pic ATD exothermique (736°C) caractérise le début de la réaction des oxydes CaO et SiO<sub>2</sub> avec la réaction de formation de CaOSiO<sub>2</sub> (silicate monocalcique). Ce pic ATD n'entraîne pratiquement aucune variation de masse associée.

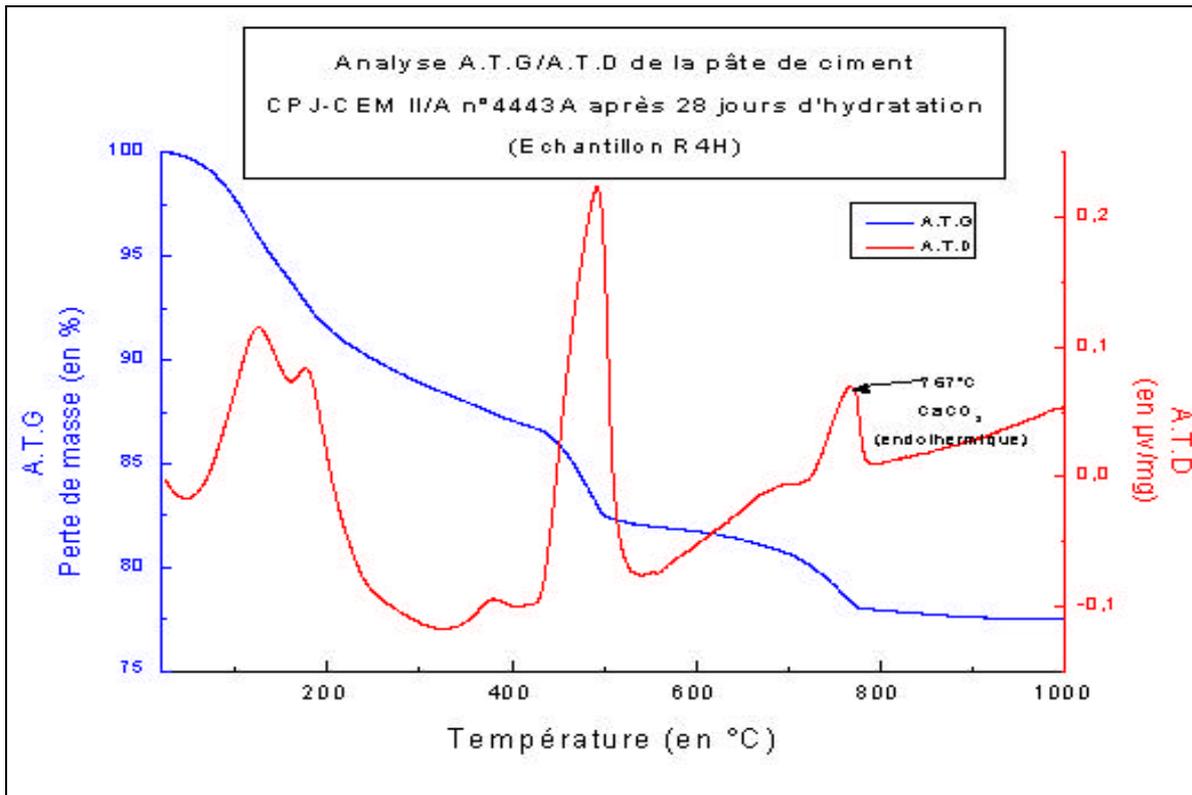
Par ailleurs, sur la courbe ATG, on note qu'à part les deux pics importants (CSH, Afm, Aft d'une part, et portlandite d'autre part), on a toujours une perte de masse continue due à la déshydratation des CSH : l'eau adsorbée des CSH s'évapore entre 20 et 500°C, alors que l'eau constitutive (chimiquement liée) des CSH s'évapore de manière continue entre 500 et 1000°C.

Enfin, on n'obtient pas un pic fin unique pour les CSH, parce que leur stœchiométrie est variable (rapport Ca/Si variant entre 0,4 et 2,5 et le nombre de molécules d'eau chimiquement liées variant également).

#### B.II.II.i.ii Echantillons de pâte de ciment CPJ-CEM II/A

On rappelle que le ciment composé CPJ-CEM II/A n°4443A (84% de clinker, 12 % de filler calcaire, 4% de fines de cuisson (cf. 2.2.1.1)) est constitué avec le même clinker que le CPA-CEM I n°4442A dont on vient de donner l'analyse A.T.D/A.T.G.

L'analyse A.T.G/A.T.D de l'échantillon CPJ-CEM II/A n°4443A R1H (2<sup>ème</sup> série d'essais) après 28 jours d'hydratation, est donnée sur le graphique 17 :



Graphique 17 - Analyse ATG / ATD de l'échantillon CPJ-CEM II/A n°4442A R1H (28 jours d'hydratation).

Les réactions de déshydratation sont les mêmes que dans le CPA-CEM I présenté précédemment. S'ajoute à celles-ci, une réaction exothermique à 767°C accompagnée d'une perte de masse, de la perte de CO<sub>2</sub> du calcaire ajouté au clinker dans ce ciment selon la réaction :

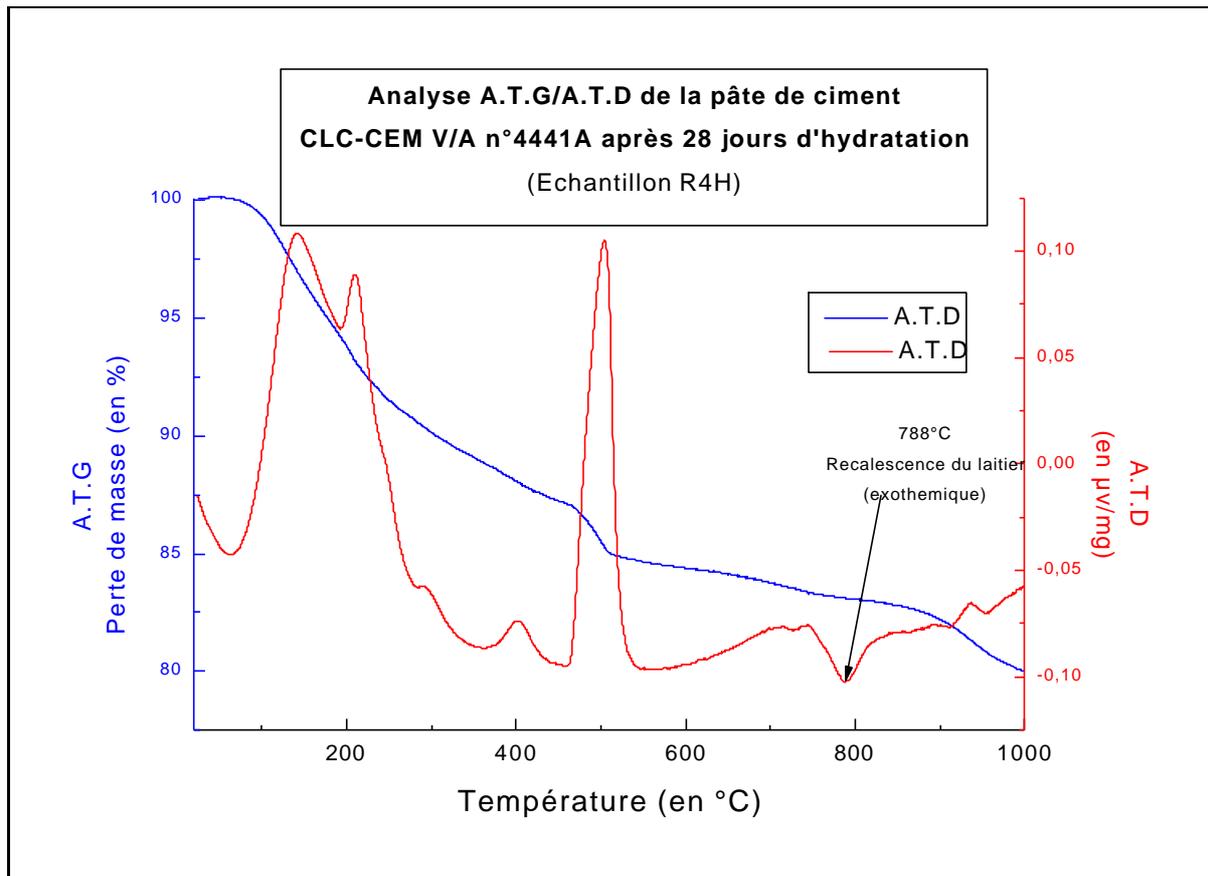


La masse ainsi perdue entre 700 et 800°C permet de calculer une fraction massique de 10,43% de CaCO<sub>3</sub>. L'écart aux 12% de filler calcaire utilisé dans ce ciment provient de phases impures, principalement siliceuses. Cette analyse montre d'ailleurs que le carbonate de calcium ajouté, reste non réactif au cours de l'hydratation.

### B.II.II.i.iii Echantillons de pâte de ciment CLC-CEM V/A

On rappelle que le ciment CLC-CEM V/A n°4441A est composé de 54% de clinker, de 23% de cendres et de 23 % de laitier.

L'analyse A.T.G/A.T.D de l'échantillon CLC-CEM V/A n°4443A R4H après 28 jours d'hydratation est donnée sur le graphique 18 :



Graphique 18 - Analyse ATG / ATD de l'échantillon CLC-CEM V/A n°4441A R4H (28 jours d'hydratation).

On retrouve, comme pour le CPA-CEM I et le CPJ-CEM II/A, les pics endothermiques classiques, caractéristiques des CSH, des aluminates (Aft et Afm) et de portlandite.

Par contre, on note une modification plus importante du diagramme entre 700 et 900°C : on distingue un halo endothermique vers 700°C suivi d'un pic exothermique, pratiquement sans perte de masse correspondante. Cette modification du diagramme DTA est caractéristique de la recristallisation (ou recalescence) de la phase amorphe du laitier.

## B.II.II.i.iv Taux de portlandite

Les tableaux 18 et 19 regroupent les taux de portlandite déterminés pour les dix cylindres échantillons.

<b>Ciment</b>	<b>CPA-CEM I n°4440A</b>			<b>CPA-CEM I n°4442A</b>	
<b>Echantillon</b>	R1	R2	R3	R4	R5
<b>Taux portlandite</b>	19,4 %	18,75 %	19,85 %	19,65 %	19,6 %

Tableau 18 - Taux de portlandite dans les pâtes de ciment échantillon du CPA-CEM I n°4440A et 4442A, à 28 jours d'hydratation

<b>Ciment</b>	<b>CPJ-CEM II/A n°4443A</b>			<b>CLC-CEM V/A n°4441A</b>	
<b>Echantillon</b>	R1	R2	R3	R4	R5
<b>Taux portlandite</b>	17 %	16,85 %	16,75 %	8,55 %	8,65 %

Tableau 19 - Taux de portlandite dans les pâtes de ciment échantillon du CPJ-CEM II/A n°4443A et du CLC-CEM V/A n°4441A, à 28 jours d'hydratation

On remarque que les taux de portlandite des CLC-CEM V/A sont beaucoup moins importants que ceux des CPA-CEM I et du CPJ-CEM II/A, du fait de la réaction pouzzolanique des cendres volantes avec la portlandite produite lors de l'hydratation du clinker Portland et du plus faible pourcentage de clinker présent dans ces ciments.

### B.II.II.ii Structure poreuse des pâtes de ciment étudiées

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique (cf. chapitre I) : la répartition poreuse entre la microporosité (ou pores du gel CSH:  $\varnothing < 25$  nm) et la porosité capillaire (ou macroporosité :  $\varnothing > 25$  nm) a une grande influence sur la diffusion des ions lors de la lixiviation. La mesure de la porosimétrie par intrusion de mercure est, l'un des principaux outils d'investigation de la microporosité et de la porosité capillaire.

La microporosité (ou porosité du gel) est caractéristique des hydrates du ciment et principalement du développement des CSH. Elle renferme l'eau de constitution de ces hydrates, qui n'est pas réactive. Elle ne varie plus avec pour des rapports E/C supérieurs à 0,4 d'après le modèle de Powers (dans l'hypothèse d'une hydratation complète cf. 1.1.2).

La porosité capillaire, elle au contraire, augmente avec le rapport E/C. Elle est remplie d'eau dite "libre" qui peut circuler dans tout ce réseau poreux capillaire. C'est dans cette eau libre que vont diffuser les espèces chimiques solubilisées vers le milieu extérieur. D'après le modèle de POWERS [P4] (1960), la porosité capillaire se développe à partir d'un E/C de 0,4 environ ; pour des rapports E/C inférieurs, les pores capillaires sont remplis par les hydrates, et l'eau libre n'existe pas.

Nous avons donc choisi de mouler nos échantillons de pâtes pures à un E/C élevé (0,5) pour favoriser le transport diffusionnel, et donc le relargage des espèces (notamment des métaux en traces) lors des essais de lixiviation.

Expérimentalement, pour les mesures porosimétriques, on adopte le même mode de séchage des échantillons (RxH et RxB) que pour les analyses ATD/ATG (séchage dans une étuve à 60°C sous vide primaire (20 mbar), pendant 24 heures). On considère alors que l'on a stoppé l'hydratation sans dénaturer les hydrates [B4] (1992) et que l'on a évaporé l'eau des pores capillaires.

Les échantillons sont ensuite placés sous vide dans le porosimètre. On applique une pression de mercure  $P_{Hg}$  croissante, puis on mesure le volume cumulé de mercure entrant dans les pores (de plus en plus fins) à chaque incrément de pression.

Le rayon moyen de la classe de pores (supposés cylindriques) envahis par le mercure est calculé en fonction de la pression moyenne appliquée  $P_{hg}$ , selon la relation de WASHBURN :

$$r_p = ( 2. \sigma_{Hg}. \cos \theta ) / (P_{hg})$$

( en prenant :  
 -  $\theta$  : angle de contact entre la surface du solide et le mercure  
 -  $\sigma_{Hg}$  : tension superficielle du mercure

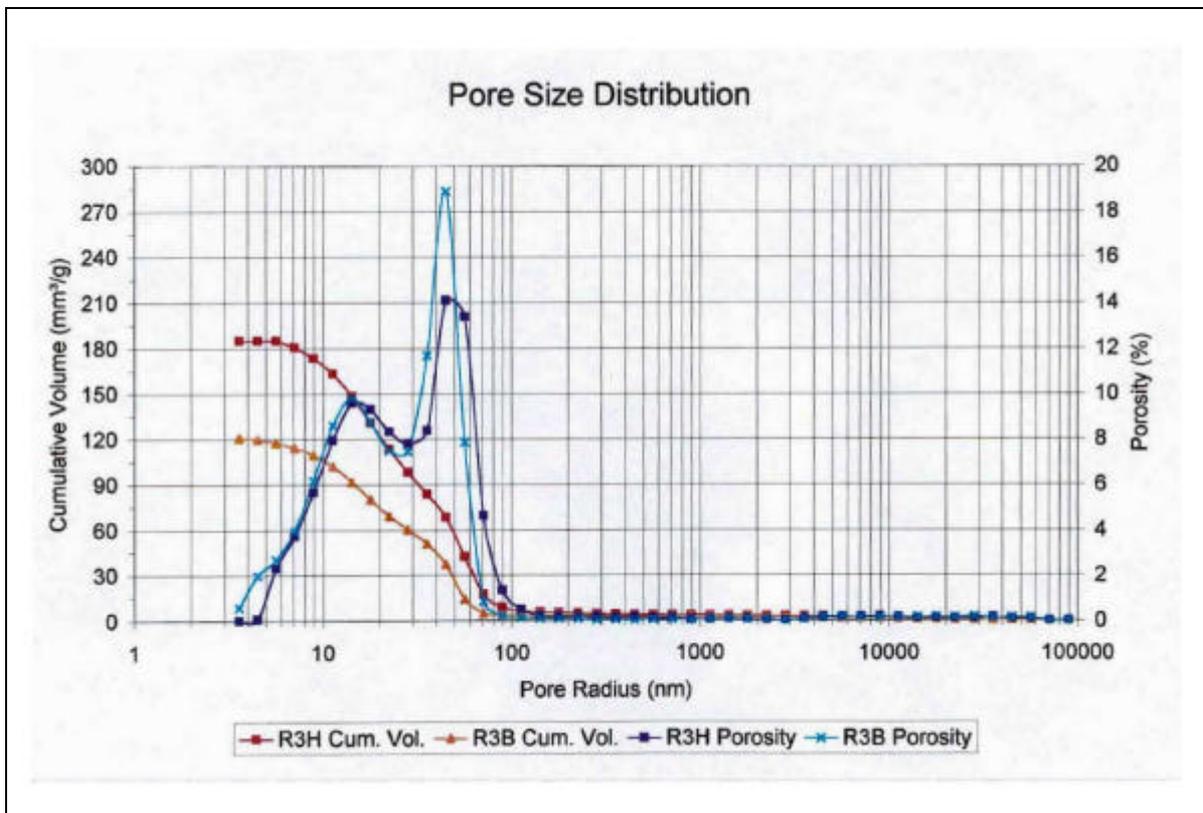
A partir de cette équation, on obtient la courbe d'intrusion de mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit en fonction de la dimension des vides directement accessibles.

Par différenciation, on peut également connaître la distribution des volumes poreux cumulés en fonction des rayons des pores, ce qui met en évidence les modes poreux caractéristiques (pores du gel et pores capillaires) de la microstructure du matériau testé.

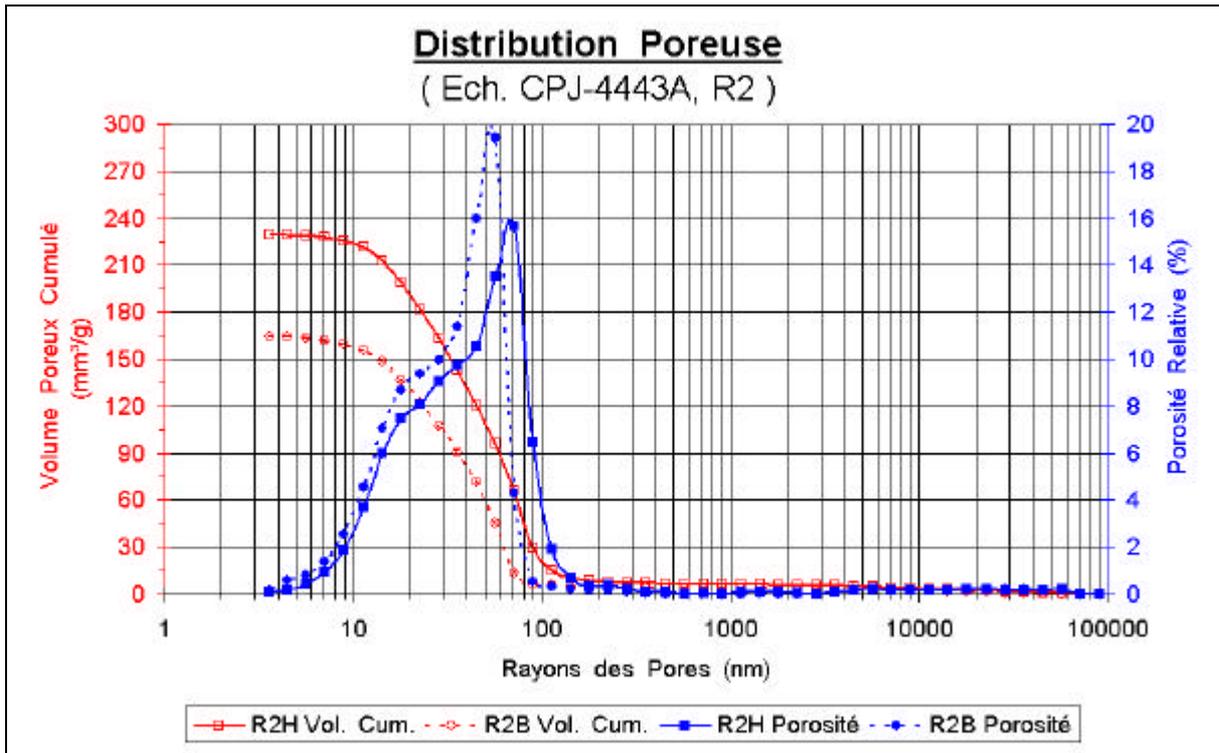
Pour chaque échantillon, nous avons ainsi effectué deux analyses sur la partie haute et la partie basse des cylindres moulés de façon à évaluer les éventuelles variations. Les mesures de porosité au mercure ont été effectuées avec les porosimètres PASCAL 140 et PASCAL 240 (ThermoQuest, San Jose, CA, USA).

Les courbes de porosité des échantillons CPA-CEM I n° 4440A (échantillons R3H et R3B), CPJ-CEM II/A n°4443A (échantillons R2H et R2B) et CLC-CEM V/A n° 4441A (échantillons R5H et R5B) après 28 jours d'hydratation sont données sur les graphiques 19 à 21.

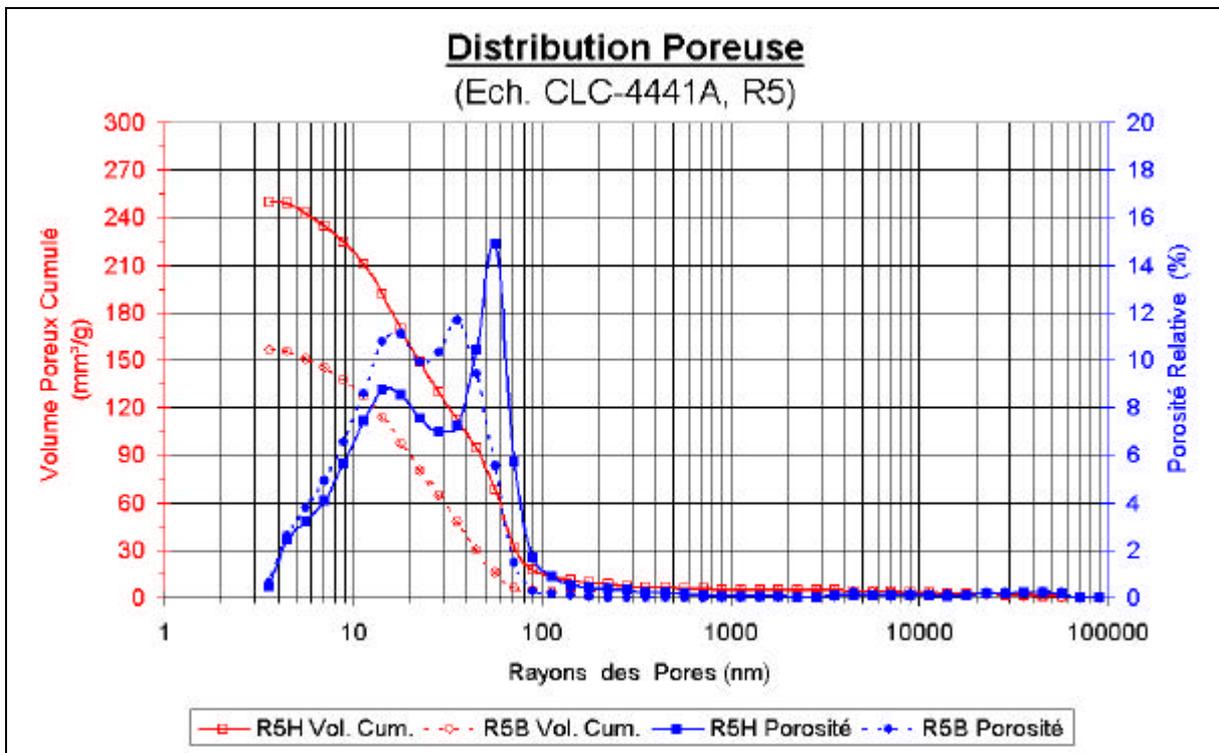
Ces graphiques représentent les courbes des volumes poreux cumulées en fonction du rayon des pores ainsi que les distributions poreuses correspondantes (courbes dérivées). Ces dernières mettent en évidence les différents modes poreux des pâtes de ciment.



Graphique 19 - Distribution poreuse dans la partie supérieure (R1H) et inférieure (R1B) de l'échantillon CPA-CEM I n° 4440A après 28 jours d'hydratation ( E/C = 0,5 ).



Graphique 20 - Distribution poreuse dans la partie supérieure (R2H) et inférieure (R2B) de l'échantillon CPJ-CEM II/A n° 4443A après 28 jours d'hydratation ( E/C = 0,5 ).



Graphique 21 - Distribution poreuse dans la partie supérieure (R5H) et inférieure (R5B) de l'échantillon CLC-CEM V/A n° 4441A après 28 jours d'hydratation ( E/C = 0,5 ).

Le tableau 20 récapitule les paramètres obtenus en porosimétrie au mercure sur l'ensemble des échantillons utilisés pour les essais de lixiviation (3 échantillons CPA-CEM I n°4440A, 2 échantillons CPA-CEM n°4442A, 3 échantillons CPJ-CEM II/A n°4443A et 2 échantillons CLC-CEM V/A n°4441A). Toutefois, vu les différences de porosité systématiquement observées entre le haut (RxH) et le bas (RxB) de chaque échantillon, nous reportons ici les valeurs de porosité moyennes pour chaque échantillon : nous faisons l'hypothèse d'un tassement de porosité constant et proportionnel à la hauteur des échantillons étudiés, puisque par Diffraction de Rayons X, nous n'avons pas mesuré entre le haut et le bas des échantillons, de différences importantes de taux de phases anhydres (pas de ségrégation lors de la cure des échantillons).

	<b>Volume poreux total (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Porosité totale</b>	<b>Micro porosité (Æ&lt;25 nm)</b>	<b>Porosité capillaire (Æ&gt;25 nm)</b>	<b>Ratio</b> <i>Porosité _capillaire</i> <i>Microporosité</i>
CPA-CEM I n°4440A (R1)	0,1545	1,758	27,16 %	12,79 %	14,37 %	1,12
CPA-CEM I n°4440A (R2)	0,158	1,759	27,80 %	12,19 %	15,61 %	1,28
CPA-CEM I n°4440A (R3)	0,153	1,763	26,97 %	11,52 %	15,45 %	1,34
CPA-CEM I n°4442A (R4)	0,156	1,715	26,75 %	10,56 %	16,19 %	1,53
CPA-CEM I n°4440A (R5)	0,149	1,744	25,99 %	10,06 %	15,93 %	1,58
CPJ-CEM II/A n°4443A (R1)	0,2115	1,6835	35,60 %	10,30 %	25,30 %	2,46
CPJ-CEM II/A n°4443A (R2)	0,1965	1,7085	33,57 %	8,77 %	24,79 %	2,83
CPJ-CEM II/A n°4443A (R3)	0,21	1,639	34,42 %	8,95 %	25,47 %	2,85
CLC-CEM V/A n°4441A (R4)	0,216	1,581	34,15 %	15,71 %	18,44 %	1,17
CLC-CEM V/A n°4441A (R5)	0,202	1,611	32,62 %	15,06 %	17,56 %	1,17

Tableau 20 - Paramètres de porosité des échantillons obtenus par porosimétrie au mercure après 28 jours d'hydratation.

La porosité totale des pâtes de des ciments à ajouts (34 % environ) est plus importante que celle CPA-CEM I (27 % environ). Cette augmentation de la porosité totale provient des ajouts de filler (non réactif) pour le CPJ-CEM II/A d'une part, et des ajouts de laitiers et de cendres volantes d'autre part, qui n'auront que partiellement réagit avec la portlandite (pour le CLC-CEM V/A) [T3] (1997).

Le ciment CLC-CEM V/A développe la microporosité la plus importante du fait de la réaction pouzzolanique des cendres et des CSH formés par l'hydratation du laitier. Pour ce ciment, on peut dire que plusieurs réseaux poreux se « superposent » à partir du clinker, des cendres volantes et du laitier, qui ont des vitesses d'hydratation différentes (après 28 jours d'hydratation, le taux d'hydratation du clinker est de l'ordre

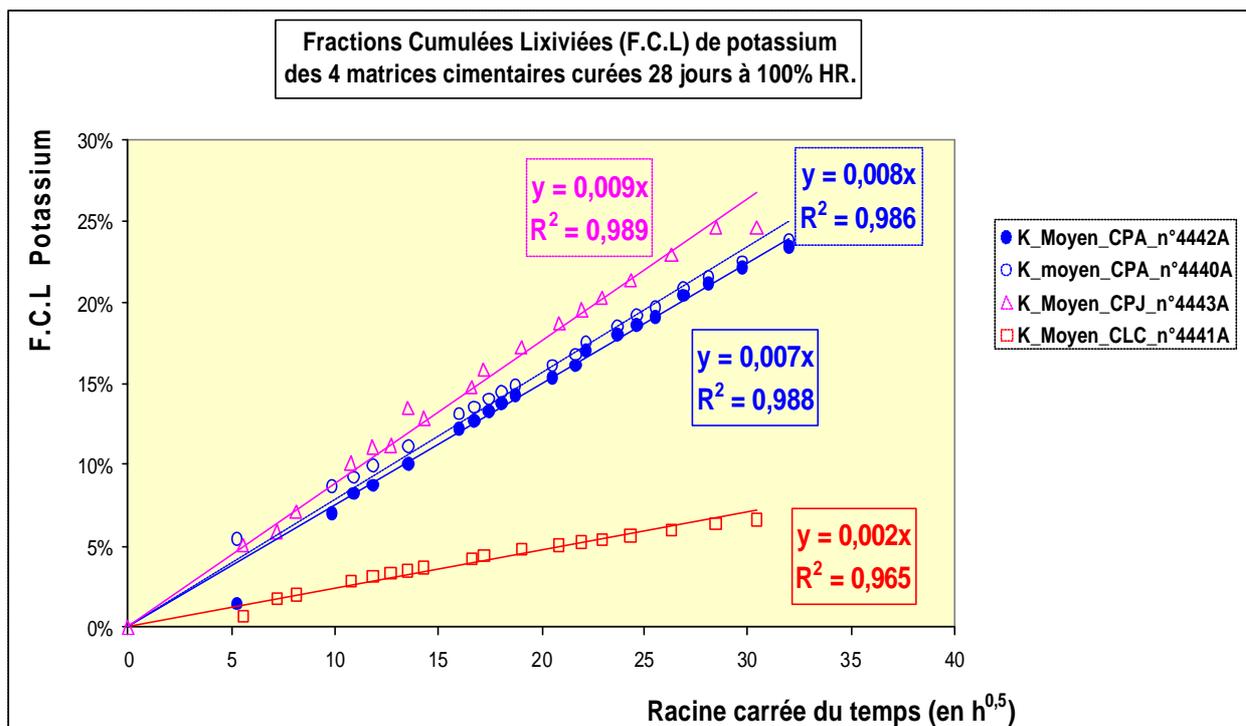
de 70% [A6] (1993), celui des cendres volantes de l'ordre de 5% et de 30 à 50 % pour le laitier [T3] (1997).

L'ensemble formant ainsi un réseau poreux global beaucoup plus irrégulier (facteur  $\frac{T}{t}$  (cf. 1.3.2.1) plus important) que les ciments CPA-CEM I et CPJ-CEM II/A. Ceci devrait donc diminuer de façon importante la diffusivité ionique.

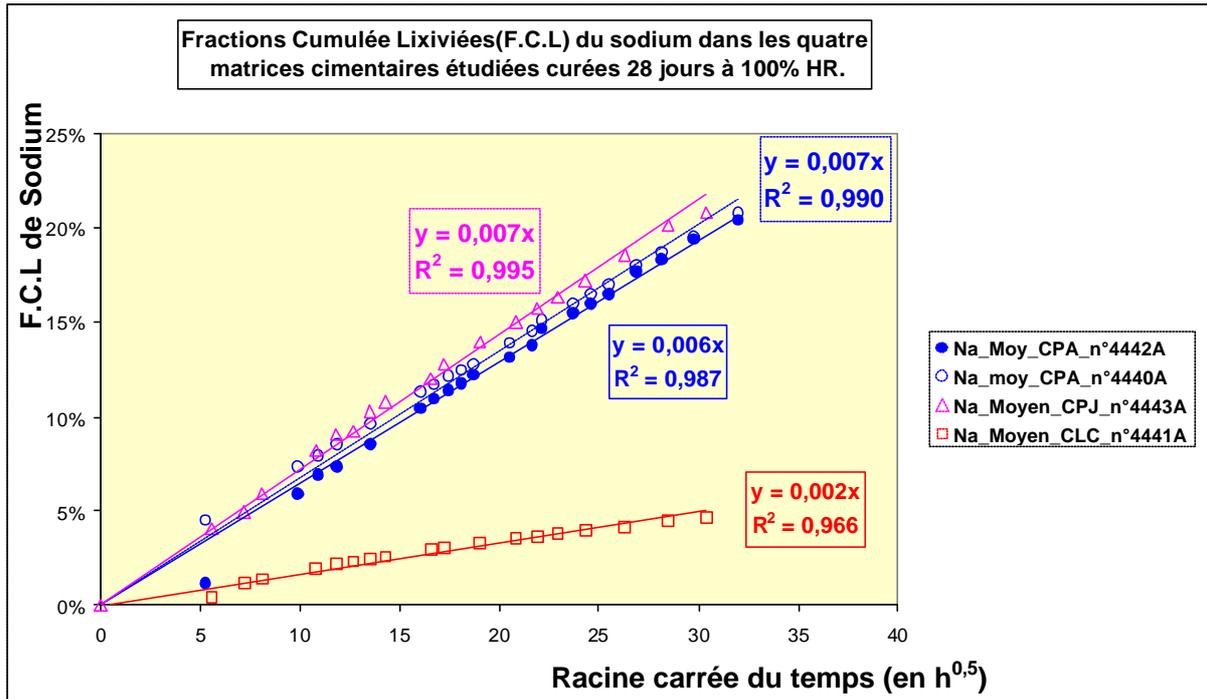
A l'inverse, et principalement pour le ciment CPJ-CEM II/A, les porosités capillaires des ciments à ajouts prennent en compte le volume des pores capillaires formés, augmenté des volumes « inter-granulaires » des minéraux anhydres résiduels (principalement ici pour les ajouts calcaire non réactifs). Ce dernier effet, influence directement sur la diffusivité des matrices.

### B.II.II.iii Diffusivité des matrices cimentaires étudiées

Pour évaluer les propriétés diffusives intrinsèques des quatre matrices cimentaires étudiées, nous avons comparé les courbes de relargage des ions alcalins qui restent principalement solubles dans l'eau interstitielle (une partie de ces ions pouvant aussi éventuellement s'adsorber sur les CSH [S8] (1999)) et qui sont, du même coup, relargués selon un régime purement diffusif. Nous avons donc adopté une représentation des Fractions Cumulées Lixiviées des alcalins en fonction de la racine carrée du temps (solution des équations de Fick, cf. 1.3.2.2). Ces relargages diffusifs du sodium et du potassium, contenus dans les quatre pâtes de ciment étudiées, sont donnés sur les graphiques 22 et 23 (les courbes représentent les valeurs moyennes de deux échantillons lixiviés pour le CPA-CEM I n°44442A et pour le CLC-CEM V/A n°4441A, et de trois pour le CPA-CEM I n°4440A et pour le CPJ-CEM II/A).



Graphique 22 – Fractions Cumulées Lixiviées de potassium en fonction de la racine carrée du temps.



Graphique 23 - Fractions Cumulées Lixiviées de sodium en fonction de la racine carrée du temps.

Les alcalins sont bien relargués selon un régime purement diffusionnel (cinétiques linéaires en fonction de la racine carrée du temps). Ces graphiques nous permettent donc également de comparer les diffusivités des pâtes de ciment échantillons. On rappelle que la diffusivité dans un matériau poreux saturé est définie par l'expression :

$$\frac{D_a}{D_i} = \frac{t}{T}$$

où

- \*  $D_a$  : Coefficient de diffusion apparent de l'espèce
- \*  $D_i$  : Coefficient de diffusion de l'ion i à dilution infinie à une température T fixée
- \* T : facteur de tortuosité du réseau poreux
- \*  $\tau$  : Facteur de constrictivité du réseau poreux

Le facteur de tortuosité, T, exprime la non-rectilignité des pores alors que le facteur de constrictivité,  $\tau$  exprimant les résistances supplémentaires au transport des espèces dans les pores (variation de sections, étranglements,...).

On voit immédiatement combien le réseau poreux des CLC-CEM V/A est beaucoup plus « accidenté » : dans ces pâtes de ciment, les grains de cendres volantes et de laitier, qui participent aux réactions d'hydratation (formation de gel CSH), introduisent d'importantes modifications (discontinuités, bifurcations,...) dans le réseau poreux ;

le phénomène diminuant de manière importante le rapport  $\frac{t}{T}$ , et donc la diffusivité du matériau.

Sur les graphiques 22 et 23, et en négligeant les différences de porosité totale, on constate donc que le facteur des pâtes CLC-CEM V/A est environ 3,5 fois inférieur à celui des pâtes CPJ-CEM II/A et CPA-CEM I.

Au contraire, pour les ciments CPJ-CEM II/A, l'augmentation de la porosité capillaire liée à l'ajout de fillers calcaire non réactif augmente légèrement la diffusivité de la pâte de ciment.

### B.II.II.iv Propriétés de résistance à la lixiviation

Lors de la lixiviation d'une matrice cimentaire en milieu acide, la portlandite a un rôle double. Le premier est limitatif, puisqu'elle joue le rôle de tampon en neutralisant les ions hydronium qui diffusent dans la matrice cimentaire, le second plutôt opposé, puisque sa solubilisation ouvre plus largement la porosité capillaire, augmentant ainsi la diffusivité des espèces dissoutes dans l'eau interstitielle.

Expérimentalement, on a mesuré des **taux de portlandite de 19,45 %** pour les pâtes de **CPA-CEM I**, de **16,87 %** pour les pâtes de **CPJ-CEM II/A** et de **8,6 %** pour les **CLC-CEM V/A**. Le taux de portlandite dans les pâtes du CPJ-CEM II/A est plus faible que celui des CPA-CEM I du simple fait de l'ajout de 12 % de filler calcaire et de 4% de fines de cuisson, qui « diluent » les quantités de silicates calciques réactifs ( $C_3S$  et  $C_2S$ ) et par suite diminuent les quantités de portlandite lors de l'hydratation. Le faible taux de portlandite des pâtes de CLC-CEM V/A provient aussi de l'effet de « dilution » des 23 % de laitier (une fois activé par le milieu alcalin de l'eau interstitielle, il synthétise seul des CSH) mais aussi et principalement du fait de la consommation de la portlandite par l'ajout de cendres volantes (23 % dans le CLC-CEM V/A, lors de la réaction pouzzolanique).

VAN EIJK [V2] (1998) a modéliser les propriétés de résistance à la lixiviation par une fonction  $f(\Phi_{CH})$  qu'il faut minimiser. Ainsi, la figure 16, donne l'évolution de celle-ci en fonction du taux de portlandite ( $\phi_{CH}$ ) et de la porosité capillaire ( $\phi_w$ ).

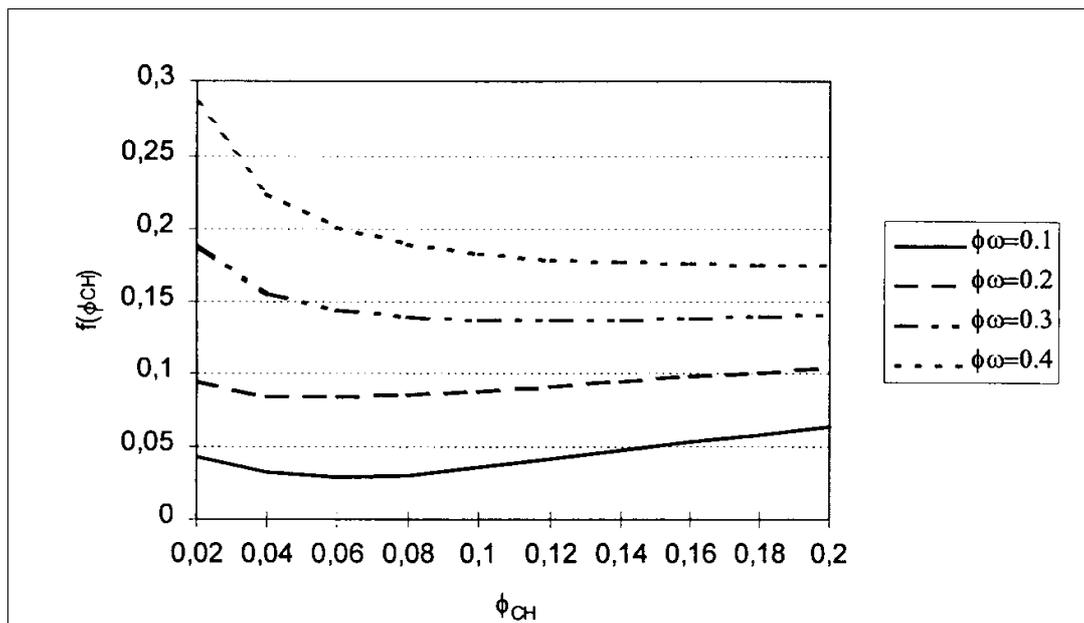


Figure 16 – Evolution de la résistance à la lixiviation ( $f(\phi_{CH})$ ) en fonction du taux de portlandite ( $\phi_{CH}$ ) et de la porosité capillaire ( $\phi_w$ ) de pâtes de ciment (d'après [V2] (1998)).

On remarque que, en matière de résistance à la lixiviation, l'augmentation de la porosité capillaire ( $\phi_w$ ) a un effet beaucoup plus néfaste que l'augmentation du taux de portlandite ( $\phi_{CH}$ ) : pour une porosité capillaire de 40% par exemple, la diminution du taux de portlandite n'améliore pratiquement pas les propriétés de résistance à la lixiviation de la pâte de ciment.

Pour nos échantillons de pâtes de ciment CPA-CEM I et CLC-CEM V/A, nous avons déterminé expérimentalement des porosités capillaires à peu près identiques, de l'ordre de 15 % ( $\phi_w = 0,15$  sur la figure 16). Pour une telle porosité, mais surtout pour un taux de portlandite beaucoup plus important pour les CPA-CEM I (19,45%) que pour les CLC-CEM V/A (8,6%), la modélisation indique que les pâtes de ciment CLC-CEM V/A ont une meilleure résistance à la lixiviation.

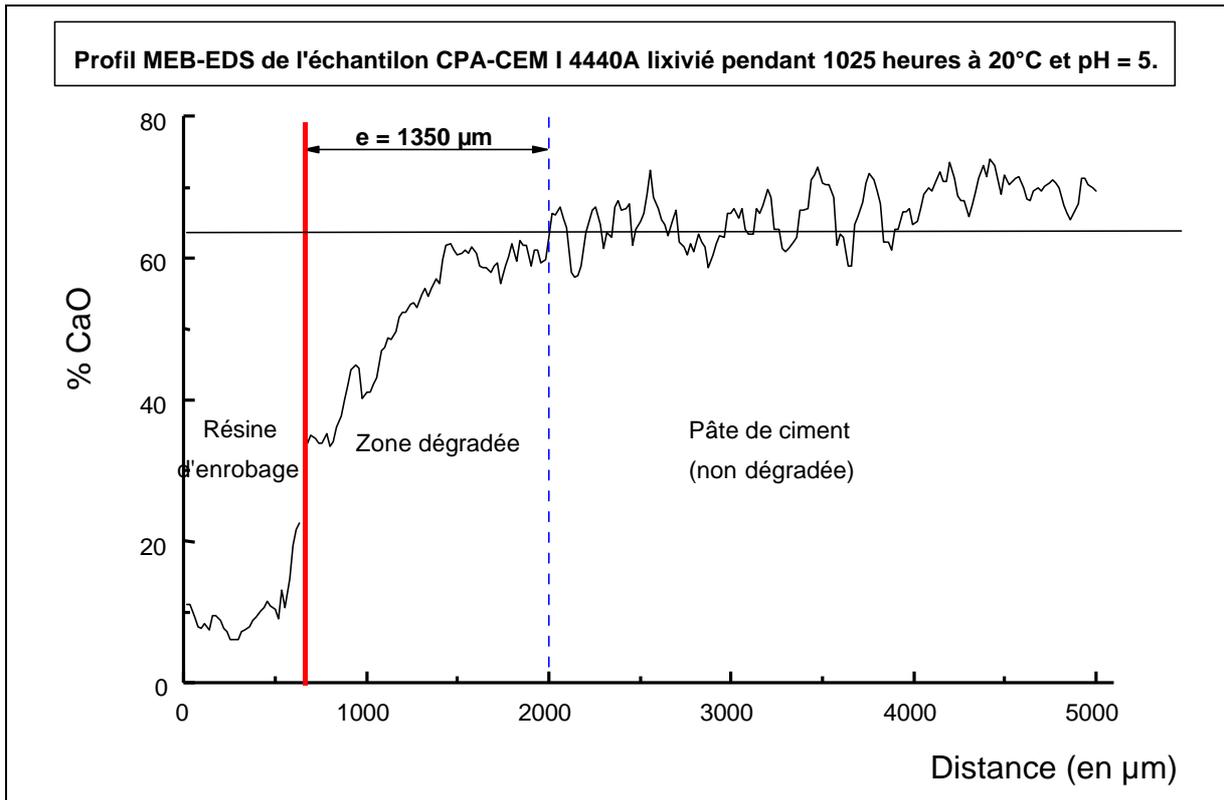
Par contre, les pâtes de ciment CPJ-CEM II/A ont des porosités capillaires plus importantes (environ 25%) et des taux de portlandite légèrement inférieures à (16,87%), à ceux des CPA-CEM I. On peut donc penser que les pâtes de ciment CPJ-CEM II/A auront des propriétés de résistance à la lixiviation moins bonnes que celles des pâtes de ciment CPA-CEM I.

Pour résumer, le classement des matrices cimentaires du point de vue de leur résistance à la lixiviation s'établit comme suit :

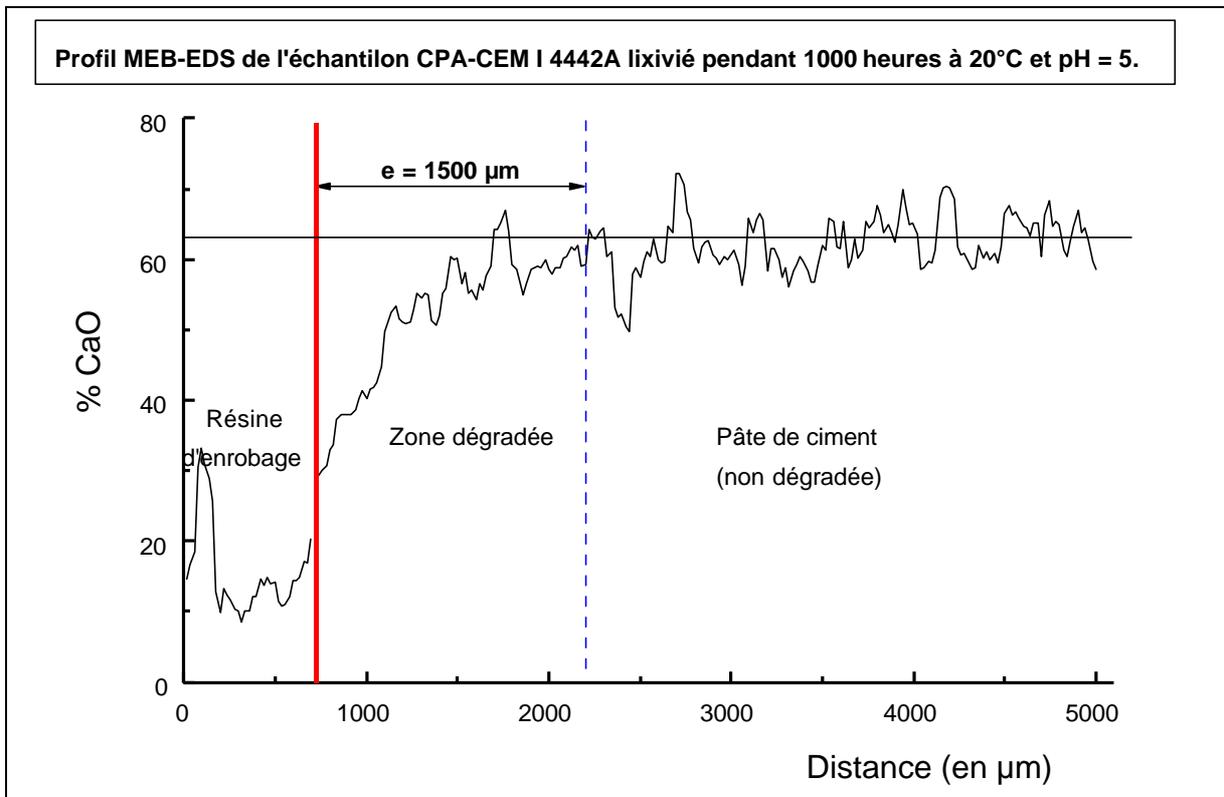
$$R_{lixiviation} \text{ CLC-CEM V/A} > R_{lixiviation} \text{ CPA-CEM I} > R_{lixiviation} \text{ CPJ-CEM II/A}$$

Expérimentalement, on a évalué ces propriétés de résistance à la lixiviation par la mesure des épaisseurs dégradées obtenues après lixiviation, à partir de profils M.E.B-E.D.S du calcium de l'intérieur vers l'extérieur de l'échantillon à travers la zone dégradée : la dissolution de la portlandite, qui détermine le début de la zone dégradée, va initier la diminution progressive du calcium dans la zone dégradée.

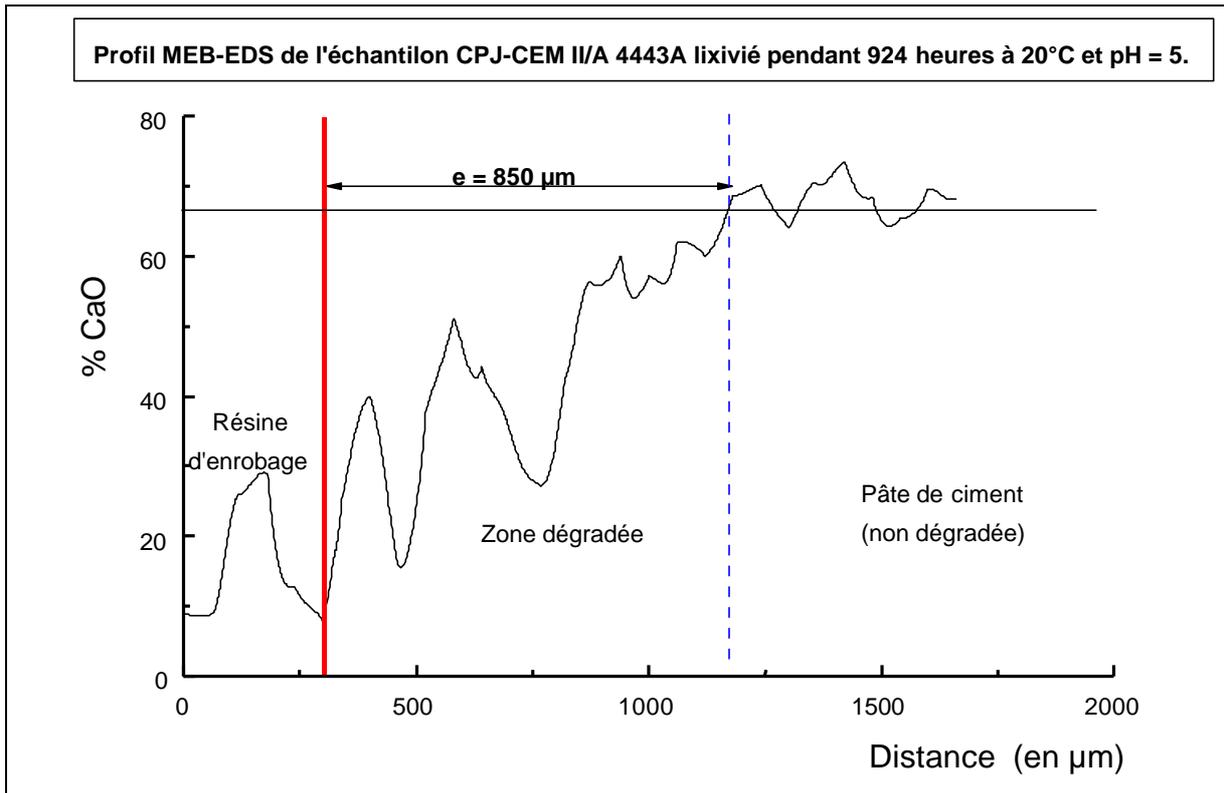
Les profils (moyennes mobiles des points d'analyse (une analyse tous les 20 $\mu$ m)) obtenus pour le calcium sur les quatre matrices cimentaires lixiviées, pendant 1000 heures (pour les deux CPA-CEM I) et 900 heures (pour le CPJ-CEM II/A et pour le CLC-CEM V/A), sont donnés par rapport aux taux de calcium moyen des ciments déterminés par fluorescence X (cf. analyses chimiques des ciments dans le paragraphe 2.2.1.1) sur les graphiques 24 à 27 :



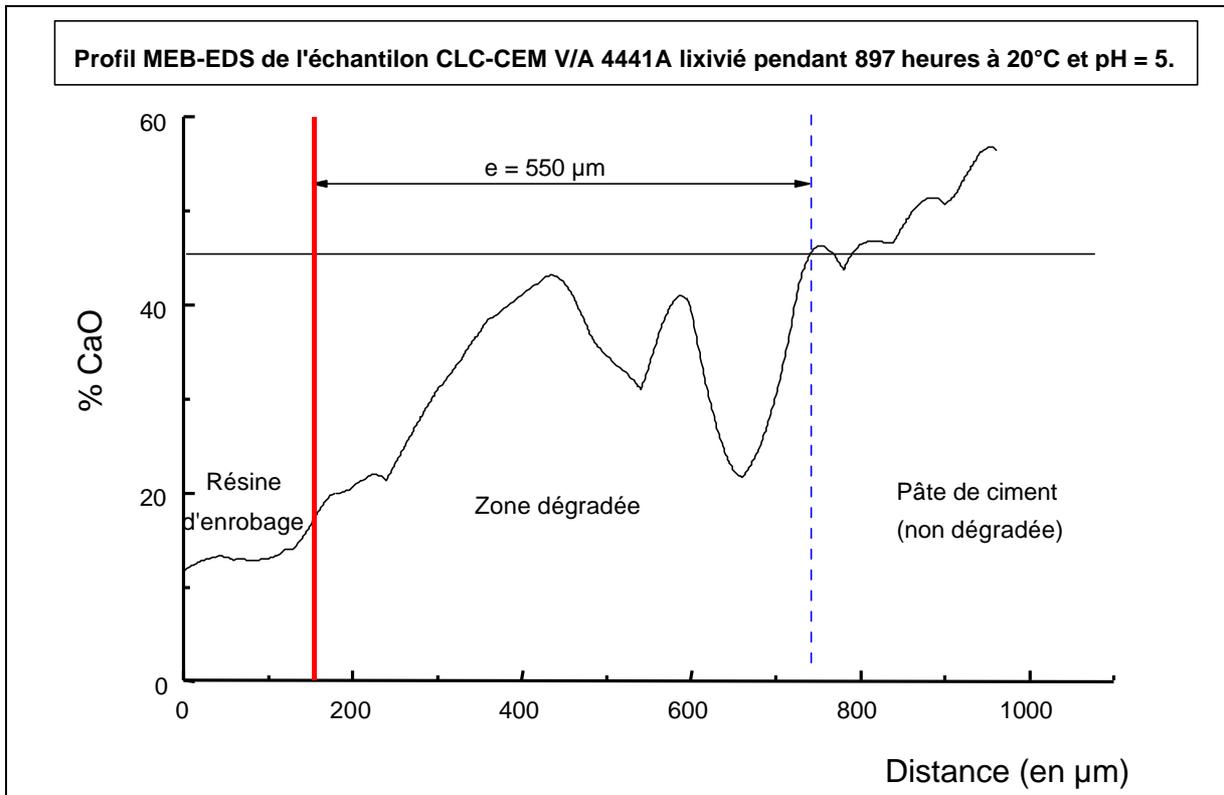
Graphique 24 - Profil MEB/EDS du calcium dans la zone dégradée de l'échantillon CPA-CEM I n°4440A, lixiviée à 20°C, pH=5 pendant 1025 heures.



Graphique 25 - Profil MEB/EDS du calcium dans la zone dégradée de l'échantillon CPA-CEM I n°4442A, lixiviée à 20°C, pH=5 pendant 1000 heures



Graphique 26 - Profil MEB/EDS du calcium dans la zone dégradée de l'échantillon CPJ-CEM I II/A n°4443A, lixiviée à 20°C, pH=5 pendant 900 heures



Graphique 27 - Profil MEB/EDS du calcium dans la zone dégradée de l'échantillon CLC-CEM V/AI n°4441A, lixiviée à 20°C, pH=5 pendant 900 heures

Le tableau 21 récapitule l'ensemble des épaisseurs dégradées mesurées :

Ciment	CPA-CEM I n° 4440A	CPA-CEM I n° 4442A	CPJ-CEM II/A n°4443A	CLC-CEM V/A n°4441A
Durée de l'essai (20°C, pH=5)	1025 h	1000 h	924 h	897 h
Epaisseur Dégradée.	1350 µm	1500 µm	850 µm	550 µm

Tableau 21 – Epaisseurs dégradées obtenues après les essais de lixiviation des matrices cimentaires à 20°C et pH=5.

Finalement, le classement par ordre croissant des propriétés de résistance à la lixiviation des matrices est :

$$R_{\text{lixiviation}} \text{ CLC-CEM V/A} > R_{\text{lixiviation}} \text{ CPJ-CEM II/A} > R_{\text{lixiviation}} \text{ CPA-CEM I}$$

Les pâtes de ciment CPJ-CEM II/A ont au total, une meilleure résistance à la lixiviation que les pâtes de CPA-CEM I malgré leur porosité capillaire plus importante, ceci s'expliquant peut-être par l'effet de l'ajout des 10,5% de filler calcaire non réactif qui peuvent avoir un effet tampon vis-à-vis de l'acidité de la solution lixiviante.

Ainsi, relativement aux des Fractions Cumulées Lixiviées (F.C.L.) d'une manière générale on aura évidemment le classement inverse suivant :

$$\text{F.C.L. CPA-CEM I} > \text{F.C.L. CPJ-CEM II/A} > \text{F.C.L. CLC-CEM V/A}$$

*Rem. : Ce classement général reste vérifié pour les phases majeures des pâtes de ciment. Mais pour les métaux lourds en traces, ce sont surtout leurs interactions plus ou moins fortes avec les hydrates qui vont déterminer leurs niveaux de relargage au cours de la lixiviation.*

### **B.II.III MINERALOGIE DE SURFACE DES ECHANTILLONS**

Les expériences menées sur les différents types de ciment (CPA-CEM I, CPJ-CEM II et un CLC-CEM V) ont mis en évidence le développement d'une couche superficielle, peu adhérente, en surface des échantillons au cours des essais de lixiviation. Après séchage, il est possible de récupérer ces couches superficielles à l'aide d'un pinceau fin.

Sur les échantillons de ciments de type CPA-CEM I et CPJ-CEM II, la couche est de couleur brun-ocre, et de couleur noire sur les échantillons de type CLC-CEM V.

Il nous a semblé important d'étudier la composition de ces couches superficielles qui peuvent avoir un rôle dans le relargage des ions, et notamment dans celui des métaux en traces.

#### **B.II.III.i Données bibliographiques**

Faucon et al. [F7] (1996), qui ont travaillé sur des échantillons de ciments de type CPA-CEM I et CHF-CEM III (30% de clinker et 70% de laitier de hauts fourneaux) lixiviés dans de l'eau déionisée régulée à pH=7, ont étudié ces couches par diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et analyses chimiques.

Pour les ciments de type CPA-CEM I, ils ont montré que cette couche était constituée de CSH ferriques obtenus par substitution  $\text{Ca} \Leftrightarrow \text{Fe}$ , d'hydrogrenats ferriques substitués  $\text{Al} \Leftrightarrow \text{Fe}$  et d'hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3\text{OH}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Pavlik [P5] (1994), a étudié la composition des zones dégradées en milieux acides (acide acétique et acide nitrique). En milieu nitrique, il décrit notamment la formation d'une couche rouge-brune d'hydroxyde ferrique ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) d'épaisseur variable en fonction de la concentration d'acide.

#### **B.II.III.ii Couche superficielle des échantillons CPA-CEM I et CPJ-CEM II/A**

Sur ces échantillons se développe, au bout d'environ quinze jours d'essais, une couche plus ou moins homogène de couleur brun-ocre (voir photo 2).

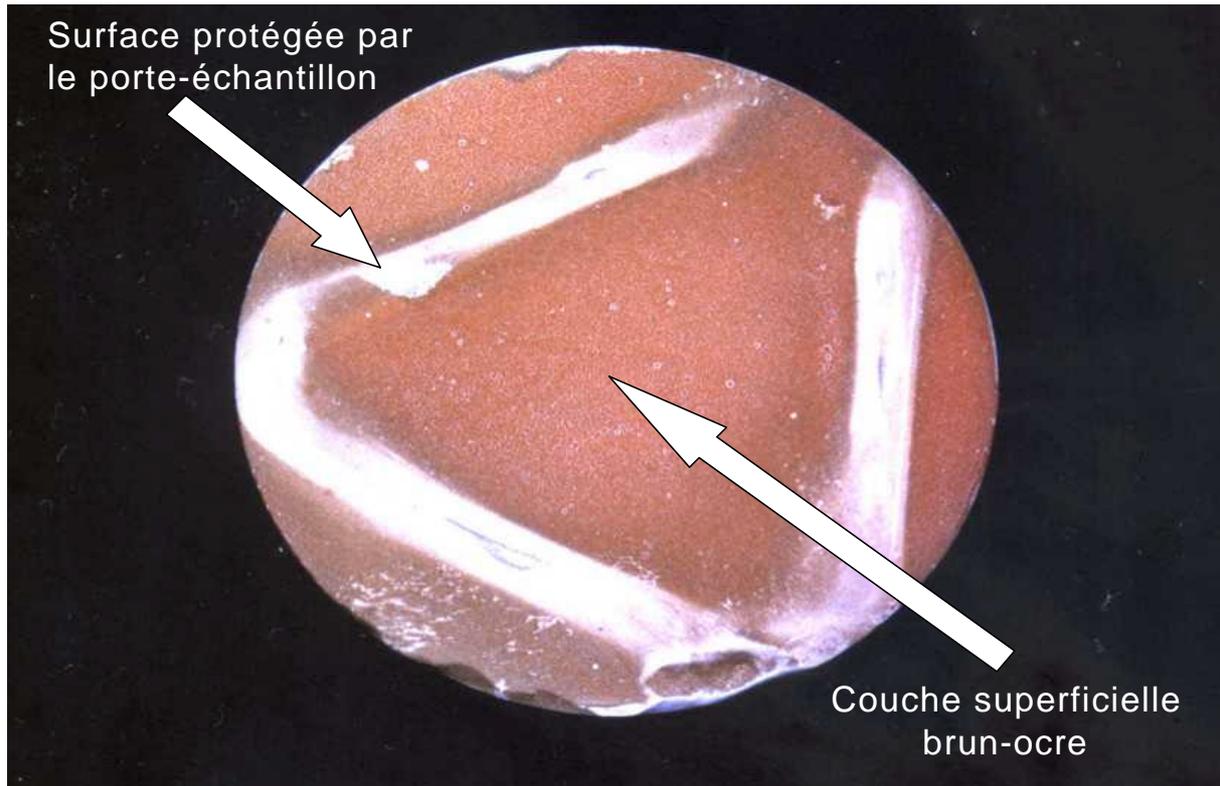


Photo 2 – Surface inférieure d'un échantillon CPA-CEM I après lixiviation.

Cette couche est plus importante au-dessous de l'arrivée de l'acide nitrique utilisé pour réguler le pH du lixiviant. Par ailleurs, nous avons remarqué que le développement de cette couche était favorisé par l'augmentation de la température. L'analyse MEB-EDS de cette couche, comparée à l'analyse de Fluorescence X du ciment anhydre est, donnée dans le tableau 22 :

	Couche superficielle brun-ocre (CPA-CEM I 44440A)	CPA-CEM I 4440A anhydre*
SiO <sub>2</sub>	28,94	20,62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,65	4,61
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>39,40</b>	<b>2,85</b>
TiO <sub>2</sub>	3,01	0,2
CaO	17,04	63,77
MgO	0,95	3,38
K <sub>2</sub> O	3,02	0,78
<b>Total</b>	<b>100,01</b>	<b>96,21*</b>

Tableau 22 - Analyse comparée de la couche superficielle et du ciment anhydre CPA-CEM I 4440A.

(\* : L'analyse de fluorescence X du ciment anhydre ne boucle pas à 100% car tous les éléments dosés ne sont pas reportés (comme SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> etc...)).

L'analyse comparée du ciment anhydre et de la couche superficielle montre principalement que la deuxième est très riche en fer.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de cette couche, nous avons mené deux types d'analyses de diffraction des rayons X. Tout d'abord, nous avons étudié cette couche, préalablement récupérée au pinceau, par diffraction des rayons X de poudre « classique » (montage Bragg-Brentano, avec un tube de rayons X de Cu (raie  $K_{\alpha 1}$ ) alimenté à 40 kV et 40 mA) puis par diffraction des **rayons X en incidence rasante (Grazing Incidence X-rays Diffraction)** directement sur un morceau d'échantillon massif. Cette dernière technique permet d'étudier la diffraction X de la surface des échantillons ; elle aide à détecter des phases cristallines pratiquement invisibles en configuration  $\theta$ - $2\theta$  classique et à déterminer la nature, la structure et la distribution en **profondeur (<100 nm)** des différentes phases (en augmentant l'angle d'incidence,  $\alpha$ , du faisceau de rayons X qui varie typiquement entre  $0,125^\circ$  et  $3^\circ$ ). Actuellement, cette technique est très utilisée dans le domaine des semi-conducteurs (dépôts épitaxiaux), des traitements de surfaces, etc...

Les expériences en incidence rasante ont été réalisées avec un **diffractomètre Philips X-Pert MRD** dans le laboratoire de Diffraction des Rayons X du département « Ingénierie des Matériaux » de l'Université de Trente (Italie).

Cet appareil dispose d'un berceau d'Euler porte échantillons 4 cercles, qui permet d'effectuer des mesures avec rotation complète des échantillons et/ou du détecteur. La **configuration « Thin Film analysis and/or Reflectometry »** que l'on a utilisée pour ces mesures est décrite sur la figure 17.

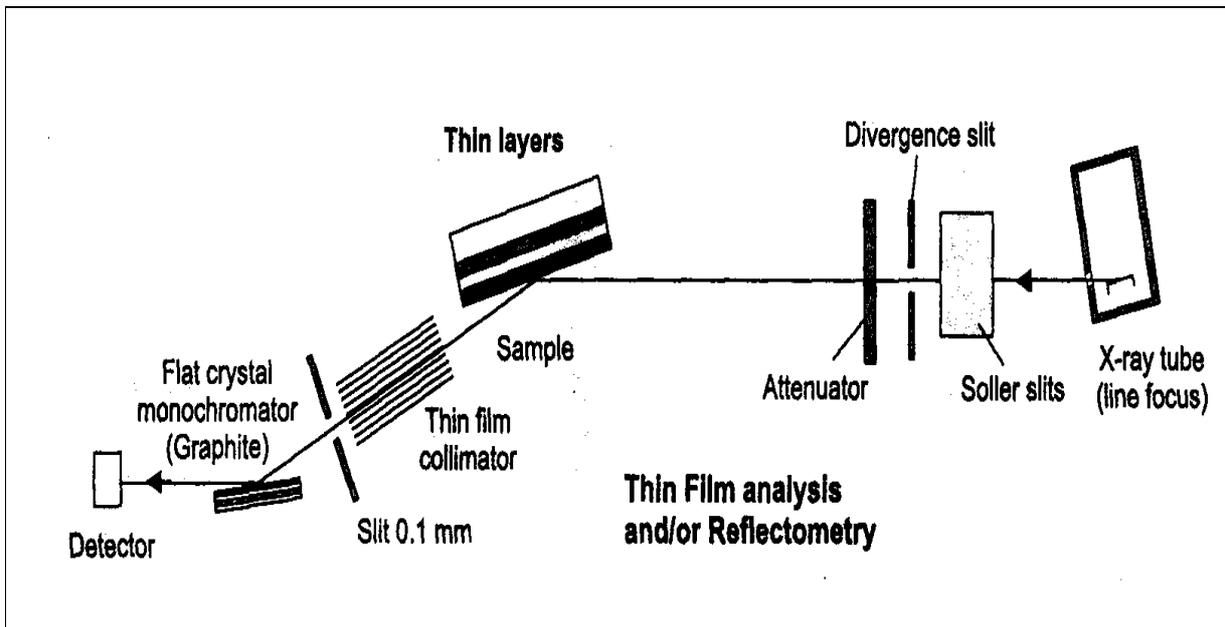


Figure 17 - Montage de diffraction X en incidence rasante (GIDX) utilisé.

La fente de divergence utilisée pour produire le faisceau plan de rayon X (Tube céramique Cu, alimenté à 40kV et 40 mA, raie du cuivre  $K_{\alpha 1}$  du cuivre à  $\lambda=1,540598$  Å) était de  $1/16^{\text{ème}}$  de degré. Ensuite, on a alors utilisé un angle d'incidence rasant fixe,  $\alpha$ , de  $1/8^{\text{ème}}$  à 3 degrés, et mesuré les intensités diffractées avec un détecteur mobile (équivalent à l'angle  $2\theta$  d'un montage Bragg-Brentano classique). On a utilisé un pas d'avancement du détecteur de  $0,05^\circ$  et un temps d'acquisition de 20 secondes par pas.

## B.II.III.ii.i DRX de poudres

Le diffractogramme obtenu est donné sur la figure 18 :

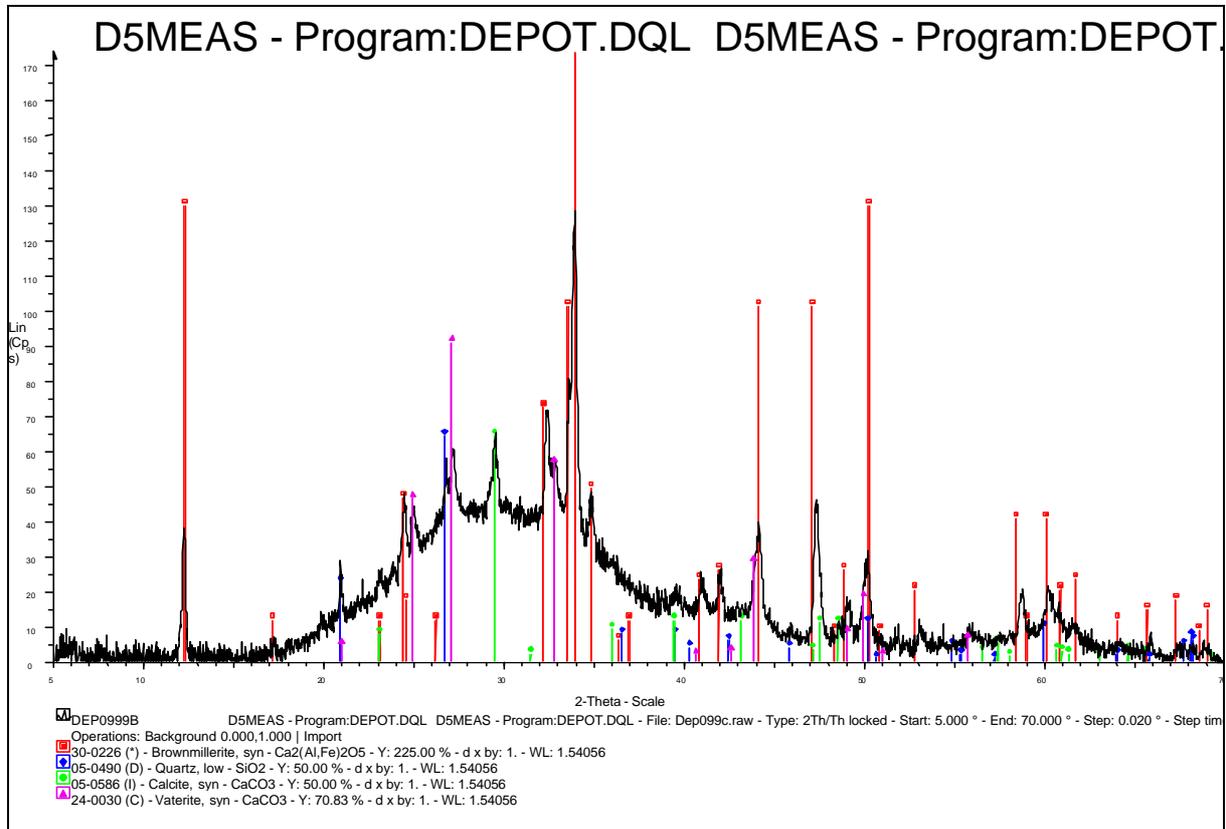


Figure 18 - DRX de poudre de la couche superficielle d'un échantillon de ciment CPA-CEM I.

L'analyse du diffractogramme de poudre montre la présence de  $C_4AF$  (brownmillerite) anhydre, de quartz, de calcite et de vaterite. La persistance importante de  $C_4AF$  anhydre en surface est très surprenante.

On remarque aussi l'existence d'un halo de diffusion important, centré vers  $2\theta = 20^\circ$ . Il indique la présence d'une ou plusieurs phases amorphes.

La calcite et la vaterite ( $CaCO_3$ ), se sont sûrement développées pendant la phase de stockage des échantillons après les essais de lixiviation. En effet, l'analyse MEB/EDS de la surface des échantillons montre qu'il reste du calcium en surface. Il peut provenir soit des phases hydratées (gels silice et d'alumine amorphe, CSH dénaturés,...) de cette couche superficielle, soit de l'eau interstitielle. A l'air, ces sources potentielles de calcium peuvent réagir avec les ions carbonates qui se forment en présence de  $CO_2$  atmosphérique.

### B.II.III.ii.ii DRX en incidence rasante (GIXD)

Avant toute interprétation de ces diffractogrammes, il faut préciser qu'en incidence rasante on irradie de grandes surfaces d'échantillons, de faibles épaisseurs ; le faisceau de rayons X étant quasi-parallèle à la surface du matériau. Ainsi, toute variation de l'angle d'incidence (de 0,5 à 1° par exemple) fait également varier les quantités de matières qui vont diffracter les rayons X. C'est pourquoi, **les diffractogrammes enregistrés ne sont pas directement comparables quantitativement**. Pour l'être, ils nécessiteraient une normalisation des intensités enregistrées [R6] (2000).

Deux diffractogrammes en incidence rasante ( $\alpha = 0,5^\circ$  et  $1^\circ$  d'incidence) ont été enregistrés sur un morceau massif d'échantillon CPA-CEM I présentant une couche superficielle brune-rouge importante et homogène. Ces deux diffractogrammes sont donnés dans la figure 19.

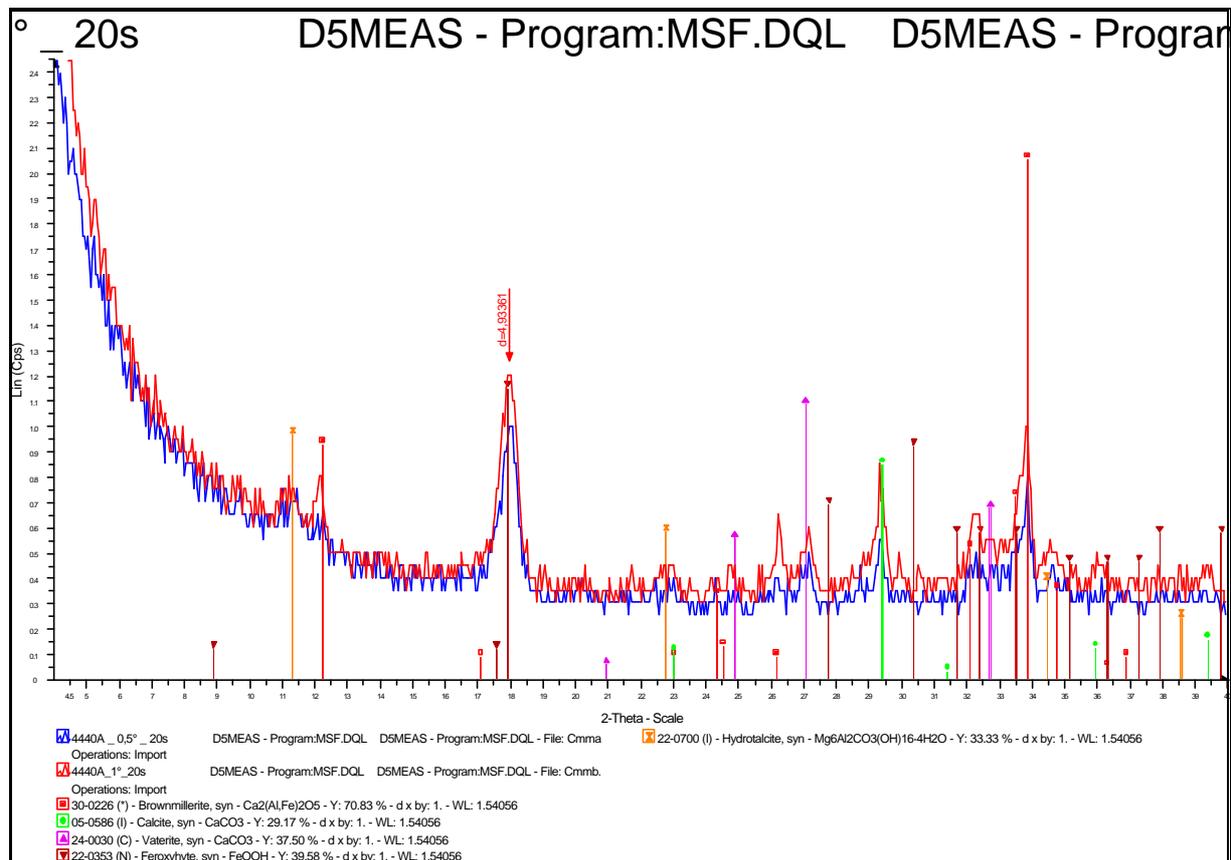


Figure 19 - DRX en incidence rasante de la couche superficielle d'un échantillon CPA-CEM I (incidences :  $\alpha = 0,5^\circ$  (diffractogramme bleu) et  $\alpha = 1^\circ$  (diffractogramme rouge)).

Par rapport au diffractogramme de poudres obtenu précédemment, on constate que l'on n'a plus l'important halo de diffusion vers  $2\theta = 20^\circ$ . Par contre, on retrouve du  $C_4AF$  anhydre, de la calcite et de la vaterite. On observe aussi la présence d'hydrotalcite, et surtout on remarque un pic important à  $2\theta = 17,96^\circ$  (soit  $d = 4,93 \text{ \AA}$ ) dont l'attribution ne peut, toutefois, pas être univoque.

En effet, les deux minéraux présentant un pic important à cet angle de diffraction sont la portlandite et la feroxyhyte ( $\delta'$ -oxyhydroxyde de fer). La présence de portlandite en surface pourrait provenir de l'hydratation du  $C_4AF$  selon l'équation d'hydratation de Fortune et Coey (cf. paragraphe suivant). Les conditions acides que nous utilisons excluent *a priori* une telle précipitation. Nous avons d'ailleurs réalisé une analyse ATD/ATG, qui a confirmé l'absence de portlandite dans cette couche superficielle.

La feroxyhyte et la ferrihydrite ( $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ ) sont des oxyhydroxydes de fer peu cristallisés [Schwertmann, 1991], ce qui rend leur identification en diffraction des rayons X difficile. Toutefois, dans notre cas particulier, la présence du seul pic de diffraction à  $18^\circ$  ( $d=4,95 \Leftrightarrow$  réflexion  $h=0, k=0, l=2$ ) pourrait correspondre à une orientation préférentielle de cristaux de feroxyhyte.

### B.II.III.ii.iii Discussion

La présence de  $C_4AF$  en surface impose d'étudier plus particulièrement l'hydratation de cette phase. Il est bien établi que les alumino-ferrites de calcium ont la cinétique d'hydratation la plus lente des phases anhydres du clinker. Toutefois, leur présence dans la couche superficielle d'interface eau/ciment après plusieurs mois de lixiviation reste remarquable. Ainsi, lors de la formation de la zone dégradée, une part importante du  $C_4AF$  anhydre présent à l'interface eau/ciment resterait « figée » jusqu'à sa lente dissolution.

L'alumino-ferrite de calcium est une solution solide  $(Ca_4(Al_2O_3)_x(Fe_2O_3)_{1-x})$   $0 < x < 0,67$  dans la notation cimentière. Ses produits d'hydratation en présence de gypse sont pratiquement semblables à ceux obtenus avec les aluminates calciques ( $C_3A$ ). Toutefois la présence d'oxydes ferriques ( $Fe_2O_3$ ) complique les mécanismes d'hydratation, notamment en l'absence de gypse. C'est justement le cas qui nous intéresse puisque l'interface ciment/eau en est dépourvue.

Les principaux produits d'hydratation de l'alumino-ferrite de calcium sont les hydrogrenats  $(Ca_4Al_{(2-x)}Fe_x \cdot 3(OH)_{12})$  (étant les sites tétraédriques occupés par les atomes de silicium dans les grenats naturels, qui sont vacants ici). Fortune et Coey [F6] (1983), ont examiné l'hydratation du  $C_4AF$  par spectrométrie Mössbauer, et proposent une nouvelle équation chimique de l'hydratation dans l'eau pure avec la relation :



Ils montrent également que dans l'eau pure (en l'absence de sulfates issus du régulateur de prise qui est la situation à l'interface entre la solution lixiviante et la pâte de ciment échantillon), 80% environ du fer trivalent n'entreraient pas dans les hydrogrenats, mais précipiteraient sous forme de ferrihydrite  $Fe(OH)_3$  amorphe.

Liang et Nanru [L7] (1994) ont aussi étudié l'hydratation du  $C_4AF$ , mais en présence de gypse. Leurs travaux montrent qu'il y aurait également dans ce cas (qui correspond à l'hydratation classique des alumino-ferrite de calcium) précipitation de ferrihydrite  $Fe(OH)_3$  (identifié par la présence d'un pic exothermique à  $360^\circ C$  en analyse thermique différentielle).

#### B.II.III.ii.iv Conclusion

Nos résultats expérimentaux montrent que la couche superficielle qui se crée sur les ciments CPA-CEM I est très riche en fer, et que cet enrichissement provient principalement de la présence d'alumino-ferrite de calcium anhydre sur la surface des échantillons de ciments. En accord avec l'équation d'hydratation de Fortune et Coey [F6] (1983), la couleur brun-ocre de cette couche superficielle proviendrait des produits d'hydratation :

- hydrogrenats ferriques
- oxyhydroxydes de fer (feroxyhyte et/ou ferrihydrite)

De plus, nos observations expérimentales tendent à montrer que la formation de ces produits d'hydratation en surface est accélérée par l'augmentation de la température et par l'acidité du milieu. On a également dans cette couche du quartz qui provient du clinker, de l'hydrotalcite et des carbonates de calcium (calcite et vatérite) apparus lors du stockage des échantillons.

Aucun métal lourd n'a été détecté dans cette couche en Spectrométrie à Energie Dispersive (pas de piégeage ou de reprécipitation en surface des échantillons). Toutefois, la limite de sensibilité de cette technique est relativement élevée (0,5 % environ).

### B.II.III.iii Couche superficielle des échantillons CLC-CEM V/A

On rappelle que le ciment CLC-CEM V étudié est composé de 54% de clinker, de 23% de cendres volantes siliceuses et de 23% de laitier de hauts fourneaux. Dans le cas de lixiviation d'échantillons de ce type de ciment, on voit aussi se déposer une couche de surface uniforme, mais de couleur noire. Le tableau 23 compare les analyses chimiques du ciment anhydre et celle de la couche superficielle déterminée par MEB-EDS :

	<b>Couche superficielle (CLC-CEM V 44441A)</b>	<b>CLC-CEM V 4441A anhydre*</b>	<b>Cendres Volantes*</b>
SiO <sub>2</sub>	40,61	28,40	45,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,80	11,12	27,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,74	3,42	9,05
TiO <sub>2</sub>	3,92	0,51	-
CaO	9,35	45,58	2,97
MgO	0,48	2,96	3,85
K <sub>2</sub> O	3,08	1,73	4,55
<b>Total</b>	<b>99,98</b>	<b>93,72</b>	<b>92,74</b>

Tableau 23 - Analyse comparée de la couche superficielle, du ciment anhydre et des cendres volantes du CLC-CEM V 4441A.

(\* : L'analyse de fluorescence X du ciment anhydre et des cendres ne bouclent pas à 100% car ces valeurs ne sont pas corrigées des pertes eu feu ; tous les éléments ne sont non plus reportés (ex. : SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> etc...).

La comparaison des analyses chimiques montre que la composition chimique de la couche superficielle se rapproche de celle des cendres volantes. Sur la photo de cette couche de surface (photo 3), on distingue très bien la présence de cendres, du laitier anhydre et de produits d'hydratation.

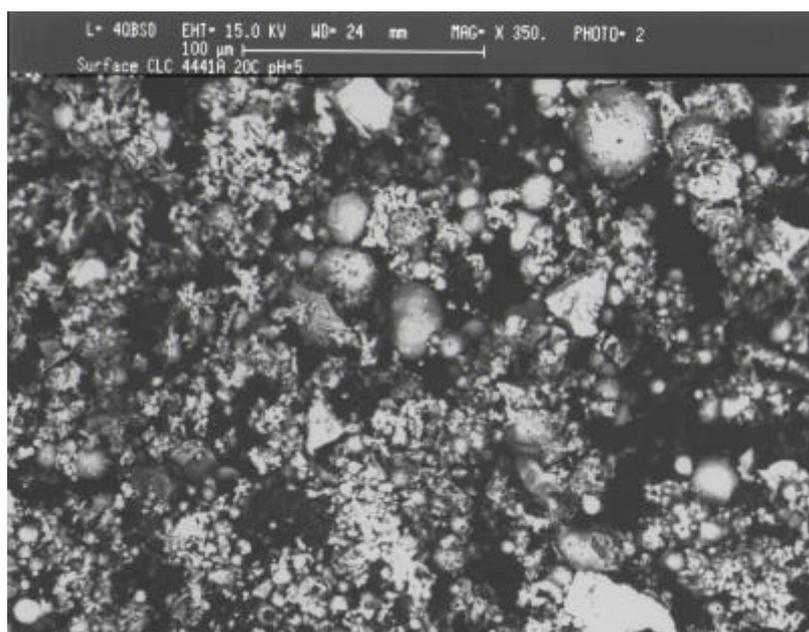


Photo 3 - Photo MEB de l'interface eau / ciment CLC-CEM V après lixiviation (G = x 350).

Comme pour le ciment CPA-CEM I, nous avons analysé cette couche superficielle par diffraction des rayons X de poudres et en incidence rasante.

### B.II.III.iii.i DRX de poudres

Le diffractogramme obtenu est donné sur la figure 20 :

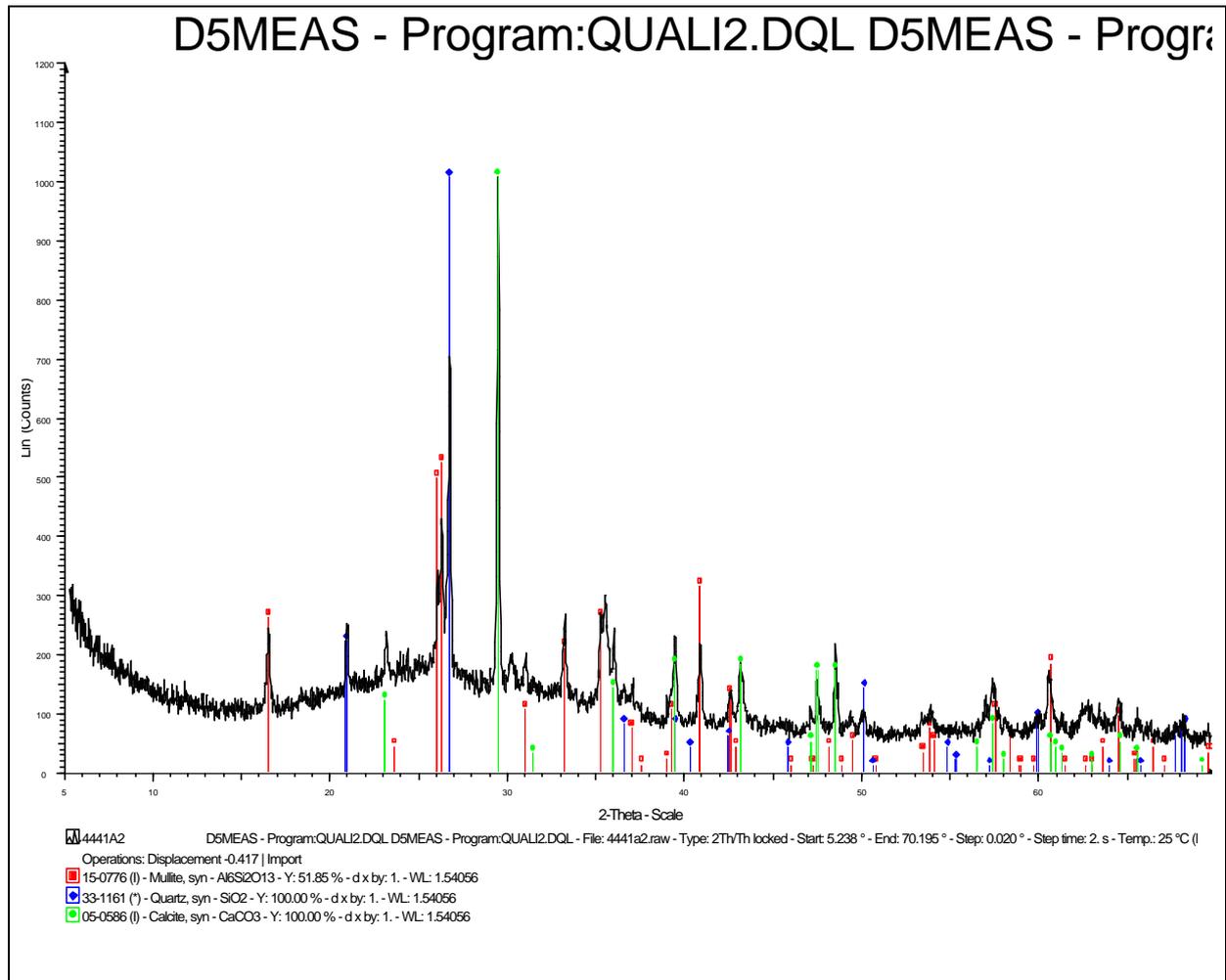


Figure 20 - DRX en de poudres de la couche superficielle d'un échantillon de ciment CLC-CEM V/A.

L'analyse du diffractogramme de poudres montre que la couche superficielle recueillie est principalement constituée de mullite (constituant principal des cendres volantes), de quartz et de calcite (formée pendant le stockage des échantillons après les essais).

B.II.III.iii.ii DRX en incidence rasante (GIXD)

Trois diffractogrammes en incidence rasante (à 0,5°, 1° et 2°) ont été réalisés sur un morceau massif d'échantillon lixivié. Ils sont donnés sur la figure 21.

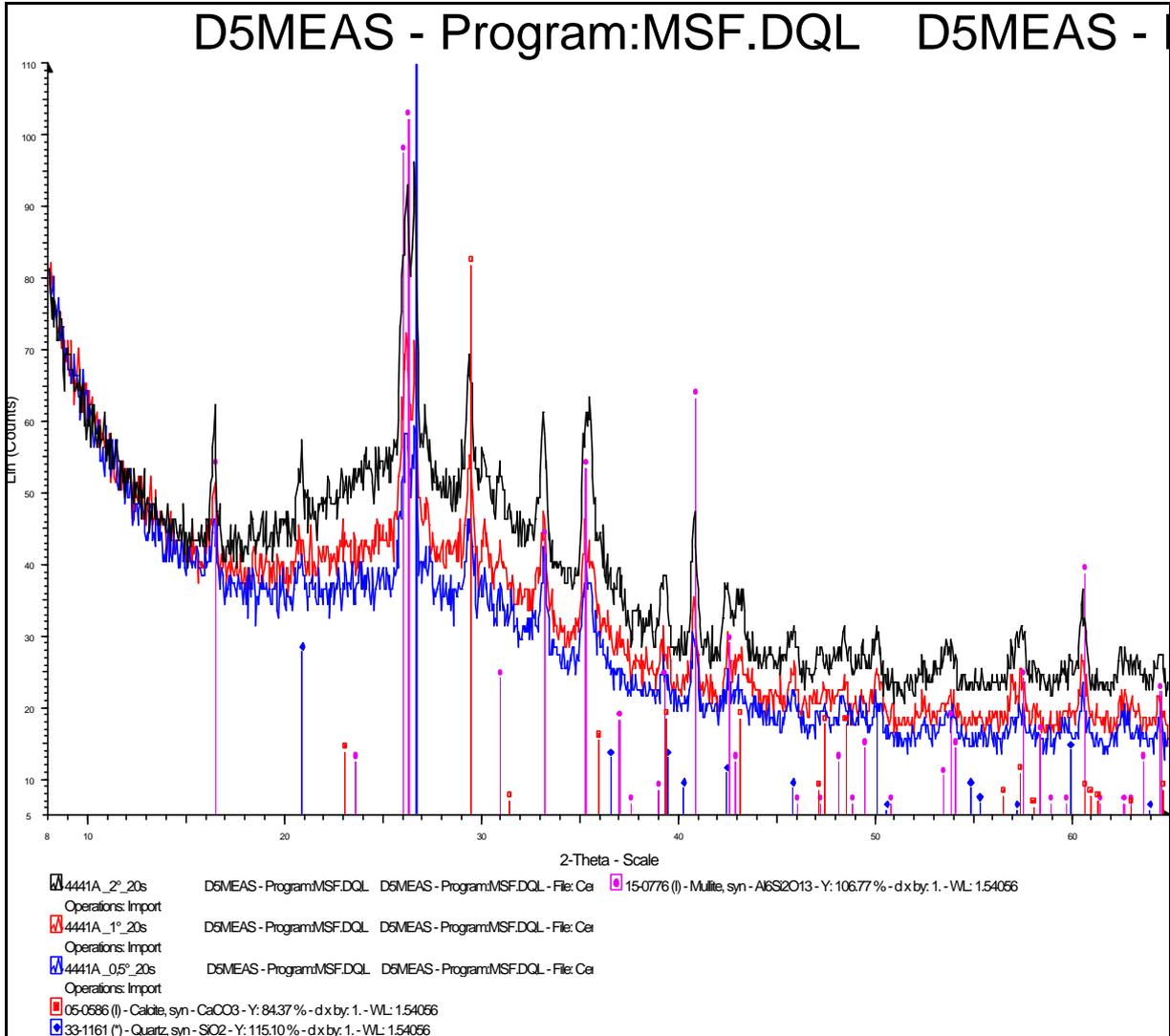


Figure 21 - DRX en incidence rasante de la couche superficielle d'un échantillon CLC-CEM V (incidences :  $a=0,5^\circ$  (diffractogramme bleu),  $a=1^\circ$  (diffractogramme rouge) et  $a=2^\circ$  (diffractogramme noir)).

On retrouve les mêmes phases qu'en DRX de poudres (mullite, quartz et calcite). Toutefois, on remarque que plus on augmente l'angle d'incidence (plus on analyse en profondeur la surface de l'échantillon), plus le halo de diffusion devient important.

### B.II.III.iii.iii Discussion

Le halo de diffusion provient de la partie amorphe du laitier (elle varie entre 60 et 95% dans les laitiers en général), ce qui montre que la couche superficielle est constituée principalement de laitier sur lequel on trouve des cendres volantes anhydres résiduelles. Cette observation peut s'expliquer par la différence des cinétiques d'hydratation entre le clinker, le laitier et les cendres volantes. Ces deux derniers composés sont connus pour avoir des vitesses de dissolution et des cinétiques d'hydratation lentes, surtout lorsqu'ils ne sont pas activés par de la chaux ou par des alcalins, ce qui est le cas à l'interface eau / ciment.

Aucun signal de  $C_4AF$  n'est enregistré sur ces diffractogrammes. Toutefois, l'observation à la loupe binoculaire ( $G=20x$ ) de la surface des échantillons lixiviés de CLC-CEM V/A, montre quelques grains de couleur brun-ocre d'aspect identiques à ceux de la couche superficielle observée sur les CPA-CEM I. Ceci traduit probablement la présence de  $C_4AF$  (et de ses produits d'hydratation) en surface, mais les intensités des cendres volantes résiduelles et du halo de la phase amorphe du laitier sont trop importantes pour que l'on puisse détecter celle du  $C_4AF$  par DRX.

Finalement, comme pour le CPA-CEM I, on retrouve à l'interface Eau / Ciment les minéraux qui ont la vitesse de dissolution la plus lente.

## B.III CONCLUSION

Cette première partie expérimentale a permis de développer le montage de lixiviation dynamique, de valider les conditions expérimentales et de caractériser les quatre matrices cimentaires.

Pour résumer, on peut retenir que :

⇒ Le débit de recirculation du montage (environ 6 ml/min) permet d'avoir des concentration en ions majeurs dans le réacteur suffisamment faible pour maintenir les flux de diffusion constants (pas de changement de pente dans les courbes  $F.C.L = \sqrt{t}$  ) .

⇒ Les essais de lixiviation seront réalisés à pH=5 et à une température régulée de 20°C. Toutefois, on pourra utiliser une température supérieure (jusqu'à 40°C) pour obtenir des zones dégradées plus importantes pour faire des analyses de la zone dégradée (évolution des phases minéralogiques majeures).

⇒ **Concernant la diffusivité** intrinsèque des quatre matrices étudiées on peut établir le classement suivant :

**CPJ-CEM II/A > CPA-CEM I >> CLC-CEM V/A**

⇒ **Concernant la résistance à la lixiviation** par contre on obtient un ordre inversé entre le CPA-CEM I et le CPJ-CEM II/A, probablement du fait de l'effet tampon (vis-à-vis de l'acidité de la solution lixiviante) du filler calcaire non réactif contenu dans ce ciment.

**CLC-CEM V/A >> CPJ-CEM II/A > CPA-CEM I,**

⇒ Enfin, au cours de la lixiviation, on a montré qu'il se formait une couche brun-ôcre d'hydroxyde ferrique produit de l'hydratation du  $C_4AF$  résiduel qui reste en surface des échantillons des CPA-CEM I lixiviés. Par contre, en surface des échantillons lixiviés de CLC-CEM V, il se forme une couche noire composée principalement de cendres volantes et de laitier n'ayant pas encore réagi à cause de leurs lentes vitesses d'hydratation.

A l'issue de première partie expérimentale, nous disposons d'un système de lixiviation dynamique nous permettant de suivre les cinétiques de relargage des métaux lourds en traces contenus dans les ciments industriels. Maintenant, nous allons donc dans le troisième chapitre suivant, caractériser les mécanismes et les cinétiques de relargage des six métaux lourds en traces que nous étudions :

**Cr, Cu, Ni, Pb, V et Zn**

**C ⇒ CHAPITRE III : MODELISATION ET  
INTERPRETATION DES RELARGAGES DES  
METAUX LOURDS EN TRACES**

## C.I CARACTERISATION MINERALOGIQUE ET CHIMIQUE DE LA ZONE DEGRADEE

### C.I.1 CARTOGRAPHIES MEB-EDS DE LA ZONE DEGRADEE

Les cartographies X obtenues en Spectrométrie en Energie Dispersive (E.D.S) du Microscope Electronique à Balayage (M.E.B) permettent de connaître la distribution des éléments (présents à des teneurs supérieures à 0,5 %) sur toute l'étendue d'un échantillon. Nous avons réalisé de telles cartographies sur un échantillon de CPA-CEM I (n°4440A) lixivié de façon accélérée (à 40°C, pH=5) pour obtenir une épaisseur dégradée importante (2 mm) en un temps d'essai relativement bref (43 jours). Toutefois, les observations chimiques faites sur cet échantillon se retrouvent dans l'analyse du CPA dégradé à pH=5 et 20°C (fait que l'on a d'ailleurs démontré avec la validation de la loi d'Arrhenius entre 20 et 40°C).

Les cartographies obtenues sont données sur les figures 22 et 23.

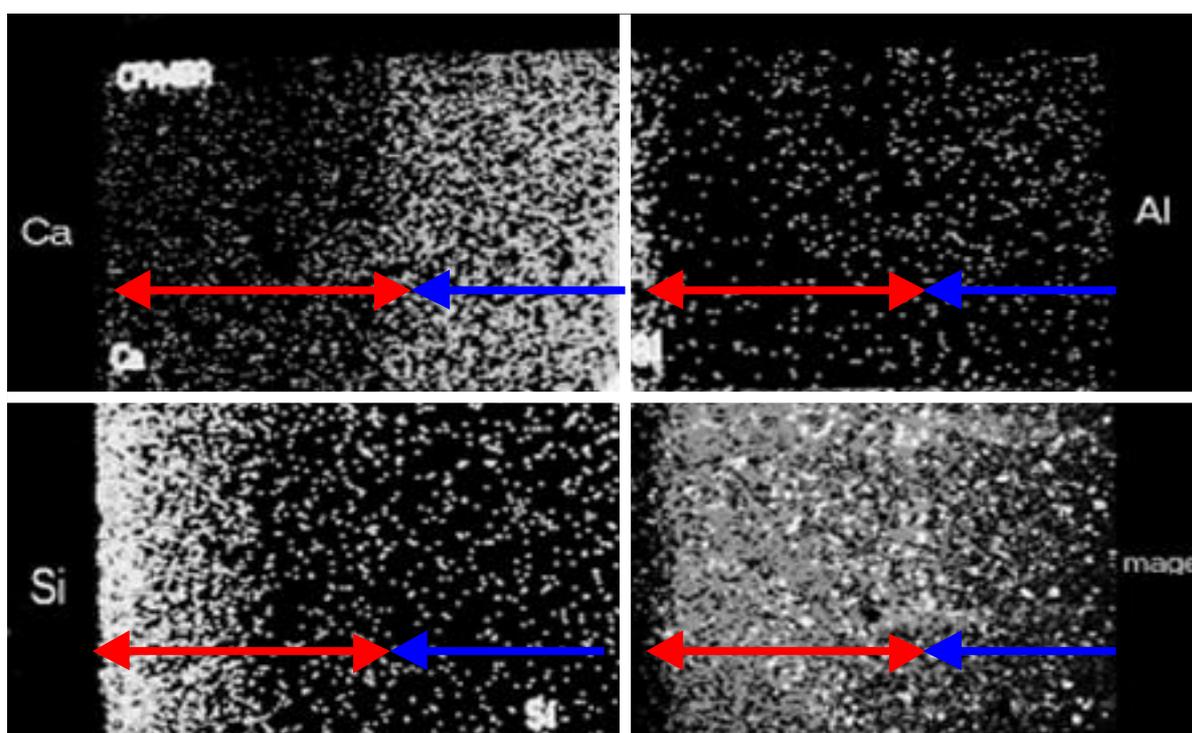


Figure 22 – Cartographies MEB-EDS de la répartition du calcium, de l'aluminium et du silicium d'un échantillon de CPA-CEM I (n°4440A) lixivié 43 jours à 40°C, pH=5. Epaisseur dégradée (flèche de gauche) = 2 mm.

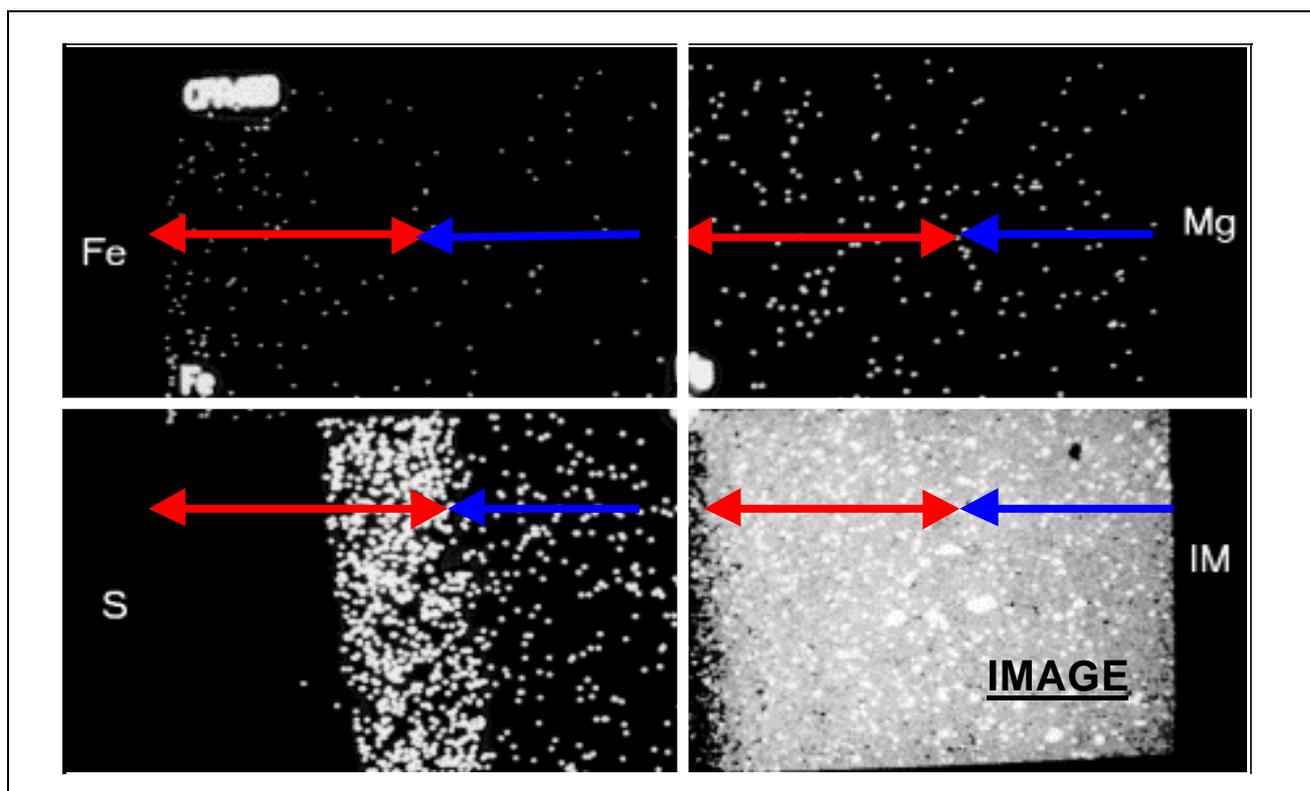


Figure 23 - Cartographies MEB-EDS de la répartition du fer, du magnésium et du soufre d'un échantillon de CPA-CEM I (n°4440A) lixivié 43 jours à 40°C, pH=5. Epaisseur dégradée (flèche de gauche) = 2 mm

Ces cartographies montrent le front net de solubilisation du calcium (provenant de la portlandite) qui correspond au début de la zone dégradée. On voit aussi nettement l'enrichissement de la zone dégradée en silicium, résultant de la décalcification des CSH [A2, 1992].

Par ailleurs, on observe un front net d'accumulation des sulfates à l'intérieur de la zone dégradée. Or cet élément n'est présent que dans les phases ettringite et monosulfo-aluminate. Ce front net pourrait donc indiquer la reprécipitation d'une phase du ciment identifiable : ettringite et/ou monosulfo-aluminate. Cette observation est intéressante, puisque les phases sulfatées dans les ciments sont les hydrates d'aluminate qui pourraient éventuellement repiéger des espèces anioniques telles que les chromates ou les vanadates, lors de la lixiviation des matrices cimentaires.

Afin de préciser l'évolution de la minéralogie de la zone dégradée qui se crée au cours de la lixiviation, nous avons procédé à des analyses par Diffraction des Rayons X locale.

### C.I.II ANALYSES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X LOCALE

Ces analyses par Diffraction des Rayons X locale ont elles aussi été menées dans le laboratoire de Diffraction des Rayons X du département « Ingénierie des Matériaux » de l'Université de Trente (Italie).

La diffraction des Rayons X locale est une technique d'analyse du solide dans laquelle le faisceau de rayons X incident est concentré sous la forme d'un spot unique d'un millimètre de diamètre à l'aide d'un collimateur. Avant les mesures, le faisceau incident est positionné sur l'échantillon avec une extrême précision avec un faisceau laser.

La source X de l'appareillage utilisé est composée d'un tube de rayons X de cuivre (raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre de longueur d'onde 1,54056 Å) d'une puissance de 2200 W alimenté à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA.

Le diffractomètre (HUBER) est composé d'un monochromateur avant en graphite, de fentes d'entrée et de sortie d'un millimètre et d'un détecteur à scintillation.

**L'échantillon étudié est un CPA dégradé à 30°C, pH=5 pendant 100 jours présentant une épaisseur dégradée de 1650 µm** (déterminée à partir du front de solubilisation de la portlandite par la DRX locale, plus précise que celle mesurée par la diminution du calcium avec le profil MEB-EDS). Les échantillons, sous forme de sections polies, sont des coupes perpendiculaires à l'axe des éprouvettes cylindriques. Le faisceau incident a été déplacé par pas de 250 µm du cœur (spot centré à 2,75 mm de la surface) jusqu'à la surface (0,00 mm) qui était en contact avec le lixiviant, comme l'illustre la figure 24. Le principe des analyses de DRX locale effectuées est donné sur la même figure.

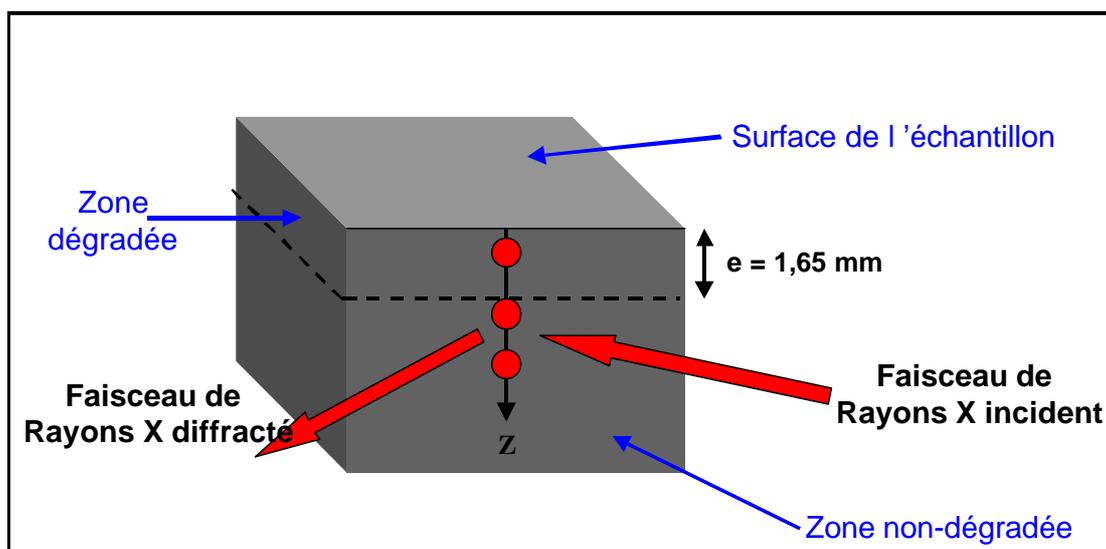


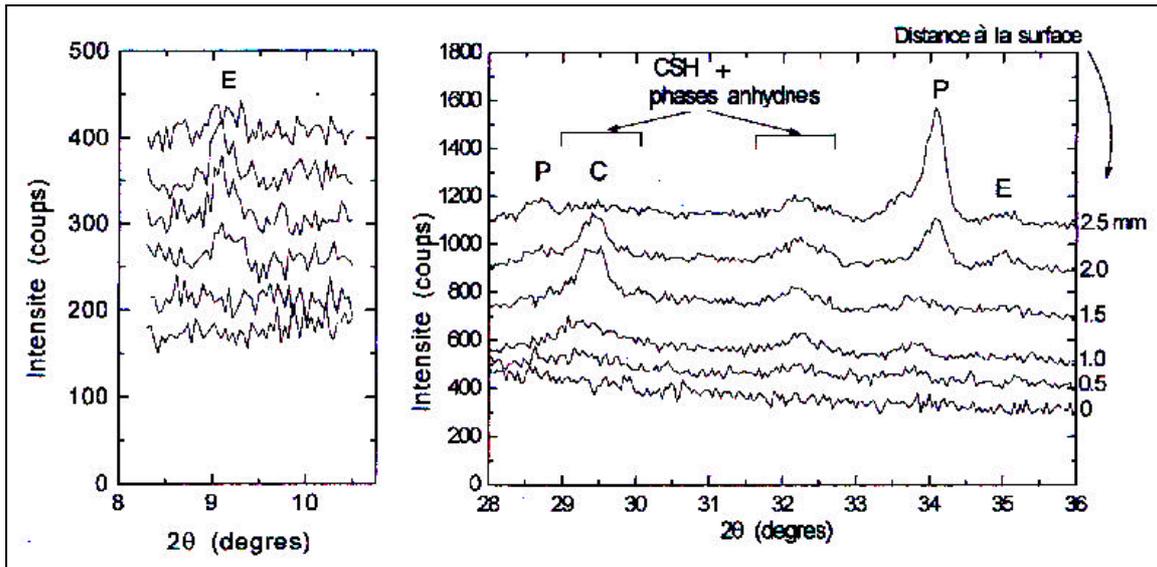
Figure 24 – Expériences de DRX locale effectuées dans la zone dégradée d'une pâte de ciment lixiviée à 30°C et pH=5.

Vu les temps d'acquisition importants nécessaires pour les mesures, deux zones d'angles de diffraction ont été choisies :

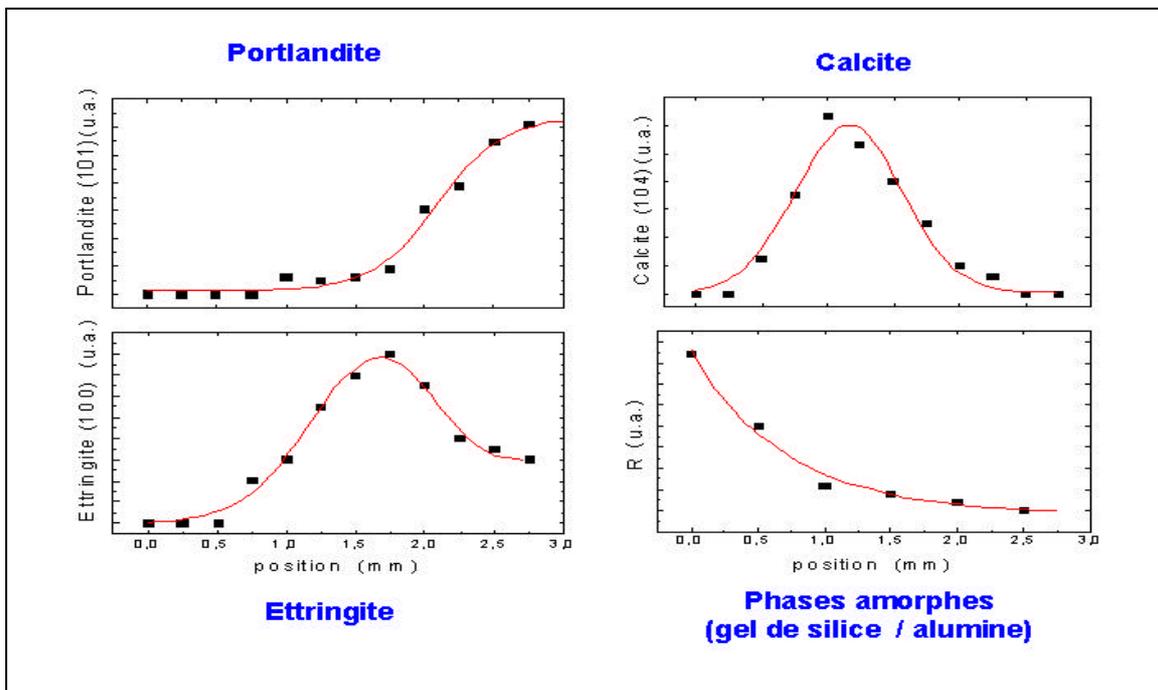
- la première, entre 8,3 et 10,5°, qui correspond à la zone de détection d'un pic d'ettringite (à 9,14°) et d'un pic de mono-sulfo-aluminate (à 9,90°).
- la seconde, entre 28° et 36°, qui correspond à une zone où l'on détecte principalement la portlandite ( 28,66° et 34,09°), la calcite (29,40°), les CSH (32,05°), l'alite(32,06°), la bélite (32,14°) et l'ettringite (35,02°).

### C.III.i Résultats

Pour une meilleure lisibilité, nous présentons seulement un diffractogramme enregistré sur deux (soit au total, 6 parmi les 12 enregistrements entre 2,75 mm et la surface de l'échantillon, par pas de 0,25 mm) sur le graphique 28. Par contre, le graphique 29 donne pour le même échantillon l'ensemble des surfaces de pics obtenues pour les différentes phases identifiées (portlandite, ettringite et calcite d'une part, et phases amorphes d'autre part déterminées par le rapport des lignes de base de chaque enregistrement à celui de la mesure à 2,75 mm).



Graphique 28 - Diffractogramme X local d'un échantillon CPA-CEM I (n°4440A) lixivié à 30°C, pH=5 pendant 43 jours depuis 2,5 mm à l'intérieur de l'échantillon jusqu'à sa surface,  $2\theta = 8,5^{\circ}-10,3^{\circ}$  (graphique de gauche) et  $2\theta = 28^{\circ}-36^{\circ}$  (graphique de droite) avec E=Ettringite, P=Portlandite et C=Calcite.



Graphique 29 – Evolution des concentrations en portlandite, ettringite, calcite et des phases amorphes dans la zone dégradée mesurées en DRX locale sur un échantillon CPA-CEM I (n°4440A) lixivié à 30°C, pH=5 pendant 43 jours entre 2,5 mm à l'intérieur de l'échantillon et sa surface.

## C.I.II.ii Discussion

### C.I.II.ii.i La portlandite

La portlandite est l'hydrate le plus sensible aux variations des conditions chimiques de l'eau interstitielle des ciments. Elle est considérée comme le traceur de la progression de la couche dégradée qui se crée lors de la lixiviation des ciments.

Sur les graphiques 28 et 29, la diminution très importante du pic à 34,09° montre très bien cette dissolution de la portlandite lorsque l'on balaye la couche dégradée de l'intérieur vers l'extérieur.

### C.I.II.ii.ii L'ettringite

Le graphique 29 révèle une augmentation de la quantité d'ettringite au début de la zone dégradée. Comme celle relative à la portlandite, cette observation va dans le sens des cartographies MEB-EDS qui faisaient apparaître une surconcentration de sulfates dans cette zone (figure 23).

### C.I.II.ii.iii La calcite

Le graphique 28 montre, entre 28 et 36°, la formation d'un front de calcite à l'intérieur de la zone dégradée. Ceci prouve tout d'abord que du CO<sub>2</sub> atmosphérique a pénétré dans les réacteurs de lixiviation malgré la surpression d'azote maintenue pendant les essais. Par ailleurs, ce front de calcite montre également que l'acidité du lixiviant (pH=5) ne constitue pas une barrière chimique suffisante contre la carbonatation : en effet, même si à un tel pH, les ions carbonates sont majoritairement sous leurs formes protonées (l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est prédominant) dans le lixiviant, ces espèces diffusent vers l'intérieur des échantillons de ciment au travers de la zone dégradée. Au fur et à mesure que le pH s'élève en diffusant dans cette couche dégradée, les ions carbonates se déprotonent, puis reprécipitent sous forme de calcite en s'associant avec des ions Ca<sup>2+</sup> de l'eau interstitielle.

### C.I.II.ii.iv Les phases amorphes

Les mesures de DRX locale révèlent également l'amorphisation de la zone dégradée, qui augmente avec la dissolution des hydrates (graphique 29), pour aboutir, à la surface des échantillons, à un gel de silice et d'alumine [A2] (1992).

### **C.I.II.iii Conclusion**

La Diffraction des Rayons X locale renseigne sur l'évolution minéralogique de la zone dégradée qui se crée dans les matrices cimentaires au cours de la lixiviation.

Nous avons notamment identifié :

- Le front de solubilisation de la portlandite (qui marque le début de la zone dégradée).
- Une zone de reprécipitation de l'ettringite à l'intérieur de cette zone dégradée.
- Une néoformation de calcite, également dans la zone dégradée.
- Et la formation d'un gel de silice et d'alumine en surface des échantillons.

Dans la partie suivante, nous allons confronter ces observations aux modèles existant dans la littérature.

### C.I.III MODELISATION DE LA DISSOLUTION DES HYDRATES DANS LA ZONE DEGRADEE

Adenot et al. [A7] (1997) ont modélisé l'évolution minéralogique de la zone dégradée lors de la lixiviation de matrices cimentaires en milieu acide nitrique à partir du modèle DIFFUZON [A2] (1992). Ce modèle est basé sur l'**hypothèse de l'équilibre chimique local [L8] (1985), qui se vérifie par la présence de fronts nets de dissolution ou de reprécipitation dans le solide, les espèces chimiques constitutives étant apportées ou relarguées par un transport diffusif pur.**

Les figures 25 et 26 donnent l'évolution minéralogique des principaux hydrates du ciment dans la zone dégradée modélisée à pH 11,5 pendant 8,5 mois. Les auteurs ont aussi modélisé et validé expérimentalement l'évolution de la zone dégradée à pH 8,5 et 4,5, conditions dans lesquelles on observe les mêmes fronts de dissolution, avec des épaisseurs plus importantes (et donc une zone dégradée totale également plus importante).

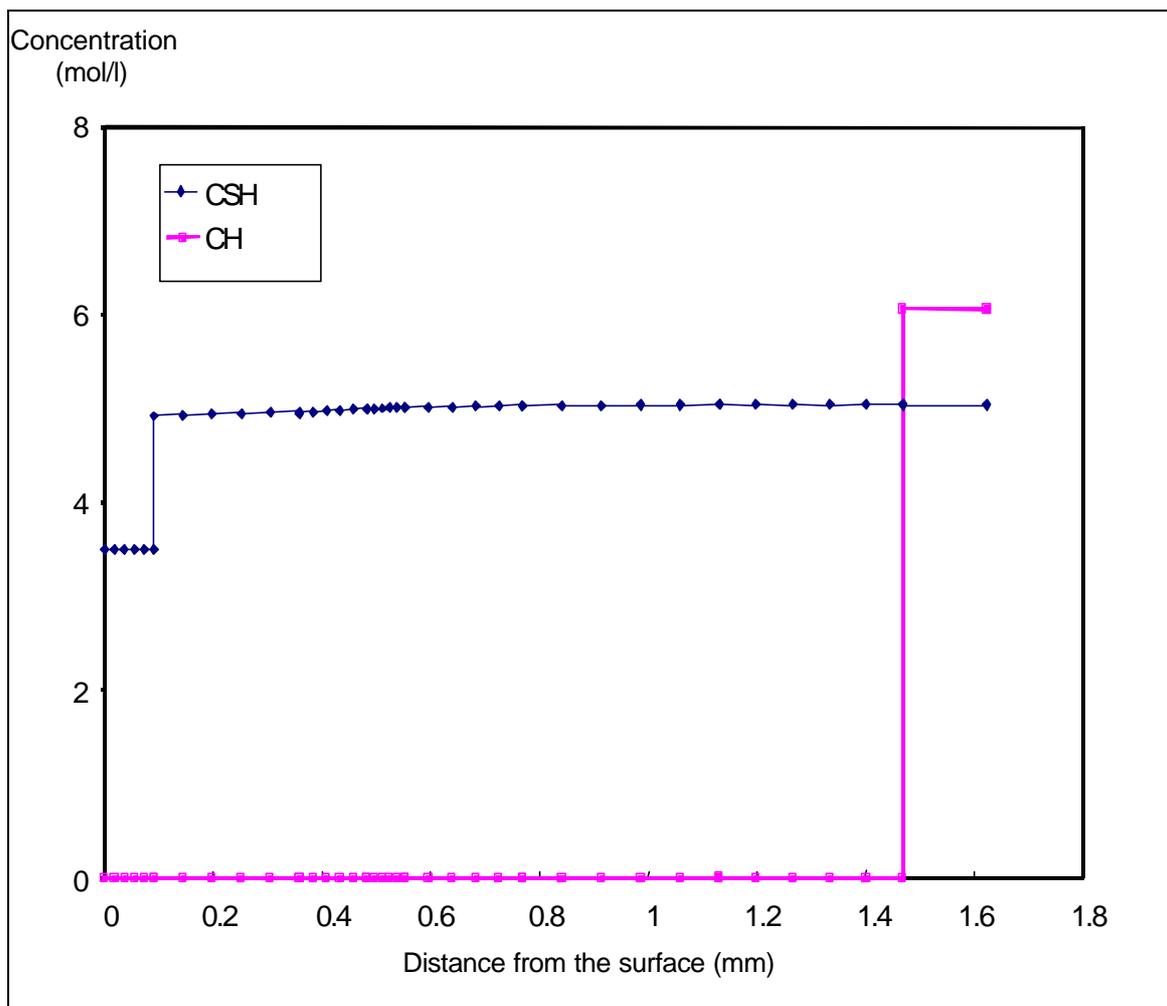
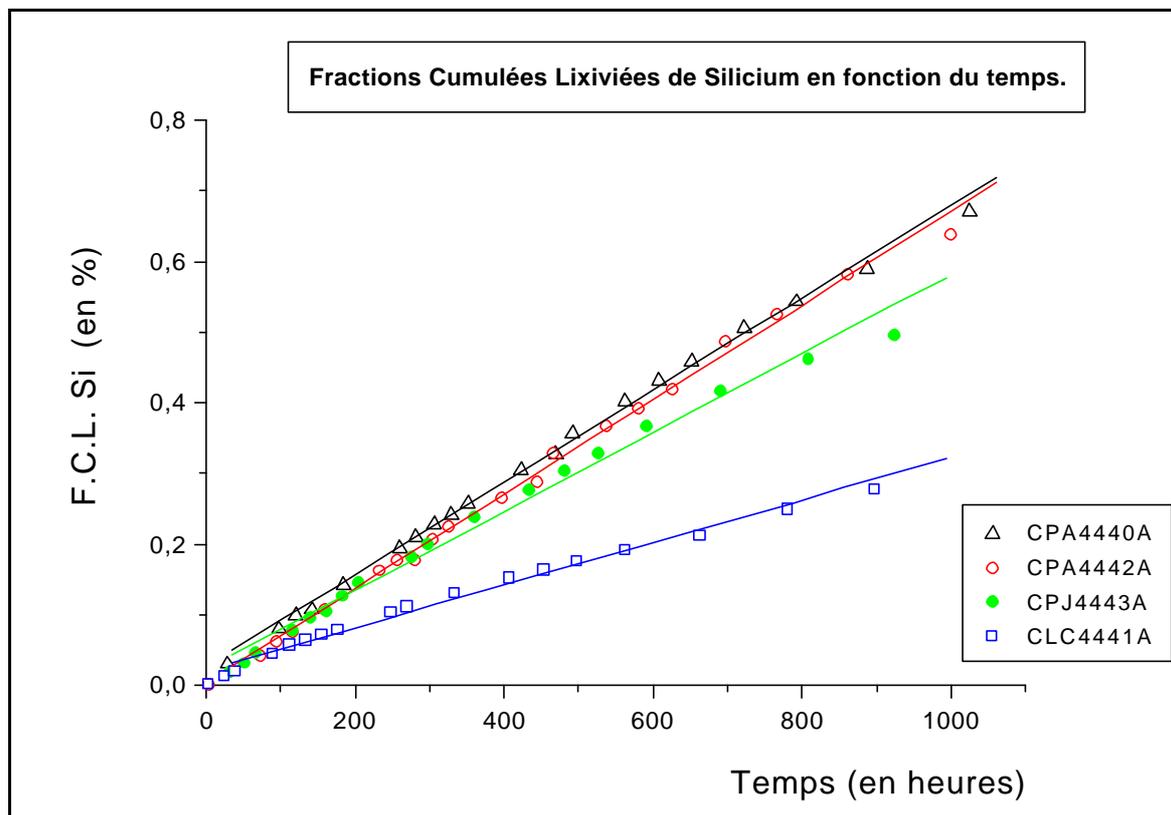


Figure 25 – Modélisation des profils de portlandite et de CSH dans la zone dégradée d'une pâte de ciment CPA-CEM I (E/C=0,38) après 8,5 mois de lixiviation à pH=11,5 d'après [A7] (1997).

La modélisation d'Adenot [A7, 1997] prévoit une épaisseur dégradée de 1,47 mm déterminée par le front net de dissolution de la portlandite. Ce fait explique d'ailleurs pourquoi, dans les expériences, on mesure une cinétique de dissolution purement diffusionnelle pour le calcium qui provient surtout de la dissolution de la portlandite (le calcium issu de la dissolution des CSH étant négligeable quant aux quantités de portlandite dissoute).

Par contre, on observe que les CSH, eux, sont très stables, même dans la zone dégradée : les feuillettes silicates se dissolvent peu et la dissolution des CSH se traduit principalement par leur décalcification [A2] (1997). Toutefois, en surface, la structure des feuillettes disparaît au profit d'un gel de silice et d'alumine amorphe. La dissolution incongruente des CSH entraînera donc un relargage de silicium, contrôlé par la cinétique de dissolution des feuillettes silicates.

Expérimentalement, pour les quatre matrices cimentaires (lixiviées à 20°C, pH=5 pendant environ 1000 heures), on retrouve bien des cinétiques de relargage du silicium linéaires en fonction du temps (réaction chimique du premier ordre) (graphique 30).



Graphique 30 - Fractions Cumulées Lixiviées de silicium en fonction du temps sur les échantillons de pâtes ( CPA-CEM I n°4440A, CPA-CEM I n°4442A, CPJ-CEM II/A n°4443A et CLC-CEM V/A n°4441A) lixiviées à 20°C, pH=5 pendant environ 1000 heures.

Concernant l'augmentation de la quantité d'ettringite mise en évidence expérimentalement (par cartographies MEB-EDS et par DRX locale), la modélisation de la zone dégradée selon Adenot et al., montre que cette reprécipitation d'ettringite est liée à la dissolution chimique préalable des mono-sulfo-aluminates (figure 25).

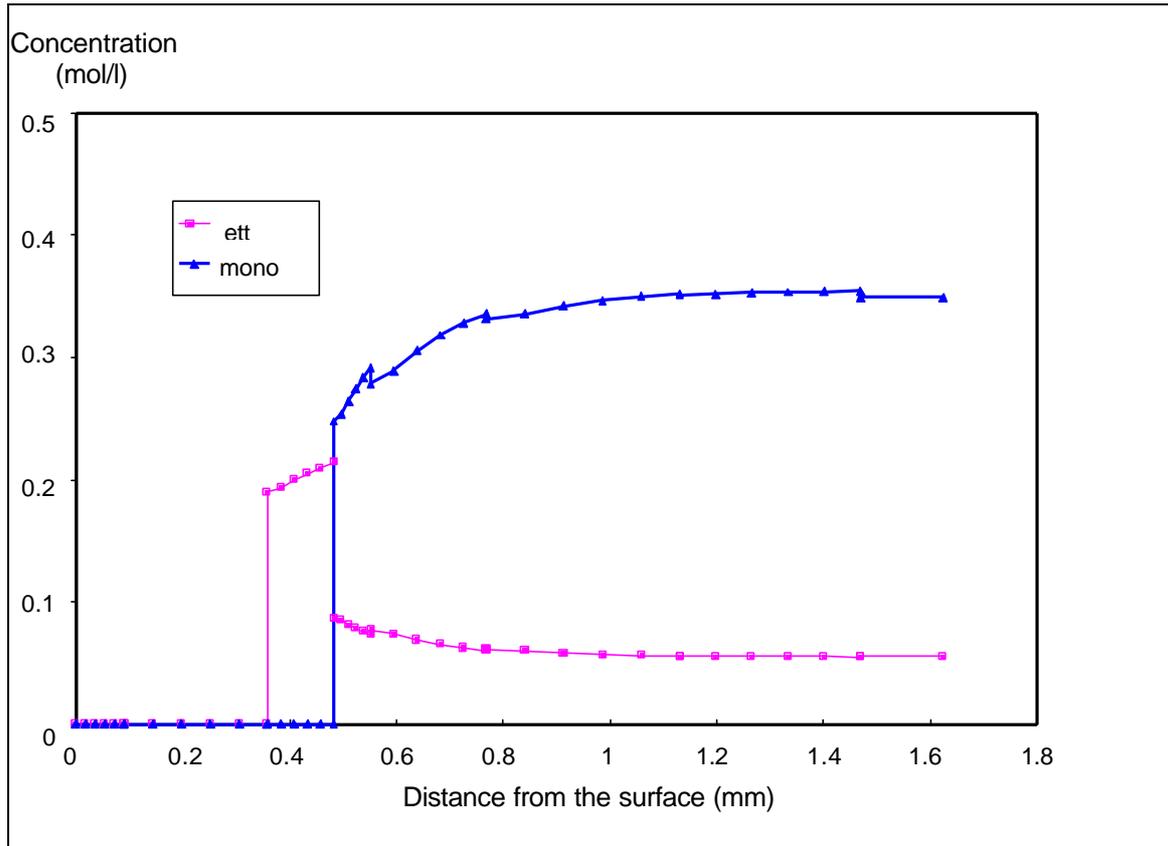


Figure 26 - Modélisation des profils d'ettringite et de mono-sulfo-aluminate dans la zone dégradée d'une pâte de ciment CPA-CEM I ( $E/C=0,38$ ) après 8,5 mois de lixiviation à  $pH=11,5$  d'après [A7] (1997).

En effet, le modèle d'Adenot et al. montre que les mono-sulfo-aluminates sont moins stables que l'ettringite vis à vis de la variation d'acidité qui se crée dès le début de la zone dégradée. Ainsi, les mono-sulfo-aluminates se dissocieraient les premiers, devenant des sources secondaires d'ions sulfates qui reprécipiteraient sous la forme la plus stable : l'ettringite.

Cette néo-précipitation d'ettringite pourrait jouer un rôle dans le piégeage des espèces oxyanioniques telles que les vanadates ou les chromates (cf. 1.5).

### *C.I.IV CONCLUSION*

La caractérisation minéralogique effectuée par cartographies MEB-EDS et par Diffraction des Rayons X locale vérifie expérimentalement la modélisation d'Adenot et al. [A7] (1997).

Lors de la lixiviation, il se forme une zone dégradée :

- marquée par la dissolution initiale de la portlandite (qui est l'hydrate de ciment le plus soluble).
- les CSH, très stables, conservent leur structure avec toutefois une diminution du rapport Ca/Si. Par contre, près de l'interface ciment/solution lixiviante, la structure des feuillets silicates se dissout en un gel de silice
- les mono-sulfo-aluminates se dissolvent en initiant une précipitation des ettringites qui, elles, se redissolvent, elles, à un pH plus acide.

Après l'étude de l'évolution minéralogique des hydrates majeurs des pâtes de ciment dans la zone dégradée, les parties suivantes présentent les cinétiques de relargage et les distributions des métaux lourds en traces dans les zones dégradées des matrices de ciment lixiviées.

## C.II COURBES CINÉTIQUES DE RELARGAGE DES MÉTAUX LOURDS EN TRACES

### C.II.I INTRODUCTION

Nous allons maintenant évaluer les cinétiques de relargage des métaux lourds en traces, lors de la lixiviation des pâtes de ciment à 20°C et pH=5 dans les réacteurs de lixiviation dynamiques CTG-LEACHCRETE mis au point.

Nous avons utilisé les cinq réacteurs disponibles, et mené ces essais sur 6 semaines (environ 1000 heures), en effectuant une vingtaine de prélèvements (un prélèvement chaque jour les deux premières semaines, un tous les deux jours les deux semaines suivantes, et un tous les trois jours les deux dernières semaines).

Les courbes cinétiques présentées ci-après, sont les valeurs moyennes de deux ou de trois essais menés simultanément (trois échantillons du CPA-CEM I n°4440A et deux du CPA-CEM I n°4442A dans une première série, et trois du CPJ-CEM II/A et deux du CLC-CEM V/A dans une deuxième série). Le plan d'échantillonnage adopté pour ces essais de lixiviation est décrit dans l'annexe D.

### C.II.II ESSAIS A BLANC, CONTAMINATION PAR LE BALLON

Avant de présenter les résultats des cinétiques obtenus pour les métaux en traces, il importe d'étudier les éléments relargués par la dissolution propre du ballon en verre borosilicaté (norme BS ISO 3585 :1998), comme ceux apportés éventuellement par la solution d'acide utilisée pour la régulation du pH.

Au début des essais, les ballons neufs sont passivés pendant 48 heures avec de l'eau déionisée ( $R=18,2 \text{ M}\Omega$ ), acidifiée par 5%  $\text{HNO}_3$  (Suprapur, 14,44 M, Merck, Darmstadt, Allemagne) avec un renouvellement de cette solution au bout de 24 heures. L'analyse ICP de ces solutions montre que **la faible dissolution des ballons ne concerne aucun des métaux lourds étudiés et que l'on observe de très faibles quantités (plus de 1000 fois inférieures aux concentrations mesurées pendant les essais) d'éléments majeurs (par ordre décroissant : Si, Na, Al, Ca, K et Fe).**

Par ailleurs, le calcul effectué à partir des valeurs de puretés garanties de l'acide nitrique Suprapur (Merck) montre que les quantités maximales de métaux lourds éventuellement apportées par l'acide dilué (à 1 M) au cours des essais est de l'ordre de la centaine de ng de métaux alors que les quantités lixiviées recueillies sont de l'ordre de centaines de  $\mu\text{g}$  de métaux lourds.

**La régulation d'acide n'amène donc aucune surestimation des quantités de métaux relargués par les matrices cimentaires.**

### C.II.III UTILISATION DU MODELE CINETIQUE DE CÔTE ET AL. [C4] (1987)

CÔTE et al. [C4] (1987) proposent un modèle empirique des Fractions Cumulées Lixiviées qui s'écrit selon l'expression :

$$F. C. L(t) = \frac{M(t)}{M_0} = k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t}) + k_3 \cdot \sqrt{t} + k_4 \cdot t$$

Le premier terme,  $k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})$ , représente la contribution des espèces dont la cinétique de relargage est contrôlée par des échanges d'espèces entre la surface des échantillons et la solution lixivante.

Le second terme,  $k_3 \cdot \sqrt{t}$ , solution des équations de la diffusion (lois de Fick), représente la contribution des espèces dont le relargage est contrôlé par le transport diffusionnel pur.

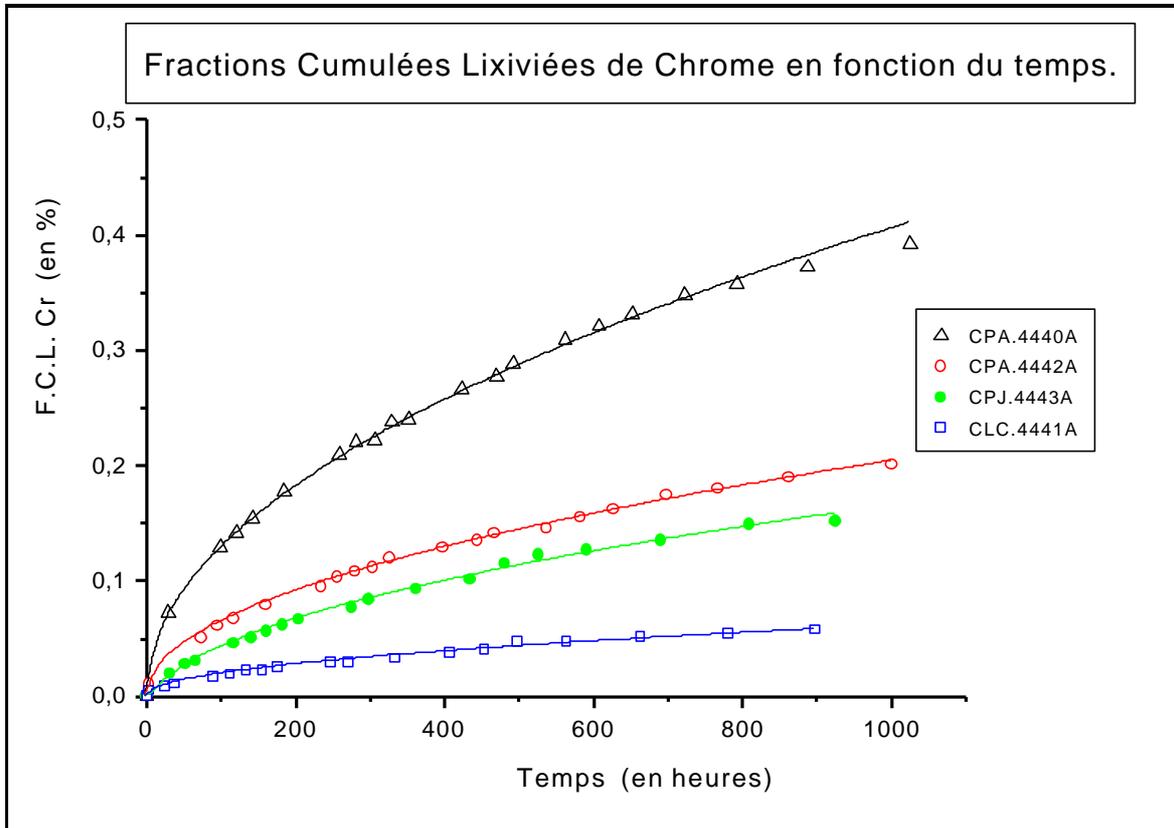
Le dernier terme,  $k_4 \cdot t$ , représente la contribution des espèces dont le relargage est régi par la cinétique de réaction chimique (de dissolution ou de précipitation).

Cette modélisation est donc un outil numérique qui peut nous aider dans l'interprétation des cinétiques de relargage des métaux lourds en traces. Toutefois, il faut l'utiliser comme un élément de la réflexion sur la compréhension des mécanismes de relargage car seul, il ne peut pas être déterminant. Pour prétendre à proposer une interprétation des mécanismes mis en jeu, nous confronterons ces résultats cinétiques à la modélisation de la minéralogie des phases majeures présentée et à la distribution des métaux en traces dans la zone dégradée (cf. 3.1.2.5).

Les paramètres  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$  ont été déterminés en étudiant la convergence du modèle (par la méthode Simplex, en utilisant le logiciel ORIGIN 6.0 (MicroCal Software Inc., Northampton, MA, USA)) sur les courbes de relargage de métaux en traces obtenues.

### C.II.III.i Relargages de Chrome

Les courbes cinétiques de relargage du chrome (Fractions Cumulées Lixiviées en fonction du temps) sont données sur le graphique 31, et les paramètres des régressions obtenues sont rassemblés dans le tableau 24.



Graphique 31 – Cinétiques de relargage du chrome lors de la lixiviation des quatre pâtes de ciment (E/C=0,5) échantillons (CPA-CEM I n°4440A, CPA-CEM I n°4442A, CPJ-CEM II/A n°4443A et CLC-CEM V/A n°4441A) à 20°C et pH=5.

Mécanismes contrôlant le relargage					
	Phénomènes de surface $[k_1.(1-e^{-k_2.t})]$		Diffusion $[k_3.\sqrt{t}]$	Réaction chimique de dissolution ou de précipitation $[k_4.t]$	Coefficient de corrélation
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$r^2$
<b>Ciment</b>					
CPA-n°4440A	-	-	0,01281	-	0,997
CPA-n°4442A	-	-	0,00644	-	0,998
CPJ-n°4443A	-	-	0,00498	-	0,981
CLC-n°4441A	-	-	0,00193	-	0,991

Tableau 24 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Chrome

On constate que le chrome est contrôlé par la diffusion pour les quatre échantillons de pâtes de ciment étudiés. Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique (cf. 1.2.3), le chrome se maintient principalement, dans les eaux interstitielles des pâtes de ciment, à l'état soluble sous la forme  $\text{CrO}_4^{2-}$ , ce qui peut expliquer ce relargage purement diffusif. Toutefois, il faut aussi remarquer qu'on obtiendrait le même type de relargage si les chromates étaient insérés dans un hydrate à l'équilibre chimique local (présentant un front net de dissolution), dans la zone dégradée. L'étude bibliographique relève d'ailleurs la possibilité d'un tel mécanisme de fixation du Cr(VI) dans les ettringites [S7] (1996).

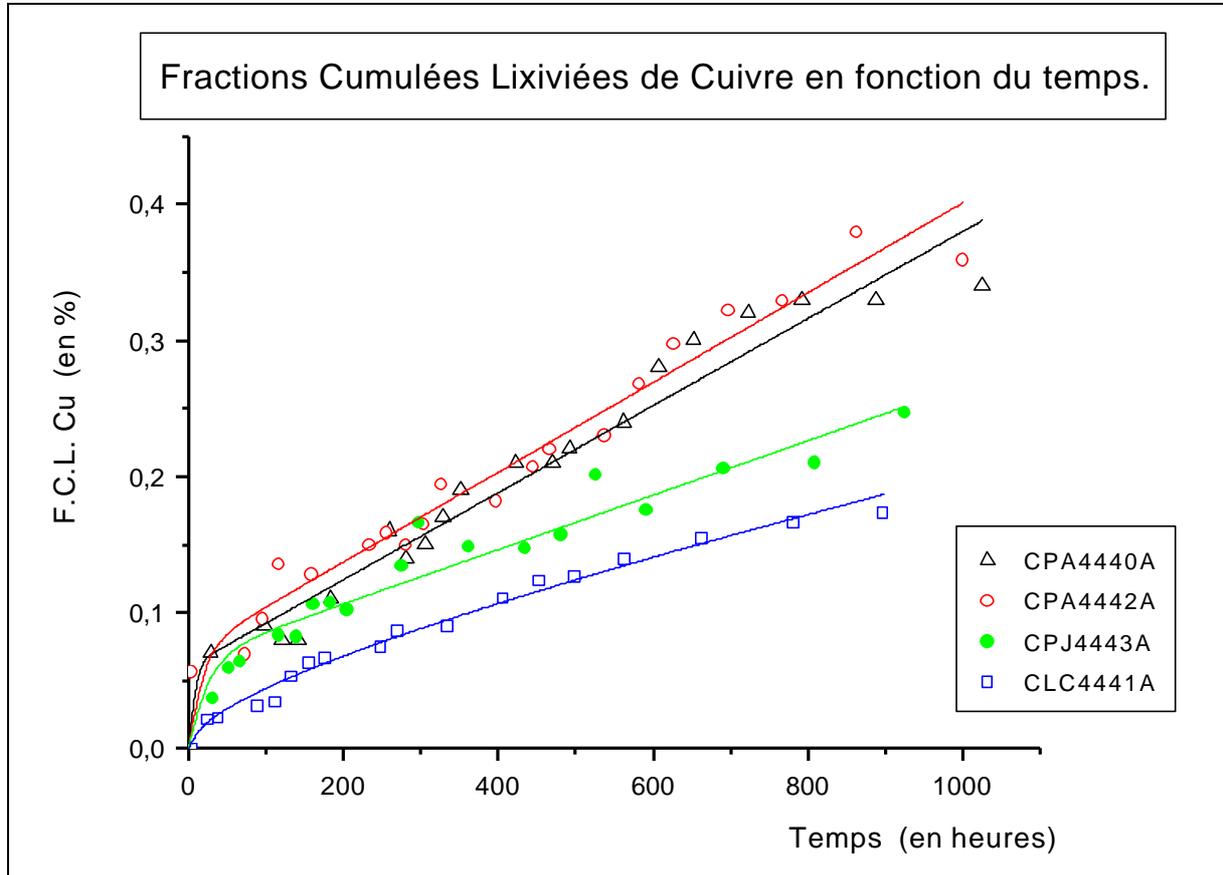
Les niveaux de relargage du chrome des ciments CPA-CEM I n°4442A et CPJ-CEM II/A n°4443A (fabriqués avec le même clinker) sont quasiment identiques, alors que celui du CPA-CEM I n°4440A est environ deux fois plus important. Pourtant le chrome intervient à des teneurs semblables dans les ciments anhydres et, provient principalement des matières premières (calcaire et argiles) utilisées dans le process industriel. Cette différence de niveau de relargage peut être expliquée par l'état de valence du chrome dans les phases anhydres du clinker Portland : même si l'état de valence stable du chrome dans les eaux interstitielles des ciments Portland ordinaires est la valence +VI (cf. 2.2.3), la proportion Cr(III) / Cr(VI) dans les phases anhydres peut éventuellement influencer sur le relargage (lors de l'hydratation, le Cr(VI), directement soluble, reste mobile dans l'eau interstitielle, alors que le Cr(III) peut précipiter, avant son oxydation, sous la forme  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ). Même thermodynamiquement possible, la réaction d'oxydation du chrome dans les eaux interstitielles n'est probablement pas instantanée.

Par ailleurs, les différences de teneur en aluminates et en soufre dans les phases anhydres (7,6% de  $\text{C}_3\text{A}$  et 2,6 % de soufre pour le CPA-CEM I n°4440A contre 9,4% de  $\text{C}_3\text{A}$  et 3,3% de soufre pour le CPA-CEM I n°4442A, cf. 2.2.1.1.) pourraient aussi être à l'origine d'une teneur plus importante d'ettringites dans les pâtes de ciment CPA-CEM I n°4442A, et ainsi entraîner des différences de relargage.

Enfin, le chrome est proportionnellement moins relargué par l'échantillon de CLC-CEM V/A, qui a la plus faible diffusivité (cf. 2.3.4.1).

### C.II.III.ii Relargage du Cuivre

Les courbes cinétiques de relargage du cuivre sont données sur le graphique 32, et les paramètres des régressions obtenues sont rassemblés dans le tableau 25.



Graphique 32 - Cinétiques de relargage du cuivre lors de la lixiviation des quatre pâtes de ciment ( $E/C=0,5$ ) échantillons (CPA-CEM I n°4440A, CPA-CEM I n°4442A, CPJ-CEM II/A n°4443A et CLC-CEM V/A n°4441A) à 20°C et pH=5.

Mécanismes contrôlant le relargage					
	Phénomènes de surface $[k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})]$		Diffusion $[k_3 \cdot \sqrt{t}]$	Réaction chimique de dissolution ou de réprécipitation $[k_4 \cdot t]$	Coefficient de corrélation
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$r^2$
<b>Ciment</b>					
CPA-n°4440A	0,06022	$\infty$	-	0,00032	0,964
CPA-n°4442A	0,0696	0,52089	-	0,00033	0,972
CPJ-n°4443A	0,09145	0,01164	-	0,00016	0,965
CLC-n°4441A	-	-	0,00354	0,00009	0,98564

Tableau 25 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Cuivre

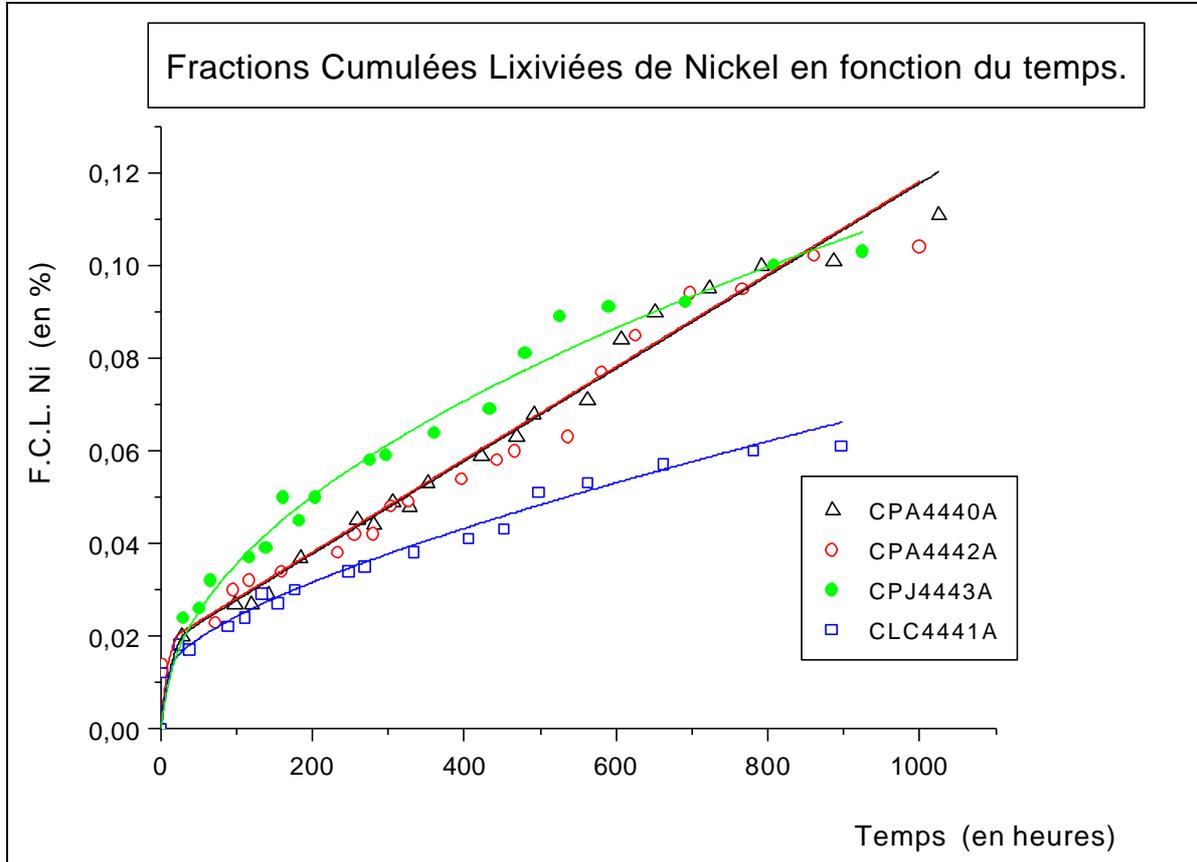
L'interprétation apparaît plus complexe que pour le chrome. La cinétique de relargage du cuivre paraît au moins en partie contrôlée par celle d'une réaction chimique (dissolution ou précipitation) pour les CPA-CEM I et pour le CPJ-CEM II/A. Comme pour le silicium, on observe pour le cuivre une cinétique de relargage linéaire en fonction du temps (terme en  $k_4.t$ ), qui pourrait indiquer un piégeage important des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les CSH. L'affinité des ions  $\text{Cu}^{2+}$  avec les CSH a d'ailleurs été mise en évidence par Moulin [M7] 1999.

Le relargage du cuivre dans l'échantillon de CLC-CEM V/A, est le moins important et paraît plutôt contrôlé par une cinétique mixte (réaction chimique + diffusion). Ce caractère particulier peut éventuellement provenir de la distribution du cuivre dans les phases anhydres : dans ce type de ciment, le cuivre (comme les autres métaux lourds étudiés) est principalement contenu dans les cendres volantes ajoutées ; elles réagissent très lentement avec la chaux (environ 5% des cendres ont réagi [T3] (1997) selon la réaction pouzzolanique) ; ces cendres qui n'ont pas réagi, alimentent peut-être la solution interstitielle en ions métalliques supplémentaires lors d'une dissolution superficielle.

On remarque aussi qu'il existe des relargages de surface importants dans les premières heures des essais de lixiviation, sauf pour le ciment CLC-CEM V/A.

### C.II.III.iii Relargage du Nickel

Les courbes cinétiques de relargage du nickel sont données sur le graphique 33, et les paramètres des régressions obtenues sont rassemblés dans le tableau 26.



Graphique 33 - Cinétiques de relargage du nickel lors de la lixiviation des quatre pâtes de ciment (E/C=0,5) échantillons (CPA-CEM I n°4440A, CPA-CEM I n°4442A, CPJ-CEM II/A n°4443A et CLC-CEM V/A n°4441A) à 20°C et pH=5.

Mécanismes contrôlant le relargage					
	Phénomènes de surface $[k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 t})]$		Diffusion $[k_3 \cdot \sqrt{t}]$	Réaction chimique de dissolution ou de reprécipitation $[k_4 \cdot t]$	Coefficient de corrélation
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$r^2$
<b>Ciment</b>					
CPA-n°4440A	0,01785	0,11998	-	0,0001	0,985
CPA-n°4442A	0,01823	0,46529	-	0,0001	0,980
CPJ-n°4443A	0,00086	0,0178	0,0035	-	0,985
CLC-n°4441A	0,00575	$\infty$	0,00188	-	0,984

Tableau 26 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Cuivre

Les F.C.L obtenues pour le nickel sont 3 à 4 fois plus faibles que pour le cuivre. Toutefois, le relargage du nickel a une cinétique linéaire que l'on peut rapprocher de celle du silicium. On peut donc aussi faire l'hypothèse d'une affinité particulière des ions  $Ni^{2+}$  pour les CSH, lorsque que le nickel est majoritairement dans les phases anhydres du clinker.

Pour le CPJ-CEM II/A, son comportement s'apparente au type diffusionnel. Cette différence provient peut être de la forme chimique du nickel dans les phases anhydres, 30% du nickel provenant des fines de cuisson (mélangées au clinker et au filler calcaire). L'ajout de fines au même clinker que le CPA-CEM I n°4442A modifie donc le mode de relargage.

Pour le CLC-CEM V/A, on observe aussi un relargage diffusionnel qui correspond peut être à la forme chimique particulière (dans les cendres volantes) du nickel dans ce ciment. Les niveaux de relargage obtenus pour cet échantillon sont les moins importants du fait de la faible diffusivité de cette matrice cimentaire.

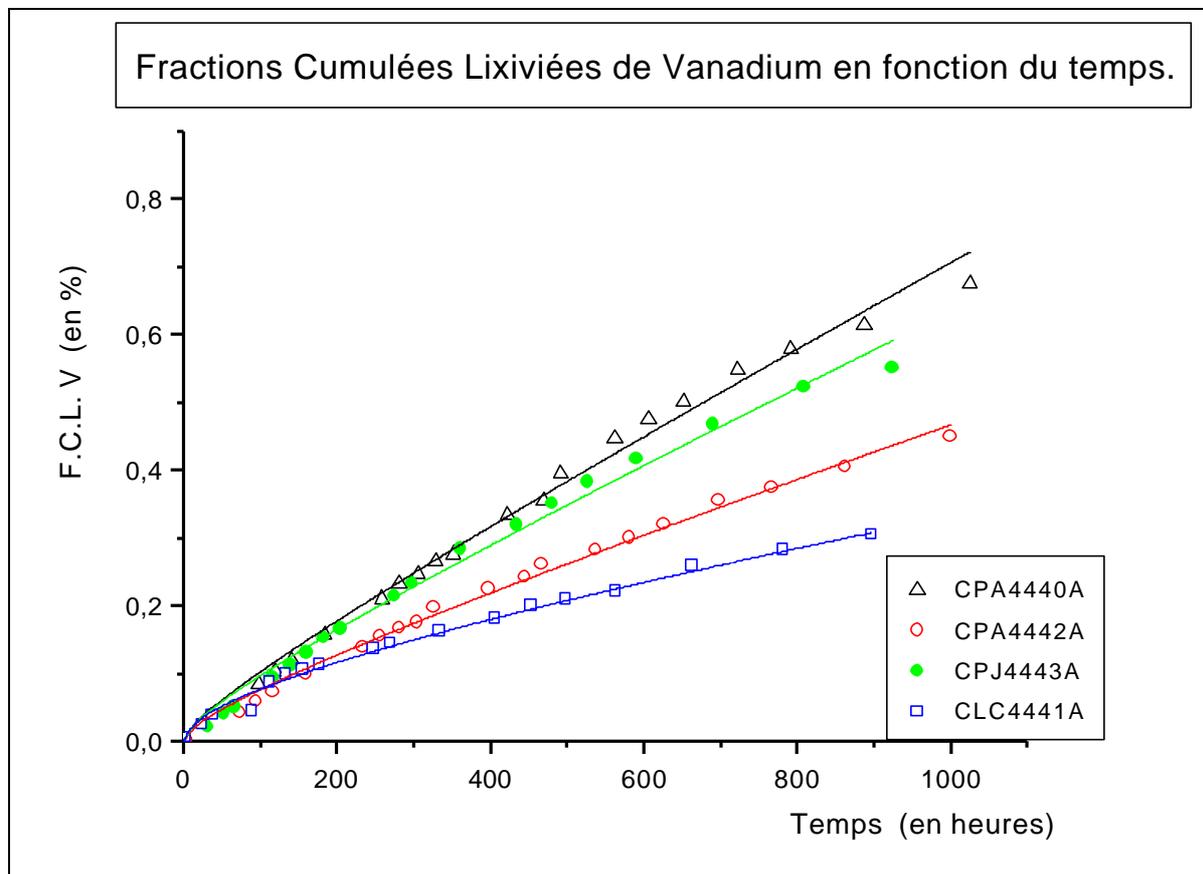
Tous les ciments présentent un relargage initial de surface, avant l'établissement de régimes continus linéaires ou diffusionnels.

#### **C.II.III.iv Relargage du Plomb**

Le plomb n'a jamais été détecté dans les lixiviats quel que soit le ciment étudié, même en utilisant des méthodes de détection plus sensibles que la spectrométrie ICP-AES (spectrométries d'Absorption Atomique en Four et ICP-MS). Le plomb est l'élément le moins concentré des éléments métalliques étudiés dans les deux ciments CPA-CEM I (18 mg/kg dans le CPA n°4440A, non détecté dans le CPA n° 4442A) et dans le CPJ n°4443A (26 mg/kg). Il n'est présent qu'à 59 mg/kg dans le CLC-CEM V/A n°4441A. Il paraît probable que le plomb solubilisé reprécipite, s'adsorbe, ou précipite de manière non réversible dans une phase hydratée du ciment. Il vaut donc la peine de suivre particulièrement les profils de plomb en ICP-MS Ablation Laser dans les zones dégradées des échantillons lixiviés (cf. 3.1.2.2 ).

### C.II.III.v Relargage du Vanadium

Les courbes cinétiques de relargage du vanadium sont données sur le graphique 34, et les paramètres des régressions obtenues sont rassemblés dans le tableau 27.



Graphique 34 - Cinétiques de relargage du vanadium lors de la lixiviation des quatre pâtes de ciment (E/C=0,5) échantillons (CPA-CEM I n°4440A, CPA-CEM I n°4442A, CPJ-CEM II/A n°4443A et CLC-CEM V/A n°4441A) à 20°C et pH=5.

Mécanismes contrôlant le relargage					
	Phénomènes de surface $[k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})]$		Diffusion $[k_3 \cdot \sqrt{t}]$	Réaction chimique de dissolution ou de précipitation $[k_4 \cdot t]$	Coefficient de corrélation $r^2$
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	
<b>Ciment</b>					
CPA-n°4440A	-	-	0,00461	0,00056	0,993
CPA-n°4442A	-	-	0,00432	0,00033	0,995
CPJ-n°4443A	-	-	0,00484	0,00048	0,992
CLC-n°4441A	-	-	0,00638	0,00013	0,992

Tableau 27 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Vanadium

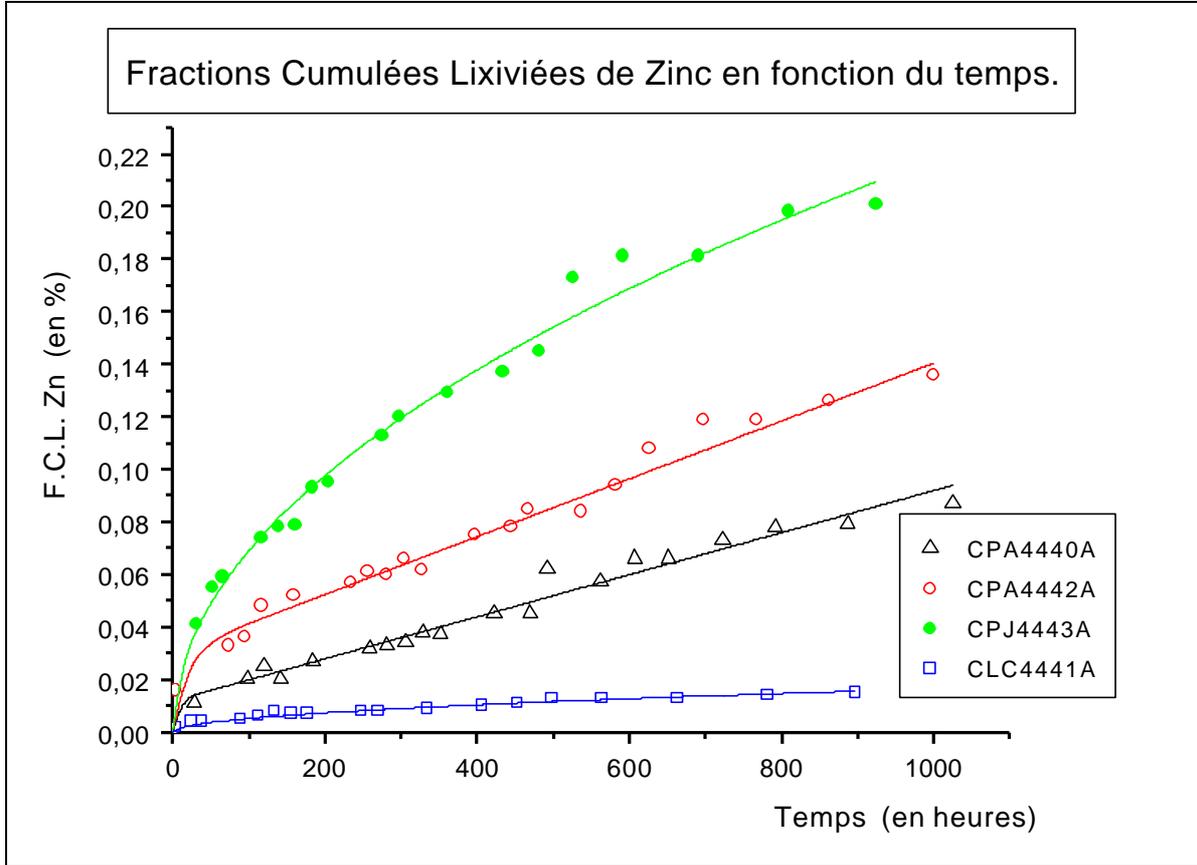
Les F.C.L de vanadium sont les plus élevées de toutes celles mesurées (environ deux fois supérieures à celles du chrome). Le comportement du vanadium est à rapprocher de celui du chrome, également stable sous une forme oxyanionique (chromates ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) et vanadates ( $\text{VO}_4^{3-}$ )) dans les eaux interstitielles des ciments. Pourtant, le vanadium n'est pas relargué selon un régime purement diffusionnel, comme l'est le chrome. Son relargage est contrôlé par une cinétique mixte (diffusion + réaction chimique), ce qui met en évidence une interaction particulière des ions vanadates avec des hydrates du ciment.

On observe d'importantes différences de niveaux de relargage entre les deux ciments CPA-CEM I. On note aussi que le relargage plus important (proportionnellement) de l'échantillon CPJ-CEM II/A qui provient peut être de la plus grande disponibilité du vanadium contenu dans les fines de cuisson.

Enfin, le vanadium est toujours moins relargué par le CLC-CEM V/A, qui a la diffusivité la plus faible.

### C.II.III.vi Relargage du Zinc

Les courbes cinétiques de relargage du zinc sont données sur le graphique 35, et les paramètres des régressions obtenues sont rassemblés dans le tableau 28.



Graphique 35 - Cinétiques de relargage du zinc lors de la lixiviation des quatre pâtes de ciment ( $E/C=0,5$ ) échantillons (CPA-CEM I n°4440A, CPA-CEM I n°4442A, CPJ-CEM II/A n°4443A et CLC-CEM V/A n°4441A) à 20°C et pH=5.

Mécanismes contrôlant le relargage					
	Phénomènes de surface $[k_1 \cdot (1 - e^{-k_2 \cdot t})]$		Diffusion $[k_3 \cdot \sqrt{t}]$	Réaction chimique de dissolution ou de reprécipitation $[k_4 \cdot t]$	Coefficient de corrélation
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$r^2$
<b>Ciment</b>					
CPA-n°4440A	0,0119	0,04929	-	0,0008	0,975
CPA-n°4442A	0,02987	0,24762	-	0,00011	0,985
CPJ-n°4443A	-	-	0,000689	-	0,988
CLC-n°4441A	-	-	0,00052	-	0,962

Tableau 28 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Zinc

Les F.C.L sont environ deux fois plus faibles que pour le cuivre. Après initialisation de la lixiviation, on relève pour le zinc une cinétique linéaire, similaire à celle du silicium pour les deux CPA-CEM I (comme pour le cuivre et le nickel). Cette cinétique est peut être représentative d'un lent relargage du zinc lors de la dissolution des CSH dans la zone dégradée. Concernant les F.C.L, on remarque qu'elles sont proportionnellement peu différentes pour les deux CPA-CEM I, quoiqu'ils contiennent des teneurs en zinc très différentes (69 mg/kg pour le CPA-n°4440A et 248 mg/kg pour le CPA-n°4442A) en relation avec la valorisation de pneus usagés utilisée dans le process du CPA n°4442A. **Ceci prouve que le paramètre « source » a assez peu d'influence sur le degré de fixation du zinc dans les phases hydratées.**

Pour le CPJ-CEM II/A, on observe le même comportement que pour le nickel, c'est à dire une cinétique de type diffusionnelle en rapport avec l'ajout de fines de cuisson contenu dans ce ciment.

On retrouve également ce type de cinétique pour le CLC-CEM V/A, en rapport avec l'ajout de cendres volantes, qui apporte majoritairement ce métal. Le niveau de relargage relatif de ce type de ciment, reste toujours le plus faible des quatre ciments étudiés.

## C.II.IV CONCLUSION

Les cinétiques de relargage des métaux lourds en traces, obtenues, amènent à faire les observations suivantes :

- Les relargages des pâtes de ciment CLC-CEM V/A, sont les plus faibles de toutes les matrices étudiées, à cause de leur plus faible diffusivité, de leur plus faible taux de portlandite, mais aussi parce que les métaux lourds proviennent majoritairement des cendres volantes ajoutées qui réagissent très lentement.
- Le chrome est relargué selon un régime contrôlé par la diffusion pour toutes les matrices cimentaires. Conformément aux mécanismes de fixation décrits dans l'étude bibliographique, ce régime pourrait être lié à la libération du chrome par l'ettringite, elle-même régie par une diffusion à « front rentrant ».
- Les cations divalents ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) sont relargués selon une cinétique de dissolution lente (cinétique linéaire en fonction du temps) que l'on peut rapprocher de celle des CSH. Toutefois, dans le cas du nickel et du zinc, les ajouts (cendres volantes ou fines de cuisson) introduisent un terme fonction de la racine carrée du temps dans les relargages.
- Le plomb n'est pas relargué, quelle que soit la matrice cimentaire lixiviée.
- Le vanadium est l'élément le plus relargué, bien qu'il ait un mode de relargage différent de celui du chrome.

Pour affiner ces propositions de mécanismes de relargage, obtenues à partir des cinétiques, nous allons étudier dans la partie suivante, la distribution des métaux lourds en traces dans la zone dégradée par ICP-MS à Ablation Laser.

### **C.III LOCALISATION DES METAUX LOURDS EN TRACES DANS LES ZONES DEGRADEES.**

L'analyse d'éléments en traces et ultra-traces dans les liquides ou les solides a connu un développement important ces dernières années avec l'avènement du couplage entre la spectrométrie Plasma à Couplage Inductif (ICP) et la spectrométrie de masse (MS) [D5] (1989). L'analyse des matériaux utilisant le triple couplage de la Spectrométrie ICP, de la Spectrométrie de Masse (MS) et de l'échantillonnage par Ablation Laser (ICP-MS-LA), cumule l'avantage d'une analyse in situ et locale du matériau solide grâce à l'ablation laser (sans dilution liée à la mise en solution) et de la grande sensibilité de la détection ICP-MS (de l'ordre du ppm dans un matériau solide). Cette technique semble donc parfaitement adaptée pour suivre la localisation des métaux en traces étudiés (50-300 ppm) dans les pâtes de ciment, et notamment dans les zones dégradées des échantillons lixiviés.

#### **C.III.1 METHODE EXPERIMENTALE**

Les mesures ICP-MS à Ablation Laser ont été effectuées au **Laboratoire d'Analyses Radiochimique et Chimique du Service de Caractérisation et de Contrôle des Déchets du Commissariat à l'Energie Atomique de Cadarache (13)**. L'appareil utilisé était un spectromètre ICP-MS P.O.E.M.S (modèle : **Plasma Optical Emission Mass Spectrometer**, Thermo-Jarrell-Ash, Groupe THERMO-OPTEK, Franklin, MA, USA) couplé au système d'ablation laser LSX-100 (CETAC TECHNOLOGIES, Omaha, NE, USA).

La source laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) Nd-Yag (grenat d'aluminium et yttrium dopé au néodyme) pulsée produit un faisceau monochromatique ( $\lambda=266$  nm) très dense de photons d'une puissance de l'ordre de 3 mJ (puissance maximum du laser), représentant, sur le solide étudié, une énergie surfacique de l'ordre de  $10^{10}$  watts par  $\text{cm}^2$  au point d'impact du faisceau. L'ablation résulte alors de processus physiques complexes incluant le chauffage de la surface du solide, la vaporisation (création d'un micro-plasma local), la dissociation et l'excitation du matériau [A8] (1999). Une fois l'échantillon placé sous vide dans la chambre d'ablation sur une platine motorisée (le faisceau laser restant fixe), des particules solides sont ablatées puis entraînées vers la torche ICP par un flux d'argon. Le sillon laissé par le faisceau laser a une épaisseur variant entre 20 et 100  $\mu\text{m}$  selon la densité et la dureté du matériau analysé, et la puissance du laser. La figure 27 décrit le principe de fonctionnement du système d'ablation utilisé (LSX 100). Au niveau du plasma produit par la torche I.C.P, les particules solides du matériau (quelques nanomètres de diamètre) sont atomisées et ionisées. Une fraction de la partie centrale du plasma est alors extraite, à travers un orifice d'échantillonnage, vers une enceinte maintenue sous basse pression; les éléments sont alors transportés sous forme d'un jet supersonique.

Une partie de ce jet passe à travers un deuxième orifice, dit d'écrémage. Les ions positifs sont extraits et transportés au moyen d'un assemblage de lentilles électromagnétiques, puis filtrés en fonction de leur rapport masse / charge ( $m/z$ ), par un analyseur quadripolaire. Les ions de même rapport  $m/z$  sont détectés par un système de multiplications d'électrons, le signal étant enregistré dans une mémoire tampon jusqu'à la fin de la mesure de tous les ions analysés. Au terme de chaque série d'analyses, les données sont transférées vers le système de traitement informatisé.

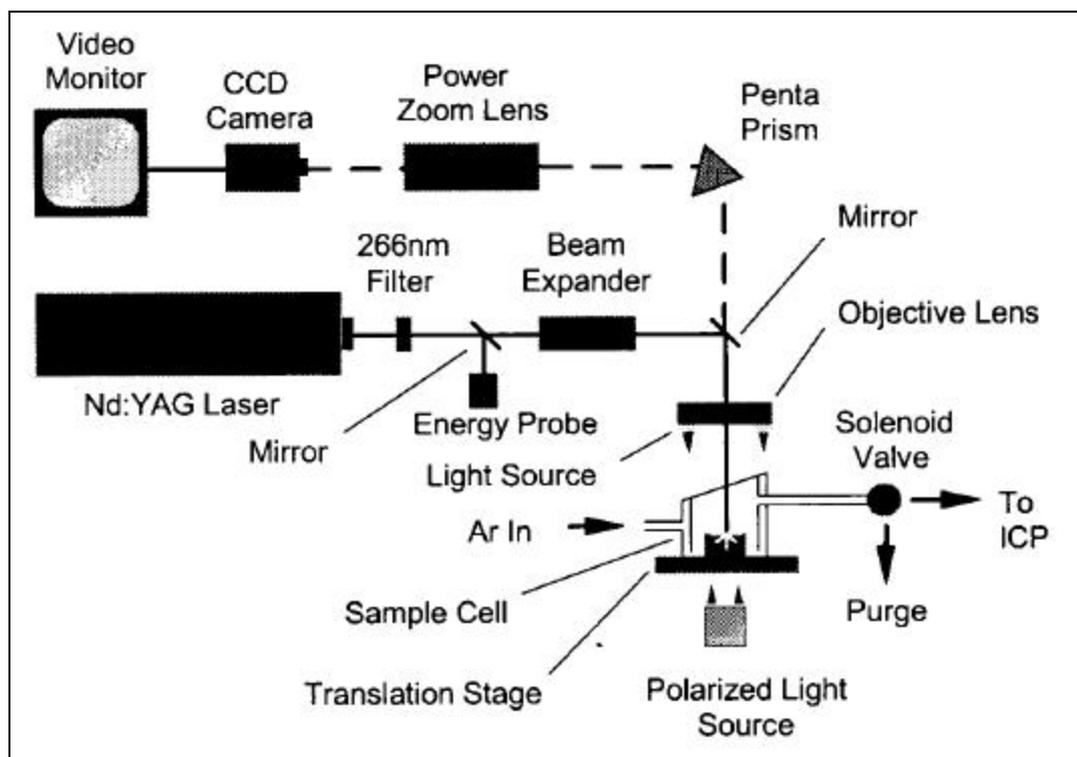


Figure 27 – Principe de fonctionnement la cellule d'ablation laser (LSX 100) utilisée.

Expérimentalement, on a choisi d'analyser les six métaux en traces (Cr à  $m/z=52$ , Cu à  $m/z=63$ , Ni à  $m/z=60$ , Pb à  $m/z=208$ , V à  $m/z=51$  et Zn à  $m/z=66$ ), le fer (Fe à  $m/z=57$ ) et le silicium (Si à  $m/z=29$ ), élément majeur des pâtes de ciment mais qui forme les CSH (très stables, même dans la zone dégradée (cf. 4.1.1.3)).

Pour nos analyses, **l'échantillon lixivié étudié**, monté en section polie, **se déplace dans la cellule d'ablation laser au cours de l'analyse à une vitesse de 5  $\mu\text{m}$  par seconde**. Sur chaque échantillon, on a réalisé trois sillons d'analyse de 5000  $\mu\text{m}$  de long, de l'intérieur vers la surface (cf. photo 4). L'ICP-MS donne une analyse toutes les quatre secondes (temps nécessaire pour la mesure des huit éléments), l'échantillon s'étant alors déplacé de 20  $\mu\text{m}$ . Chaque sillon est éloigné de ses voisins de 0,5 mm. Le faisceau laser laisse des sillons d'ablation d'environ 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (cf. photos 5 et 6) ; on observe d'ailleurs que le cratère laissé par le faisceau laser dans la zone saine n'est pas semblable à celui de la zone dégradée, plus tranché et plus profond ; ceci est sûrement en relation avec la plus grande porosité et la plus faible dureté du matériau dans la zone dégradée.

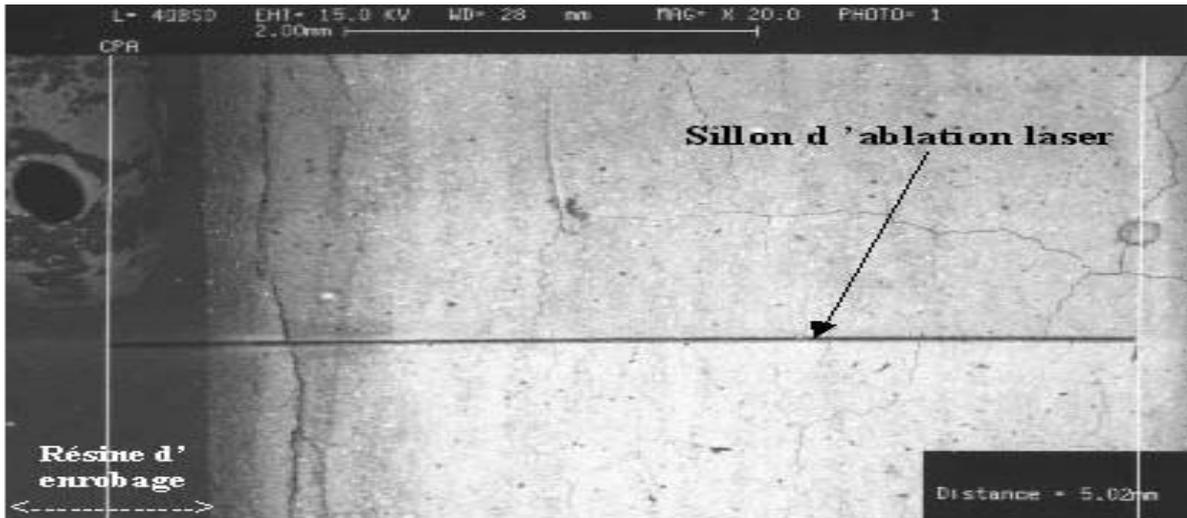


Photo 4 – Photo MEB d'un sillon d'ablation laser sur un échantillon CPA-CEM I lixivié à 20°C, pH=5 pendant 1000 heures (G=20X)



Photo 5 – Photo MEB du sillon d'ablation laser (20µm de largeur) laissé sur un échantillon dans la zone saine (G=550.x)

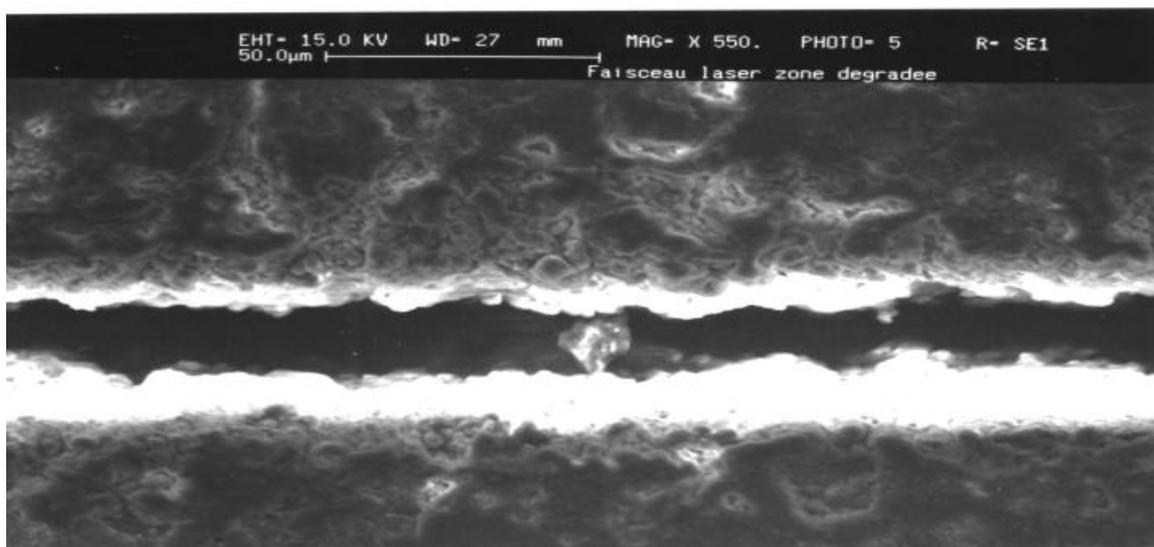
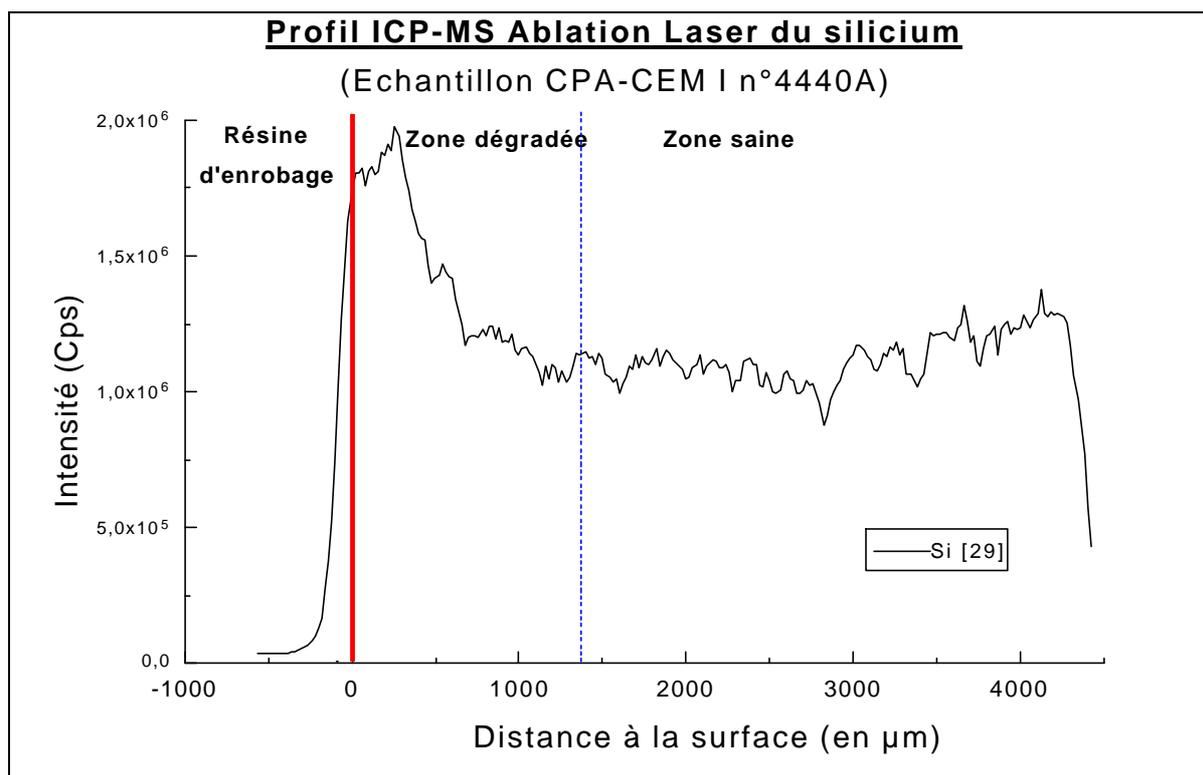


Photo 6 - Photo MEB du sillon d'ablation laser (20µm de largeur) laissé sur un échantillon dans la zone dégradée (G= 550 x)

### C.III.II NORMALISATION DES MESURES ICP-MS-LA POUR LEUR INTERPRETATION QUALITATIVE

L'interprétation des mesures ICP-MS à Ablation LASER est délicate car elle fournit des signaux variables en fonction de l'homogénéité physique (dureté, porosité, densité, état de surface, etc...) et chimique du matériau. L'analyse quantitative d'éléments traces, dans les matériaux naturels en particulier, se heurte souvent aux problèmes d'étalonnage, et requiert l'utilisation de stratégies de calibration particulières ([C5] (2000), [L9] (1996), [C6] (1999)) (standards internes, reconstitution de matrices, etc...). L'analyse qualitative est plus aisée, quoique les zones dégradées soient par définition, des zones de grande variabilité minéralogique (dissolution des hydrates) et texturale (augmentation de la porosité).

**Nous avons donc choisi d'utiliser le silicium comme signal de référence vue la grande stabilité des CSH dans la zone dégradée** (cf. 3.1.1.3), validée par le faible relargage du silicium (Fractions Cumulées Lixiviées inférieures à 0,5% au bout de 1000 heures de lixiviation). Le graphique 36 représente la variation des intensités obtenue pour le silicium par ICP-MS-LA dans la zone dégradée de l'échantillon CPA-CEM I n°4440A.



Graphique 36 – Variations du signal du silicium mesuré par ICP-MS-LA

On constate que le signal (brut) augmente dans la zone dégradée, ce qui correspond à une profondeur d'ablation plus importante dans cette zone en relation avec la moindre résistance mécanique de la zone dégradée (la remarque confirme les observations faites sur l'aspect du sillon d'ablation dans les zones saine (photo 5) et dégradée (photo 6)).

Ceci nous permet donc d'utiliser ce signal comme référence pour l'interprétation **qualitative** des signaux ICP-MS-LA des métaux en traces.

Nous présenterons donc systématiquement, dans les paragraphes suivants, le profil ICP-MS-LA de chaque métal trace avec celui du silicium, en regard des informations sur la distribution des métaux en traces dans les zones dégradées des échantillons lixiviés.

Par ailleurs, pour les profils du nickel et du chrome, nous observons des discontinuités du signal à l'immédiate interface entre l'échantillon et la résine d'enrobage, qui ne sont, vraisemblablement, que des artefacts analytiques. Ces zones ne seront pas utilisées dans les interprétations.

### **C.III.III LOCALISATION DES METAUX EN TRACES DANS LES ZONES DEGRADEES PAR ICP-MS-LA**

Les masses atomiques pour les analyses d'ICP-MS Ablation Laser ont été choisies en tenant compte des interférences possibles par rapport aux éléments constitutifs de notre matrice. Ainsi, les isotopes retenus sont : Si [29 u.m.a, abondance isotopique = 4,670 %], Cr [52 u.m.a, abondance isotopique = 83,789 %], Cu [65 u.m.a, abondance isotopique = 30, 830%], Ni [60 u.m.a, abondance isotopique = 26,100%], Pb [208 u.m.a, abondance isotopique = 52,400%], V [51 u.m.a, abondance isotopique = 99,750%] et Zn [66 u.m.a, abondance isotopique = 27,900%].

Les conditions de plasma utilisées étaient :

Puissance du générateur hautes fréquence : 1350 w, Débit du gaz auxiliaire : 1,5 l/min, Débit du gaz plasmagène : 14 l/min et débit du gaz (argon) vecteur de l'ablation laser : 1 l/min.

Nous présentons dans la partie suivante, le détail des résultats des profils ICP-MS Ablation Laser obtenus pour l'échantillon CPA-CEM I n°4440A lixivié pendant 1025 heures. Les profils obtenus pour les trois autres ciments étant regroupés dans l'annexe E et commentés dans le paragraphe 3.3.3.2.

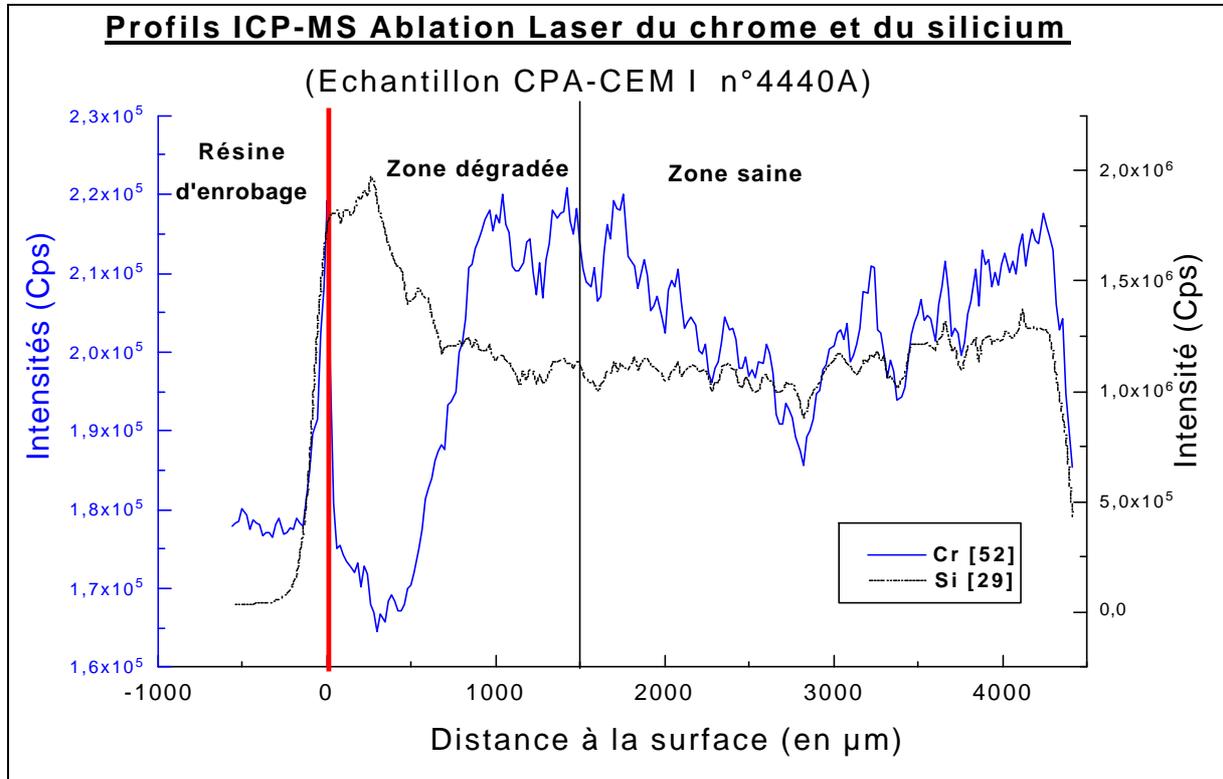
#### **C.III.III.i Ciment CPA-CEM I n°4440A**

Les profils ICP-MS Ablation Laser sur l'échantillon de CPA-CEM I 4442A, lixivié pendant 1025 heures à 20°C et pH=5 dans le réacteur CTG-LEACHCRETE, est présenté sur les graphiques 35 à 41. On rappelle que l'épaisseur dégradée mesurée pour cet échantillon est de 1350 µm (cf. 2.2.2.4). **Les profils ICP-MS Ablation Laser, donnent donc l'évolution du signal des métaux en traces comparé à celui du silicium (valeurs moyennes des trois sillons de 5000 µm de long).**

Les profils obtenus pour les métaux en traces, sont comparés à celui du silicium (élément constitutif des CSH) dans les graphiques 35 à 40.

## C.III.III.i.i Chrome

Le graphique 37 représente l'évolution des intensités moyennes obtenues pour le chrome et pour le silicium par ICP-MS Ablation Laser selon un sillon d'analyse traversant la zone dégradée.

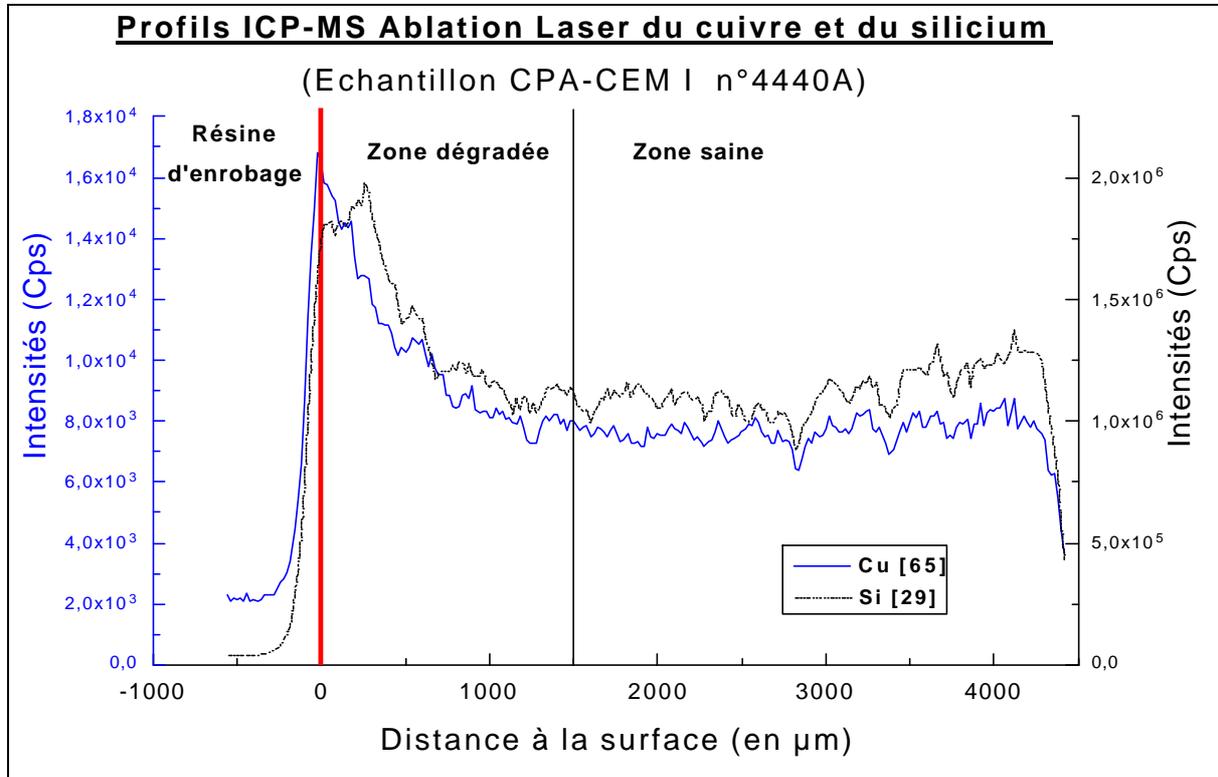


Graphique 37 – Profils ICP-MS-LA du chrome et du silicium dans l'échantillon CPA-CEM I n°4440A.

On observe que la quantité de chrome augmente au début de la zone dégradée, mais surtout **qu'il existe un front net de dissolution de chrome** au milieu de cette zone, alors que la quantité de silice augmente continûment jusqu'à la surface de l'échantillon. Cette diminution peut être attribuée à la dissolution de la phase solide retenant le chrome.

## C.III.III.i.ii Cuivre

Le graphique 38 représente l'évolution des intensités moyennes obtenues pour le cuivre et pour le silicium par ICP-MS Ablation Laser selon un sillon d'analyse traversant la zone dégradée.

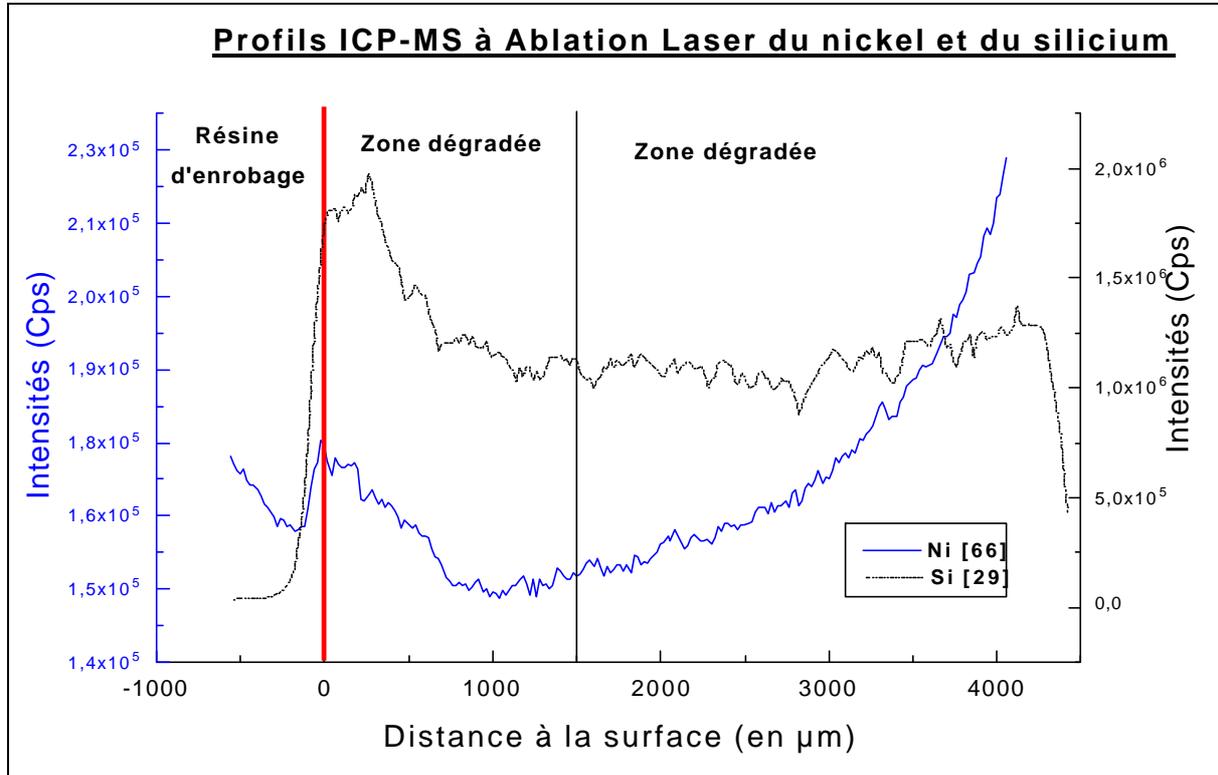


Graphique 38 - Profils ICP-MS-LA du cuivre et du silicium dans l'échantillon CPA-CEM I n°4440A.

Le profil d'analyse montre une augmentation continue de la teneur en cuivre dans la zone dégradée proportionnelle à celle du silicium, ce qui est en accord avec les cinétiques de relargage linéaires en fonction du temps, obtenues précédemment.

## C.III.III.i.iii Nickel

Le graphique 39 représente l'évolution des intensités moyennes obtenues pour le nickel et pour le silicium par ICP-MS Ablation Laser selon un sillon d'analyse traversant la zone dégradée.

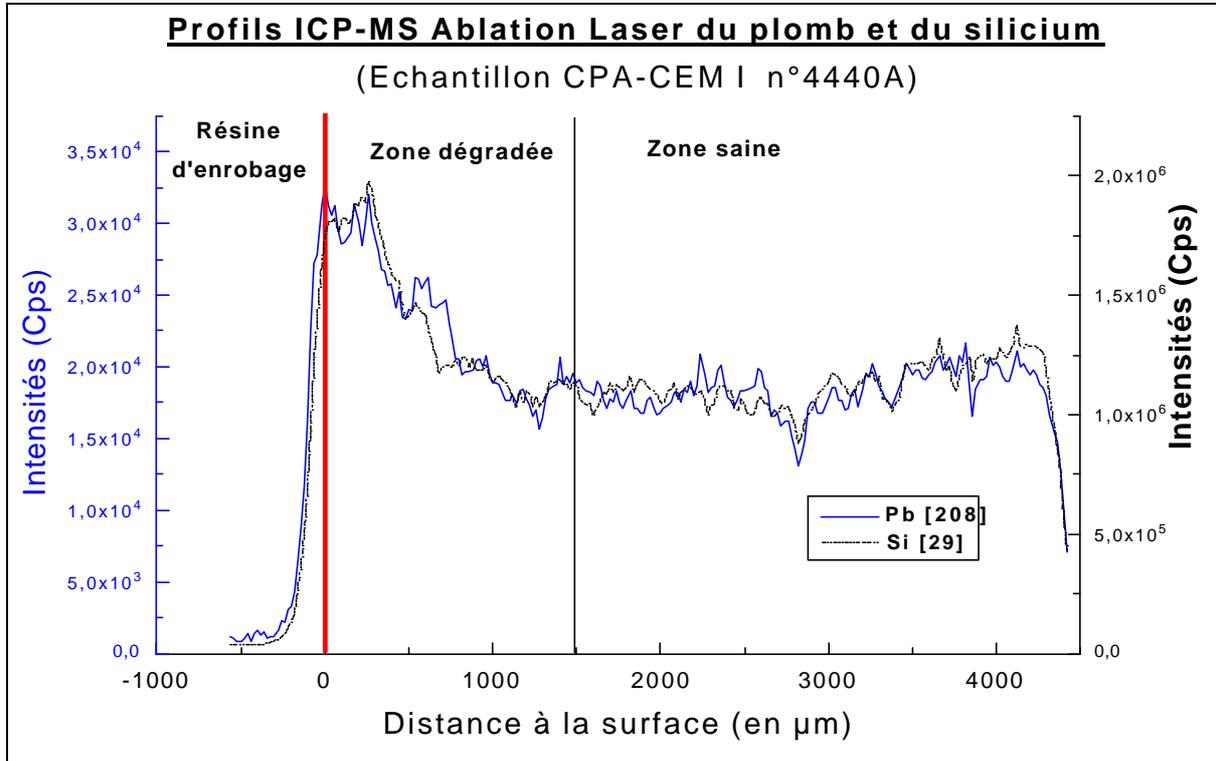


Graphique 39 - Profils ICP-MS-LA du nickel et du silicium dans l'échantillon CPA-CEM I n°4440A.

L'interprétation du signal du Ni (isotope à 66 u.m.a) est difficilement interprétable car il semble que ce signal soit interféré par un fragment moléculaire à la même masse atomique. C'est pourquoi la stabilisation du signal Ni [66] ne paraît quasiment jamais atteinte. Toutefois, dans la zone dégradée, l'intensité du signal semble augmenter proportionnellement à celle du silicium.

## C.III.III.i.iv Plomb

Le graphique 40 représente l'évolution des intensités moyennes obtenues pour le plomb et pour le silicium par ICP-MS Ablation Laser selon un sillon d'analyse traversant la zone dégradée.

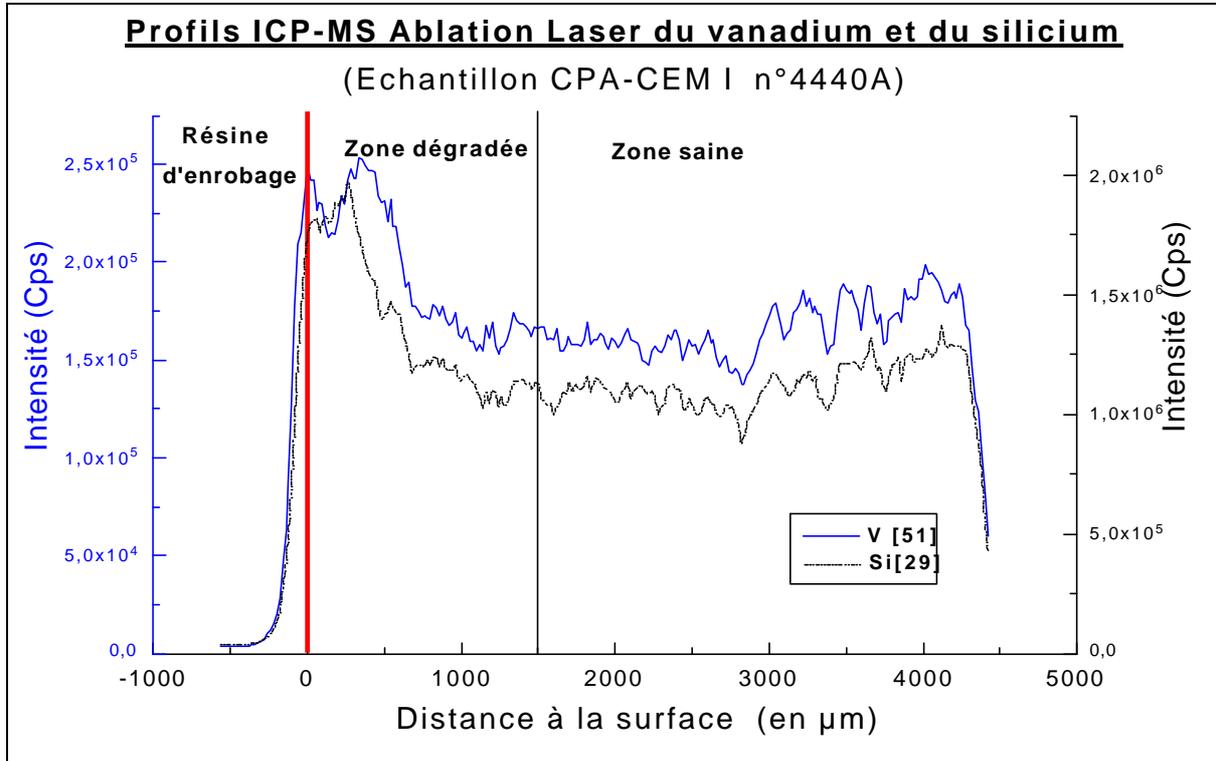


Graphique 40 - Profils ICP-MS-LA du plomb et du silicium dans l'échantillon CPA-CEM I n°4440A.

Le signal obtenu pour le plomb est parfaitement corrélé aux variations du signal du silicium dans la zone dégradée comme dans la zone saine. Le non relargage de ce métal quelle que soit la matrice cimentaire, peut être interprété comme une affinité (ou liaison) forte du plomb avec les CSH.

C.III.III.i.v Vanadium

Le graphique 41 représente l'évolution des intensités moyennes obtenues pour le vanadium et pour le silicium par ICP-MS Ablation Laser selon un sillon d'analyse traversant la zone dégradée.

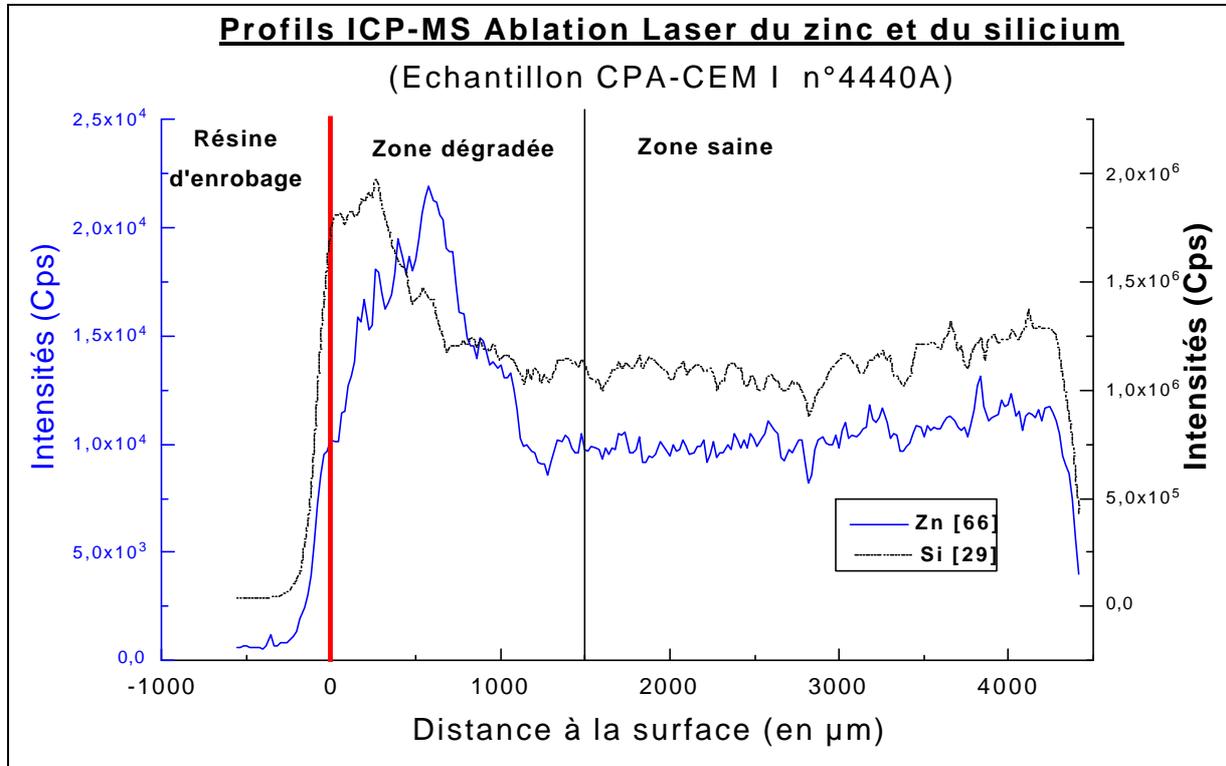


Graphique 41 - Profils ICP-MS-LA du vanadium et du silicium dans l'échantillon CPA-CEM I n°4440A.

Le signal du vanadium augmente dans la zone dégradée comme celui du silicium. Toutefois il atteint son maximum avant le silicium.

## C.III.III.i.vi Zinc

Le graphique 42 représente l'évolution des intensités moyennes obtenues pour le zinc et pour le silicium par ICP-MS Ablation Laser selon un sillon d'analyse traversant la zone dégradée.



Graphique 42 - Profils ICP-MS-LA du chrome et du silicium dans l'échantillon CPA-CEM I n°4440A.

On observe également une augmentation de la teneur en zinc dans la zone dégradée. Mais elle n'est pas strictement proportionnelle à celle du silicium qui atteint, elle, son maximum à la surface de l'échantillon.

### C.III.III.ii Synthèse des résultats d'ICP-MS-LA pour les quatre ciments étudiés

L'ensemble des profils d'ICP-MS Ablation Laser (valeurs moyennes des trois sillons d'analyse parallèles de 5000 µm de longueur, traversant la zone dégradée) réalisés sur les trois autres échantillons lixiviés (CPA-CEM I n°4442A, CPJ-CEM II/A n°4443A et CLC-CEM V/A 4441A) est rassemblé dans l'annexe E.

#### C.III.III.ii.i Chrome

On retrouve bien **un front de dissolution de chrome dans la zone dégradée** du CPA-CEM I n°4442A, mais on n'observe pas de surconcentration de chrome au début de la zone dégradée comme dans le cas du CPA-CEM I n°4440A.

Dans les ciments CPJ-CEM II/A et CLC-CEM V/A, il semble que les ajouts minéraux utilisés (cendres volantes, fines de cuisson) amènent une variabilité du signal qui ne permet pas de conclure sur le comportement du chrome dans la zone dégradée.

#### C.III.III.ii.ii Cuivre

Comme dans le cas du ciment CPA-CEM I n°4440A étudié précédemment, on observe une augmentation du signal du cuivre dans la zone dégradée, proportionnelle à celle du silicium. **Ce comportement se vérifie dans les zones dégradées des deux autres ciments, ce qui, semble indiquer un piégeage du cuivre par une liaison forte avec le silicium.**

#### C.III.III.ii.iii Nickel

Dans tous les profils effectués, le signal du nickel (isotope à 66 u.m.a) est difficilement interprétable, sans doute du fait d'une interférence isobarique. En particulier, le signal du nickel n'est pas stabilisé à l'entrée de la zone dégradée. Malgré tout, l'ensemble des signaux du nickel augmente dans la zone dégradée comme le signal du silicium. **Il semble aussi avoir une affinité particulière du nickel avec le silicium même si l'interprétation des signaux est délicate.**

#### C.III.III.ii.iv Plomb

Le signal du plomb dans l'échantillon CPA-CEM II/A n°4442A paraît augmenter dans la zone dégradée. La faible quantité de plomb (<6 mg/kg) dans ce ciment explique sans doute qu'on obtienne un faible signal par ailleurs assez instable.

Dans le CPJ-CEM II/A (composé à partir du même clinker que le CPA-CEM I n°4442A mais comprenant plus de plomb issu de l'incorporation de cendres de fours), on retrouve un **signal parfaitement corrélé à celui du silicium**, avec notamment une augmentation importante dans la zone dégradée.

On constate le même comportement du plomb dans le ciment CLC-CEM V/A n°4441A.

#### C.III.III.ii.v Vanadium

Comme dans la zone dégradée du CPA-CEM I n°4440A, le signal du vanadium du CPA-CEM I n°4442A augmente dans la zone dégradée.

Les signaux obtenus pour le ciment CPJ-CEM II/A et CLC-CEM V/A sont irréguliers, en relation avec la localisation du vanadium dans les fines de cuisson (dans la CPJ-CEM II/A) et dans les cendres volantes (dans le CLC-CEM V/A). Toutefois, pour ces deux ciments aussi, on observe une augmentation des signaux du vanadium dans les zones dégradées.

**Ces observations semblent indiquer l'existence d'une interaction du vanadium avec des hydrates du ciment que l'on ne peut toutefois identifier de façon univoque.**

#### C.III.III.ii.vi Zinc

Le profil du zinc dans le CPA-CEM I n°4442A est similaire à celui du CPA-CEM I n°4440A, notamment pour l'augmentation du signal dans la zone dégradée. En effet, le maximum du pic du signal du zinc survient systématiquement avant celui du silicium qui est à l'interface des échantillons.

On retrouve le même effet dans les zones dégradées des échantillons de ciment CPJ-CEM II/A et CLC-CEM V/A, avec des variations du signal importantes dans les zones saines, selon les localisations du zinc dans les fines de cuisson et les cendres volantes utilisées.

### **C.III.III.iii Conclusion**

L'analyse qualitative des profils ICP-MS Ablation laser montre que :

- le chrome présente un front de dissolution dans la zone dégradée que l'on peut rapprocher de celui des ettringites.
- Les teneurs en métaux divalents (Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II)) sont corrélées avec plus ou moins d'acuité avec l'augmentation du silicium des feuillettes silicates des CSH, dans la zone dégradée.
- Le vanadium de forme chimique stable oxyanionique similaire au chrome semble interagir en partie la matrice cimentaire, mais pas directement avec les ettringites (pas de front de dissolution) comme pour le chrome.

Les profils d'analyse par ICP-MS Ablation Laser fournissent des informations complémentaires des courbes cinétiques de relargage obtenues précédemment et de l'évolution minéralogique de la zone dégradée, qu'il faut analyser en parallèle pour envisager les mécanismes de rétention des métaux lourds en traces dans les hydrates du ciment.

Nous abordons donc maintenant cette discussion générale sur les mécanismes mis en jeu.

## **D DISCUSSION GENERALE**

Cette discussion présente la synthèse des résultats de l'analyse des cinétiques de relargage obtenues grâce au montage mis au point, avec celle de l'évolution des phases majeures des pâtes de ciment lors de la lixiviation et celle de la répartition des métaux en traces dans le solide lixivié.

Ces données expérimentales sont confrontées aux modèles existant dans la littérature (en ce qui concerne les phases majeures) ainsi qu'aux éléments de réponse publiés sur les mécanismes de fixation des métaux lourds dans les hydrates de ciment. Nous en tirons des conclusions sur les modes de relargage et de piégeage des métaux lourds présents en traces dans les pâtes de ciment ainsi que des hypothèses sur les mécanismes structuraux d'intégration dans les hydrates.

## D.I INFLUENCE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PATE DE CIMENT

En premier lieu, il convient de remarquer que les niveaux de relargage des métaux lourds en traces sont fortement conditionnés par les caractéristiques physico-chimiques des pâtes de ciment.

Ainsi note t-on que **l'augmentation de la résistance à la lixiviation (épaisseurs dégradées mesurées) de la pâte de ciment est directement liée à son efficacité pour le piégeage des métaux.** L'emploi notamment d'ajouts pouzzolaniques (cendres volantes) et hydrauliques latents (comme l'est le laitier), diminue la diffusivité des pâtes par formation d'un réseau de CSH propre, qui se superpose à celui issu de l'hydratation du clinker. L'effet de dilution du clinker et la réaction pouzzolanique des cendres renforcent ces propriétés de résistance à la lixiviation en diminuant le taux de portlandite de la pâte de ciment.

Mais la seule diffusivité ne détermine pas les qualités de résistance à la lixiviation des pâtes, puisque les pâtes de ciment CPJ-CEM II/A qui ont la plus grande diffusivité des quatre matrices étudiées, ont des épaisseurs dégradées et des niveaux de relargage inférieurs aux deux CPA-CEM I. Ce phénomène s'explique vraisemblablement par la présence dans ce ciment CPJ-CEM II/A de 12 % de filler calcaire dont l'effet tampon renforce visiblement la résistance à la lixiviation de la matrice en milieu acide.

Cette observation sur la qualité de résistance à la lixiviation des matrices cimentaires et des quantités relarguées dans les lixiviats, laisse penser **d'une manière générale que les métaux en traces sont principalement retenus dans les hydrates de ciment et ne sont relargués qu'en fonction de l'avancement de la zone dégradée qui se crée lors de la lixiviation.** Cette hypothèse d'une interaction majoritaire des métaux et des hydrates est d'ailleurs confortée par le fait que le classement des solubilités théoriques des hydroxydes métalliques au pH de l'eau interstitielle (cf. 1.2.2) ne détermine pas directement celui de l'importance quantités relarguées.

## D.II MECANISMES DE RELARGAGE ET DE PIEGEAGE DES METAUX LOURDS EN TRACES

### D.II.1 LES METAUX LOURDS DIVALENTS

#### ⇒ Comportement général :

Le cas des métaux lourds divalents Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn(II) est relativement homogène : nous obtenons des cinétiques de relargage des métaux en traces de type linéaire en fonction du temps (comme celle du silicium), ce qui caractérise un phénomène limité par une réaction de dissolution. D'autre part, les profils de métaux lourds en traces, déterminés par ICP-MS Ablation Laser, sont fortement corrélés avec celui du silicium, notamment dans les zones dégradées.

**Ceci indique donc que ces métaux divalents (Me(II)) en traces s'incorporent majoritairement dans les CSH** lors de l'hydratation, et que leur relargage est contrôlé par la cinétique de dissolution des CSH.

Ce résultat est en accord avec les principales données bibliographiques (cf. 1.5) bien que la plupart de ces études aient été réalisées avec des teneurs métalliques beaucoup plus importantes et des incorporations sous forme de sels solubles au moment de l'hydratation. Ceci prouve aussi la forte affinité des métaux divalents avec les tétraèdres de silicium, dont la structure en feuillets est très stable, même dans la zone dégradée. Cette structure se dissocie en un gel de silice amorphe uniquement à l'approche de l'interface (cf. 3.3.3). On peut en déduire que la liaison Me(II)-Si est très forte, et que les métaux ne sont relargués qu'en fonction de la lente dissociation des feuillets silicates.

#### ⇒ Cas particulier du plomb :

Le plomb est particulier car il reste indétectable quels que soient le ciment lixivié et la durée de l'essai de lixiviation. Par ailleurs, les profils ICP-MS Ablation Laser des zones dégradées montrent une parfaite corrélation entre le signal du plomb et celui du silicium, ce qui conforte l'hypothèse d'un piégeage important dans les CSH. Cette très forte affinité du plomb avec les CSH a été également relevée par Moulin [M7] (1999) bien qu'elle ait étudié des teneurs beaucoup plus importantes.

#### ⇒ Cas particulier du zinc

Le cas du zinc est un peu différent, dans la mesure où, dans les quatre matrices lixiviées étudiées, son signal en ICP-MS-LA diminue systématiquement de manière importante à proximité de l'interface. En rapprochant cette observation de la dissociation des feuillets silicates des CSH en un gel de silice à l'approche de l'interface ciment / solution lixivante (cf. 3.1.3), on peut faire l'hypothèse d'un piégeage du zinc dans l'interfeuille des CSH au même titre qu'un atome de calcium et non pas en liaison forte avec un tétraèdre de silicium externe. Cette hypothèse de mécanisme de piégeage est représentée sur la figure 28.

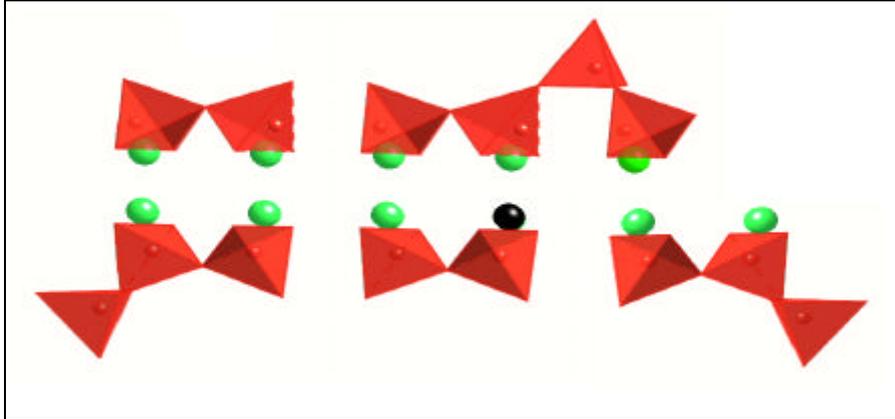


Figure 28 – Mécanisme proposé pour la rétention du zinc dans les CSH (tétraèdres de silicium, atomes de calcium (sphères claires) et atome de zinc (sphère noire)).

#### ⇒ Métaux apportés par des constituants autres que le clinker :

L'analyse comparée des ciments CPA-CEM I d'une part et des ciments CPJ-CEM II/A et CLC-CEM V/A d'autre part, montre des différences dans les cinétiques de relargage. Il apparaît que l'introduction de métaux lourds provenant de constituants secondaires modifie systématiquement les cinétiques (et donc vraisemblablement les mécanismes) de relargage en introduisant un terme en racine carrée du temps.

On remarque nettement cet effet en comparant les cinétiques de relargage du cuivre, du nickel et du zinc (cf. 3.2).

Lorsque le métal en traces provient majoritairement du clinker, par exemple pour le cuivre dans l'échantillon CPJ-CEM II/A, on observe des cinétiques de relargage similaires (contrôlées par une réaction de dissolution).

A l'inverse, lorsque le métal en traces provient majoritairement d'un constituant du ciment différent du clinker (comme le nickel et le zinc dans les fines de cuisson (CPJ-CEM II/A) ou dans les cendres volantes (CLC-CEM V/A)), on obtient des relargages différents contrôlés par un terme fonction de la racine carrée du temps. Cet effet est surprenant, surtout pour les ciments aux cendres volantes : pour eux on aurait plutôt prévu une cinétique de relargage des métaux lourds fonction de la lente réaction de dissolution des cendres. Ce cas particulier souligne bien les limites de ce que peut apporter la seule exploitation numérique des cinétiques de relargage.

## D.II.II LES METAUX DE FORME STABLE OXYANIONIQUE

### ⇒ Le Chrome :

Nous avons pu expliciter assez précisément, les mécanismes du relargage, aussi bien que de rétention, du chrome présent en traces dans les matrices cimentaires. Dans un premier temps, nous avons mesuré, pour les quatre pâtes de ciment, des cinétiques contrôlées par la diffusion. Parallèlement, nous avons validé expérimentalement l'hypothèse formulée par Adenot [A7] (1997) de la reprécipitation et de la redissolution de l'ettringite selon un front net (conduisant à un relargage purement diffusionnel des espèces solubilisées) à l'intérieur des zones dégradées. La validation s'appuyant sur des cartographies MEB-EDS du soufre dans en premier temps, puis, de manière univoque sur l'évolution de la quantité d'ettringite dans la zone dégradée déterminée par la Diffraction des Rayons X locale. Enfin, nous avons relié ce front de reprécipitation d'ettringite dans la zone dégradée aux fronts de dissolution du chrome, mis en évidence avec les profils ICP-MS-LA de distribution du chrome dans les zones dégradées. Ce fait suggère fortement une **substitution  $\text{CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-}$  dans les ettringites**, qui a par ailleurs été démontré dans le cas de ciments dopés [K7] (1998). Ce mécanisme reste donc vérifié pour le chrome contenu en traces dans les ciments.

De plus, nous avons montré que lors de la lixiviation, il se formait une zone de surconcentration en ettringite secondaire dans la partie lixiviée, fixant également les chromates. Cette ettringite se dissout au cours de la lixiviation par un mécanisme dit « à front rentrant » (cf. 1.3.3.2), ce qui libère les ions  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Le relargage du chrome ainsi dissous est alors contrôlé par une cinétique de diffusion

### ⇒ Le vanadium :

Le mécanisme de rétention et de **relargage du vanadium** est notablement différent de celui du chrome, bien que ce métal soit lui aussi stable dans les eaux interstitielles des ciments sous une forme oxyanionique. Contrairement au chrome (contrôlé par la diffusion pure), le **vanadium** est relargué selon **une cinétique mixte contrôlée par la diffusion et par une réaction de dissolution lente** (linéaire en fonction du temps). On a d'ailleurs relié cette composante linéaire des cinétiques de relargage à des interactions du vanadium avec les hydrates du ciment sans pouvoir précisément définir une phase majoritaire de piégeage. Lors de la lixiviation des matrices cimentaires, les ions vanadates diffuseraient directement vers la solution lixiviante, en interagissant avec des hydrates et seraient ainsi relargués selon une cinétique mixte contrôlée par la diffusion et par une cinétique de réaction.

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

Les objectifs de cette thèse étaient :

- d'établir les cinétiques de relargage des métaux en traces au cours de la lixiviation
- d'identifier les mécanismes mis en jeu lors de ce processus.

Pour cela, nous avons suivi la démarche suivante :

- Mise au point d'un montage de lixiviation dynamique adapté du Soxhlet, permettant un renouvellement continu de la solution lixiviante et une accumulation des espèces relarguées
- Analyse et interprétation des cinétiques de relargage obtenues
- Analyse du solide par deux techniques d'analyse in-situ (DRX locale, ICP-MS-Ablation Laser)
- Confrontation de l'analyse des lixiviats et du solide avec la bibliographie.

Nous avons volontairement choisi des conditions de lixiviation (eau distillée, acidifiée à pH=5) très agressives pour les matrices cimentaires, dans le but d'accéder à la compréhension des mécanismes mis en jeu.

Nous avons pu de la sorte établir des courbes cinétiques de relargage des métaux en traces reproductibles et interprétables. Pour ce type de matrices, rien de tel n'étant reporté dans la littérature jusqu'alors.

Concernant le comportement des métaux en traces dans les matrices cimentaires au cours de la lixiviation, notre approche a permis de montrer que :

- Les cations métalliques divalents en traces Cu(II), Ni(II), Pb(II) et Zn (II) sont principalement piégés dans les CSH. Le relargage de Cu, Ni et Pb étant contrôlé par la lente dissolution de la structure des feuilletts silicatés du CSH. Pour le relargage du Zn, il serait plutôt lié à la dissolution de la partie calcique de cet hydrate.
- Le piégeage du chrome s'opère principalement dans les ettringites, par substitution des sulfates. Il s'explique par un mécanisme dit « à front rentrant » : solubilisation rapide de l'ettringite, et relargage contrôlé par la diffusion du chrome ainsi libéré.
- Le vanadium reste soluble dans les eaux interstitielles, tout en ayant une interaction avec les hydrates des ciments.

D'une manière générale, nos travaux montrent la qualité environnementale des matériaux à base de ciment. Par exemple, dans des conditions aussi fortement agressives, après 1000 heures d'essai, 0,5 % au maximum des métaux en traces sont relargués, alors que dans le même temps environ 5% du calcium et de l'ordre de 30% des alcalins sont passés dans la solution lixiviante.

C'est d'ailleurs une des raisons pour laquelle ce matériau est notamment employé dans le transport de l'eau de consommation humaine (couche de passivation des tuyauterie d'eau en fonte ductile, châteaux d'eau, réservoirs, etc...). La fixation quasi irréversible du plomb dans les CSH est à cet égard exemplaire vis-à-vis, notamment, de la normalisation européenne de plus en plus draconienne qui se met en place.

Pour approfondir les mécanismes de relargage et de piégeage des métaux en traces mis en évidence ou supposés dans ce travail, l'ADEME et l'ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques) envisagent de commencer un nouveau travail de thèse très prochainement. Cette thèse devrait notamment suivre l'approche couplée de l'étude des relargages (en utilisant le dispositif de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE) et des zones dégradées, en employant des techniques d'analyses du solide différentes permettant d'investiguer l'environnement atomique des métaux en traces (spectrométries d'absorption des rayons X (micro-XANES) et RMN ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ )) dans les pâtes de ciment.

Sur le plan industriel, la société des Ciments Calcia-Italcementi Group prévoit de valoriser ce travail par la caractérisation de la qualité environnementale et de la durabilité des matériaux à base de ciment.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [A1]** : ANDREEVA E., SANZHAASUREN R., « Investigation of the process of chemical interaction on aqueous suspensions of tetracalcium aluminoferrite in the presence of gypsum dihydrate », Colloïd Journal USSR traduit en anglais, pp. 197-202, 1977
- [A2]** : ADENOT F., Thèse « Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment », Université d'Orléans, 1992
- [A3]** : ATKINSON A. and NICKERSON A.K., « The diffusion of ions through water-saturated cement », Journal of Material Science, Vol. 19, pp. 3068-3078, 1984
- [A4]** : ANDERSOSON K., ALLARD B., BENGTSSONN M., MAGNUSSON B., « Chemical composition of cement pore solution », Cement and Concrete Research, Vol. 19, pp. 327-332, 1989
- [A5]** : ADENOT F., ASPART A., « Modélisation de l'influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d'une pâte de ciment. », « Material Science and Concrete Properties » 1<sup>st</sup> International Meeting, 5-6 Mars, Toulouse, France, pp. 141-1491, 1998
- [A6]** : ASH J.E., HALL M.G., LANGFORD J.I., MELLAS M., « Estimations of degree of hydratation of Portland cement pastes », Cement and Concrete Research, Vol. 23, n°2, 1993
- [A7]** : ADENOT F., RICHET C., FAUCON P., « Long-term prediction of concrete durability in radioactive waste management : Influence of the pH of the agressive solution. », International Conference on Engineering Materials, Ottawa, Canada, 1997
- [A8]** : ARJAN J.G and MASON P.R.D, « A critical assesment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass smples », journal of Analytical Atomic Spectrometry, vol. 14, pp. 1143-1153, 1999
- [B1]** : BREDIG M.A., « Phase relations in the system  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  – orthphosphate », American Minerals, Vol 28, pp. 594-601, 1943
- [B2]** : BREDIG M.A., « Polymorphism of calcium orthosilicate », Journal of American Ceramic Society, Vol. 33, pp. 188-192, 1950
- [B3]** : BROWN P.W., Advances in Cement Research, Vol. 4, n=° 17, 1992
- [B4]** : BROWN P.W., « The system  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  », Journal of American Ceramic Society, Vol. 73, n=° 11, pp. 3457-3461, 1990
- [B5]** : BAROGHEL-BOUNY V., «Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances», Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 487 p.,1994

**[B6]** : BAILEY J.E. and HAMPSON C.J, « The chemistry of the aqueous phase of portland cement. », Cement and Concrete Research, Vol. 12, pp. 227-236, 1982

**[B7]** : BUIL M., REVERTEGAT E. and OLIVER J., « A model of the attack of pure water or undersaturated lime solutions on cement », Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes, 2nd vol., STP 1123, T.M. Gilliam and C.C Wiles Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 227-241, 1992

**[B8]** : BENTZ D., GARBOCZI E., « A digitized simulation model for microstructural development », Ceramic Transactions, Vol. 16, pp. 211-226, 1991

**[B9]** : BENTZ D., GARBOCZI E., « An electronic monograph : Modelling the structure and properties of cement-based materials », <http://www.nist.gov>, NIST, Gaithersburg, MD, USA, 1997

**[B10]** : BOGUE R.H., « The chemistry of Portland Cement », Reinhold eds., New-York, 1955

**[B11]** : BENTZ D., GRABOCZI E, « Modelling the leaching of calcium hydroxyde from cement paste : effects on pore space percolation and diffusivity », Materials and Structures, vol. 25, pp. 523-533, 1992

**[B12]** : BATCHELOR B., « Modeling chemical and physical processes in leaching solidified wastes », Proceedings of third International Conference of the « New frontiers for hazardous waste management » congress, pp. 123-131, U.S.E.P.A, Cincinnati, OH, USA, 1989

**[C1]** : CONG X., KIRKPATRICK R. J., «  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study of the structure of Calcium Silicate Hydrate », Advances in Cement Based Material, 3, pp. 144-156, 1996

**[C2]** : « Comment obtenir un béton coloré dans la masse », Revue du Centre Scientifique et Technique de la Construction (Belgique), N° 4, 1972

**[C3]** : CRANK J., « The mathematics of diffusion », 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford Science Publications, 414 p., 1975

**[C4]** : COTE P.L, and CONSTABLE T.W, « An evaluation of cement-based waste forms using the results of approximately two years of dynamic leaching », Nuclear and Chemical Waste Management, Vol. 7, pp. 129-139, 1987

**[C5]** : CRAIG C.A, JARVIS K.E. and CLARKE L.J., « An assessment of calibration strategies for the quantitative and semi-quantitative analysis of calcium carbonates matrices by laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry », Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 15., pp. 1001-1008, 2000

**[C6]** : CHEN Z., « Inter-element fractionation and correction in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry », Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 14, pp. 1823-1828, 1999

**[C7]** : CAPMAS A., SORRENTINO F., « Etude des mécanismes de solification-stabilisation des déchets solides par liants hydrauliques : Cas des Refiom », Environnement & Technique, N°136, pp. 50-53, 1994

**[C8]** : CHOON-KEUN PARK, « Hydratation and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials" » Cement and Concrete Research , Vol. 30, pp. 429-435, 2000

**[C9]** : CARTLEDGE F.K. et al., « Immobilization mechanisms in Solidification/Stabilization of Cd and Pb salts using Portland cement as fixing agents. », Environment Science Technology, Vol. 24, N°6, pp. 867-873, 1990

**[C10]** : COLANDINI V., « Effets des structures réservoirs à revêtements poreux sur les eaux pluviales. Qualité des eux et devenir des métaux lourds. », Thèse, Université de Pau, 1999

**[D1]** : DOUBLE D.D., « New developments understanding the chemistry of cement paste. », in Philosophical Transactions of the Royal Chemistry Society of London, Vol. A 310, pp. 53-65, 1983

**[D2]** : DAMIDOT D., GLASSER F.P., « Investigation of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C by thermodynamic calculations », Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 1, pp. 22-28, 1995

**[D3]** : DELAGRAVE A., MARCHAND J., OLLIVIER J.P., JULIEN S., HAZRATI K., « Chloride binding capacity oh hydrated cement paste systems », Advanced cement-based materials, Vol. 6, N°1, pp. 28-37, 1997

**[D4]** : DUSCHENE J. and REARDON E.J., « Measurement and prediction of portlandite solubility in alkali solutions », Cement and Concrete Research, vol ; 25, N° 5, pp. 1043-1053, 1995

**[D5]** : DATE A.R and GRAY A.L, « Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry », Blackie, Glasgow and London, 1989

**[F1]** : FAUCON P., « Durabilité du béton : Physico-chimie de l'altération par l'eau », Thèse, Université de Cergy-Pontoise, 259 p., 1997

**[F2]** : FUKUHARA M., GOTO S., ASAGE K., DAIMON M., KONDO R., « Mechanism and kinetics of C4AF hydratation », Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp. 407-414, 1977

**[F3]** : FELDMAN R.F, SEREDA P.J, RAMACHANDRAN V.S, « Formation et développement des structures dans les pâtes de ciment durcies », 7<sup>ème</sup> Congrès International de la Chimie des Ciments, Vol. I, pp. VI.1/1-VI.1/36, Paris, 1980

**[F4]** : FURHMANN M., PIETRZAK R., HEISER J., FRANZ E.M and COLOMBO P., « The effects of temperature on the leaching behavior of cement waste forms – The cement/sodium sulfate system. », BNL 43449, Brookhaven National Laboratory, Upton, New-York 11973, October 1989

- [F5]** : FELDMAN R.F. and CHENG-YI H., « Properties of Portland cement-silica fume pastes. I. Porosity and surface properties. », Cement and Concrete Research, Vol. 15, pp. 765-774, 1985
- [F6]** : FORTUNE J.M., COEY J.M.D, « Hydratation products of calcium aluminoferrite », Cement and Concrete Research, Vol. 13, pp. 696-702, 1983
- [F7]** : FAUCON P. et al., « Leaching of cement : study of the surface layer », Cement and Concrete Research, Vol. 26, n°11, pp. 1707-1715, 1996
- [F8]** : FRANCOIS D., « Influence de l'incinération sur les émissions et le piégeage des éléments lourds et des métaux », Ciment, Béton, Plâtre et Chaux, n°790, pp. 161-164, 1991
- [G1]** : GAWLICKI M., NOCUNWCELIK W., « L'influence du traitement thermique sur la transition  $\beta \rightarrow \gamma$   $C_2S$ . » Proceedings of the « 7<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement », Vol. 2 Part I (communications), p. 161, Paris, 1980
- [G2]** : GERMANEAU B., BOLLOTTE B., DEFOSSE C., « Leaching of heavy metals from mortars in contact with drinking water or de-ionised water », Technical Association of the Hydraulic Binders Industry, 1993
- [G3]** : GONI S., HERNADEZ M.S., GUERRERO A. and LORENZO M.P., « Effect of temperature on the leaching performance of a simulated cement-based immobilization system. Calcium and hydroxyl behaviour. », Construction and Buildings Materials, Vol. 10, N°. 3, pp. 171-177, 1996
- [G4]** : GLASSER F.P. and MARR, J., Cemento, vol. 82, p. 85, 1985
- [H1]** : HINSEVELD M., « A shrinking core model as a fundamental representation of leaching mechanism in cement stabilized waste », Phd thesis, University of Cincinnati, 1992
- [H2]** : HINSEVELD M., BISHOP P.L., « Use of the shrinking Core/exposure Model to describe the leachability from cement stabilized wastes », Stabilization and solidification of hazardous, radioactive and mixed wastes, STP 1240, M. Gilliam and C.C. Wiles Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp. 528-539, 1994
- [H3]** : HILLIER S.R., SANGHA C.M., PLUNKETT B.A., WALDEN P.J., « Long-term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 515-521, 1999
- [I1]** : ICHIKAWA M. and KOMUKAI Y., « Effect of burning conditions and minor components on the color of Portland cement clinker », Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 933-938, 1993

- [J1]** : JAWED I., SKALNY J., « Alkalies in cement : A review. II Effects of alcalies on hydratation and performance of Portland cement », Cement and Concrete Research, Vol. 8, pp. 37-52, 1978
- [J2]** : JOO-YANG PARK, BATCHELOR B., « Prediction of chemical speciation in stabilized/Solidified wastes using a general chemical equilibrium model II : Doped waste contaminants in cement porewaters. », Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 99-105, 1999
- [K1]** : KONDO R. et UEDA S., Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement, Part II, session 4, pp. 48-55, 1965
- [K2]** : KIRCHNER G., « Verhalten der schwermetalle beim brennen von Zement klinker », Zement-Kalk-Gips, n° 10, pp. 555-562, 1986
- [K3]** : KAMM K., « Le comportement à l'évaporation et à la condensation du thalium dans le circuit interne d'un four de cimenterie à précalcinateur », Zement-Kalk-Gips, Vol. 38, N°9, pp. 324-329, 1985
- [K4]** : KURDOWSKI W., and WOLLAST R., « Solutions solides de BaO dans le silicate tricalcique. », Silicates Industriels, Vol. 35, N°5, pp. 153-159, 1970
- [K5]** : KANARE H.M., WEST B.W., « Leachability of selected chemical elements from concrete », Symposium on Cement and in the global environment, Chicago, Illinois, 1993
- [K6]** : S. KOTRLY and L. SUCHA, « Handbook of chemical equilibra in analytical chemistry », Ellis Horwood Ltd., 1985
- [K7]** : KLEMM W.A., « Ettringite and oxyanion-subtituted ettringites – Their characterization and applications in the fixation of heavy metals : Asynthesis of the literature. », Research and Development Bulletin RD116, Portland Cement Association, 68 p., 1998
- [L1]** : LEE F.C., BANDA H.M. and GLASSER F.P., Cement and Concrete Research, Vol. 12, p. 237, 1982
- [L2]** : LIPMAA E. et al., Cement and Concrete Research, Vol. 12, p. 597, 1982
- [L3]** : LEA, 1998, “ Chemistry of Cement and Concrete ”, 3rd Ed., Arnold Ed., 1971
- [L4]** : LAI G.C., NOJIRI T., and NAKANO K.I., « Studies of the stability of  $\beta$ -CaL Si doped by minor ions », Cement and Concrete Research, Vol. 22, N° 5, pp. 743-754, 1992
- [L5]** : LONGUET P., « La protection des armatures dans le béton armé élaboré avec des ciments de laitier. », Silicates Industriels, Vol. 7-8, pp. 321-328, 1976

**[L6]** : LICHTNER, OELKERS, HELGESON, « Interdiffusion with multiple precipitation/dissolution reactions transient model and the steady-state limit », *Geochemica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, pp. 1951-1966, 1986

**[L7]** : LIANG T., NANRU Y., « Hydratation products of calcium aluminoferrite in the presence of gypsum. », *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, pp.150-158, 1994

**[L8]** : LITCHNER P., « Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 49, pp. 779-800, 1985

**[L9]** : LONGERICH H.P., JACKSON S.E and GÜNTHER D., « Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. », *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 11 , pp. 899-904, 1996

**[M1]** : MONDAL P. and JEFFERY J.W, *Acta. Kryst.*, Vol. B31, p. 689, 1975

**[M2]** : MAGGION R., « Etude de l'évolution microtexturale de pâtes de trisilicate calcique hydraté », Thèse, Université d'Orléans, 1992

**[M3]** : MING-YEN W., JENG-LONG S. and JYH-CHERNG C., « Influence of operating conditions on the formation of heavy metal compounds during incineration », *Journal of Air & Waste Management Association*, Vol. 49, pp. 444-453, 1999

**[M4]** : MURAT M., SORRENTINO F., « Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement. », *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, N°3, pp. 377-385, 1996

**[M5]** : MORAGUES A., MACISA A., and ANDRADE C., « Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part II : Calculation of the equilibria constants of the synthetic solutions », *Cement and Concrete Research*, Vol. 18, pp. 342-350, 1988

**[M6]** : MACPHEE D.E. and GLASSER F.P., « Immobilization science of cement systems », *MRS Bulletin*, pp. 66-71, Mars 1993

**[M7]** : MOULIN I., « Spéciation du plomb, du cuivre, du zinc, du chrome (III) et (VI) dans les hydrates de ciments. », Thèse de doctorat, université d'Aix-Marseille, 1999

**[M8]** : MAINGUY M., TOGNAZZI C., TORRENTI J.M, ADENOT F., « Modelling of leaching in pure cement paste and mortar », *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 83-90, 2000

**[M9]** : MEHU J., PERRODIN Y., « Etude comparative et critique des normes et procédures retenues au plan international pour évaluer le potentiel polluant de déchets solidifiés. », Association RE.CO.R.D., Rapport N°91-302, 128 p., Villeurbanne (Fr.), 1991

- [M10]** : Materials Research Society, « Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII », Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 176, 802, 1989
- [M11]** : MUHAMMAD S.Y., « Fixation of metallic ions in Portland cement. », Portland Cement Association report, pp. 140-145, 1987
- [N1]** : DE NOIREFONTAINE M.N., « Etude structurale et cristallographie du composé majoritaire du ciment : le silicate tricalcique », Thèse de doctorat, 174 p., Ecole Polytechnique, Palaiseau, France., 2000
- [N2]** : NEWKIRK T.F, and TWAITE R.D, J. Res. Nat. Bur. Stand., Vol. 61, p. 233, 1958
- [N3]** : NONAT A., LECOCQ. X, “ The structure, stoichiometry and properties of C-S-H Prepared by C<sub>3</sub>S Hydratation Under Controlled Condition”, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, Ed. Springer, pp. 197-208, 1997
- [O1]** : ORTEGO J.D., BARROETA Y., « Leaching effects of silicates polymerization. An FTIR and <sup>29</sup>Si NMR study of lead Zinc in Portland Cement. », Environmental Science Technology, Vol. 25, N°6, pp. 1171-1174, 1994
- [P1]** : PLISKIN L., « La fabrication du ciment », 216 p., Eyrolles, 1993
- [P2]** : PHILIPS, MUAN, Journal of American Ceramic Society, Vol. 42, p. 413, 1959
- [P3]** : POURBAIX M., « Atlas d'équilibres Electrochimiques à 25°C », Ed. Gauthier Villars, 1963
- [P4]** : POWERS T.C., « Session V. Properties of cement paste and concrete », 4th International Symposium on the Chemistry of Cement, Washington, pp. 577-613, 1960
- [P5]** : PAVLIK V., « Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids. Part II : Formation and chemical composition of the corrosion products layer. », Cement and Concrete Research, Vol. 24, n°8, pp. 1495-1508, 1994
- [R1]** : G.A. RANKIN and F.E. WRIGHT, « The ternary system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> », American Minerals, Vol. 51, pp. 209-215, 1915
- [R2]** : G.A. RANKIN and F.E. WRIGHT, Am. J. Sci. (4<sup>th</sup> series), vol . 39, p. 31, 1915
- [R4]** : RANKERS R.H., HOHBERG, « Leaching tests for concrete containing fly ash – Evaluation and mechanism », Waste Materials in Construction, pp. 275-282, Elsevier Science, London, 1991

- [R5]** : REVERTEGAT E., RICHEL C. and GEGOUT P., « Effect of pH on the durability of cement pastes », Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 259-272, 1992
- [R6]** : ROBACH O., GARREAU Y., AÏD K., VERON-JOLLIOT M.B., « Corrections for surface X-ray diffraction measurements using the Z-axis geometry : finite size effect in direct and reciprocal space », Journal of Applied Crystallography, pp. 1006-1018, vol. 33, 2000
- [R7]** : RAMACHANDRA V.S., « Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry », 308 p., Chemical Publishing Co., Inc, New-York, 1969
- [R8]** : RICHEL C., « Lixiviation dans les matériaux poreux, stabilisation des radionucléides dans le béton. », 1<sup>ères</sup> rencontres du Réseau Doctoral Génie Civil, RDGC 2000, Communication orale, Aussois, France, 2000
- [R9]** : RIGO E., GIES H., KRUG M., MISKIEWICZ K., STADE H., WIEKE W., « Beitrag zur Immobilisierung von Bei-, Zink- und Kupferionen in schlecht geordneten CSH Phasen », ZKG International, Vol. 53, N°7, 2000
- [S1]** : SMITH D.K, MAJUMDAR A.J. and ARDWAY F., « Polymorphism in the dicalcium silicate », Acta Crystallography, Vol. 15, pp. 1146-1152, 1962
- [S2]** : SIERRA R., « Répartition des différentes formes d'eau dans la structures des pâtes pures de C<sub>3</sub>S et de ciment Portland », Bulletin de Liaison du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, n° 117, pp. 77-81, 1982
- [S1]** : STRONACH S.A., GLASSER F.P., « Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 25°C : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>-</sup>. », Advances in Cement Research, Vol. 9, n°. 36, pp. 167-181, 1997
- [S2]** : STRUBLE L.J, « Synthesis and characterization of ettringite and related phases », 8<sup>th</sup> International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 1, pp. 449-482, 1986
- [S3]** : SCRIVENER K.L, WIEKER W, “ Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures ”, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Dehli, India, Vol. 1, pp. 449-482, 1992
- [S4]** : SCHLEUBER W., « Colouring concrete with pigments », BETONWERK und FERTIGTEIL – TECHNIK, pp. 44-53, Vol. 8, 1991
- [S5]** : SPRUNG S., KIRCHNER G. und RECHENBERG W., « Reaktionen schwer verdampfbarer sprurenelementte beim brennen von Zementklinker », Zement-Kalk-Gips, Vol. 37, N° 10, pp. 513-518, 1984
- [S6]** : SHIRASAKA T., HANEHARA A. and UCHIKAWA H., « Influence of six minor and trace elements in raw material on the composition and structure of clinker », World Cement Research and Development, pp. 102-115, March, 1996

- [S7]** : SERCLERAT I., « Les métaux en traces dans le clinker de ciment Portland : Rétention dans les mortiers et intégration dans les hydrates de ciments », Thèse de doctorat, I.N.S.A Lyon, 1996
- [S8]** : SUN-YOON HONG, F.P. GLASSER, « Alkali binding in cement pastes. Part.I : The CSH phase. », Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp.1893-1903, 1999
- [T1]** : TRÖMEL G., HARKORT H.J., and HOTOP W., « Investigation of the system CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>, Zeitch. Für anorg. Chemie, Vol. 256, pp. 253-272, 1948
- [T2]** : TAKEUCHI Y., NISHI F. and MAKI I., Zeit. Krist., Vol. 152, p. 259, 1980
- [T3]** : TAYLOR H.F.W, Cement Chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed., Thomas Telford Publishing, 1997
- [T4]** : H.F.W TAYLOR, « Proposed structure for Calcium Silicate Hydrate Gel », Journal of American Ceramic Society, Vol. 69, n° 6, pp. 464-467, 1986
- [T5]** : TREZZA M.A, SCIAN A.N, » Burning waste as an industrial resource. Their effect on Portland cement clinker », Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 137-144, 2000
- [T6]** : TSIVILIS S. and KAKALI G., « A study on the grindability of Portland cement clinker containing transition metal oxides », Cement and Concrete Research, Vol. 27, N° 5, pp. 673-678, 1997
- [T7]** : TAMAS F.D., VERTES A., Vol. 3, p. 575, 1973
- (T8)** : TREMILLON B., « Électrochimie analytique et réactions en solution - Réactions en solution - Traitement analytique en vue de leur exploitation dans les procédés de transformation et de séparation », Tome1, Ed. MASSON, 1993
- [U1]** : UCHIKAWA H., HANEHARA S. and HIRAO H., « Behaviour of heavy metal elements in the hardening of cement past. », International Conference of Cement chemistry, Vol. 2, 7 p., Göteborg, Sweden, 1997
- [V1]** : VERNET C., « Stabilité chimique des hydrates. Mécanismes de défense du béton face aux agressions chimiques », in « La durabilité des bétons », Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 129-172, 1992
- [V2]** : VAN EIJK R.J. and BROUWERS H.J.H, « Study of the relation between hydrated portland cement composition and leaching resistance », Cement and Concrete Research, Vol. 28, N° 6, pp. 815-828, 1998
- [W1]** : WOLTER A., « Influence of the kiln system on the clinker properties », Zement-Kalk-Gibbs, Vol. 10, pp. 612-614, 1985
- [W2]** : R.W.G WYCKOFF, « Crystal Structures », Vol. 4, John Wiley & Sons, New-York, 1968

**[X1]** : XU Z., VIEHLAND, “ Observation of mesostructure in Calcium Hydrate Gels of Portland Cement ”, Physical Review Letter, Vol. 77, p. 952, 1996

**[X2]** : « Essai de lixiviation », Norme Française NF X31-210, AFNOR, 13 p., 1992

**[Y1]** : YOUNG J.F, HANSEN W., « Volume relationships for CSH formation based on hydration stoichiometries », Proceedings of the Materials Research Society Symposium, Vol. 85, 1987

**[Z1]** : ZIEGLER F., JOHNSON A. and GIERE R., « Heavy metal binding mechanisms in cement-based waste materials : Incorporation of Zinc in calcium silicate hydrate (CSH). », Proceedings Acte of the Waste Stabilization & Environment conference, pp. 36-40, Lyon, France, 1999

## **LISTE DES FIGURES**

Figure 1 - Modèle de FELDMAN-SEREDA revu par SIERRA [S2] .....	6
Figure 2 - Répartition possible (A ou B) de l'eau adsorbée et de l'eau liée dans les feuillets CSH d'après SIERRA [S2]. .....	6
Figure 3 - Evolution de la porosité de pâtes de ciment durcies lors de l'hydratation – La figure (a) décrit l'hydratation croissante d'une pâte de ciment de rapport E/C=, 0,5 – La figure (b) indique le bilan des volumes de pâtes à un degré d'hydratation de 100 % pour différents rapports E/C, d'après [P3] (1962). .....	8
Figure 4 - Coefficients de diffusion apparents à 30°C des ions I et Cs+ dans des pâtes de ciment durcies, en fonction du E/C, d'après [A3] (1984). .....	9
Figure 5 - Diagramme Eh-pH du chrome (III ou VI) à 25°C en fonction d'eau interstitielle de ciments Portland (OPC=Ordinary Portland Cement) ou de ciments au laitier (BFS-Rich=Blast Furnace Slag rich cements) (d'après [M6] (1993)). .....	19
Figure 6- Flux pénétrant et sortant au travers d'un élément de volume. ....	25
Figure 7 - Modèle de dégradation des matrices cimentaires lixiviées par l'eau, d'après ADENOT [A2] (1992). .....	29
Figure 8 – Diagramme schématique du fonctionnement du modèle d'hydratation CEMHYD3D, d'après [B8] (1991). .....	31
Figure 9 – Modélisation de la diminution de la diffusivité au cours de l'hydratation, d'après [B8] (1991). .....	33
Figure 10 – effet de la dissolution de la portlandite sous l'effet de la lixiviation sur la diffusivité d'une pâte de ciment, d'après [B9] (1997). .....	33
Figure 11 – Evolution de la résistance à la lixiviation ( $f(\phi_{CH})$ ) en fonction du taux de portlandite ( $\Phi_{CH}$ ) et de la porosité capillaire ( $\Phi_{\omega}$ ) de la pâte de ciment (d'après [V2] (1998)). .....	35
Figure 12 - Evolution de la résistance à la lixiviation ( $f(m)$ ) en fonction du taux d'ajout pouzzolanique (fumées de silice) et du taux d'hydratation $\alpha$ du ciment (d'après [V2] (1998)). .....	36
Figure 13 - Démarche scientifique envisagée .....	43
Figure 14 – Principe du montage expérimental de lixiviation dynamique développé : CTG-LEACHCRETE. ....	46
Figure 15 - Echantillon R1 (CPA-CEM I) à 28 j d'hydratation, avant essai. ....	73
Figure 16 – Evolution de la résistance à la lixiviation ( $f(\phi_{CH})$ ) en fonction du taux de portlandite ( $\Phi_{CH}$ ) et de la porosité capillaire ( $\Phi_{\omega}$ ) de pâtes de ciment (d'après [V2] (1998)). .....	85
Figure 17 - Montage de diffraction X en incidence rasante (GIDX) utilisé. ....	92
Figure 18 - DRX de poudre de la couche superficielle d'un échantillon de ciment CPA-CEM I. ....	93
Figure 19 - DRX en incidence rasante de la couche superficielle d'un échantillon CPA-CEM I (incidences : $\alpha=0,5^{\circ}$ (diffractogramme bleu) et $\alpha=1^{\circ}$ (diffractogramme rouge)). .....	94
Figure 20 - DRX en de poudres de la couche superficielle d'un échantillon de ciment CLC-CEM V/A. ....	98
Figure 21 - DRX en incidence rasante de la couche superficielle d'un échantillon CLC-CEM V (incidences : $\alpha=0,5^{\circ}$ (diffractogramme bleu), $\alpha=1^{\circ}$ (diffractogramme rouge) et $\alpha=2^{\circ}$ (diffractogramme noir)). .....	99
Figure 22 – Cartographies MEB-EDS de la répartition du calcium, de l'aluminium et du silicium d'un échantillon de CPA-CEM I (n°4440A) lixivié 43 jours à 40°C, pH=5. Epaisseur dégradée (flèche de gauche) = 2 mm. ....	103

---

Figure 23 - Cartographies MEB-EDS de la répartition du fer, du magnésium et du soufre d'un échantillon de CPA-CEM I (n°4440A) lixivié 43 jours à 40°C, pH=5. Epaisseur dégradée (flèche de gauche) = 2 mm.....	104
Figure 24 – Expériences de DRX locale effectuées dans la zone dégradée d'une pâte de ciment lixiviée à 30°C et pH=5.....	105
Figure 25 – Modélisation des profils de portlandite et de CSH dans la zone dégradée d'une pâte de ciment CPA-CEM I (E/C=0,38) après 8,5 mois de lixiviation à pH=11,5 d'après [A7] (1997). ....	109
Figure 26 - Modélisation des profils d'ettringite et de mono-sulfo-aluminate dans la zone dégradée d'une pâte de ciment CPA-CEM I (E/C=0,38) après 8,5 mois de lixiviation à pH=11,5 d'après [A7] (1997).....	111
Figure 27 – Principe de fonctionnement la cellule d'ablation laser (LSX 100) utilisée. ....	128
Figure 28 – Mécanisme proposé pour la rétention du zinc dans les CSH (tétraèdres de silicium, atomes de calcium (sphères claires) et atome de zinc (sphère noire)).....	145

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 – Ratios des teneurs métalliques moyennes du clinker et des fines d'après [P3] (1992).....	14
Tableau 2 - Répartition des métaux lourds dans les phases du clinker en fonction de l'atmosphère de cuisson, d'après [S6] (1996). ....	15
Tableau 3 - Comparaison des principaux tests de lixiviation utilisés (d'après [M9] (1991)).....	38
Tableau 4 - Comparaison de tests de lixiviation semi-dynamiques sur matériaux massifs (d'après [M9] (1991)).....	39
Tableau 5 - Concentrations de l'eau interstitielle d'une pâte de ciment CPA-CEM I après 28 jours d'hydratation, d'après [L4] (1992). ....	47
Tableau 6 – Calculs des coefficients de diffusions apparents expérimentaux du calcium. ....	56
Tableau 7 - Calculs des coefficients de diffusion effectifs expérimentaux du potassium. ....	59
Tableau 8 - Calculs des coefficients de diffusions effectifs expérimentaux du sodium. ....	59
Tableau 9 - Comparaison des coefficients de diffusion apparents du calcium. ....	61
Tableau 10 - Comparaison des coefficients de diffusion apparents du sodium.....	61
Tableau 11 - Comparaison des coefficients de diffusion apparents du potassium. ..	61
Tableau 12 - Comparaison des énergies d'activation. ....	62
Tableau 13 – Composition ciments étudiés, exprimées hors gypse.....	68
Tableau 14 - Analyses chimiques élémentaires des 4 ciments .....	69
Tableau 15 - Compositions minéralogiques des clinkers des deux ciments CPA-CEM I déterminées par la méthode de BOGUE [B10] (1955).....	69
Tableau 16 - Essais physiques sur les quatre ciments étudiés.....	70
Tableau 17 - Analyses des métaux en traces contenus dans les 4 ciments étudiés. ....	71
Tableau 18 - Taux de portlandite dans les pâtes de ciment échantillon du CPA-CEM I n°4440A et 4442A, à 28 jours d'hydratation.....	78
Tableau 19 - Taux de portlandite dans les pâtes de ciment échantillon du CPJ-CEM II/A n°4443A et du CLC-CEM V/A n°4441A, à 28 jours d'hydratation.....	78
Tableau 20 - Paramètres de porosité des échantillons obtenus par porosimétrie au mercure après 28 jours d'hydratation. ....	82
Tableau 21 – Epaisseurs dégradées obtenues après les essais de lixiviation des matrices cimentaires à 20°C et pH=5. ....	89
Tableau 22 - Analyse comparée de la couche superficielle et du ciment anhydre CPA-CEM I 4440A. ....	91
Tableau 23 - Analyse comparée de la couche superficielle, du ciment anhydre et des cendres volantes du CLC-CEM V 4441A.....	97
Tableau 24 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Chrome .....	115
Tableau 25 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Cuivre.....	117
Tableau 26 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Cuivre.....	119
Tableau 27 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Vanadium.....	122
Tableau 28 - Paramètres du modèle de Coté [C4] (1987) obtenues pour les courbes cinétiques du relargage du Zinc.....	124

<b>A</b>	<b>ANNEXE A : CHIMIE DU CIMENT</b>	<b>167</b>
A.I	Production du ciment	168
A.II	Le ciment anhydre	170
A.II.I	La clinkérisation des minéraux	170
A.II.II	Les silicates de calcium : alite et bélite	174
A.II.III	Les aluminates de calcium : C <sub>3</sub> A et C <sub>4</sub> AF	177
A.II.IV	Les ajouts	179
A.II.V	Classification des ciments industriels	181
A.II.VI	Conclusion	182
A.III	L'hydratation des pâtes de ciments	183
A.III.I	L'hydratation des silicates calciques C <sub>3</sub> S et C <sub>2</sub> S	183
A.III.II	L'hydratation des aluminates	192
A.III.III	Les phases aluminosilicates hydratées	196
A.III.IV	La réaction d'hydratation pouzzolanique	196
A.III.V	Conclusion	198
<b>B</b>	<b>ANNEXE B : CONSTANTES DE REACTION DES METAUX LOURDS ETUDIES AVEC LES IONS HYDROXYLS</b>	<b>200</b>
B.I	Chrome(III)	201
B.II	Cuivre(II)	201
B.III	Nickel(II)	201
B.IV	Plomb(II)	202
B.V	Zinc(II)	202
<b>C</b>	<b>ANNEXE C : FEUILLES DE CALCULS TYPES DES FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES</b>	<b>203</b>
<b>D</b>	<b>ANNEXE D : PLAN D'ECHANTILLONNAGE DES PRELEVEMENTS DES LIXIVIATS POUR L'ETUDE DES CINETIQUES DE RELARGAGE</b>	<b>205</b>
<b>E</b>	<b>ANNEXE E : PROFILS ICP-MS ABLATION LASER</b>	<b>207</b>
E.I	Échantillon CPA-CEM I n°4442A	208
E.II	Échantillon CPJ-CEM II/A n°4443A	211
E.III	Échantillon CLC-CEM V/A n°4441A	214
<b>F</b>	<b>ANNEXE F : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS</b>	<b>217</b>

**A ANNEXE A : CHIMIE DU CIMENT**

Le ciment, matériau à la fois ancien et très largement utilisé, a l'image d'un produit banal et simple. Pourtant, derrière cette apparente banalité, se trouve un matériau très complexe, imparfaitement connu aussi bien du point de vue des réactions physico-chimiques à hautes températures qui se produisent lors de la fusion des matières premières au niveau du four, que lors des réactions d'hydratation pendant la prise ou plus tard lorsque le matériau acquiert des propriétés de résistances mécaniques énormes (de 30 à 50 Mpa 28 jours après l'hydratation).

La bibliographie présentée ci-après présente l'état des connaissances en la matière.

## A.I PRODUCTION DU CIMENT

Comme indiqué en introduction, le cru, obtenu après un processus de broyage et d'homogénéisation des matières premières, est transformé en clinker par traitement thermique.

La transformation se réalise dans des fours rotatifs de grandes dimensions au sein desquels s'opère le traitement du cru vers 1450°C. Les réactions qui aboutissent à la formation du clinker nécessitent une importante consommation d'énergie. Aujourd'hui, la consommation calorifique nécessaire à la production de clinker est de l'ordre de 700 kcal/kg. Les plus grands fours rotatifs modernes autorisent aujourd'hui des productions atteignant 7800 tonnes de clinker par jour.

Les fours cimentiers sont composés de quatre parties principales qui sont :

- un système de préchauffage du cru
- une partie pour la décarbonatation
- une partie pour la clinkérisation
- un refroidisseur

Le principe général de fonctionnement d'une cimenterie est représenté sur la figure 1.

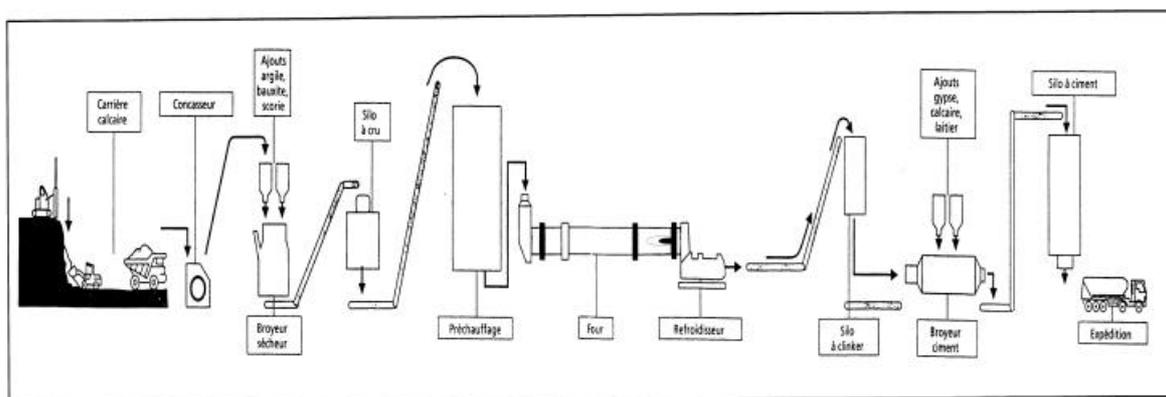


Figure 29 - Principe de fonctionnement d'une cimenterie

Le four rotatif est l'élément principal de l'installation de fabrication du clinker. Il est essentiellement constitué par un tube cylindrique dans lequel brûlent des substances combustibles injectées à fort débit en produisant une flamme de plusieurs dizaines de mètres de longueur.

Il fonctionne comme un échangeur de chaleur à contre-courant dans lequel la flamme, dirigée de l'aval vers l'amont, porte à hautes températures le cru qui progresse en sens inverse, le tube étant incliné vers l'aval de 3 à 4%.

De tels fours ont une longueur de 30 à 100 mètres et un diamètre de 2 à 6 mètres.

Pour améliorer le rendement thermique mais aussi pour utiliser la chaleur produite par la flamme, les gaz de cuisson qui sortent du four sont utilisés dans l'installation pour préchauffer le cru disposé à l'entrée du four. Ces échanges thermiques sont réalisés dans un système de cyclones séparateurs et de gaines.

A l'issue de cette étape de préchauffage, on emploie des foyers de précalcination qui font passer les matières premières vers 800 à 900°C. Le cru se décarbonate alors (entraînant une consommation énergétique de l'ordre de 400 kcal/kg), ce qui facilite l'étape de clinkérisation vers 1450°C au niveau du four rotatif.

A l'aval du four, le clinker sort à une température comprise entre 1200 et 1450°C et tombe dans le refroidisseur. Cette trempe rapide du clinker fige les phases formées (silicates et aluminates de calcium) à hautes températures.

Le clinker refroidi se présente alors sous forme de granules. Le ciment est obtenu par broyage des granules de clinker, avec addition d'environ 5 % de gypse et éventuellement d'autres constituants. Les opérations de broyage du clinker ont pour but d'accroître sa réactivité par augmentation de sa surface spécifique (et par création de défauts de cristaux en surface des grains). L'opération de broyage du clinker est effectuée dans de grands broyeurs cylindriques à boulets (broyeurs les plus généralement utilisés).

## A.II LE CIMENT ANHYDRE

### A.II.1 LA CLINKERISATION DES MINERAUX

Le cru qui est introduit en amont du four rotatif, progresse lentement dans le four par gravité. Au fur et à mesure de sa progression, la température s'élève et on observe une série de réactions chimiques en fonction de l'élévation de la température: c'est la clinkérisation du cru.

On peut décomposer ces réactions en fonction de la température comme suit :

- **A 100 °C** ⇒ Evaporation de l'eau libre.
- **Entre 450 et 550 °C** ⇒ Evaporation de l'eau de constitution des argiles.
- **A partir de 650 °C** ⇒ Formation de divers aluminates et ferrites de calcium.
- **A partir de 700 °C** ⇒ Décomposition du calcaire (carbonate de calcium) au niveau des foyers de précalcination selon la réaction de décarbonatation :



Elle est complète à 1000°C, à pression atmosphérique.

- **Vers 800 °C** ⇒ Formation du silicate bicalcique ( $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) appelé **bélite**.
- **A partir de 1250 °C environ** ⇒ Le silicate tricalcique appelé **alite** commence à apparaître à partir de la **chaux** et de la **bélite**.
- **A 1450 °C** ⇒ Les aluminates sont sous forme liquide alors que les silicates sont solides. Lors du refroidissement rapide, les aluminates créent alors une phase solide interstitielle autour des grains d'alite et de bélite. Cette phase interstitielle est composée de **ferro-aluminate tetracalcique** ( $4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'**aluminate tricalcique** ( $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Pour simplifier l'écriture des différentes phases solides, l'industrie cimetièrè a introduit une nomenclature désignant les principaux oxydes simples.

Elle est présentée ci-dessous :

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	H <sub>2</sub> O
C	S	A	F	$\bar{S}$	N	K	M	H

Ainsi, après refroidissement, le clinker obtenu est composé de quatre phases minérales majeures qui sont :

- ♦ Le silicate tricalcique ou alite : (3 CaO.SiO<sub>2</sub>) ou **C<sub>3</sub>S**
- ♦ Le silicate bicalcique ou bélite : (2 CaO.SiO<sub>2</sub>) ou **C<sub>2</sub>S**
- ♦ L'aluminate tricalcique : (3 CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou **C<sub>3</sub>A**
- ♦ Les alumino-ferrites tetracalciques : C<sub>4</sub>(A<sub>2x</sub>F<sub>2-2x</sub>) avec 0 < x < 0,7 dont la forme principale est 4 CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (x=0,5) symbolisée **C<sub>4</sub>AF**.

Les diagrammes (Figures 2 et 3) suivants décrivent l'ensemble des réactions de clinkérisation qui se produisent lors de l'élévation de la température [W1] (1985), [P1] (1993).

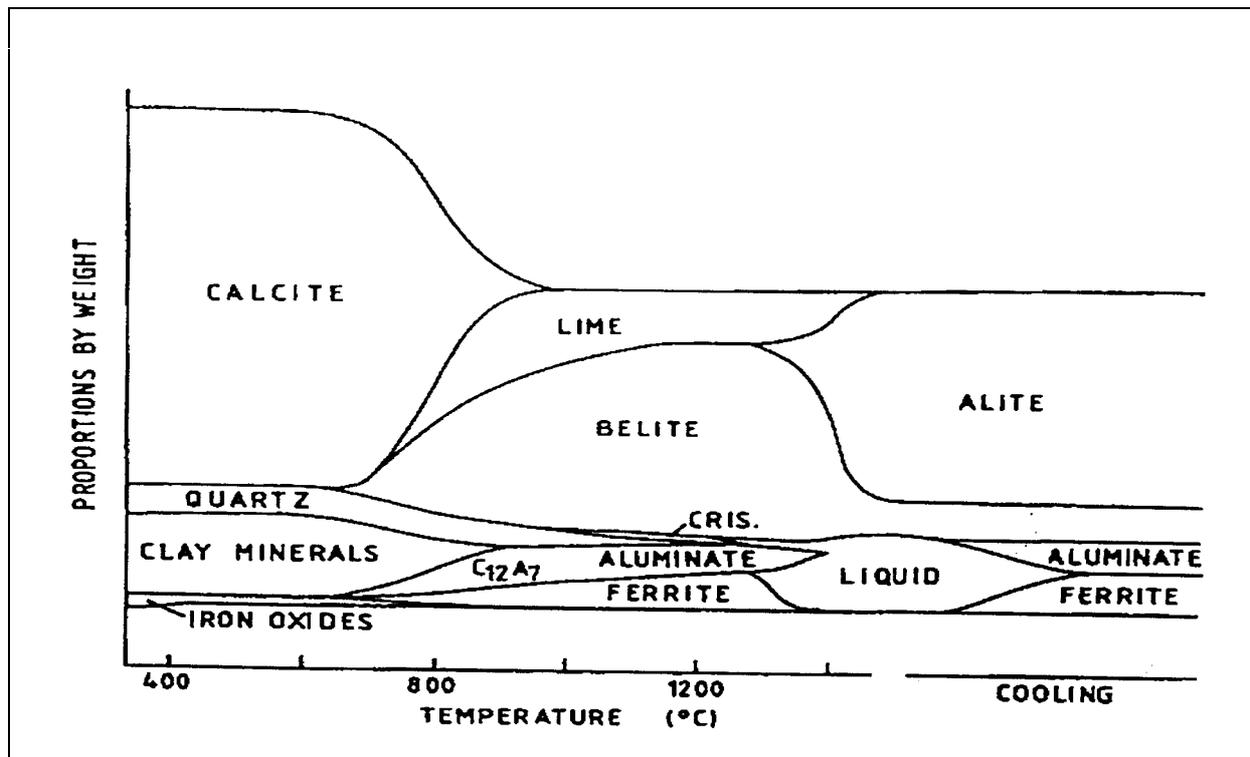


Figure 30 – Diagramme de l'évolution phases minérales au cours du traitement thermique des matières premières lors de la formation du clinker Portland (d'après [W1] (1985)).

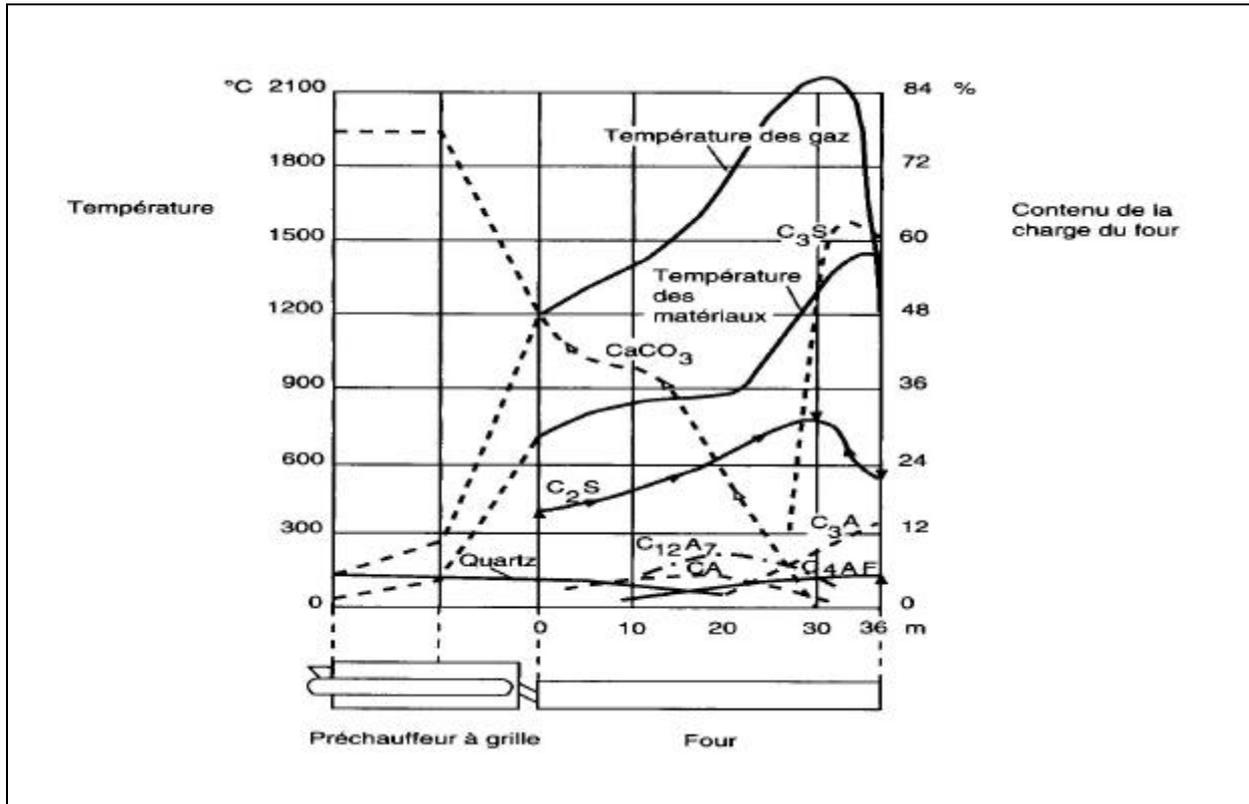


Figure 31 - Formation des différentes phases du clinker dans un four cimentier (d'après [P1], 1993)

Le clinker est alors sous forme de granules de 5 à 50 mm de diamètre environ (voir photo 1).

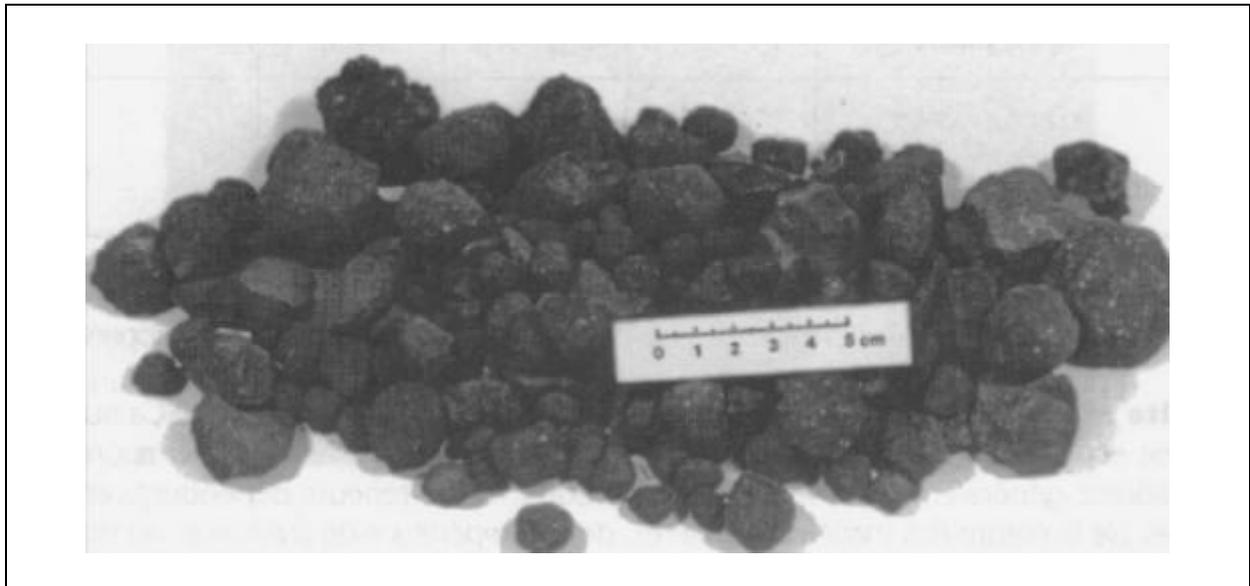


Photo 7 - Clinker

La composition moyenne en phases minérales majeures des clinkers Portland est donnée dans le tableau 1.

Phase minérale	% massique
<b>C<sub>3</sub>S</b>	50-70 %
<b>C<sub>2</sub>S</b>	15-30 %
<b>C<sub>3</sub>A</b>	5-15 %
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	5-15 %

Tableau 29 – Composition minéralogique moyenne des clinkers Portland.

L'observation au microscope optique d'une section polie d'un nodule de clinker (photo 1) fait apparaître distinctement les phases majeures. Les cristaux d'alite (ou C<sub>3</sub>S) ont une structure géométrique angulaire. A contrario, les cristaux de bélite (C<sub>2</sub>S) sont mal définis et fortement maclés. La phase interstitielle (liquide à 1450°C avant refroidissement) est constituée de C<sub>4</sub>AF et de C<sub>3</sub>A.

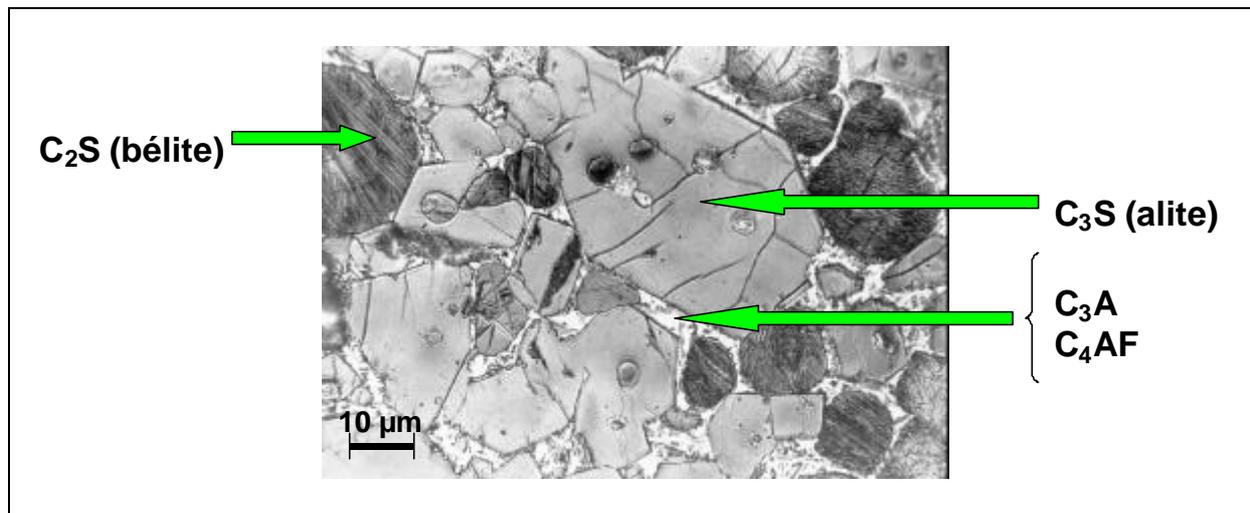


Photo 8 - Observation d'une section polie d'une granule de clinker en microscopie optique par réflexion.

En plus de ces phases minérales majeures (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF), les clinker Portland sont également composés de phases minérales mineures qui jouent aussi un rôle important.

La chaux libre CaO par exemple ne doit pas se trouver à plus de 2% dans le clinker pour éviter les conséquences nocives de sa vive réaction et de son expansion lors de son hydratation. En effet, le volume de la chaux hydratée (Ca(OH)<sub>2</sub>) est le double de celui de la chaux libre, CaO, à partir de laquelle elle se forme.

L'oxyde de magnésium, ou périclase, MgO non combiné est aussi à l'origine d'une réaction expansive par réaction avec l'eau. Sa teneur dans les clinker doit être à moins de 5%.

Les oxydes alcalins Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O sont à des teneurs inférieures à 1 % mais jouent un rôle très important au moment de l'hydratation des ciments (cf. chapitre sur l'hydratation). Ils jouent aussi un rôle important lors des réactions de clinkérisation au niveau du four en favorisant notamment la réaction de formation de l'alite (C<sub>3</sub>S).

L'utilisation des coques de pétrole et de fuels lourds doit souvent être limitée dans les cimenteries à cause de leur teneur en soufre élevée (respectivement de 3 à 6% et de 3% environ) ; de même, l'utilisation de sous-produits chlorés doit être limitée. Ces apports de soufre et de chlore qui s'ajoutent aux teneurs éventuelles des matières premières, peuvent entraîner des fonctionnements particuliers du four cimentier.

En fait, quelques éléments chimiques (dont certains métaux comme le plomb) entrent dans des composés qui, lors de la cuisson dans le four, subissent une volatilisation ou une décomposition en produits gazeux. Ces gaz remontent alors le four en sens inverse de la matière, cèdent leur chaleur et vont se recondenser ou se recombinaison avant de retourner dans le four. Au cours de ces cycles successifs, la matière va se charger progressivement en un ou plusieurs de ces éléments jusqu'à atteindre un éventuel niveau stationnaire. Les chlorures, comme les sulfates, forment de tels cycles d'intensité variable selon la composition des matières et le régime du four.

Le cycle du sulfate de potassium par exemple suit l'équation chimique réversible suivante :



Ainsi, les chlorures et les sulfates se combinent aux alcalins, formant une phase liquide distincte qui cristallise lors du refroidissement. Cette dernière s'insère entre les minéraux majeurs du clinker. Le taux de sulfate alcalin incorporé dans le clinker est faible mais il faut en tenir compte pour calculer le pourcentage de gypse à ajouter au ciment pour réguler la cinétique de l'hydratation (cf. chapitre sur l'hydratation).

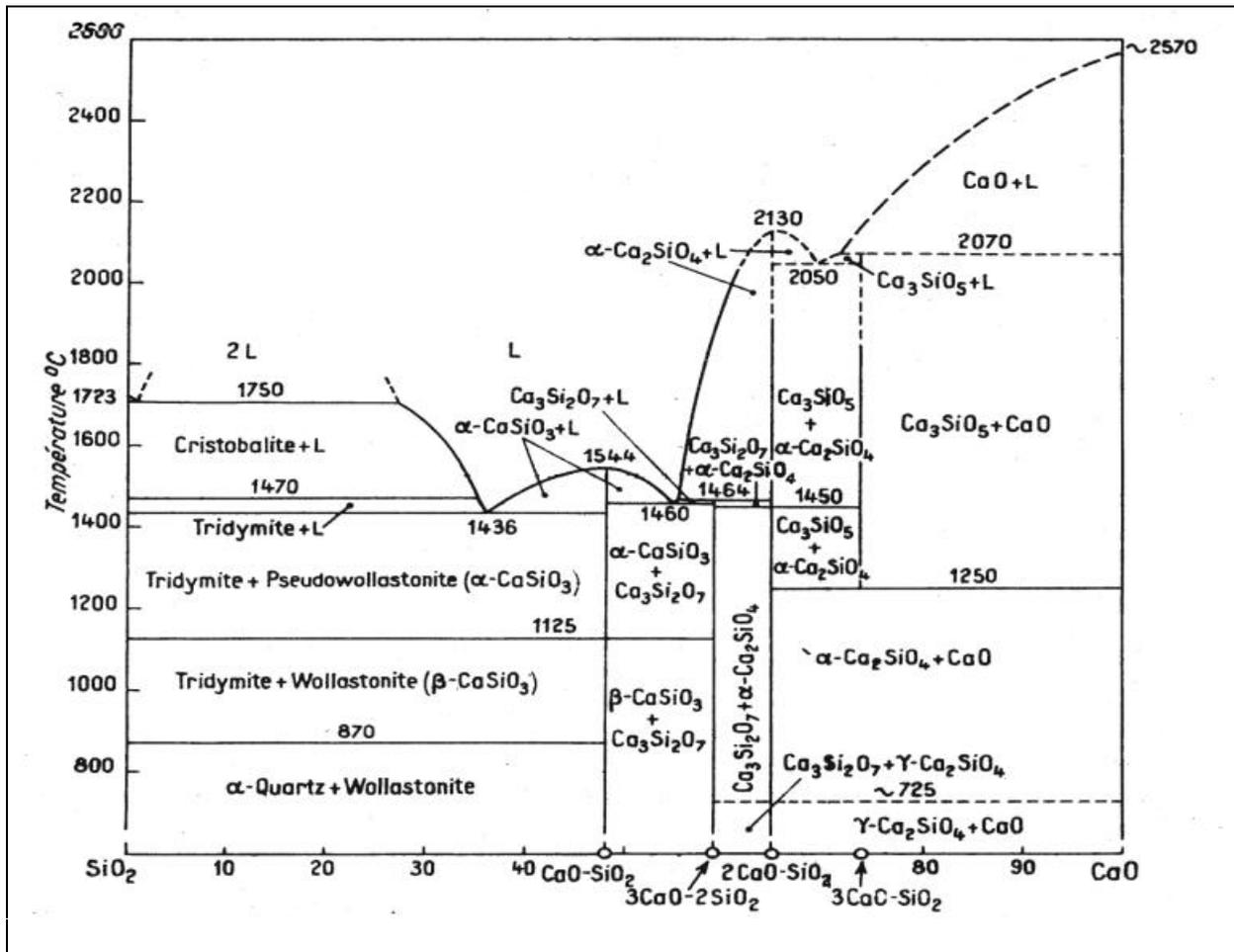
Finalement, le ciment est obtenu par broyage des granules de clinker, avec addition d'environ 5 % de gypse et éventuellement d'autres constituants. Les opérations de broyage du clinker ont pour but d'accroître sa réactivité. L'opération de broyage du clinker est effectuée dans de grands broyeurs cylindriques à boulets (broyeurs les plus généralement utilisés). Le broyage réduit alors les granules de clinker (5 à 50 mm environ) en un matériau pulvérulent. La granulométrie typique des grains est alors généralement comprise entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ . Cette granulométrie est évaluée classiquement par tamisage (refus à 40 et à 80  $\mu\text{m}$  par exemple), par granulométrie laser ou en mesurant la surface spécifique de Blaine d'un centimètre cube de ciment. Le clinker est donc constitué de quatre minéraux majeurs de silicates et d'aluminates de calcium dont on va détailler maintenant la minéralogie.

### *A.II.II LES SILICATES DE CALCIUM : ALITE ET BELITE*

Les silicates tricalciques et dicalciques des clinkers sont des néso-silicates (également appelés ortho-silicates).

Dans ces minéraux, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  indépendants de charge  $-4$  sont liés entre eux par des cations.

Le diagramme d'équilibre  $\text{CaO-SiO}_2$  suivant (figure 4 d'après [P2] (1959)) montre bien le domaine de formation des silicates calciques des clinkers dans le domaine 1250 et 1450°C, 65-70 % de CaO.

Figure 32 - Diagramme d'équilibre CaO-SiO<sub>2</sub> d'après [P2] (1959)

### A.II.II.i Les silicates tricalciques : Ca<sub>3</sub>[O $\bar{I}$ SiO<sub>4</sub>] (ou alite)

La forme pure du silicate tricalcique des clinkers Portland est le Ca<sub>3</sub>[O $\bar{I}$ SiO<sub>4</sub>]. Ce silicate cristallise dans un réseau pseudo-rhomboédrique avec les paramètres de maille hexagonale  $a=7,0 \text{ \AA}$  et  $c=25,0 \text{ \AA}$  (groupe d'espace R 3 m) contenant 9 molécules Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> [W2] (1968) de densité comprise entre 3,12 et 3,25.

En fait, le silicate tricalcique des clinkers contient des impuretés d'oxydes d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et d'autres oxydes, en particulier MgO. Cette forme impure est désignée **alite**. Ces substitutions atomiques modifient le réseau rhomboédrique du silicate tricalcique en un réseau monoclinique de paramètres de maille  $a=33,08 \text{ \AA}$ ,  $b=7,07 \text{ \AA}$ ,  $c=18,56 \text{ \AA}$  (groupe d'espace C m) avec un angle  $\beta$  de  $94^{\circ}10'$  pour la composition suivante : 54 CaO . 16 SiO<sub>2</sub> . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . MgO.

En fait, plusieurs modèles de structures ont été proposés pour l'alite [N1] (2000).

### A.II.II.ii Les silicates dicalciques : $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ (ou bélite)

On connaît quatre variétés polymorphiques du silicate dicalcique. De nombreuses recherches sont dédiées à ce polymorphisme. Dès 1915, RANKIN et WRIGHT [R1] (1915) qui travaillaient sur le diagramme de phases  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , déterminaient trois formes stables du silicate dicalcique : les formes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

BREDIG [B1] (1943) prédit une autre forme polymorphique  $\alpha'$  confirmée plus tard par TRÖMEL [T1] (1948) par diffraction des rayons X.

Finalement, le premier schéma de transformation polymorphique du silicate dicalcique proposé par BREDIG [B2] (1950) a été révisé par plusieurs travaux dont celui admis aujourd'hui, établi par SMITH et al. [S1] (1961) (voir figure 5).

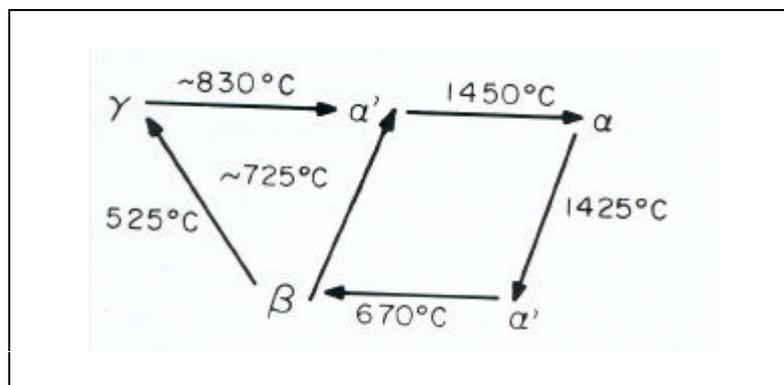


Figure 33 - Transformation polymorphiques du silicate de dicalcique d'après [S1]

Ainsi, lors de la trempe du clinker, on obtient la forme  $\alpha'$  vers  $1425^\circ\text{C}$  puis la forme  $\beta$ , appelée **larnite**, vers  $670^\circ\text{C}$ . Cette forme instable à la pression atmosphérique est maintenue à l'état métastable à température ordinaire par les impuretés minérales des clinkers tel que  $\text{B}_2\text{O}_3$  ou par un excès de  $\text{CaO}$ . Sa densité est de 3,28.

La larnite cristallise dans un réseau monoclinique de paramètres de mailles  $a=5,504 \text{ \AA}$ ,  $b=6,753 \text{ \AA}$ ,  $c=9,305 \text{ \AA}$  (groupe d'espace  $P 2_1/n$ ) avec un angle  $\beta$  de  $94^\circ 33'$  (voir figure 6).

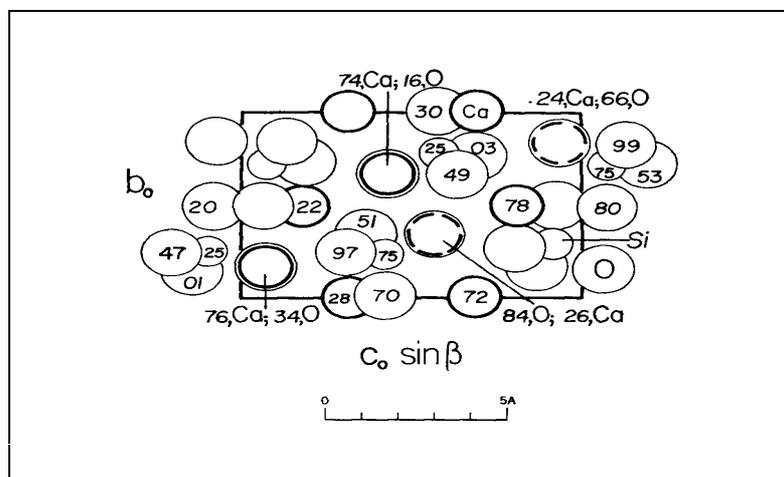


Figure 34 - Structure monoclinique du  $b\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , projetée selon l'axe  $a$  (d'après [W2], (1968))

La forme stable de la larnite qui se forme dans les clinkers Portland conserve la même structure cristalline mais est appelée **bélite**.

Le refroidissement du clinker doit être suffisamment rapide pour éviter la transition  $\beta$ (bélite)  $\Rightarrow$   $\gamma$  (vers 525°C). En effet, la forme  $\gamma$  du silicate dicalcique est stable à température ambiante (25°C). On peut aussi noter que la transition entre la forme  $\beta$  (larnite) et la forme  $\gamma$  est irréversible et expansive (augmentation du volume d'environ 12 %) [G1] (1980) et ce qui peut ainsi conduire à la destruction du béton. C'est pourquoi une mauvaise trempe de celui-ci peut s'avérer très néfaste.

### A.II.III LES ALUMINATES DE CALCIUM : $C_3A$ ET $C_4AF$

A la différence des silicates de calcium ( $C_3S$  et  $C_2S$ ), les aluminates ( $C_3A$  et  $C_4AF$ ) sont sous forme liquide à la température de clinkérisation. Ainsi, lors du refroidissement du clinker, ces deux phases non cristallisent et s'imbriquent en une nouvelle phase appelée « phase interstitielle » qui entoure les cristaux d'alite et de bélite.

#### A.II.III.i L'aluminate tricalcique : $C_3A$ ( $3 CaO, Al_2O_3$ )

De nombreux auteurs ont étudié le système  $CaO-Al_2O_3$ , toutefois le diagramme établi en présence de teneurs en oxygène et d'humidité relative comparables à celles de l'air par RANKIN et WRIGHT [R2] (1915) décrit mieux les réactions qui se produisent lors de la clinkérisation (cf. figure 7).

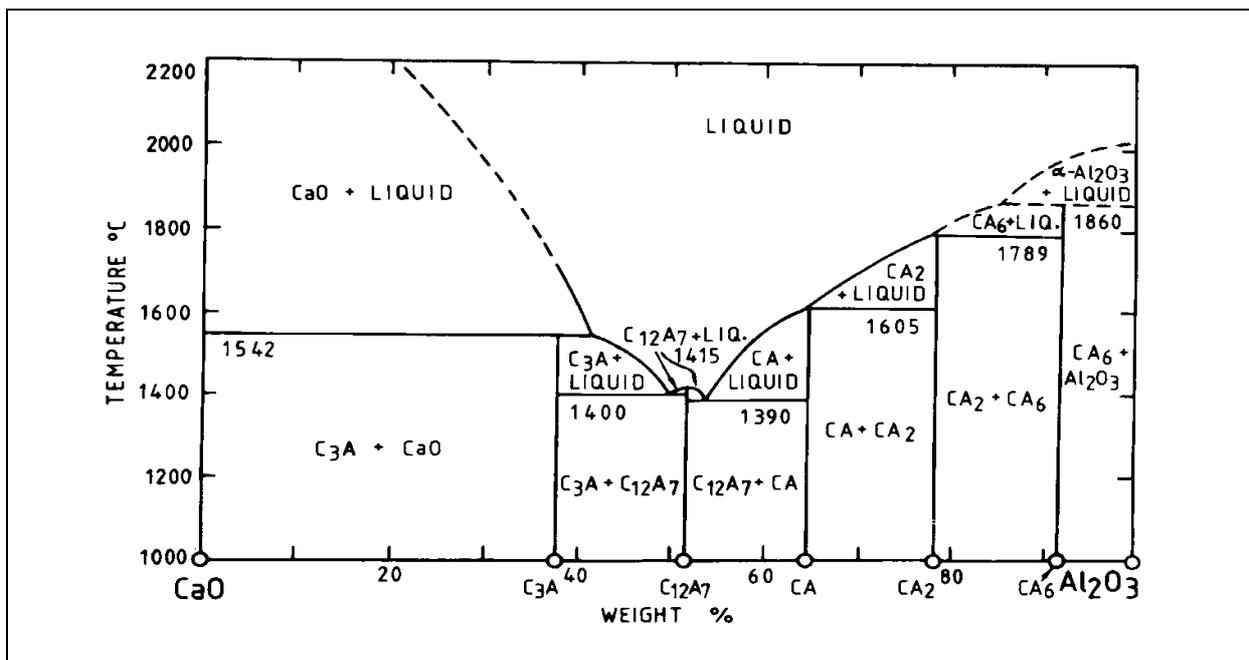


Figure 35 - Système  $CaO-Al_2O_3$  modifié par la présence de faibles teneurs en  $H_2O$  et  $O_2$  (d'après [R2] (1980)).

L'aluminate tricalcique ( $C_3A$ ), phase majeure qui se forme dans les clinkers Portland dans le système  $CaO-Al_2O_3$ , a une structure cubique ( $a=15,2631 \text{ \AA}$ , Groupe d'espace  $Pa3$ ) dans laquelle les tétraèdres  $AlO_4^{4+}$  occupent 6 des 8 sommets de la maille cubique [M1] (1975).

La maille élémentaire est composée de 64 unités cubiques élémentaires dont 8 sont occupées par des structures  $Al_6O_{18}$ , les autres étant occupées par des ions calcium ( $Ca^{2+}$ ) qui sont soit aux sommets soit au centre des cubes élémentaires.

Le  $C_3A$  peut incorporer des ions  $Na^+$  par substitution avec  $Ca^{2+}$ , formant ainsi une solution solide de formule  $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$ . Cette substitution conserve strictement la maille élémentaire du  $C_3A$  pur pour des teneurs en sodium inférieures à 1% : la structure devient orthorhombique à partir de 3,7% puis monoclinique au-delà de 4,7% [T2] (1980).

D'autres ions, comme  $Si^{4+}$  ou  $Fe^{3+}$ , peuvent se substituer aux ions d'aluminium. Lee et al. [L1] ont montré que le degré maximum de substitution en condition d'équilibre était de 2% pour  $SiO_2$  et de 3-4% pour  $Fe_2O_3$ .

Les clinkers Portland industriels contiennent une ou deux formes de  $C_3A$  (la cubique ou l'orthorhombique, la forme monoclinique n'étant jamais observée) selon les types de substitution qui se produisent.

Du  $C_3A$  pur contient 62,3 % de  $CaO$  et 37,7% de  $Al_2O_3$ . Le  $C_3A$  du clinker contient environ 13% de substitution de calcium ou d'aluminium pour la forme cubique du  $C_3A$  et environ 20% de substitution pour la forme orthorhombique [T3] (1997).

#### A.II.III.i.ii L'alumino-ferrite de calcium : $C_4AF$ ( $Ca_2(Al-Fe_{1-x})_2O_5$ )

Longtemps, la phase alumino-ferrite de calcium, aussi appelée brownmillerite, des clinkers a été considérée selon une composition définie :  $4 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ . En fait, la brownmillerite est une série de solutions solides entre  $C_2A$  et  $C_2F$  définies par :  $Ca_2(Al_x-Fe_{1-x})_2O_5$  avec  $x < 0,7$ . Seule la forme orthorhombique est rapportée dans la littérature (groupe d'espace  $Pcmn$ ,  $a=5,5672 \text{ \AA}$ ,  $b=14,521 \text{ \AA}$ ,  $c=5,349 \text{ \AA}$ ) [N1] (1958). Chaque atome de calcium a une coordinence de 7, alors que les atomes d'aluminium et de fer sont distribués entre des sites octaédrique (coordinence 6) ou tétraédrique (coordinence 4).

Le  $C_4AF$  des clinkers Portland est une forme impure dans lequel on retrouve jusqu'à 10% de substitutions majoritairement par échanges de  $Fe_2O_3$ . Les substitutions atomiques principales sont :  $Fe^{3+} \Leftrightarrow Mg^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  ou  $Ti^{4+}$  et  $Al^{3+} \Leftrightarrow Mn^{3+}$ .

## A.II.IV LES AJOUTS

Il existe une variété importante de ciments industriels qui se différencient principalement par les ajouts minéraux additionnés au clinker. Ces derniers peuvent être inertes ou avoir des propriétés d'hydraulicité ou de pouzzolanité.

Le clinker Portland, lui, à des propriétés **hydrauliques, c'est à dire qu'en présence d'eau, il forme une pâte qui fait prise et qui, après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même dans l'eau**. Le laitier de hauts fourneaux est aussi un matériau hydraulique lorsqu'il est activé en milieu aqueux par de la chaux. Néanmoins, on le qualifie de matériau **hydraulique latent**, puisqu'en présence d'eau uniquement, il ne forme pas de matériau durci.

Les **matériaux pouzzolaniques** naturelles (roches volcaniques, argiles ou schistes activés thermiquement) ou artificielles (cendres volantes (particules pulvérulentes provenant du courant des gaz de combustion du charbon des centrales thermiques), fumée de silice)) ne durcissent pas lorsqu'il sont mélangés à l'eau. Par contre, dans l'eau de chaux ils forment des composés silicates ou aluminates semblables à ceux formés lors du durcissement des matières hydrauliques.

Industriellement, à partir de ces deux types de matériaux, on réalise des mélanges bien déterminés qui constituent les différentes variétés des ciments. On peut détailler les constituants utilisés dans l'industrie cimentière qui sont :

\* **Le clinker Portland (K)** : C'est le produit décrit dans la partie précédente

\* **Le laitier granulé de hauts fourneaux (S)** (slag) : C'est le produit du refroidissement rapide de la scorie fondue provenant de la fusion de minerai de fer dans un hauts fourneaux. Le laitier est un matériau hydraulique latent, c'est à dire qu'il présente des propriétés hydrauliques lorsqu'il a subi une activation chimique convenable (par le clinker, la chaux ou des hydroxydes alcalins). Le laitier est principalement composé de silice (**SiO<sub>2</sub>**), chaux (**CaO**), alumine (**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**) et d'oxydes de magnésium (**MgO**).

\* **Les pouzzolanes naturelles (Z)** (pozzolana) : Ce sont des matériaux d'origine volcanique. Elles contiennent en particulier de la silice réactive (**SiO<sub>2</sub>**) et de l'alumine (**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**). En présence d'eau et d'hydroxyde de calcium dissous (Ca(OH)<sub>2</sub>) elles forment des silicates et des aluminates de calcium développant des résistances mécaniques (**réaction pouzzolanique qui est lente**).

\* **Les fumées de silice (D)** (silica fume) : Les fumées de silice sont formées de particules sphériques très fines (typiquement de 100 nm de diamètre), de très haute pureté en silice amorphe et donc très réactives (réaction pouzzolanique très rapide). Elles accélèrent également les réactions d'hydratation des phases du clinker, diminuent la perméabilité du ciment et augmentent d'une manière générale les propriétés de résistances mécaniques des pâtes. Ce type de ciment aux fumées de silice est principalement utilisé dans les bétons dits à hautes performances (BHP).

\* **Les cendres volantes siliceuses (V)** (siliceous fly ash) : La cendre volante siliceuse est une poudre fine, constituée principalement de particules sphériques vitrifiées ayant des propriétés pouzzolaniques (formation de silicates et d'aluminates calciques en présence d'eau et de  $\text{CaOH}_2$  dissous). Elle contient principalement de la silice réactive ( $\text{SiO}_2$ ), de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et de l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) dans une moindre mesure.

\* **Les cendres volantes calciques (W)** (calcic fly ash en anglais) : La cendre volante calcique est une poudre fine ayant des propriétés hydrauliques et/ou pouzzolaniques. Elle contient principalement de la chaux réactive ( $\text{CaO}$ ), de la silice réactive ( $\text{SiO}_2$ ) et de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

\* **Les schistes calcinés (T)** (calcinated shales) : Les schistes calcinés, et en particulier les schistes bitumineux calcinés, sont produits dans un four spécial à une température d'environ 800 °C. Les schistes calcinés contiennent principalement du silicate bicalcique ( $\text{C}_2\text{S}$ ) et de l'aluminate monocalcique ( $\text{CA}$ ), de même que des petites quantités de chaux libre  $\text{CaO}$  et de sulfate de calcium, ainsi que  $\text{SiO}_2$ , qui réagissent de façon pouzzolanique. Ainsi, les schistes calcinés finement broyés ont de **fortes propriétés hydrauliques**, (comme le ciment Portland) couplées à **des propriétés pouzzolaniques**.

\* **Les calcaires (L)** (limestone en anglais) : Ce sont principalement des « fillers » calcaires inertes.

\* **Le sulfate de calcium** : C'est le régulateur de la prise du ciment (cf. chapitre sur l'hydratation du ciment). Il est introduit à une proportion d'environ 5%. Le sulfate de calcium peut être du gypse ( $\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ ), de l'hémihydrate ( $\text{CaSO}_4, \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) ou de l'anhydrite (sulfate de calcium anhydre  $\text{CaSO}_4$ ) ou tout mélange de ceux-ci. Le gypse et l'anhydrite se trouvent à l'état naturel. Le sulfate de calcium est aussi obtenu comme sous-produit de certains procédés industriels.

\* **Les additifs** : Les additifs sont des constituants qui sont ajoutés pour améliorer la fabrication du ciment tels que les agents de mouture (qui facilitent le broyage du clinker), les adjuvants (qui modifient la rhéologie des pâtes), etc... Ils ne représentent pas plus de 1 % de la masse totale du ciment.

## A.II.V CLASSIFICATION DES CIMENTS INDUSTRIELS

Tous les ciments sont fabriqués à partir de clinker et d'ajouts minéraux. La norme française des ciments NF P 15-301 (1994), donne les proportions de chaque constituant de tous les types de ciments. On rappelle que les ajouts utilisés sont le clinker Portland (K), le laitier granulé de hauts fourneaux (S), les pouzzolanes naturelles (Z), les fumées de silice (D), les cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W), les schistes calcinés (T), et les calcaires (L). Les proportions des différents constituants des ciments définis par la norme, sont données dans le tableau 2 suivant.

Désignation	Notation	Clinker <b>K</b>	Laitier de haut fourneau <b>S</b>	Fumée de silice <b>D</b> <sup>(1)</sup>	Pouzzolane naturelle <b>Z</b>	Cendres volantes		Schistes calcinés <b>T</b>	Calcaire <b>L</b>	Constituants secondaires <sup>(2)</sup> <b>m</b>
						Siliceuses <b>V</b>	Calciques <b>W</b>			
Ciment Portland	CPA-CEM I	<sup>m</sup> 95 - 100								0-5
Ciment Portland au laitier	CPJ-CEM I/A - S CPJ-CEM I/B - S	80-94 <sup>m</sup> 65-79	6-20 <sup>m</sup> 21-35 <sup>m</sup>							0-5 0-5
Ciment Portland à la fumée de silice	CPJ-CEM I/A - D	90-94		6-10 <sup>m</sup>						0-5
Ciment Portland à la pouzzolane	CPJ-CEM I/A - Z CPJ-CEM I/B - Z	80-94 <sup>m</sup> 65-79		6-20 <sup>m</sup> 21-35 <sup>m</sup>						0-5 0-5
Ciment Portland aux cendres volantes	CPJ-CEM I/A - V CPJ-CEM I/B - V CPJ-CEM I/A - W CPJ-CEM I/B - W	80-94 <sup>m</sup> 65-79 80-94 <sup>m</sup> 65-79				6-20 <sup>m</sup> 21-35 <sup>m</sup>				0-5 0-5 0-5 0-5
Ciment Portland aux schistes calcinés	CPJ-CEM I/A - T CPJ-CEM I/B - T	80-94 <sup>m</sup> 65-79					6-20 <sup>m</sup> 21-35 <sup>m</sup>			0-5 0-5
Ciment Portland au calcaire	CPJ-CEM I/A - L CPJ-CEM I/B - L	80-94 <sup>m</sup> 65-79						6-20 <sup>m</sup> 21-35 <sup>m</sup>		0-5 0-5
Ciment Portland composé	CPJ-CEM I/A CPJ-CEM I/B	80-94 <sup>m</sup> 65-79								
Ciment de haut fourneau	CHF-CEM III/A CHF-CEM III/B CLK-CEM III/C	35-64 <sup>m</sup> <sup>m</sup> 20-34 5-19 <sup>m</sup>	36-65 <sup>m</sup> 66-80 <sup>m</sup> 81-95							0-5 0-5 0-5
Ciment Pouzzolonique	CPZ-CEM I/A ... -CEM I/B	<sup>m</sup> 65-90 <sup>m</sup> <sup>m</sup> 45-64 <sup>m</sup>					10-35 <sup>m</sup> 36-55 <sup>m</sup>			0-5 0-5
Ciment au laitier et aux cendres	CLC-CEM V/A CLC-CEM V/B	<sup>m</sup> 40-64 <sup>m</sup> <sup>m</sup> 20-39 <sup>m</sup>	18-30 <sup>m</sup> 31-50 <sup>m</sup>				18-30 <sup>m</sup> 31-50 <sup>m</sup>			0-5 0-5

$\longleftrightarrow$  6-20<sup>m</sup> (1)  
 $\longleftrightarrow$  21-35<sup>m</sup> (1)  
 $\longleftrightarrow$  10-35<sup>m</sup>  
 $\longleftrightarrow$  36-55<sup>m</sup>  
 $\longleftrightarrow$  18-30<sup>m</sup>  
 $\longleftrightarrow$  31-50<sup>m</sup>

(1) Les valeurs indiquées se réfèrent au noyau du ciment, à l'exclusion des sulfates de calcium et des additifs.  
 (2) Les constituants secondaires peuvent être du filer ou bien un ou plus des constituants principaux, sauf lorsque ceux-ci sont incorporés en tant que constituants principaux du ciment.  
 (3) La proportion de fumées de silice est limitée à 10 % dans tous les ciments.  
 (4) La proportion de filer est limitée à 5 %.

(5) Le fabricant est tenu à une déclaration de composition stipulant les constituants utilisés et la proportion de chacun d'eux, il s'engage à ne pas faire varier ces proportions au-delà d'une fourchette de ± 5 points, excepté pour la fumée de silice (voir 3), le clinker étant aussi un constituant mais qui doit respecter les limites garanties définies en (6).  
 (6) Valeurs limites garanties de la teneur en clinker qui dans ces cas réduisent la fourchette de variation de ce constituant.

Tableau 30 - Norme Ciments NF P 15-301 (1994)

## A.II.VI CONCLUSION

Le clinker Portland est donc composé des quatre phases principales dont l'alite ou  $C_3S$  ( $\approx 50-70\%$ ), la bélite ou  $C_2S$  ( $\approx 15-30\%$ ), l'aluminate tricalcique ou  $C_3A$  ( $\approx 5-15\%$ ) et l'alumino-ferrite de calcium ou  $C_4AF$  ( $\approx 5-15\%$ ).

L'étude bibliographique a montré que chacune de ces phases présentait de nombreuses variétés polymorphiques complexes en fonction du cycle thermique, mais aussi selon la nature et la teneur des impuretés (apportées par les matières premières ou ajoutées dans le process industriel jouant notamment un rôle de stabilisateur de phases (ex.  $\beta C_2S$ )).

Ainsi, l'ensemble des réactions physico-chimiques entrant dans la production du clinker explique la formidable complexité de ce matériau anhydre mais aussi celle de son hydratation que nous allons étudier dans la partie bibliographique suivante.

### A.III L'HYDRATATION DES PÂTES DE CIMENTS

L'hydratation du ciment met en jeu un nombre important de réactions chimiques complexes. Toutes ces réactions conduisent à la formation de silicates ou d'aluminates calciques hydratés qui font prise et qui donnent les propriétés mécaniques des pâtes de ciment (ciment + eau), des mortiers (ciment + eau + sable) et des bétons (ciments + eau + granulats).

Nous présentons maintenant une étude bibliographique sur les mécanismes d'hydratation du ciment puis sur la structure des hydrates formés. Ceci nous permettra de bien comprendre le contexte chimique imposé aux métaux lourds par la matrice cimentaire ainsi que les mécanismes de dégradation des hydrates au cours de la lixiviation.

#### A.III.I L'HYDRATATION DES SILICATES CALCIQUES $C_3S$ ET $C_2S$

##### A.III.I.i Mécanismes de l'hydratation des silicates calciques

Les mécanismes mis en jeu lors de l'hydratation de l'alite ( $C_3S$ ) sont identiques aux mécanismes d'hydratation de la bélite ( $C_2S$ ). Pour faciliter la compréhension, on ne parlera donc principalement que de la phase majeure : l'alite ( $C_3S$ ).

L'hydratation du  $C_3S$  se fait selon trois réactions chimiques principales, qui s'amorcent successivement puis qui deviennent simultanées.

##### **1ère réaction : Dissolution des grains de silicates calciques**

Cette première phase commence dès le mouillage du ciment la dissolution superficielle des grains de silicates calciques crée un milieu fortement basique dans lequel la forme ionique stable majoritaire de la silice dissoute est  $H_2(SiO_4)^{2-}$  ( $pK_{a1}$  [ $H_4(SiO_4) / (H_3(SiO_4)^-$ ] = 9 et  $pK_{a2}$  [ $H_3(SiO_4)^- / (H_2(SiO_4)^{2-}$ ] = 12).

On peut écrire la réaction de dissolution sous la forme :

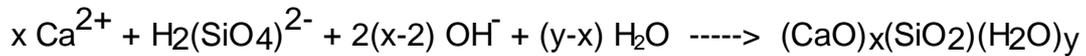


##### **2ème réaction : Croissance rapide du gel de C-S-H**

Cette deuxième phase commence quelques minutes après l'hydratation et dure quelques heures. En fonction des concentrations en ions hydroxydes (donc du pH),

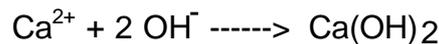
en ions silicates ( $\text{H}_2(\text{SiO}_4)^{2-}$ ) et en ions calcium provenant de la première étape, on va assister à la nucléation puis à la croissance du gel de C-S-H.

Cette précipitation complexe (que l'on étudiera en détail en **(III)**) peut s'écrire sous la forme suivante :



### 3ème étape : Précipitation de la portlandite

Cette étape commence *au bout de quelques heures*. La concentration en ions calcium devenant très élevée en solution (supérieure à la solubilité stœchiométrique de la portlandite dans l'eau de 22 mmol/l à 25°C) et le pH étant très élevé (entre 12,4 et 13,5), on assiste logiquement à la précipitation de la portlandite.



Ces trois réactions principales de l'hydratation des silicates sont donc, par ordre chronologique :

- \* La **dissolution du C<sub>3</sub>S** (réaction exothermique)
- \* La **précipitation des CSH** (réaction endothermique)
- \* La **précipitation de la portlandite** (réaction endothermique)

Le suivi de l'hydratation des silicates calciques par diffraction X a montré qu'au bout de **28 jours, 70 % du C<sub>3</sub>S et 30 % du C<sub>2</sub>S** ont réagi pour parvenir au bout **d'un an** à un taux d'avancement de l'hydratation **pratiquement total pour le C<sub>3</sub>S et de 90% pour le C<sub>2</sub>S** [T3] (1997). En fait, la dissolution des silicates anhydres ne sera pratiquement jamais totale dans les pâtes de ciment.

La photo 3 montre bien cette précipitation des CSH et des cristaux de portlandite.

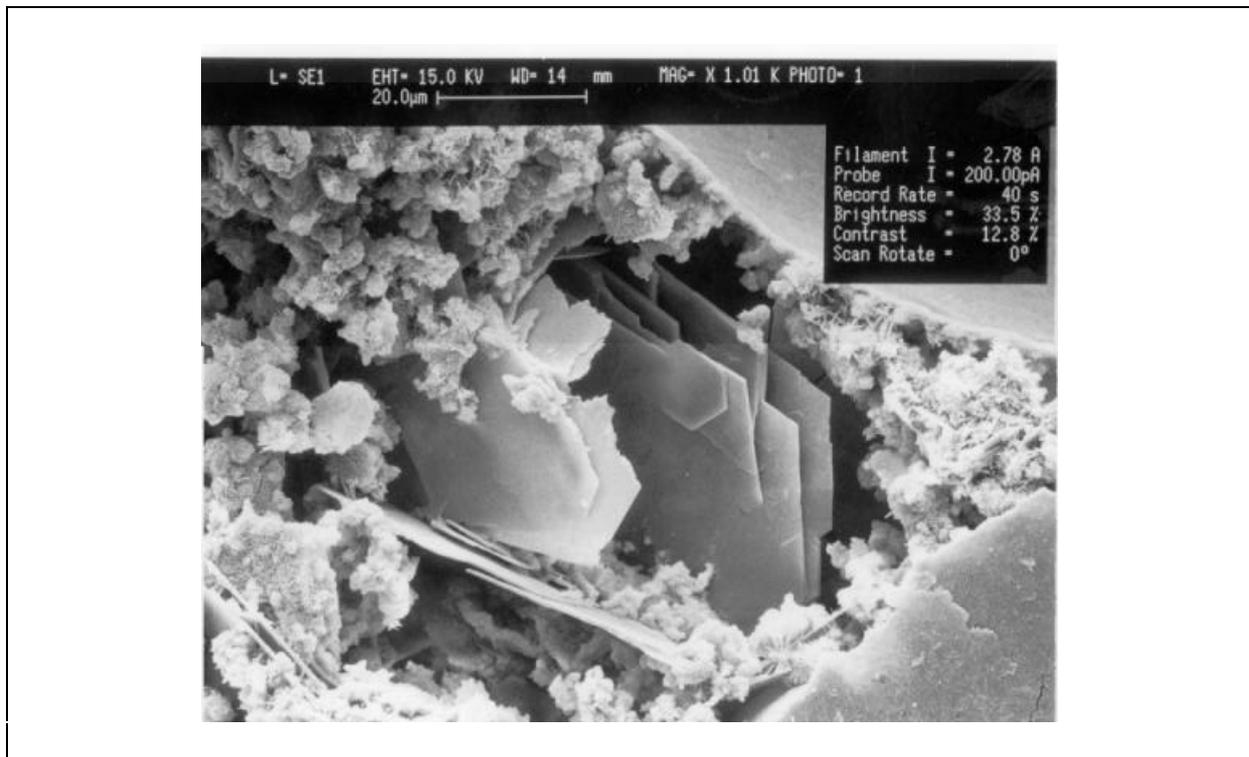


Photo 9 – Photo MEB de la précipitation des C-S-H et des cristaux de portlandite (lamelles hexagonales), G = x 1010.

### A.III.I.i.ii Structure des CSH

Le gel de silicate de calcium hydraté ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  ou CSH dans la notation cimentière) est le produit des réactions d'hydratation des silicates calciques (alite et bélite) du clinker. Il a une structure ordonnée à très faible distance (inférieure à 100 Å) [M2] (1992), [X1] (1996), [F1] (1997) ce qui autorise de la qualifier de **nanostucture**.

L'analyse de diffraction des rayons X [fig.10] fournit quelques raies fines ce qui différencie clairement le «gel» de CSH d'un gel véritable qui serait amorphe. Néanmoins, le nombre limité de raies montre que ce gel a une structure cristallisée imparfaite. Les propriétés de cohésion du ciment hydraté proviennent principalement de ce gel de CSH. Cette propriété étonnante pour une phase de structure aussi mal organisée est la source de nombreuses études.

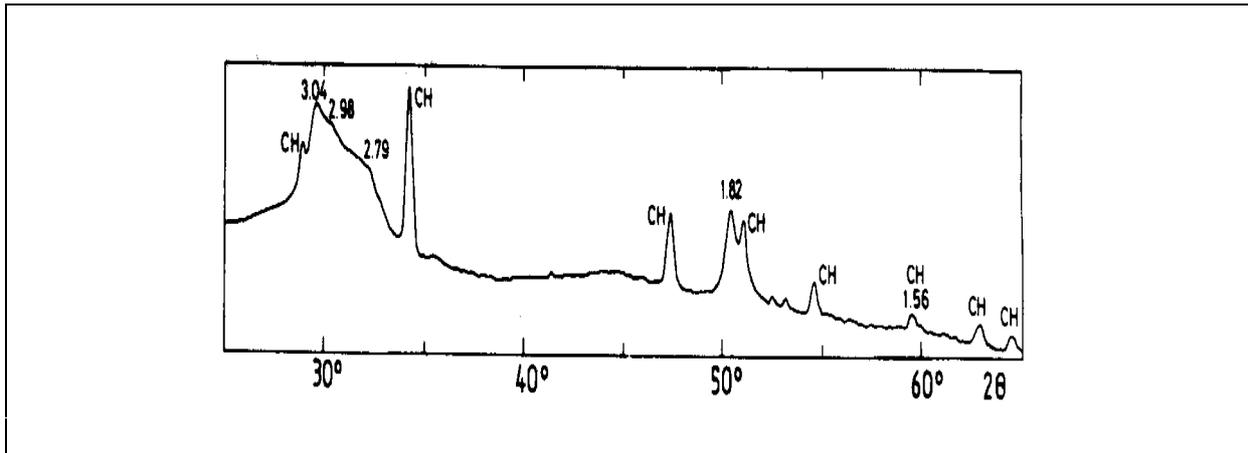


Figure 10 - Diagramme de diffraction des rayons x des produits d'hydratation d'une pâte hydratée de  $\text{bC}_2\text{S}$  (pic du CSH à  $d=1,82 \text{ \AA}$  avec la radiation  $\text{CuK}\alpha_1$ ), d'après [M2].

A l'échelle microstructurale, les silicates calciques hydratés s'apparentent à un gel de grande surface spécifique ( $> 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) dans lequel on distingue des zones de densités variables qui correspondent à des hydrates stœchiométriquement différents.

Le modèle structural des CSH le plus largement diffusé dans la littérature a été développé par Taylor [T4] (1986). Il décrit la structure des C-S-H à partir de deux phases cristallines naturelles, thermodynamiquement stables : la **tobermorite 1,4 nm** ( $5 \text{ CaO} \cdot 5,5 \text{ SiO}_2 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ ) et la **jennite** ( $9 \text{ CaO} \cdot 6 \text{ SiO}_2 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$ ) [fig. 11].

Taylor désigne par C-S-H de type I la phase de **structure proche de la tobermorite 1,4 nm** et par C-S-H de type II celle qui a une **structure de type jennite**.

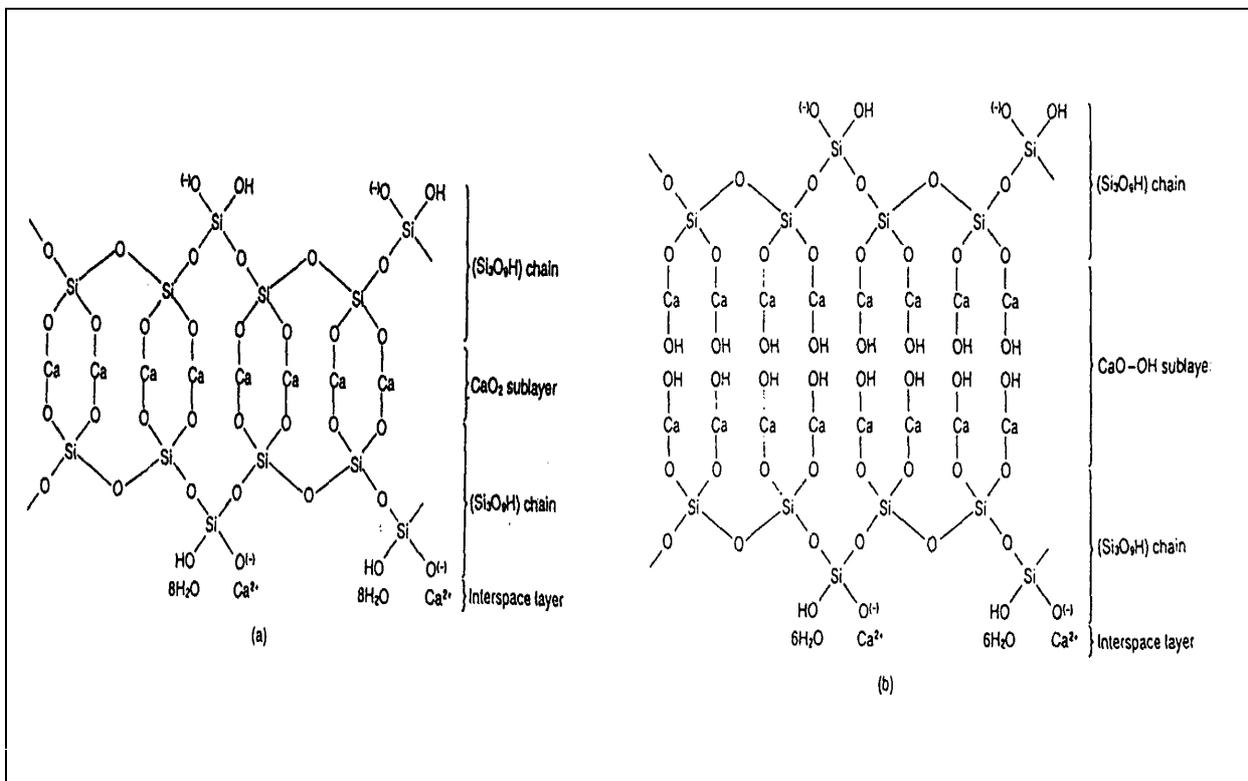


Figure 11 - Structure cristallographique idéale de (a) la tobermorite 1,4 nm et de (b) la jennite.

Le tableau 2 rassemble les données cristallographiques de ces quatre phases hydratées (d'après [T3] (1997)).

Phase	1.4 nm tobermorite	C-S-H (I)	Jennite	C-S-H (II)
<u>Rapports molaire</u>				
<b>CaO</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>9</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>5,5</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>5</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>9</b>	<b>6</b>	<b>11</b>	<b>11</b>
<b>Ca / Si</b>	<b>0,90</b>	<b>0,8-1,3</b>	<b>1,50</b>	<b>1,5-2,0</b>
<u>Paramètres de maille</u>				
<b>a (nm)</b>	<b>0,5624</b>	<b>0,560</b>	<b>0,996</b>	<b>0,993</b>
<b>b (nm)</b>	<b>0,3670</b>	<b>0,364</b>	<b>0,364</b>	<b>0,364</b>
<b>c (nm)</b>	<b>2,797</b>	<b>2,5</b>	<b>2,136</b>	<b>2,036</b>
<b>a</b>	<b>90,0 °</b>	<b>90,0 °</b>	<b>91,8 °</b>	<b>90,0 °</b>
<b>b</b>	<b>90,0 °</b>	<b>90,0 °</b>	<b>101,8 °</b>	<b>106,1 °</b>
<b>g</b>	<b>90,0 °</b>	<b>90,0 °</b>	<b>89,6 °</b>	<b>90,0 °</b>
<u>Mode de réseau</u>	<b>I</b> (Centré=1/2,1/2,1/2)	<b>I</b> (Centré=1/2,1/2,1/2)	<b>A</b> (Face A centrée =0,1/2,1/2)	<b>A</b> (Face A centrée =0,1/2,1/2)
<b>Z</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<u>Masse spécifique</u> (kg.m <sup>-3</sup> )	2224	2250	2332	2350

Tableau 2 d'après [T3] (1997)

Taylor pense que les C-S-H sont constitués d'une solution solide de **C-S-H de type I** et de **C-S-H de type II**. Il propose un modèle dans lequel les chaînes linéaires de silicates calciques ont une structure "*dreierketten*". Dans ce modèle de structure, on distingue les tétraèdres SiO<sub>4</sub> appariés et les tétraèdres SiO<sub>4</sub> pontants.

Les *tétraèdres appariés* partagent deux atomes d'oxygène avec deux atomes de calcium formant l'interfeuillet. Les *tétraèdres pontants* relient deux paires de tétraèdres appariés.

Ainsi, s'il n'y a aucun tétraèdre pontant, on obtient une infinité d'anions dimériques constitués de deux tétraèdres de silicium appariés. L'absence plus ou moins régulière des tétraèdres pontant, crée des séries de 2,5,8...(3n-1) tétraèdres portant chacun une charge négative et fait donc varier la longueur des chaînes de silicates hydratés [Fig. 8].

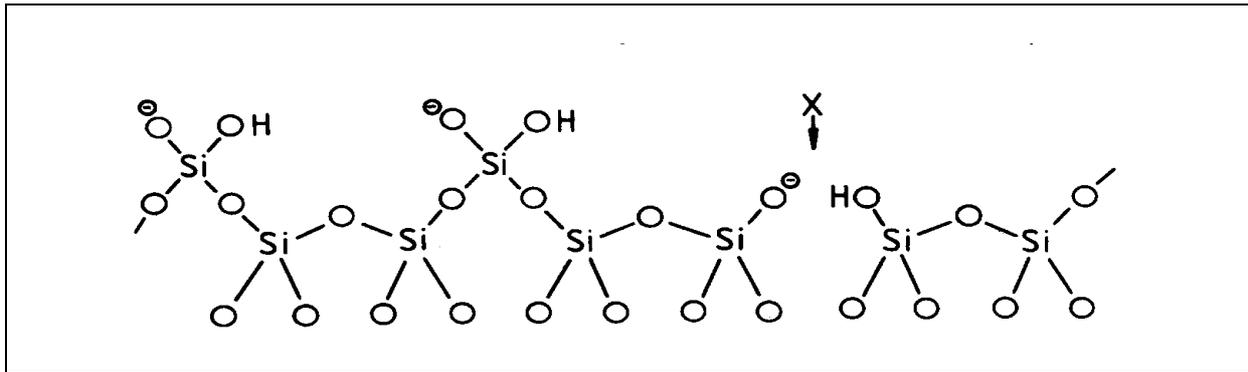


Figure 36 - Influence de l'omission de tétraèdres silicates pontants (symbolisés par X), d'après [T3] (1997).

Taylor explique la longueur des chaînes silicatées des CSH du ciment à partir de celles calculées des deux silicates naturels (la tobermorite et la jennite)[fig. 13]. D'après leurs distributions, on constate que pour obtenir un rapport Ca / Si (noté C/S) que l'on retrouve dans les ciments (1,8 en moyenne), on a deux cas extrêmes possibles. Le premier est une solution solide de jennite et de tobermorite dimérique. Le deuxième est une solution solide de structure jennite pentamérique.

Taylor pense qu'au début de l'hydratation, on a essentiellement des silicates calciques hydratés dimériques de type tobermorite et jennite, puis une structure moyenne plutôt pentamérique de type jennite, plus stable, pour des pâtes de ciment âgées.

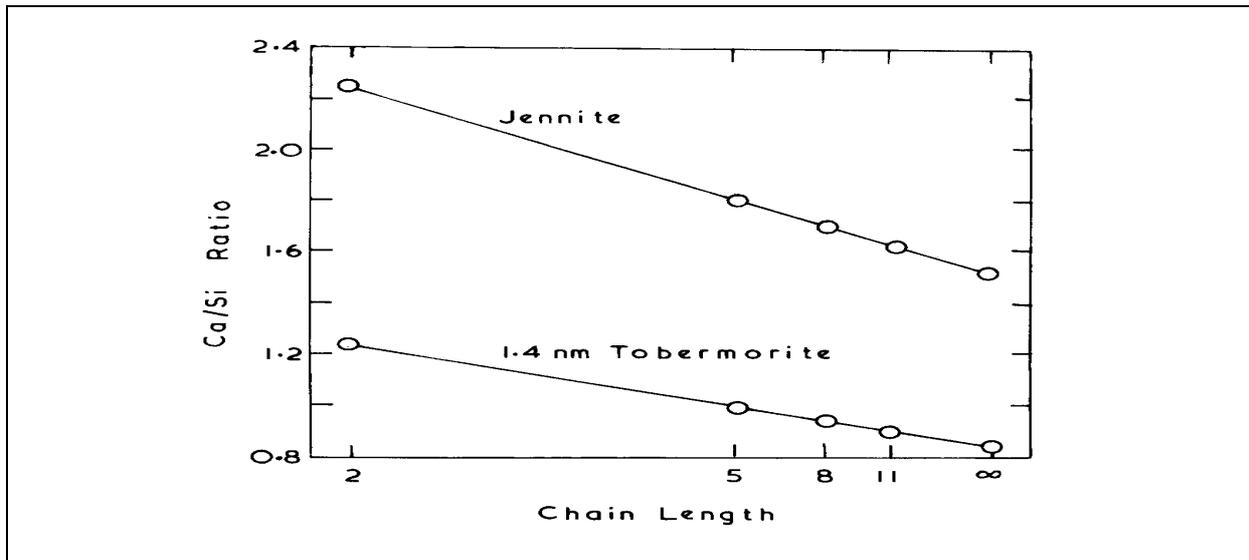


Figure 13 - Influence de l'omission de tétraèdres pontants sur les rapports Ca/Si calculés en fonction de la longueur des chaînes silicates de la tobermorite 1,4 nm et de la jennite, d'après [T3] (1997).

La RMN du  $^{29}\text{Si}$  de  $^{17}\text{O}$  et du  $^1\text{H}$  ont permis de préciser la structure des CSH. Les premiers travaux (Lipmaa [L2] (1982) en RMN du  $^{29}\text{Si}$  avaient déjà permis de mettre en évidence les tétraèdres de silicium isolés (noté **Q<sub>0</sub>**), les tétraèdres de fin de chaînes des silicates (noté **Q<sub>1</sub>**), les tétraèdres composants les chaînes silicates (noté **Q<sub>2</sub>**), des tétraèdres du gel de silice amorphe (notés **Q<sub>3</sub>** et **Q<sub>4</sub>**) que l'on peut retrouver lorsque l'on réalise une synthèse de silicate à partir de silice amorphe pure [Fig. 9].

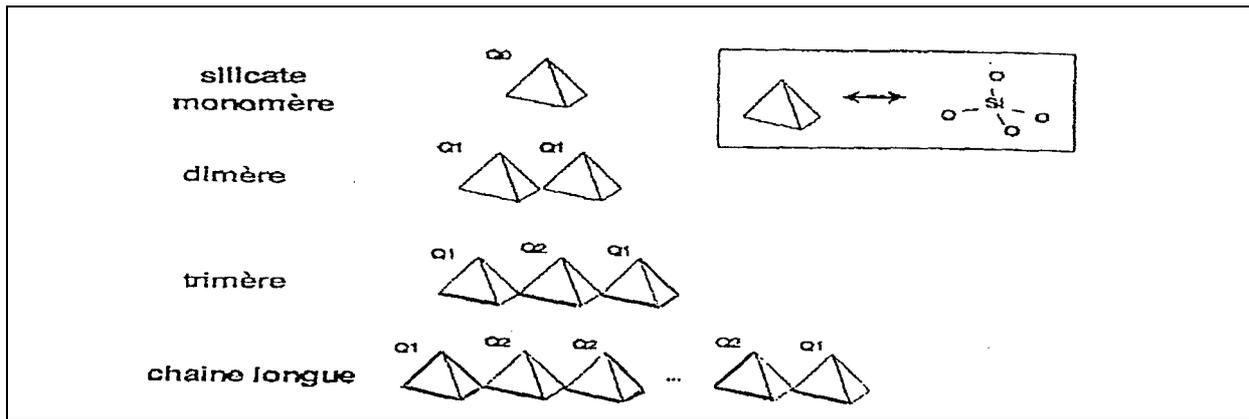


Figure 37 - Notation utilisée pour les groupements de tétraèdres silicates

Plus récemment, Cong et Kirckpatrick [C1] (1996) puis [N3] (1997) Nonat et Lecocq ont montré en utilisant notamment la RMN MAS (Magic Angle Spining) du  $^{29}\text{Si}$  que le modèle général de la tobermorite seule (sans jennite) était valable pour l'ensemble des CSH. Ainsi, ils discernent trois types de CSH :

- Les C-S-H a de  $0.6 < \text{Ca/Si} < 1$ , de structure tobermorite à longues chaînes silicates
- Les C-S-H b de  $1 < \text{Ca/Si} < 1.5$ , de structure tobermorite à chaînes silicates pentamériques (avec un tétraèdre silicate pontant).
- Les C-S-H g de  $1.5 < \text{Ca/Si} < 2.0$ , de structure tobermorite à chaînes silicates dimériques. Ainsi, ils ont aussi montré que même pour des rapports C/S élevés on avait toujours des CSH et non une solution solide CSH / Portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ou CH dans la notation cimentière).

L'idée principale qui est la plus souvent reprise aujourd'hui est que la structure des CSH est une structure imparfaite de tobermorite seule, ce qui conduit aux différents types de CSH qui se forment d'une manière continue.

Par ailleurs, le paramètre le plus important qui contrôle la réaction de formation des CSH est la quantité de CaO dissoute (qui fixe corrélativement le pH de la solution) lors de l'hydratation des silicates calciques ( $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$ ). Sur la figure 15 on voit bien que le rapport C/S des CSH augmente continûment de 1,2 à 1,5 lorsque la concentration de chaux passe de 6 à près de 20 mmol/l.

L'invariant vers 22 mmol/l (pH=12,5) correspond à la précipitation brutale de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Ensuite, le rapport C/S réaugmente continûment de 1,8 à 2 en milieu sursaturé en chaux ( $[\text{CaO}] = 22$  à 35 mmol/l).

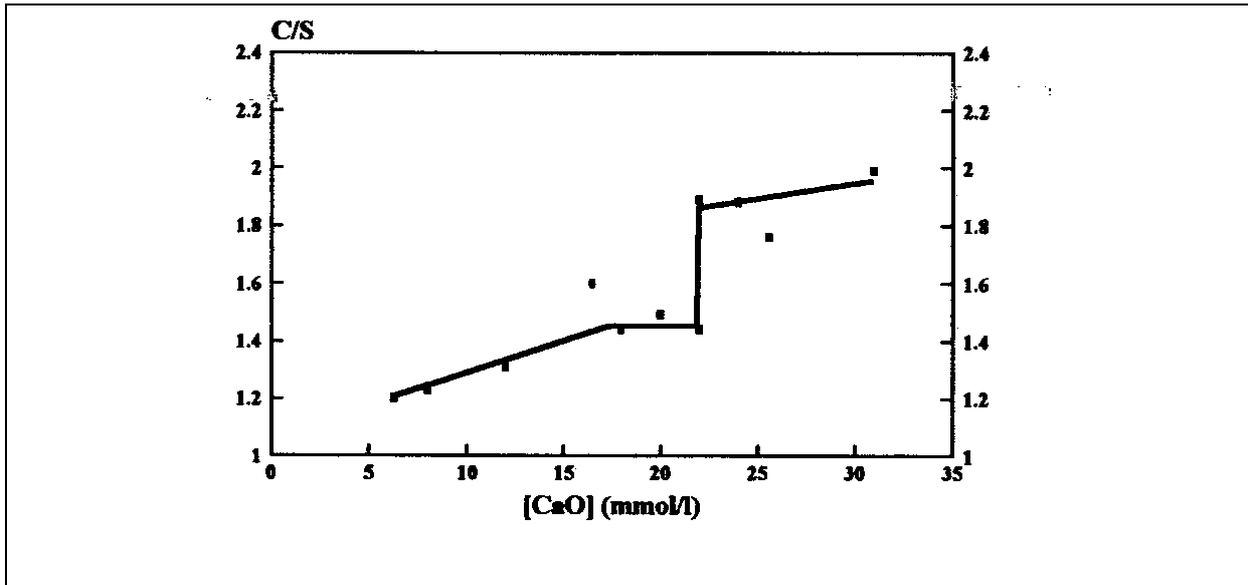


Figure 15 - Variation du rapport Ca/Si des CSH en fonction la concentration de CaO dissoute lors de l'hydratation complète de C<sub>3</sub>S, d'après [N3].

#### A.III.I.i.iii Effets des alcalins et du gypse.

Parmi les oxydes mineurs contenus dans les clinkers, les oxydes alcalins Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O jouent un rôle particulier au cours de l'hydratation et plus particulièrement lors de la précipitation des CSH. On peut rappeler que la réaction d'hydratation des silicates calciques (C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S) conduit à la formation de CSH (de rapport Ca/Si variant entre 0,6 et 2,0) et de portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub> ou CH) selon les équations bilans globales suivantes :



( stoechiométrie indicative du CSH : 0,6 < x < 2,0 et y ≈ 1,5)

La très grande solubilité des oxydes alcalins (de l'ordre de 500 g/l à 25°C) fait que leur dissolution produit les ions simples K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> ce qui va augmenter la basicité de l'eau interstitielle des ciments (fixée par la portlandite seule dans le cas de l'hydratation des silicates calciques). Cette augmentation de la basicité va déplacer l'équilibre de précipitation de la portlandite (pK<sub>s</sub>=4,65 équivalant à une concentration de calcium à l'équilibre de 22 mmol/l dans l'eau pure).

Ceci explique pourquoi le pH d'équilibre des eaux interstitielles des ciments Portland est compris entre 12,5 et 13,5 (supérieurs au pH d'équilibre de la portlandite qui est de 12,4 dans l'eau pure). Le diagramme de solubilité (figure 16) de la portlandite en fonction du pH montre bien ce caractère non-amphotère du calcium.

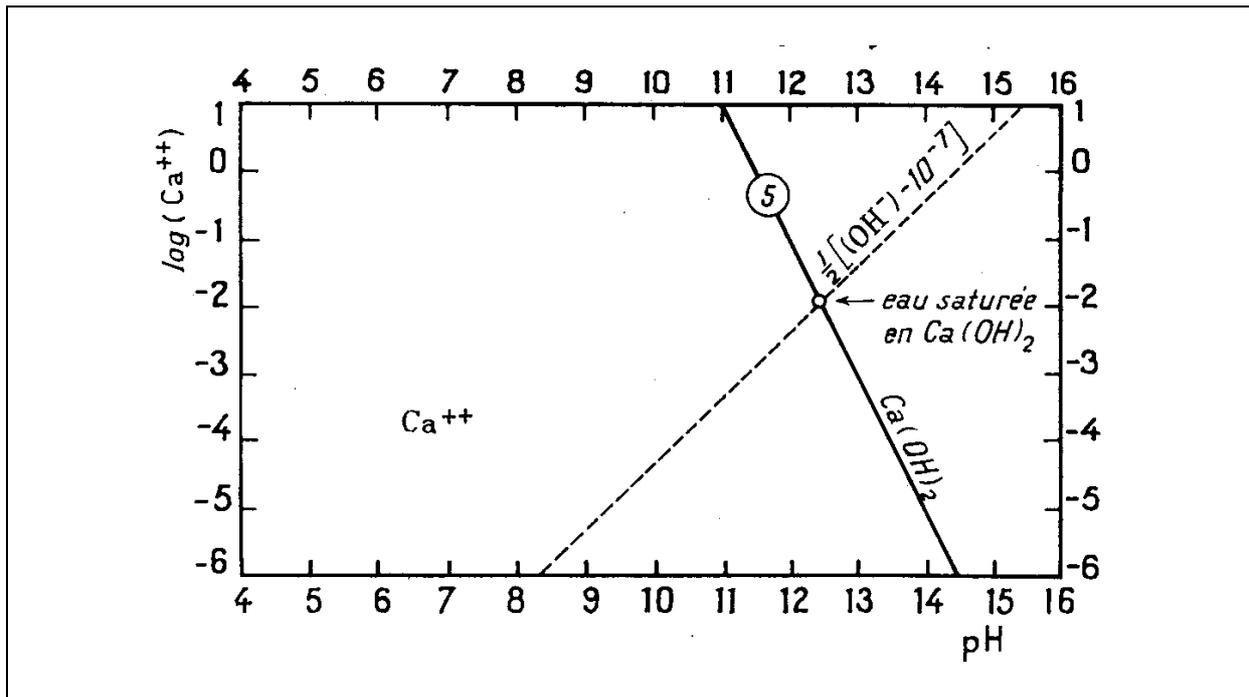


Figure 16 - Diagramme de la solubilité de la portlandite en fonction du pH, d'après [P3] (1963)

La dissolution des oxydes alcalins aura donc aussi pour effet de diminuer la concentration de calcium à l'équilibre qui deviendra alors inférieure à la solubilité stœchiométrique (22 mmol/l). Duchesne et Reardon [D4] (1995) ont bien montré cet effet des oxydes alcalins sur la précipitation de la portlandite.

Par ailleurs, les ions  $K^+$  et  $Na^+$  présents dans la solution interstitielle interagissent également avec les CSH. Glasser et Marr [G4] (1985) ont montré que ces ions alcalins pouvaient aussi s'adsorber sur les CSH (de manière plus importante pour  $Na^+$  que pour  $K^+$ ). Brown [B4] (1990) a notamment étudié le diagramme de phase quaternaire  $Na_2O-CaO-SiO_2-H_2O$  et mis en évidence la formation de CSH substitués  $Ca^{2+} \Leftrightarrow 2 Na^+$  de formule stœchiométrique  $0,25 Na_2O.CaO.SiO_2. 3 H_2O$ .

Stronach et Glasser [S1] (1997), ont étudié l'évolution du système CSH en présence des ions  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  et  $CO_3^{2-}$ . Ils relatent notamment que les sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) ne forment pas de formes substituées ou adsorbées avec les CSH. On rappelle que dans les eaux interstitielles des ciments, la source de sulfates provient du gypse qui est ajouté en faible teneur (environ 5%) au clinker pour réguler la vitesse de prise des aluminates que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

### A.III.II L'HYDRATATION DES ALUMINATES

#### A.III.II.i Hydratation de l'aluminate tricalcique (C<sub>3</sub>A).

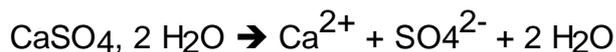
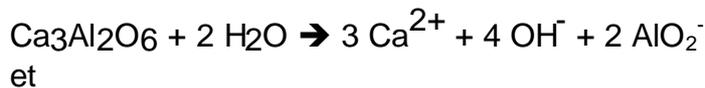
En présence d'eau, l'aluminate tricalcique réagit selon une réaction autocatalytique très rapide, qui conduit à la formation de trois aluminates hydratés : C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> dans un premier temps, puis C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> qui est la forme la plus stable à température ambiante. Cet aluminate hydraté (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) a une structure cubique, alors que les hydrates, C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>, et C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, ont une structure hexagonale similaire à celle de la portlandite (CaOH<sub>2</sub>). Ces réactions ayant une cinétique très rapide, lors du gâchage, on observe au bout de quelques minutes un raidissement rapide de la pâte. Ce phénomène est appelé "prise rapide" car la pâte obtenue n'est pas malléable mais elle ne présente cependant aucune propriété de résistance mécanique.

Pour éviter ce phénomène gênant, on régule la cinétique d'hydratation de l'aluminate tricalcique par l'ajout d'environ 5 % de gypse (CaSO<sub>4</sub>, 2 H<sub>2</sub>O). En effet, au lieu d'une réaction rapide, il se produit alors une réaction lente, de cinétique comparable à l'hydratation du C<sub>3</sub>S.

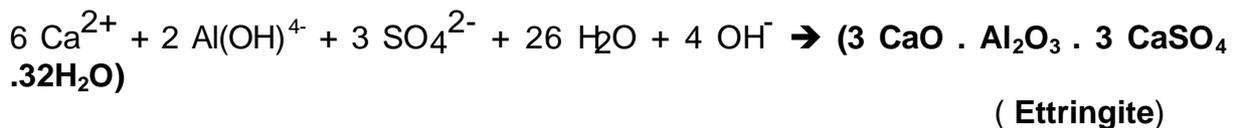
Cette vitesse de réaction variable de l'hydratation du C<sub>3</sub>A en présence d'eau et de gypse permet de discerner plusieurs étapes dans l'hydratation du C<sub>3</sub>A.

##### 1) La phase initiale

Mélangés à l'eau au cours du gâchage, le C<sub>3</sub>A et le gypse se dissolvent rapidement selon les réactions :



Ces réactions exothermiques aboutissent à la formation d'une solution sursaturée par rapport aux hydrates. Les ions se combinent quasi instantanément en formant des cristaux de **trisulfoaluminate de calcium hydraté, noté TSA, plus connu sous le nom d'ettringite**, selon la réaction :



En fait, l'ettringite (voir photo 4) précipite sur toute la surface des grains de C<sub>3</sub>A ce qui empêche ces derniers de s'hydrater trop rapidement sous forme d'hydrates C<sub>x</sub>AH<sub>y</sub> créant ainsi la prise rapide. L'ettringite a une structure trigonale, de paramètre

de mailles  $a=1,123$  nm et  $c=2,150$  nm, décrit par deux groupements formulaires ( $Z=2$ ). Elle a une masse spécifique de  $1775$  kg/m<sup>3</sup>.

Ces caractérisations ont permis d'établir la structure de l'ettringite [Fig. 17] (d'après [S2] (1986)) :

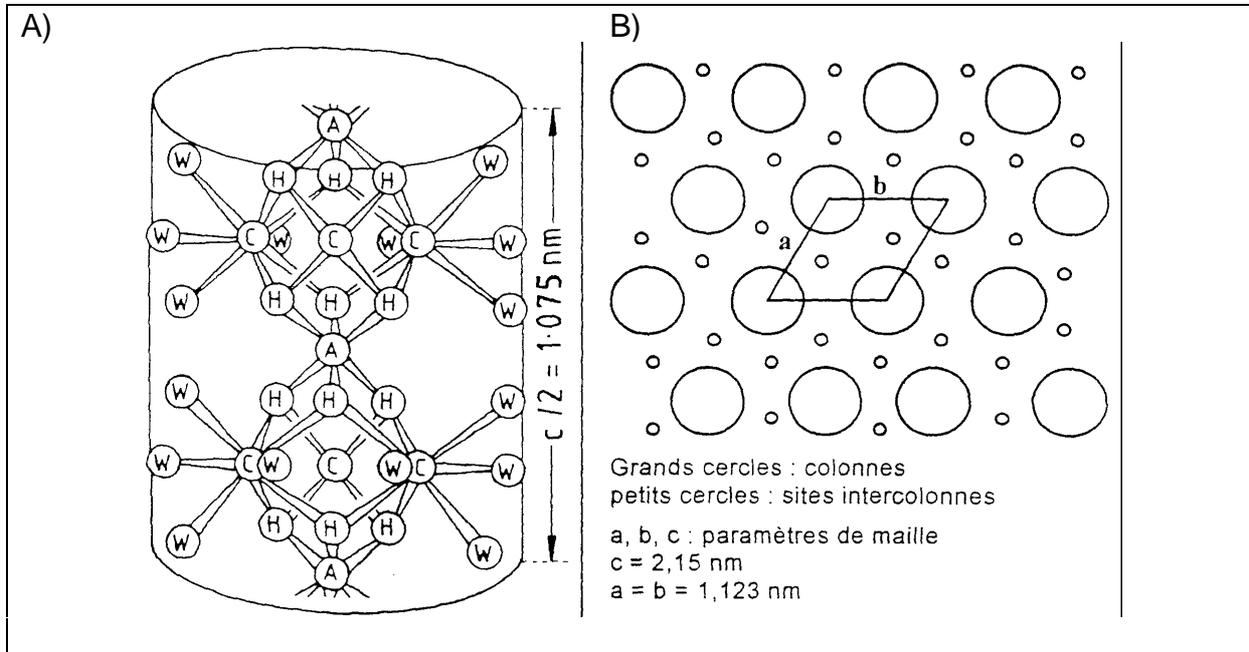


Figure 17 - Structure cristalline de l'ettringite d'après [S2] : **A)** Projection d'une colonne (plan 1120) : A=Al, C=Ca, H=O et un groupement OH, W=O d'une molécule de H<sub>2</sub>O (les atomes d'hydrogènes et les molécules d'eau liées au calcium ne sont pas représentées). **B)** Projection dans le plan ab, montrant les colonnes (grands cercles) et les chaînes (petits cercles)

Dans les pâtes de ciment, l'ettringite apparaît généralement sous forme de fines aiguilles enchevêtrées (photo 4)

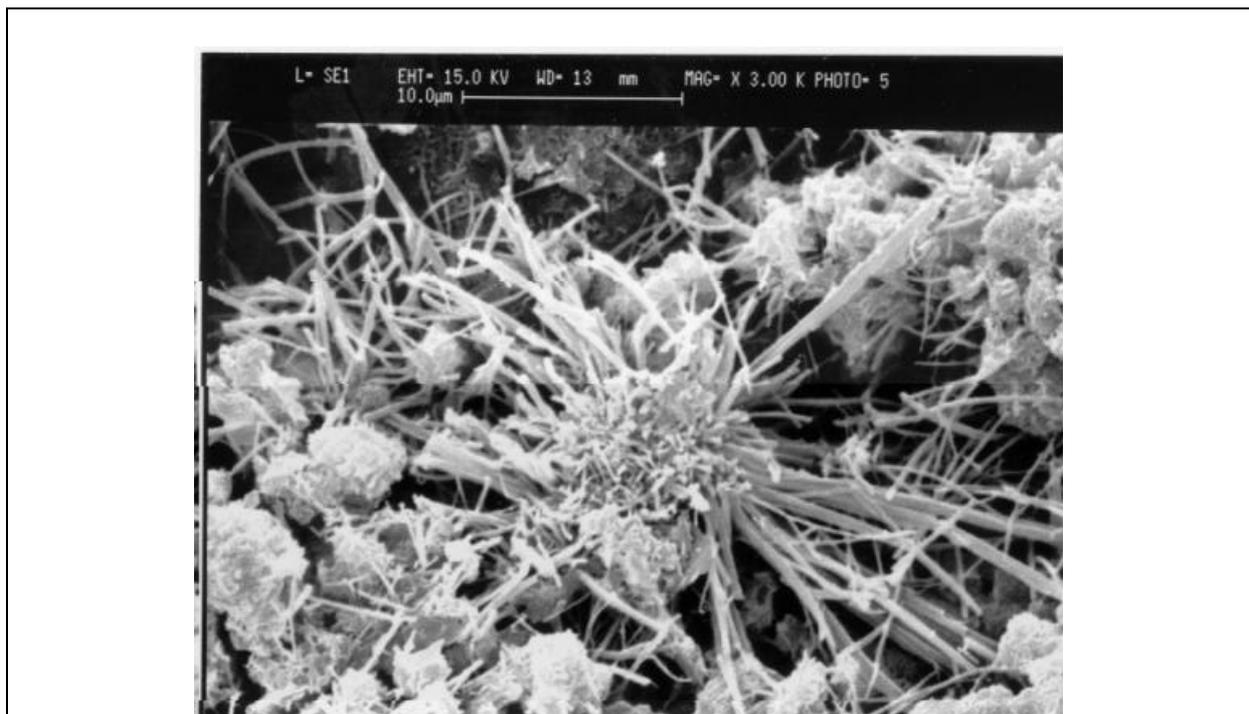


Photo 10 - Photo MEB d'ettringite.

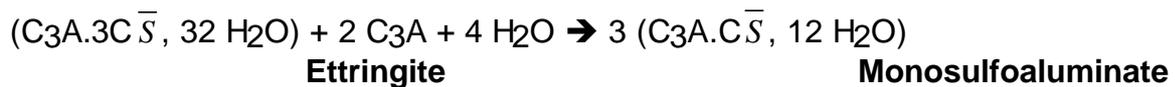
## 2) La période dormante

Cette phase est analogue à la phase dormante décrite lors de l'hydratation des silicates calciques, pendant laquelle l'ettringite continue de se former.

## 3) L'épuisement du gypse.

Après 10 à 24 heures (bien après la prise du ciment qui s'effectue entre 2 et 6 heures), le gypse est totalement consommé et il reste du C<sub>3</sub>A en excès. C'est alors l'ettringite qui va servir de source de sulfate pour le C<sub>3</sub>A qui n'a pas encore été consommé.

L'ettringite va alors se transformer en se combinant au C<sub>3</sub>A en excès et à l'eau, en **monosulfoaluminate de calcium hydraté** (de structure hexagonale) , **noté MSA**, selon la réaction :



Cette réaction provoque une dissolution rapide de l'aluminate anhydre en excès.

## 4) Réactions à long terme

*La séquence des réactions se poursuit de plus en plus lentement par la formation d'hydrates successifs de moins en moins riches en sulfate. Au-delà d'un mois, le monosulfoaluminate réagit lentement avec l'aluminate et l'aluminoferrite de calcium anhydre (C<sub>4</sub>AF) pour donner un alumino ferrite de calcium hydraté complexe, incluant des ions aluminates, ferrates, sulfates, calcium et hydroxyles. [V1]*

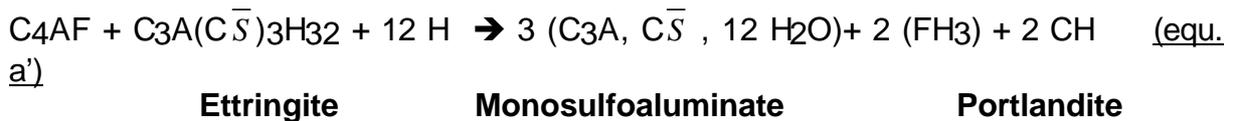
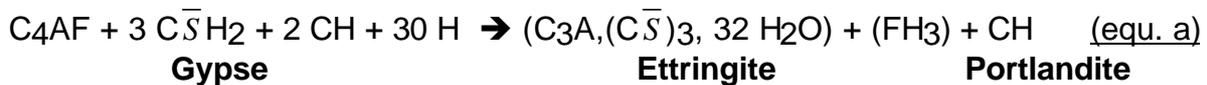
### A.III.II.ii Hydratation de l'alumino ferrite de calcium (C<sub>4</sub>AF).

L'hydratation de la phase ferrite est assez mal connue. Néanmoins, plusieurs études [F1] (1997), [A1] (1997) ont montré la similitude entre les produits d'hydratation du C<sub>4</sub>AF (donc des phases C<sub>4</sub>A<sub>x</sub>F<sub>1-x</sub> en général) et du C<sub>3</sub>A. Certaines phases, similaires à l'ettringite sont désignées d'" **AFt** ", les autres similaires au monosulfoaluminate, sont appelées " **AFm** ". Elles se forment après la chute de concentration des sulfates en solution.

Plus précisément, on désigne par AFm (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-mono) les hydrates de formule générale [Ca<sub>2</sub>(Al, Fe)(OH)<sub>6</sub> . 2 H<sub>2</sub>O].X. (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (avec n inférieur ou égal à 2) où **X** est un divalent (ou deux anions monovalents). Dans les ciments X peut être l'ion OH<sup>-</sup>, l'ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ou l'ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. **Les phases AFm contiennent donc un seul anion divalent ou deux anions monovalents**

Les phases AFt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-tri) sont les phases hydratées de formule générale [Ca<sub>3</sub>(Al, Fe)(OH)<sub>6</sub> . 12 H<sub>2</sub>O].X<sub>3</sub>. (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (avec n inférieur ou égal à 2) ) où **X** est un divalent (ou deux anions monovalents). **Les phases AFt contiennent donc trois anions divalents ou six anions monovalents.**

Le C<sub>4</sub>AF en présence de gypse forme de l'ettringite, du monosulfoaluminate (AFm), de la portlandite et du fer qui peut précipiter sous forme d'hydroxydes [F2, 1977] selon les réactions :



Toutefois, le fer pourrait aussi se substituer en faibles proportions à l'aluminium dans l'ettringite (pour les AFt) ou dans le monosulfoaluminate (pour les AFm).

Certaines études [T3, 1997], mettent ainsi en évidence des rapports Fe / Al faibles dans les hydrates, voire même l'absence totale de fer substitué.

Ce déficit de fer est probablement lié à la diminution de la mobilité des ions Fe<sup>3+</sup> dans les solutions alcalines [S3, 1992].

### A.III.III LES PHASES ALUMINOSILICATES HYDRATEES

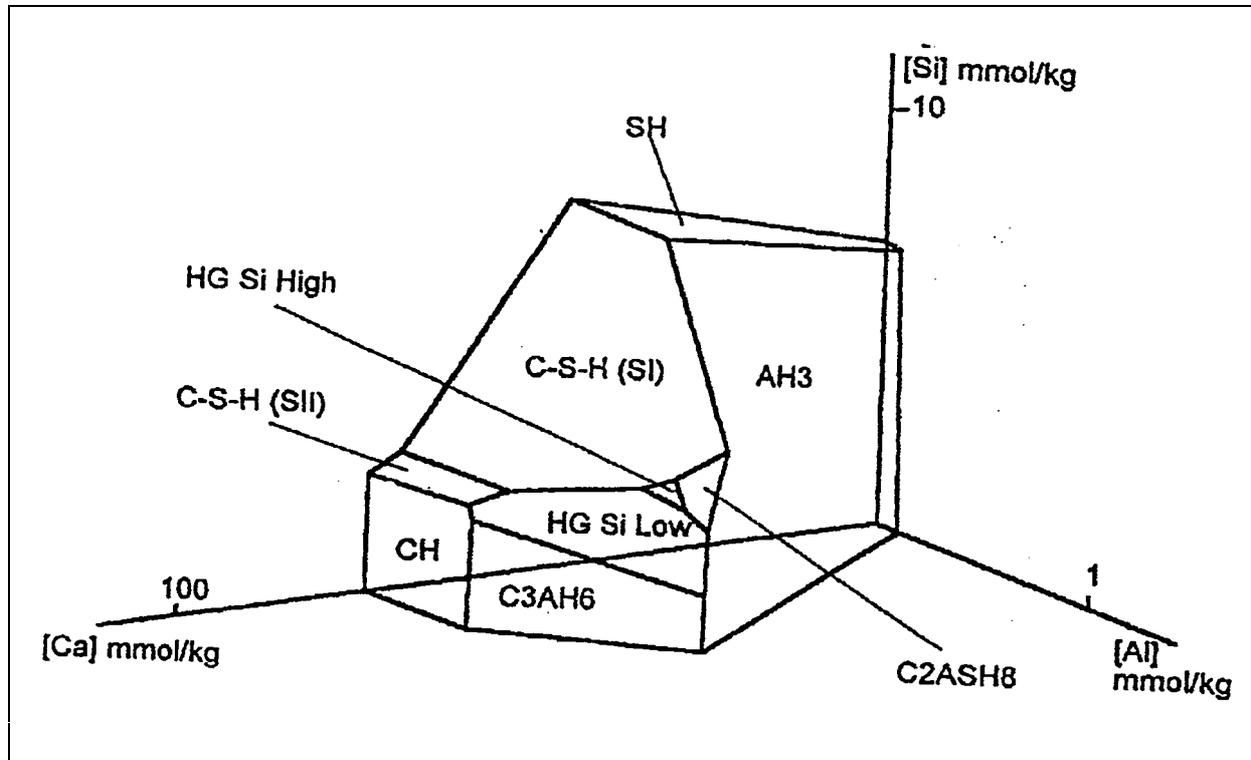


Figure 19 - Diagramme de phases  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  à  $25^\circ\text{C}$ , d'après [D4] (1995)

On obtient ainsi les trois pôles stables des solutions solides d'hydrogrenats : le  $\text{C}_3\text{AS}_2\text{H}_2$  (HG Si High), le  $\text{C}_3\text{ASH}_4$  (HG Si Low) et le  $\text{C}_3\text{AH}_6$ . Il existe aussi des hydrogrenats ferrifères, dont les formes stables sont  $\text{C}_3\text{FH}_6\text{-C}_3\text{FS}_3$  et  $\text{C}_3\text{FS}_x\text{H}_{6-2x}\text{-C}_3\text{FS}_3$ , obtenues par réaction du  $\text{C}_3\text{S}$  avec du  $\text{C}_4\text{AF}$  en présence d'eau.

### A.III.IV LA REACTION D'HYDRATATION POZZOLANIQUE

Les pouzzolanes naturelles (ainsi nommées d'après la région de Pozzoli en Italie) sont des cendres issues des éruptions volcaniques volcaniques, transportées par les vents). Du point de vue chimique, ces cendres sont riches en silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et en aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mais pauvres en calcium. Il existe d'autres pouzzolanes naturelles dont les argiles ou des schistes activés.

Par extension, on désigne de pouzzolanes artificielles, des produits industrielles qui ont les mêmes propriétés chimiques. Les principales, utilisées dans les ciments sont les fumées de silice (très réactives) et les cendres issues des centrales thermiques à charbon que l'on appelle cendres volantes.

Naturelles ou artificielles, les pouzzolanes ont la propriété de former des CSH identiques aux produits d'hydratation des silicates calciques des clinkers Portland lorsque qu'elles sont activées par de la chaux.

Ainsi, lors de l'hydratation d'un ciment pouzzolanique, l'hydratation du clinker qui produit notamment de la portlandite, va « activer » les pouzzolanes selon la réaction (dans la notation cimentière) dite « pouzzolanique » suivante :



*Réaction pouzzolanique*

En fait, plusieurs études ont montré que les CSH « pouzzolaniques » avaient un rapport Ca/Si de l'ordre de 1,4-1,5 (contre 1,7-1,8 pour des CSH issus de l'hydratation du clinker) [Y1] (1987) [T3] (1997).

### A.III.V CONCLUSION

L'hydratation du ciment est un phénomène physico-chimique très complexe car elle met en jeu un grand nombre de réactions chimiques parallèles ayant des cinétiques différentes. La figure 20 [L3] (1998) représente les cinétiques d'hydratation des phases anhydres du clinker et les cinétiques de formation des principaux hydrates.

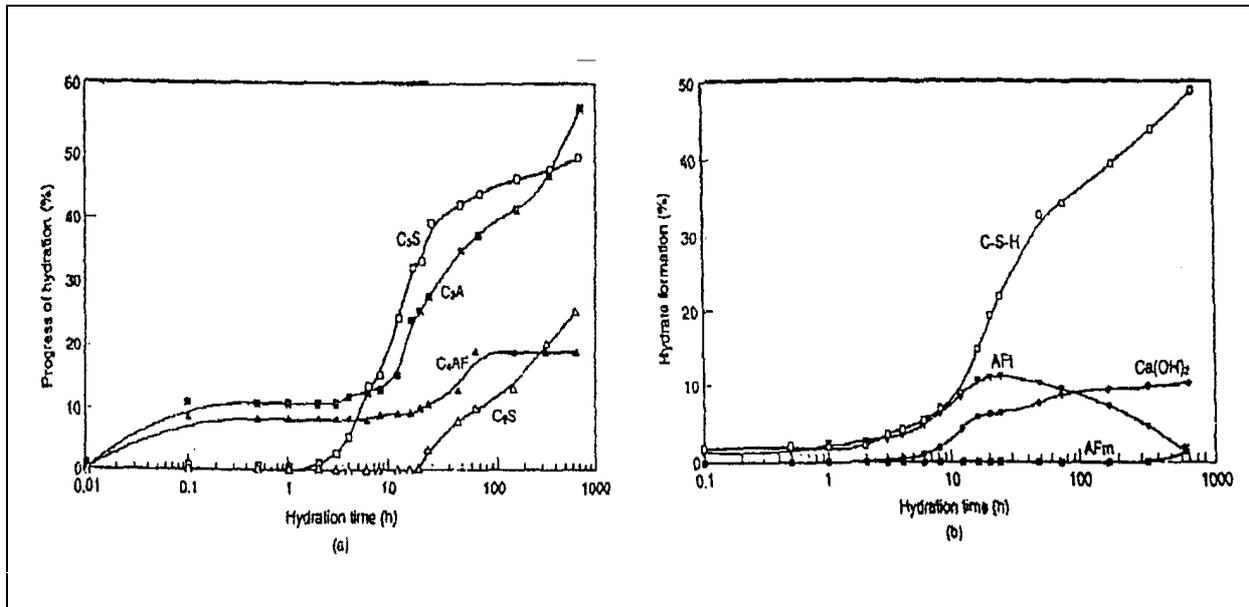


Figure 20 - Cinétiques d'hydratation et de formation des hydrates du ciment Portland, d'après [L3] (1998).

Ces graphiques nous permettent de dire que les pâtes de ciment hydratées sont principalement constituées :

- d'un « gel C-S-H »
- de portlandite
- de phases AFt et AFm (dans une proportion beaucoup plus faible)
- de grains anhydres résiduels.

On rappelle les réactions d'hydratations principales :

- Silicates de calcium :



- Aluminates :



- En présence de gypse :



Ce chapitre sur l'hydratation du ciment nous a permis d'appréhender les mécanismes, les cinétiques de formation et les structures de chacune de ces phases. Ces informations vont nous être utiles pour :

- Comparer les propriétés des quatre ciments étudiés
- Caractériser la couche dégradée des pâtes de ciments lixiviées.
- Essayer d'expliquer et de comprendre les mécanismes de relargage et les localisations des métaux lourds dans la matrice cimentaire.

En effet, au cours de la lixiviation des pâtes de ciment, chaque phase hydratée va être plus ou moins déstabilisée en fonction des conditions de la dégradation appliquées. Adenot [A2] (1992) a notamment développé un modèle de dégradation de la matrice cimentaire lixiviée, qui prend en compte chacune des phases hydratées que nous venons présenter.

**B ANNEXE B : CONSTANTES DE REACTION DES  
METAUX LOURDS ETUDIES AVEC LES IONS  
HYDROXYLS**

Les courbes de solubilités des formes hydroxylés des métaux lourds étudiés ont été calculées à partir des produits de solubilité et des constantes de réaction globales  $\beta_{ij}$  (i : nombre de molécules complexantes dans le complexe considéré, j : nombre d'ions métalliques dans le complexe considéré). Ces constantes dépendent de la force ionique, c'est pourquoi nous avons utilisés celles données par S. Kotrly et L. Sucha, ("Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry", Ellis Horwood Ltd (1985)) établies à une force ionique de 1M , semblable à celles des eaux interstitielles des ciments.

### B.I CHROME(III)

Log $\beta_1$	9,2 (1,0)
Log $\beta_2$	16,8 (1,0)
Log $\beta_3$	22 (1,0)
Log $\beta_4$	26,9 (1,0)
pK <sub>s</sub>	29,3

### B.II CUIVRE(II)

Log $\beta_1$	5,5 (1,0)
Log $\beta_2$	10,0 (1,0)
Log $\beta_3$	13,6 (1,0)
Log $\beta_4$	16,5 (1,0)
pK <sub>s</sub>	19,2

### B.III NICKEL(II)

Log $\beta_1$	3,6 (1,0)
Log $\beta_2$	8,1 (1,0)
Log $\beta_3$	11,2 (1,0)
Log $\beta_4$	11,9 (1,0)
pK <sub>s</sub>	14,7

## B.IV PLOMB(II)

Log $\beta_1$	6,05 (1,0)
Log $\beta_2$	10,37 (1,0)
Log $\beta_3$	13,35 (1,0)
Log $\beta_{12}$	7,62 (1,0)
Log $\beta_{43}$	32,43 (1,0)
Log $\beta_{44}$	35,75 (1,0)
Log $\beta_{86}$	68,38 (1,0)
pKs	15,0

$$\beta_{12} = \frac{[\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}]}{[\text{Pb}^{2+}]^2 [\text{OH}^-]} = 10^{7,84}$$

Pour ?<sub>43</sub> le complexe est  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$  et de même pour les autres.

Les complexes polynucléaires modifient considérablement les conditions de précipitation du plomb et doivent a priori être considérés (ils rendent le plomb plus insoluble dans des domaines de pH où sans les considérer le plomb serait très soluble)

## B.V ZINC(II)

Log $\beta_1$	4,64 (1,0)
Log $\beta_2$	10,4 (1,0)
Log $\beta_3$	12,93 (1,0)
Log $\beta_4$	14,82 (1,0)
pKs	15,9

**C ANNEXE C : FEUILLES DE CALCULS TYPES DES  
FRACTIONS CUMULEES LIXIVIEES**

Annexe C : Feuilles de calculs types des Fractions Cumulées Lixiviées

Réacteur N°1		2ème prélèv. (Ven 1 Oct 1999 à 14h00 : t=28h00)						
Date de début de l'essai : Mer 29 Sept 1999 à				Echantillon : 4440A CPA-CEM I, moulé le 31/08/99 à 16h00 (28 j de cure)				
Température de l'essai : 20°C				Dimensions ech. : h=10 cm * D=9 cm				
Poids du ballon vide : 269,84 g				Poids ech. : 1169,15 g		Poids de ciment : 779,43 g		
Volume d'eau dans le réacteur :				E/C = 0,5				
Valeurs corrigées								
t=28h00	Poids de la matrice H2O+HNO3+.. avant prélèv. (en Kg)	Concentrations du prélèv. (en ppm=mg/kg)	Poids du Prélèv. (en Kg)	Masse relarguée cumulée (mg)	Analyse du ciment (en % oxydes)	Analyse du ciment (en ppm=mg/kg)	Masse totale relarguable (en mg)	Fraction Cumulée Lixiviée (en %)
	0,73356		0,13773					
	Al	6,20		4,55	4,61	24398	19016,88	0,024%
	Ca	2499,11		1833,25	63,77	455809	355270,96	0,516%
	K	359,98		264,07	0,78	6475	5046,92	5,232%
	Na	52,49		38,50	0,15	1113	867,34	4,439%
	Si	52,01		38,15	20,62	96386	75126,14	0,051%
		Concentrations du prélèv. (en ppb=µg/kg)		Masse relarguée cumulée (µg)				
	Fe	121		88,76	2,85	19934	15537,03	0,001%
	Cr	58		42,55		74	57,68	0,074%
	Cu	20		14,67		23	17,93	0,082%
	Ni	13		9,54		60	46,77	0,020%
	Pb	36		26,41		18	14,03	0,188%
	V	53		38,88		215	167,58	0,023%
	Zn	6		4,40		69	53,78	0,008%

Réacteur N°1		3ème prélèv. (Lun 4 Oct 1999 à 14h00 : t=98h00)						
Date de début de l'essai : Mer 29 Sept 1999 à				Echantillon : 4440A CPA-CEM I, moulé le 31/08/99 à 16h00 (28 j de cure)				
Température de l'essai : 20°C				Dimensions ech. : h=10 cm * D=9 cm				
Poids du ballon vide : 269,84 g				Poids ech. : 1169,15 g		Poids de ciment : 779,43 g		
Volume d'eau dans le réacteur :				E/C = 0,5				
t=98h00	Poids de la matrice H2O+HNO3+.. avant prélèv. (en Kg)	Concentrations du prélèv. (en ppm=mg/kg)	Poids du Prélèv. (en Kg)	Masse relarguée cumulée (mg)	Analyse du ciment (en % oxydes)	Analyse du ciment (en ppm=mg/kg)	Masse totale relarguable (en mg)	Fraction Cumulée Lixiviée (en %)
	0,76124		0,14018					
	Al	13,02		10,77	4,61	24398	19016,88	0,057%
	Ca	4355,82		3660,03	63,77	455809	355270,96	1,030%
	K	487,77		420,89	0,78	6475	5046,92	8,340%
	Na	73,81		63,41	0,15	1113	867,34	7,311%
	Si	103,04		85,60	20,62	96386	75126,14	0,114%
		Concentrations du prélèv. (en ppb=µg/kg)		Masse relarguée cumulée (µg)				
	Fe	246		203,93	2,85	19934	15537,03	0,001%
	Cr	87		74,22		74	57,68	0,129%
	Cu	24		21,02		23	17,93	0,117%
	Ni	16		13,97		60	46,77	0,030%
	Pb	50		43,02		18	14,03	0,307%
	V	170		136,71		215	167,58	0,082%
	Zn	14		11,48		69	53,78	0,021%

**D ANNEXE D : PLAN D'ECHANTILLONNAGE DES  
PRELEVEMENTS DES LIXIVIATS POUR L'ETUDE  
DES CINETIQUES DE RELARGAGE**

<b>Ciment CPA-CEM I n°4440A ▯ Réacteurs 1, 2 et 3</b>																				
<b>Prélèvement</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>t (en heures)</b>	28	98	120	141	184	259	281	305	328	351	422	469	492	562	607	651	722	792	887	1025
<b>Ciment CPA-CEM I n°4442A ▯ Réacteurs 4 et 5</b>																				
<b>Prélèvement</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>t (en heures)</b>	3	73	95	116	159	234	256	280	303	326	397	444	467	537	582	626	697	767	862	1000

Tableau 31 - Plan d'échantillonnage de la première série d'essais (3 échantillons CPA-CEM I n°4440A et deux échantillons de CPA-CEM I n°4442A)

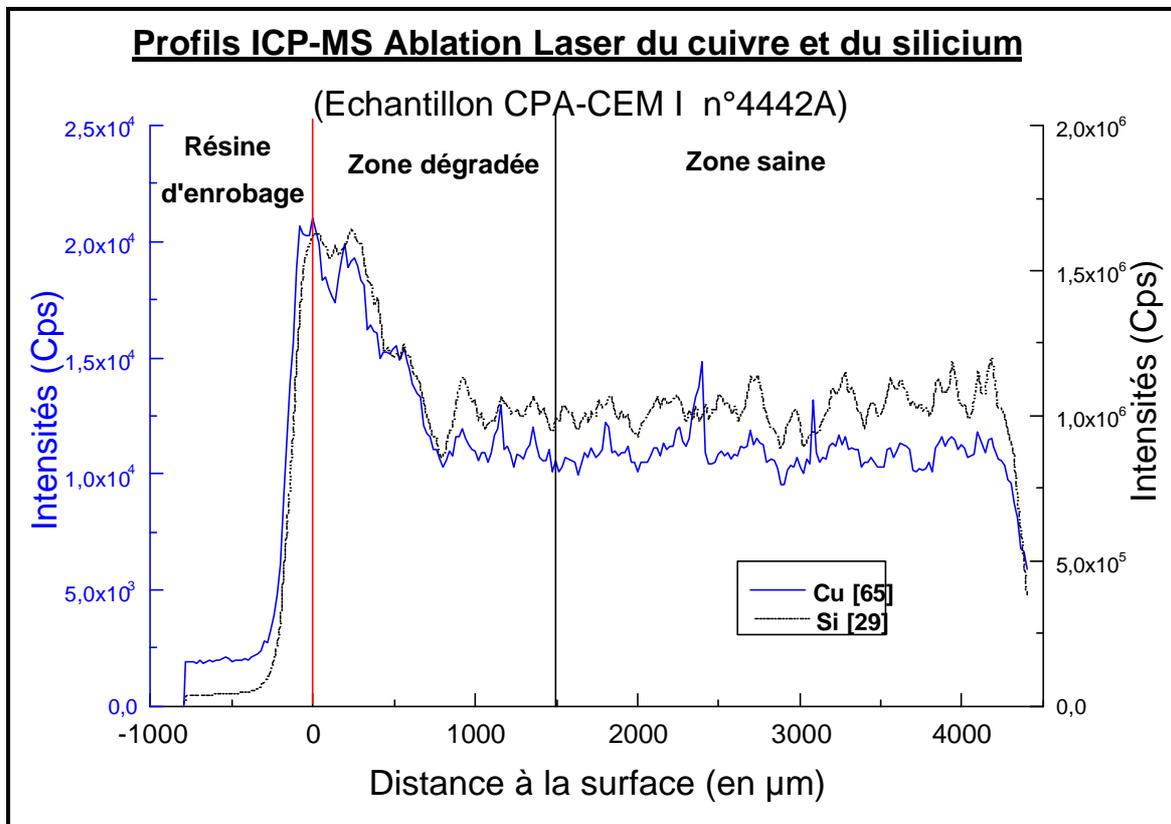
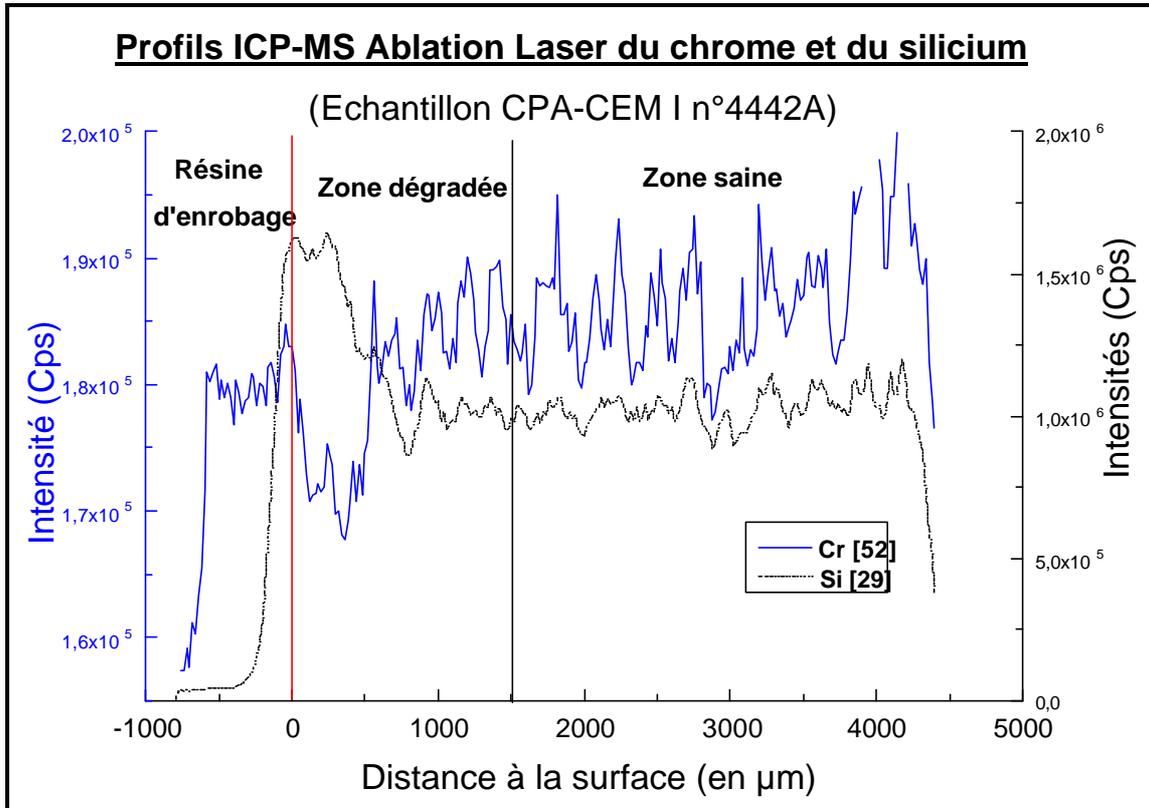
<b>Ciment CPJ-CEM II/A n°4443A ▯ Réacteurs 1, 2 et 3</b>																				
<b>Prélèvement</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>t (en heures)</b>	31	52	66	116	139	161	183	204	275	297	361	434	481	526	591	691	809	924		
<b>Ciment CLC-CEM V/A n°4441A ▯ Réacteurs 4 et 5</b>																				
<b>Prélèvement</b>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>t (en heures)</b>	3	24	38	89	112	133	155	177	248	270	334	406	453	498	563	663	781	897		

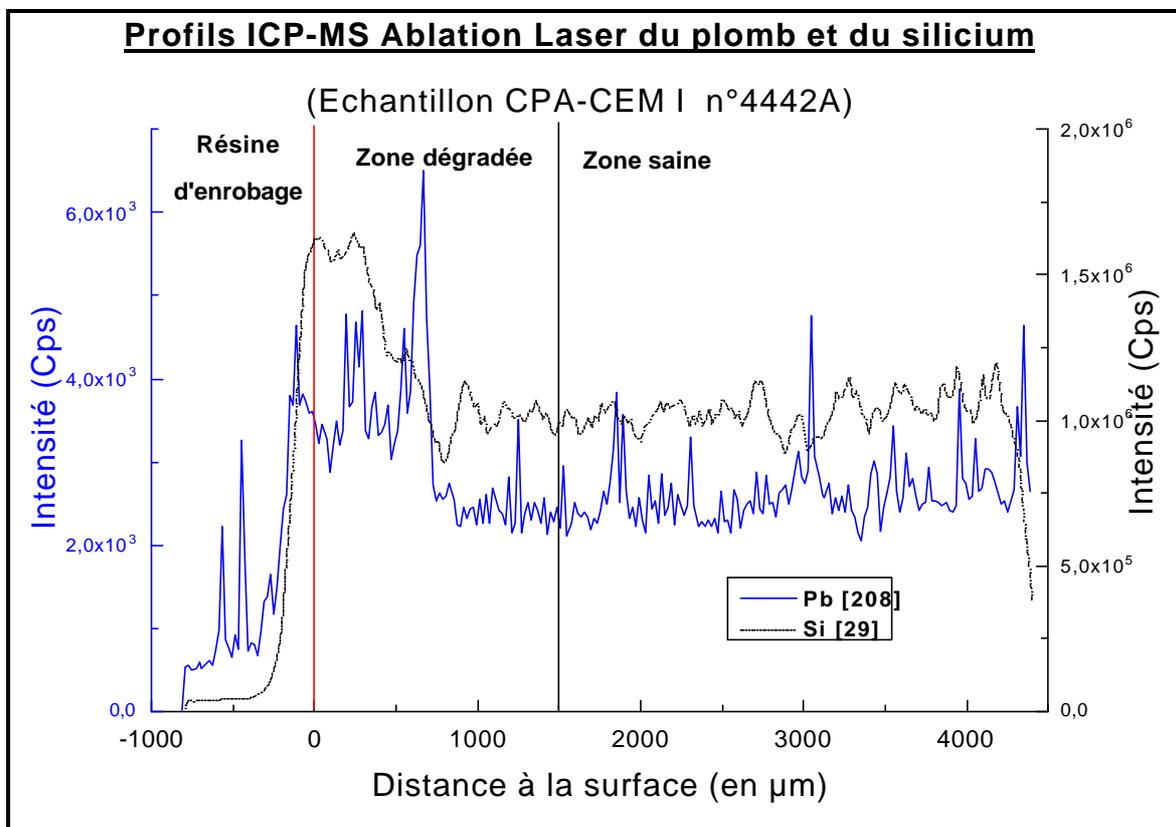
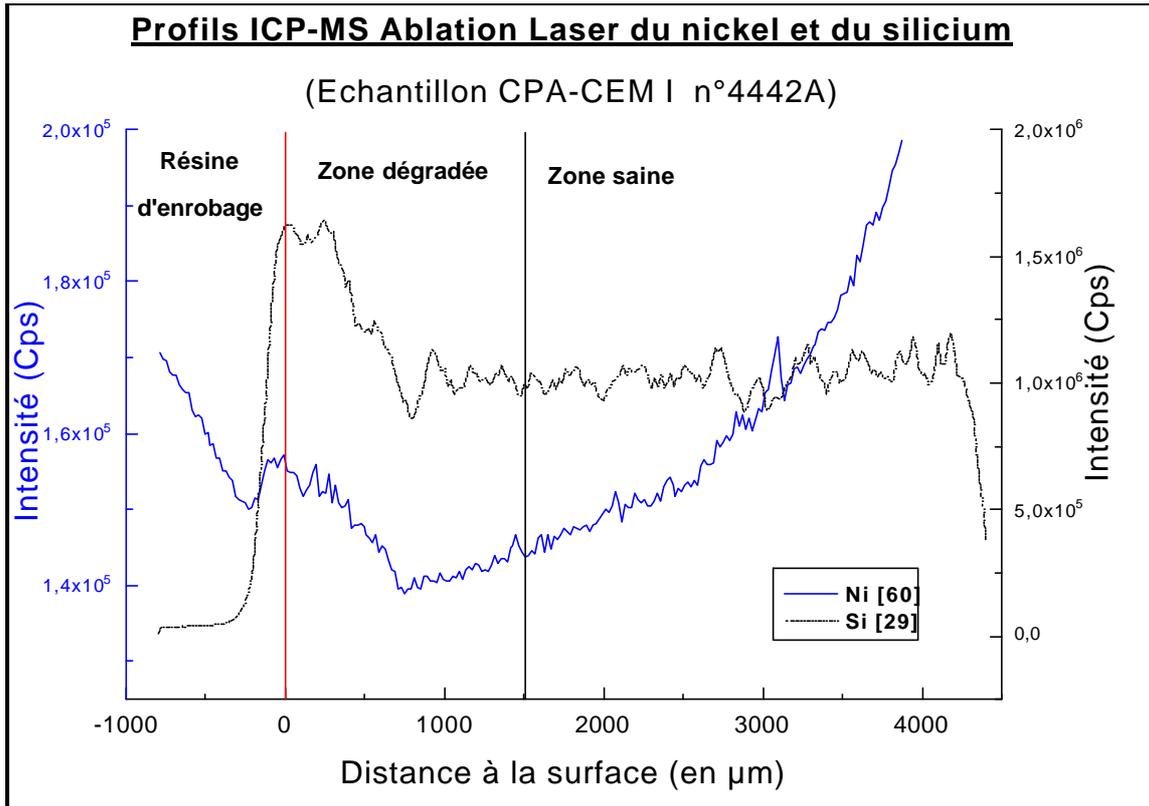
Tableau 32 - Plan d'échantillonnage de la deuxième série d'essais (3 échantillons CPJ-CEM II/A n°4443A et deux échantillons CLC-CEM V/A n°4441A)

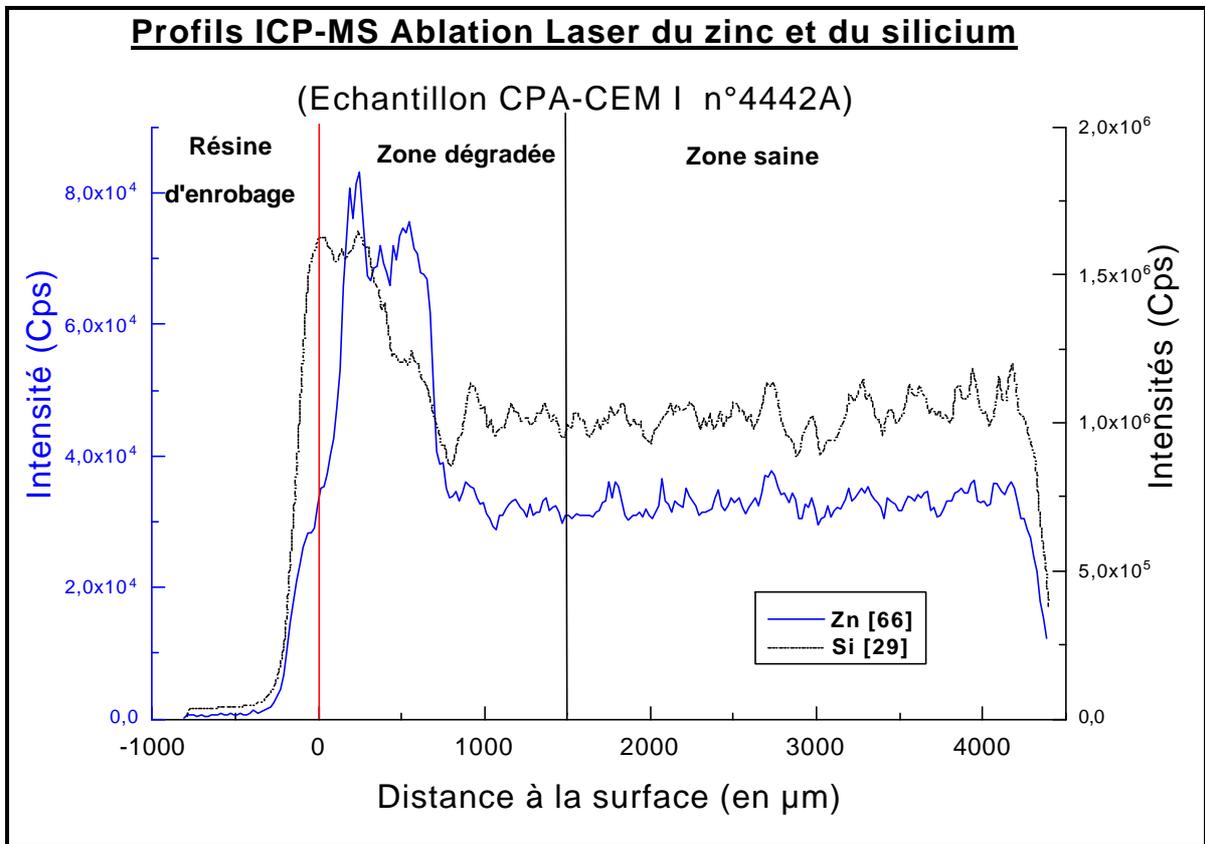
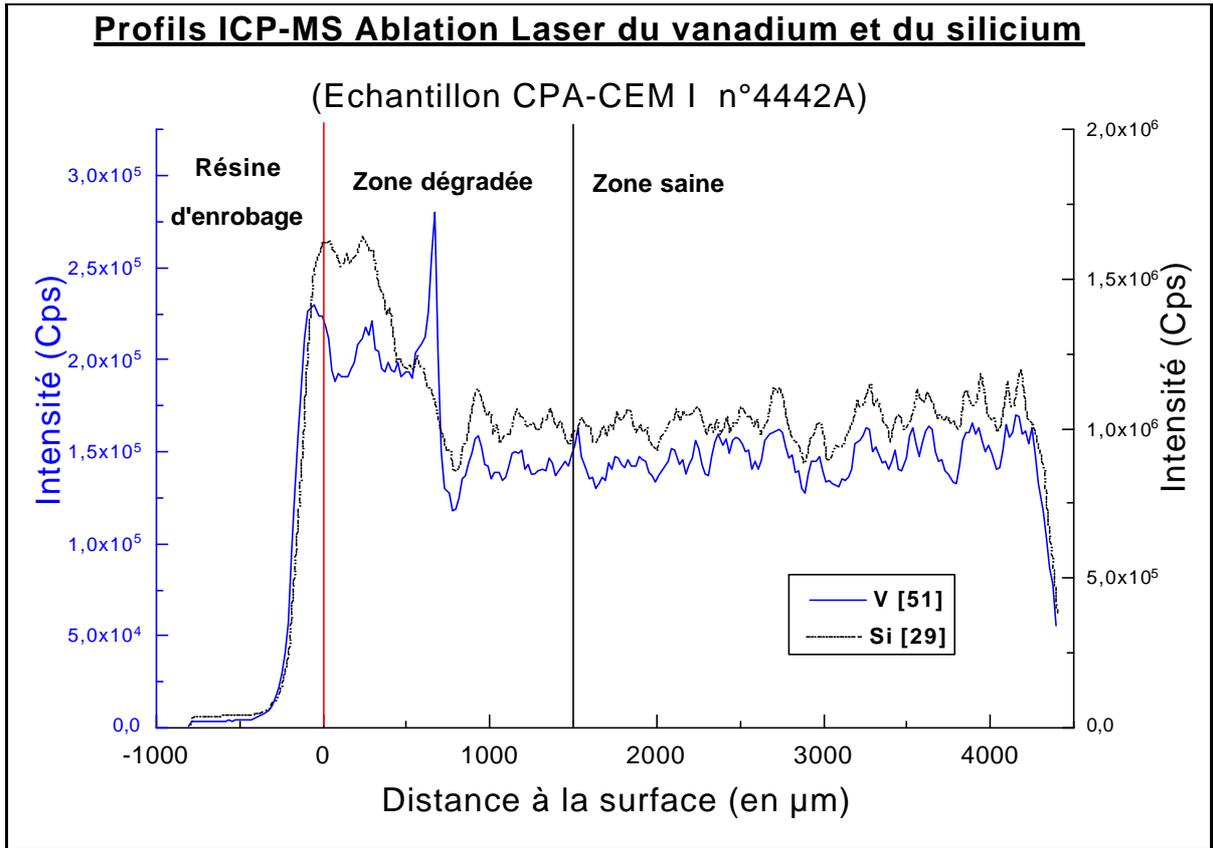
---

## **E ANNEXE E : PROFILS ICP-MS ABLATION LASER**

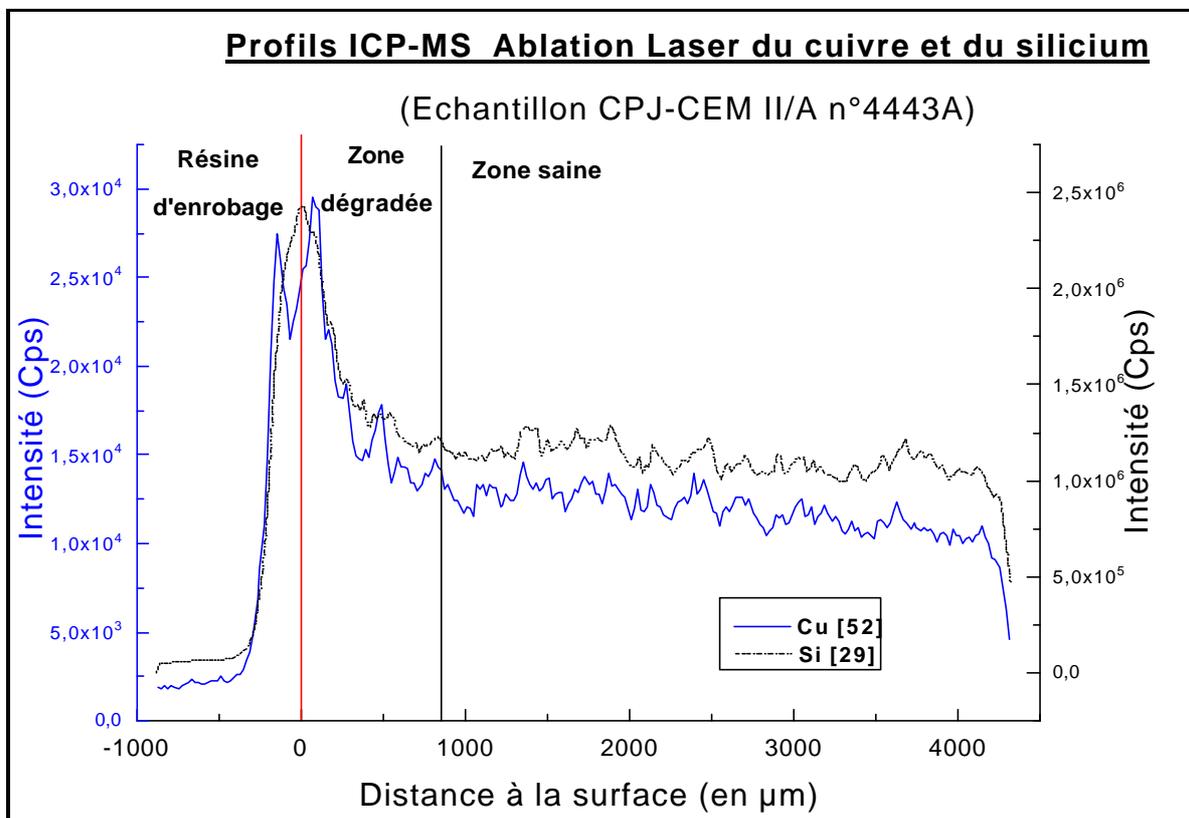
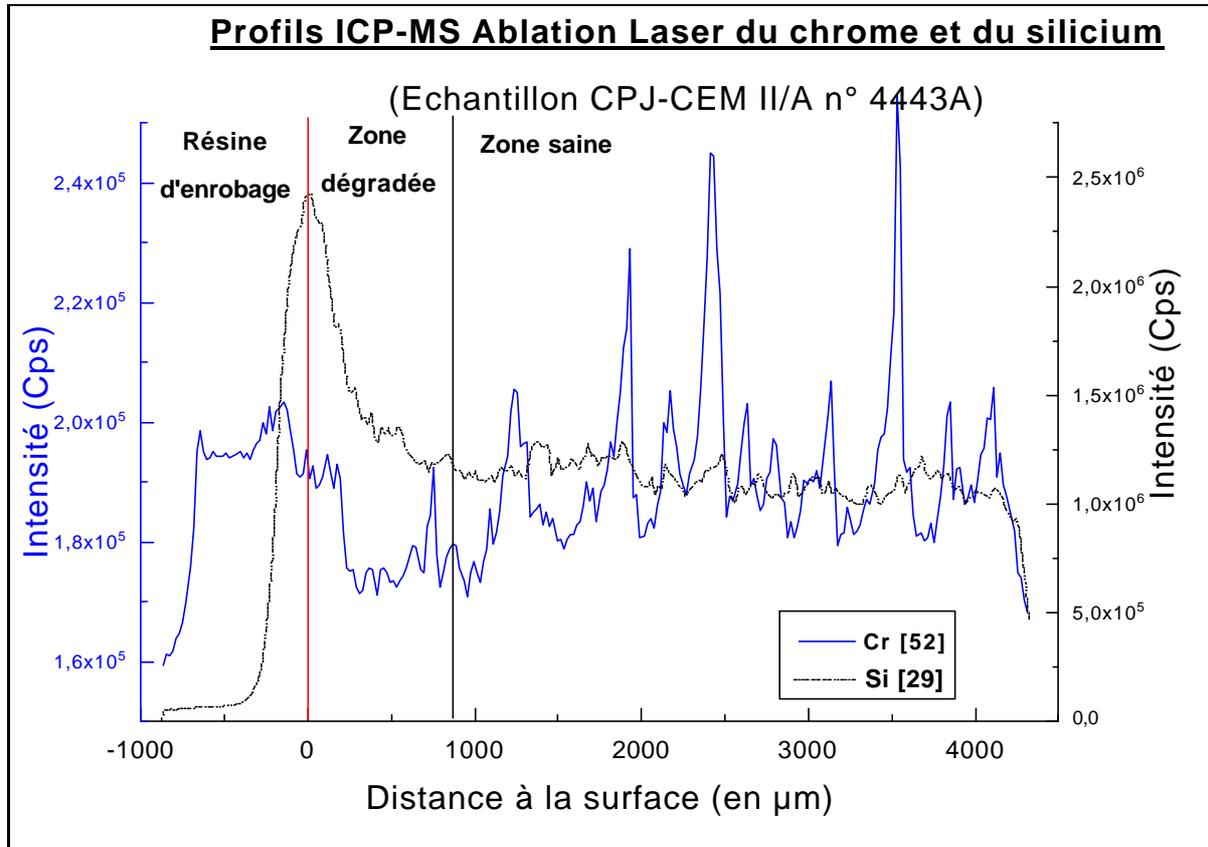
## E.I ECHANTILLON CPA-CEM I N°4442A

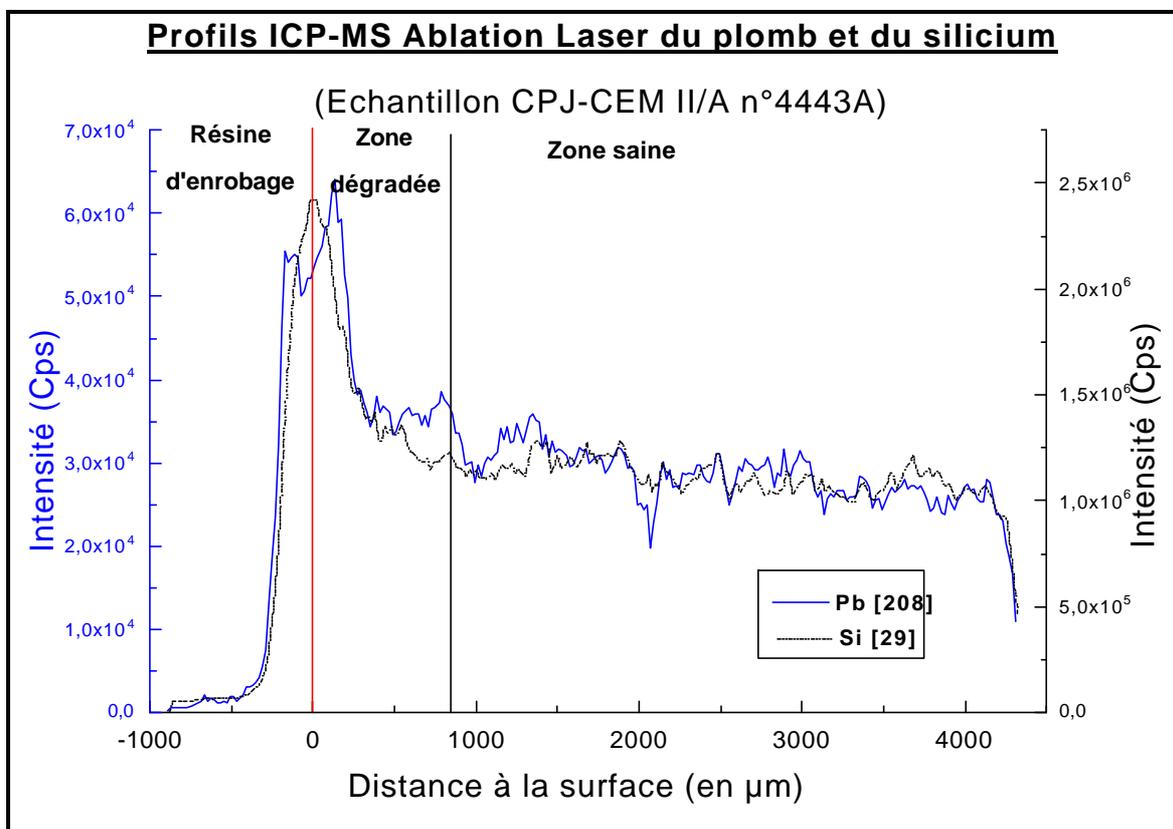
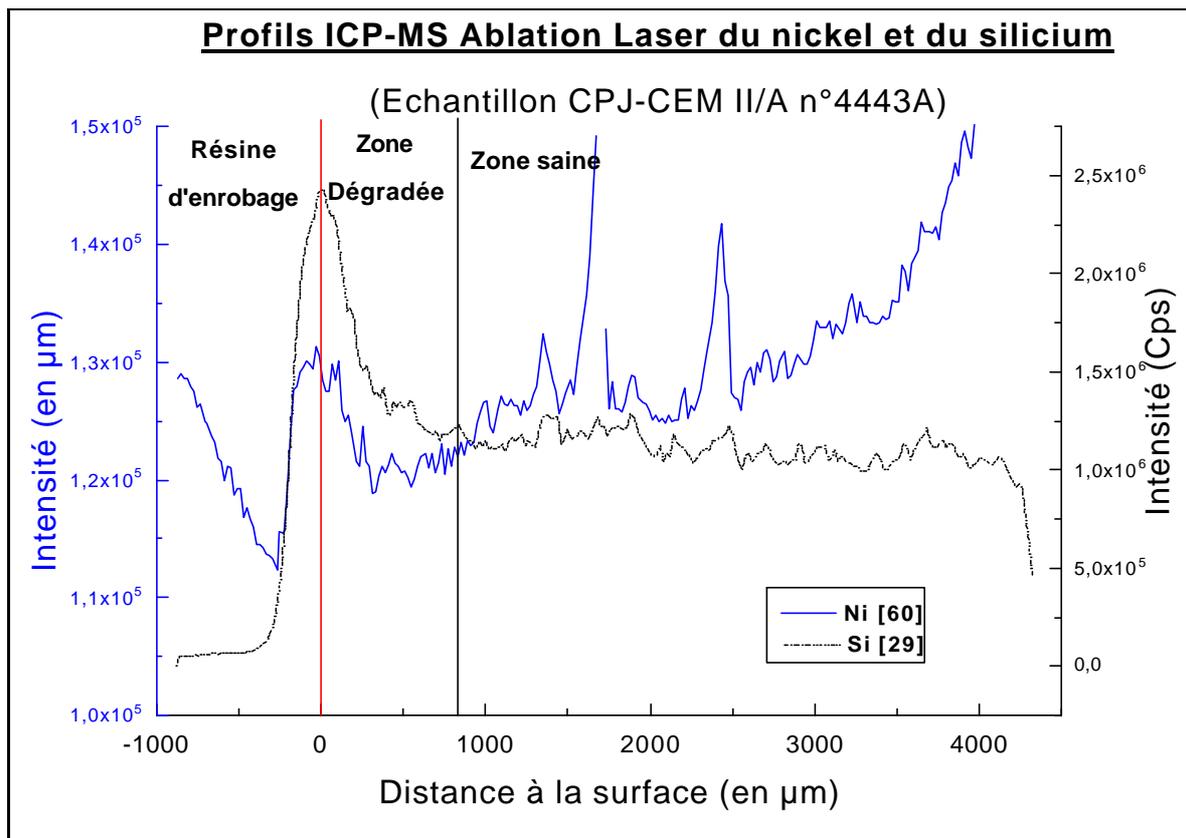


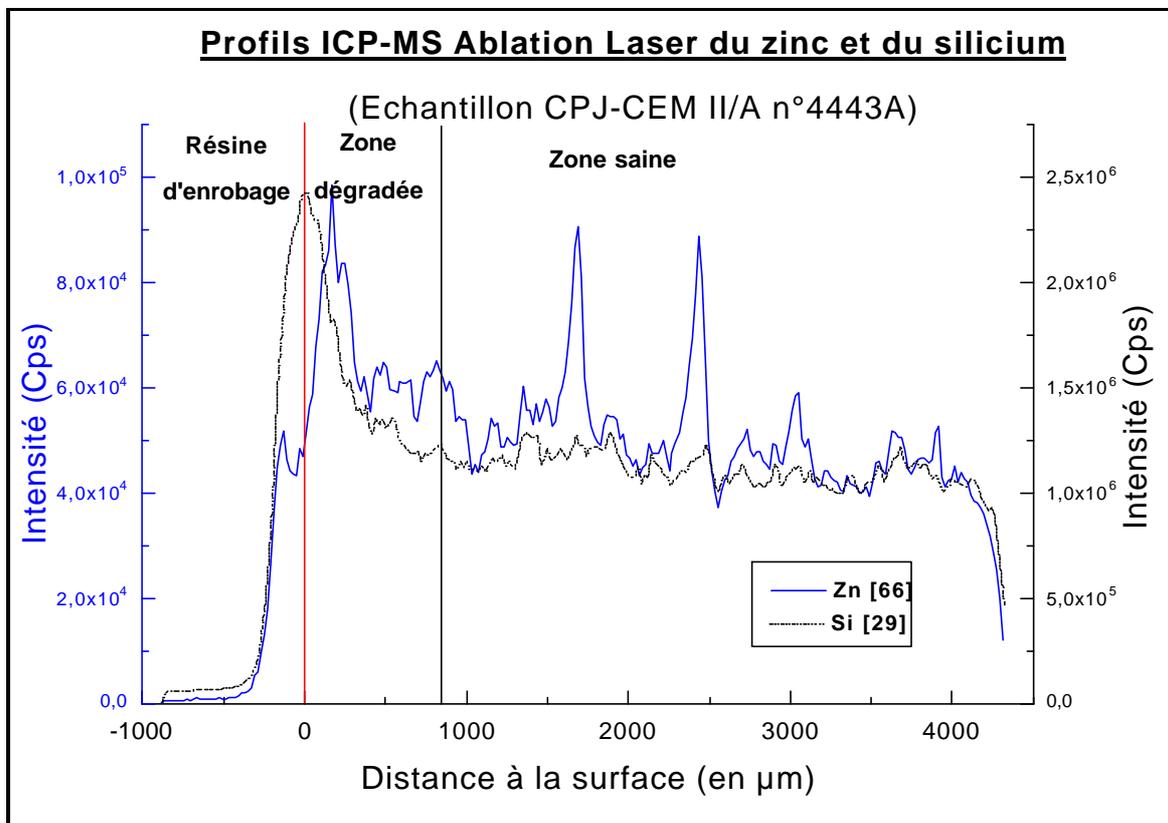
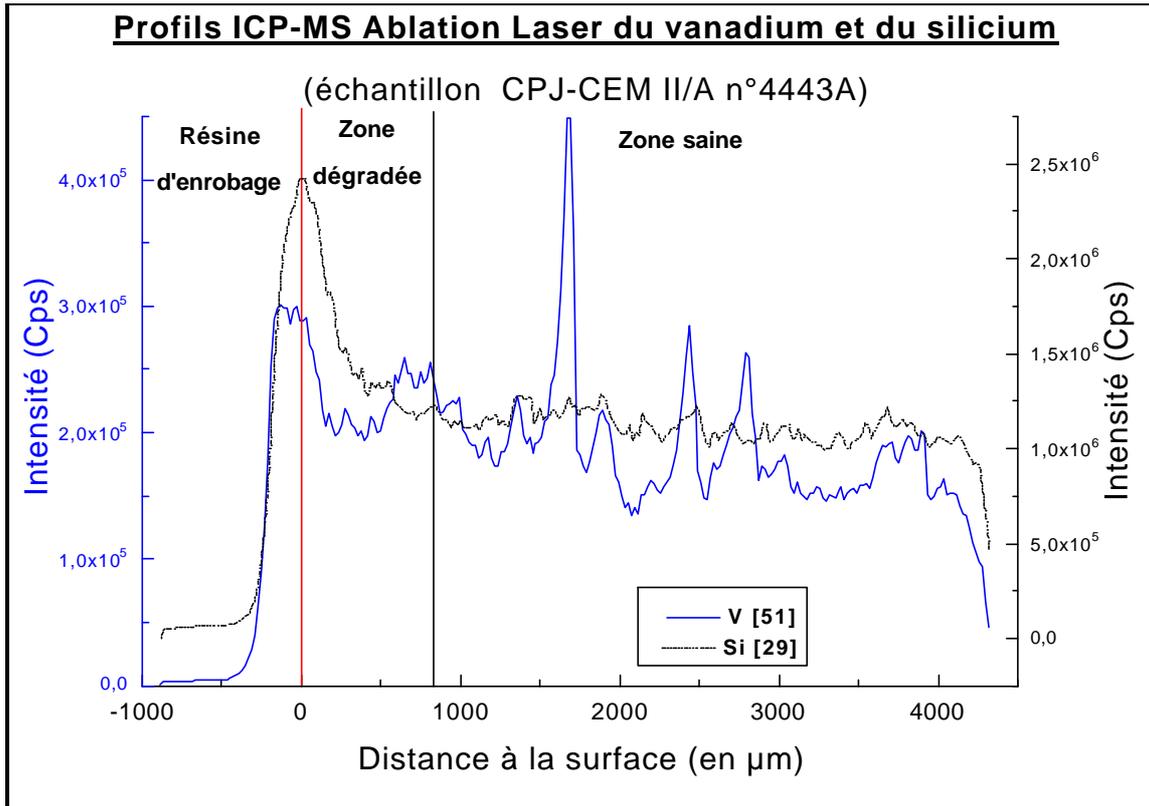




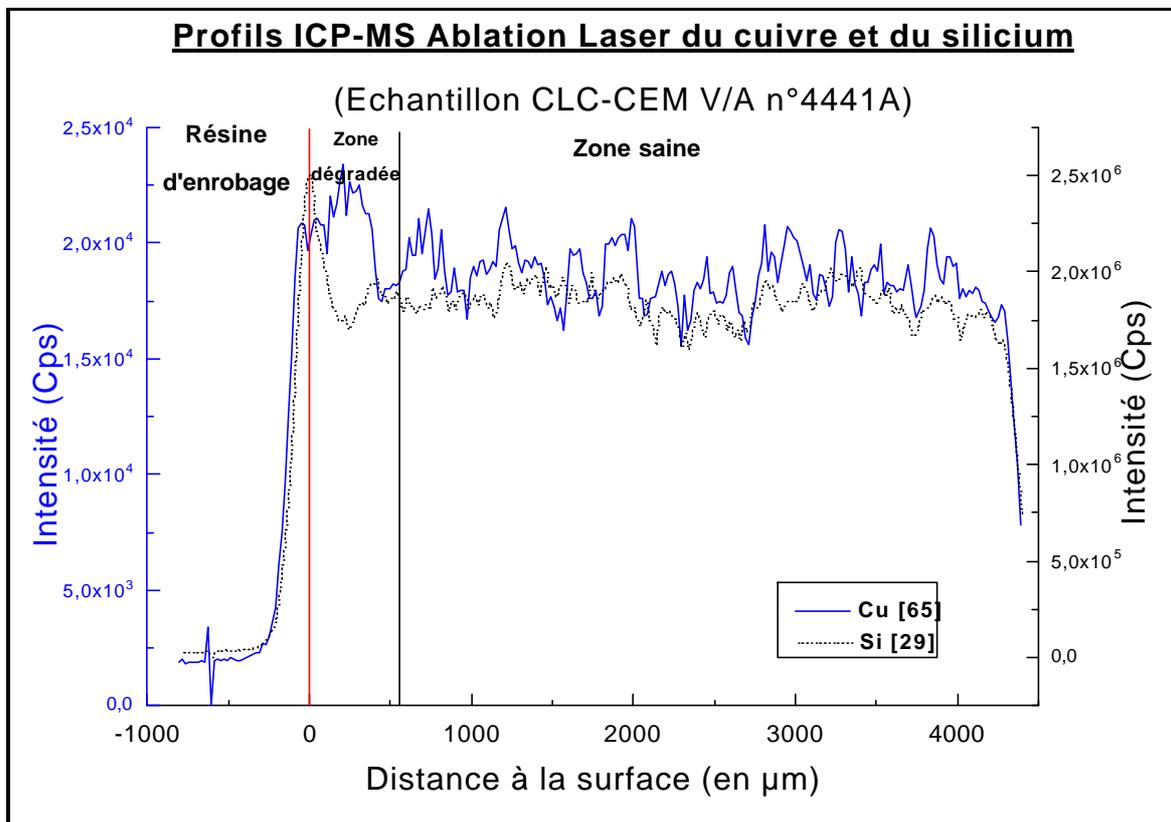
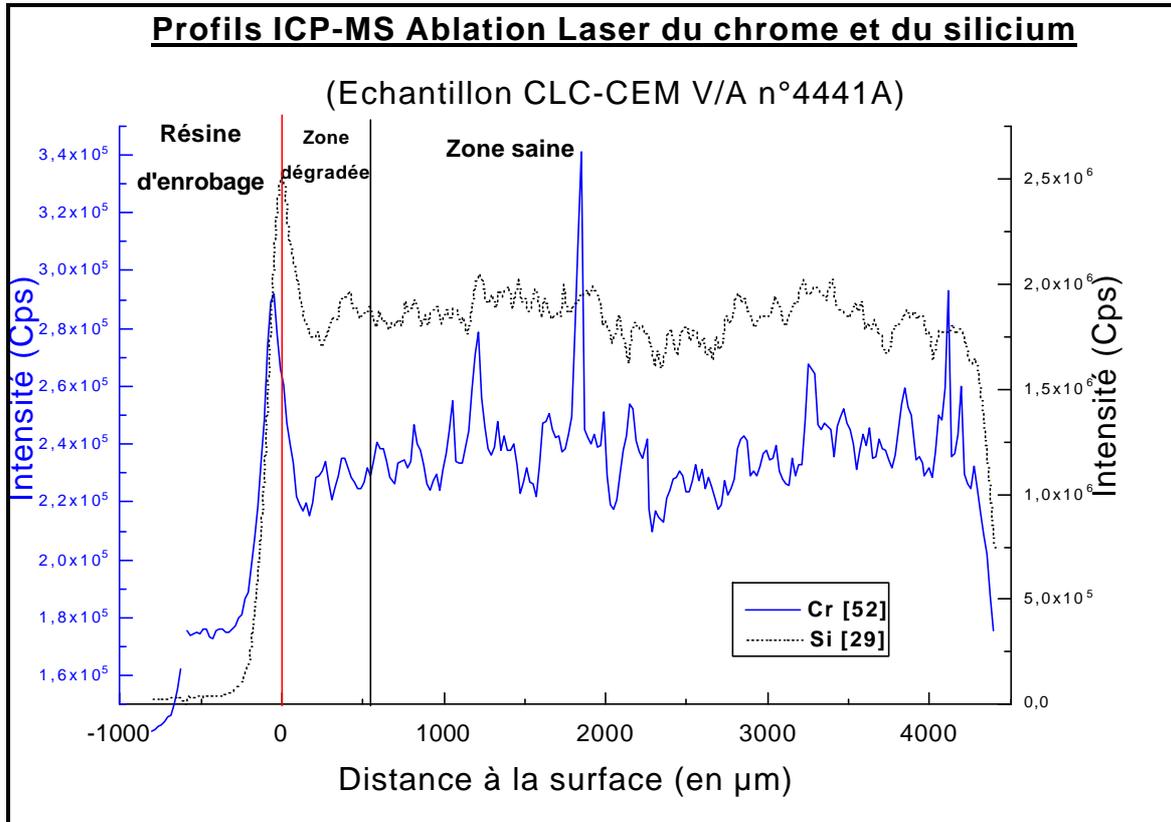
## E.II ECHANTILLON CPJ-CEM II/A N°4443A

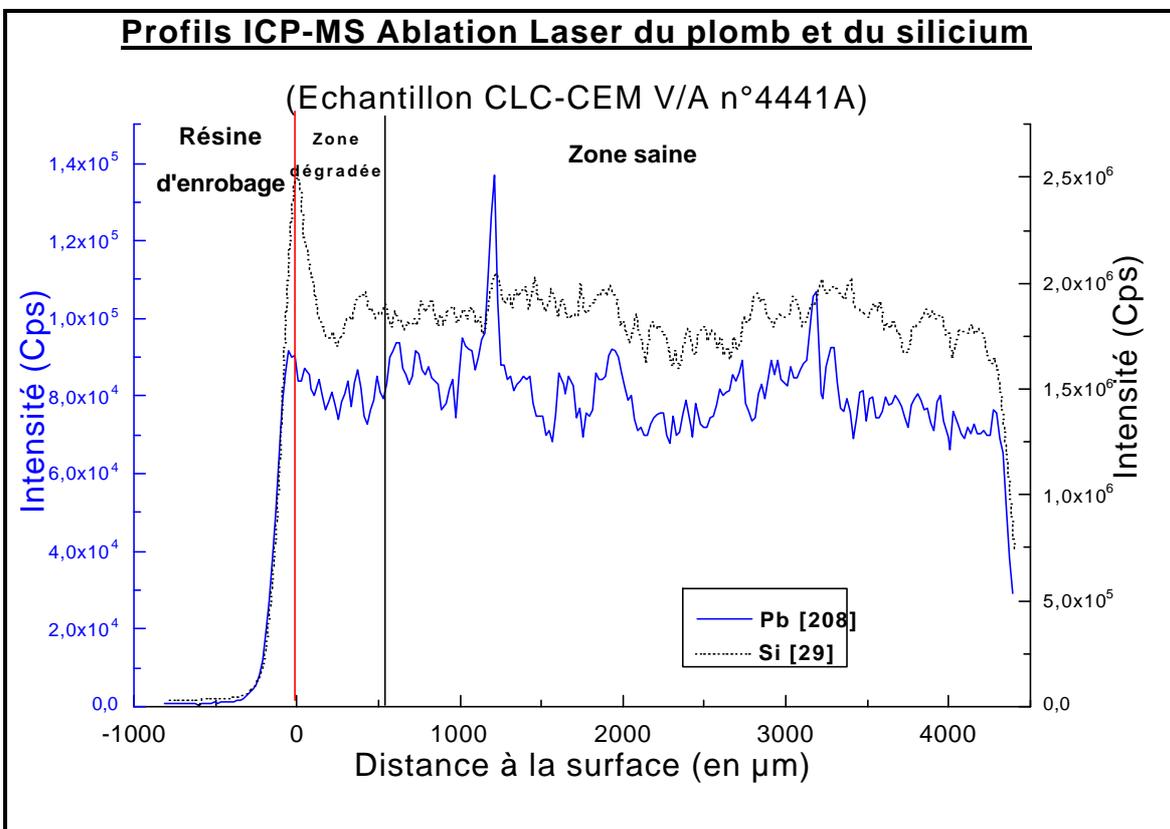
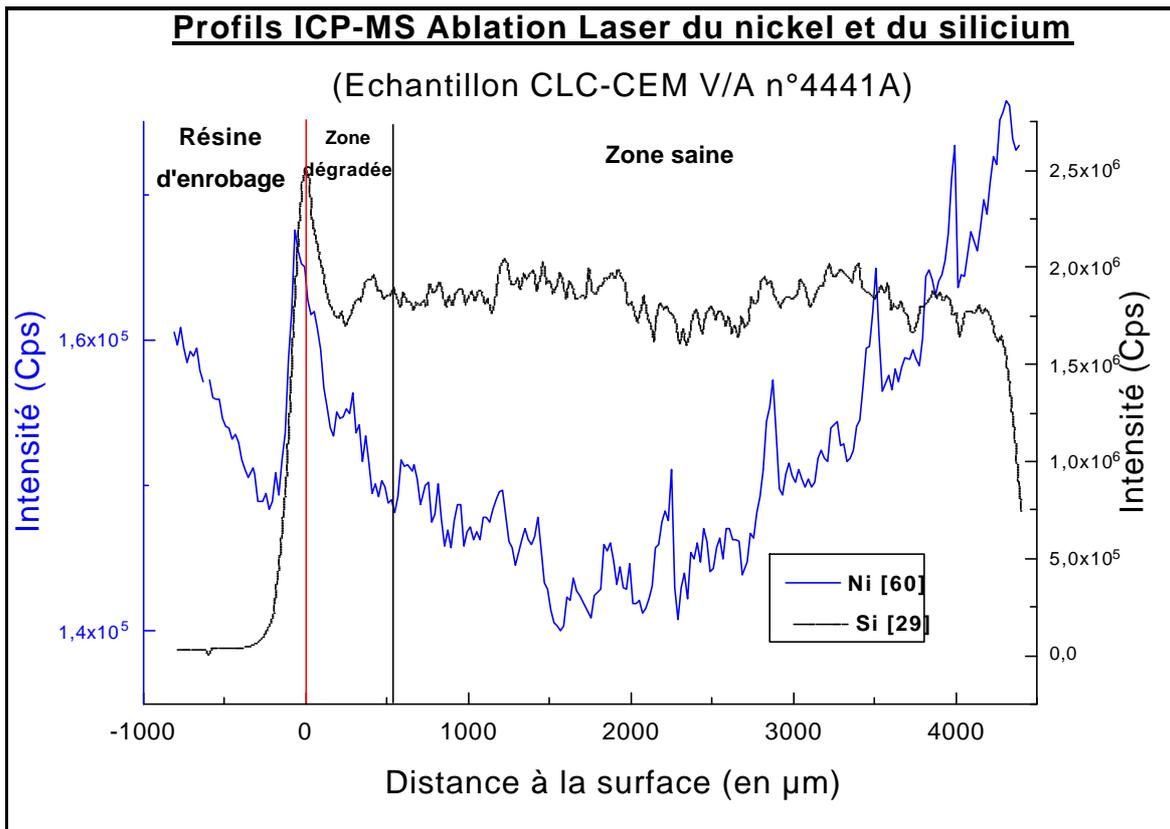


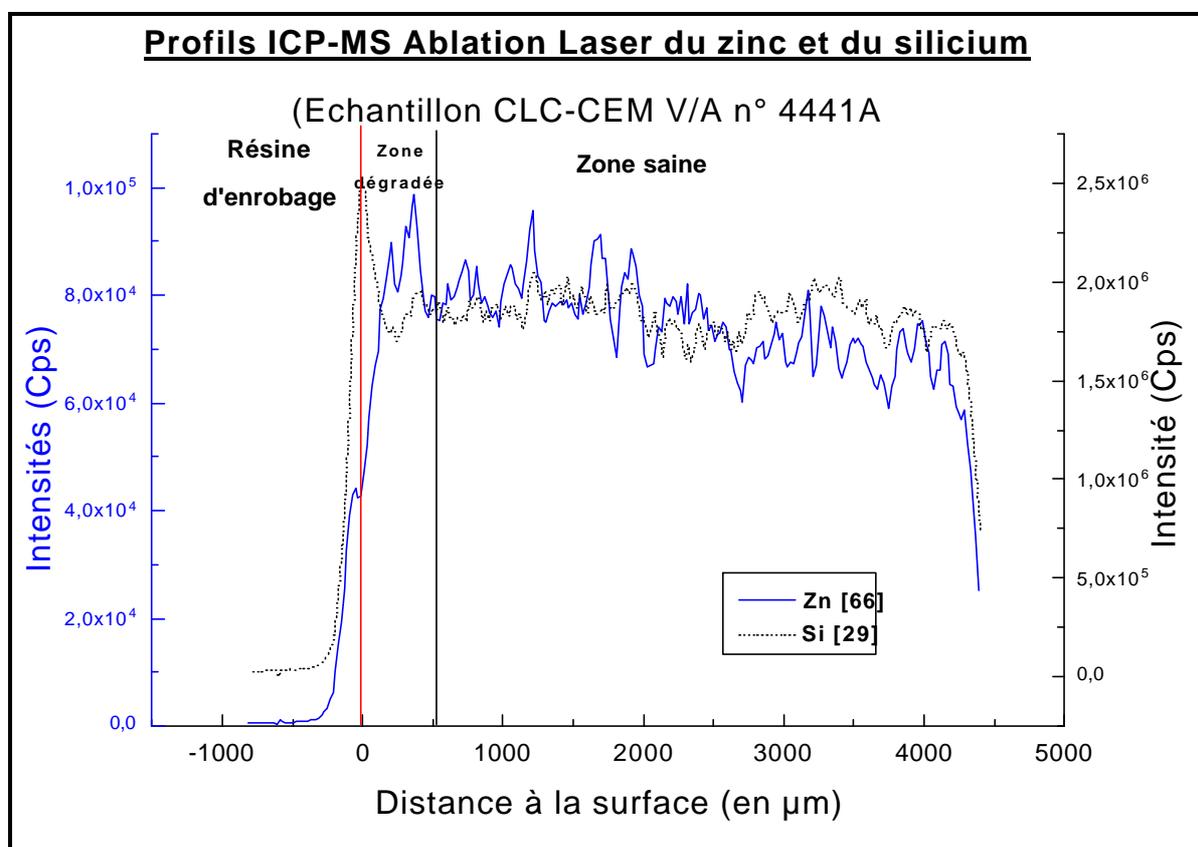
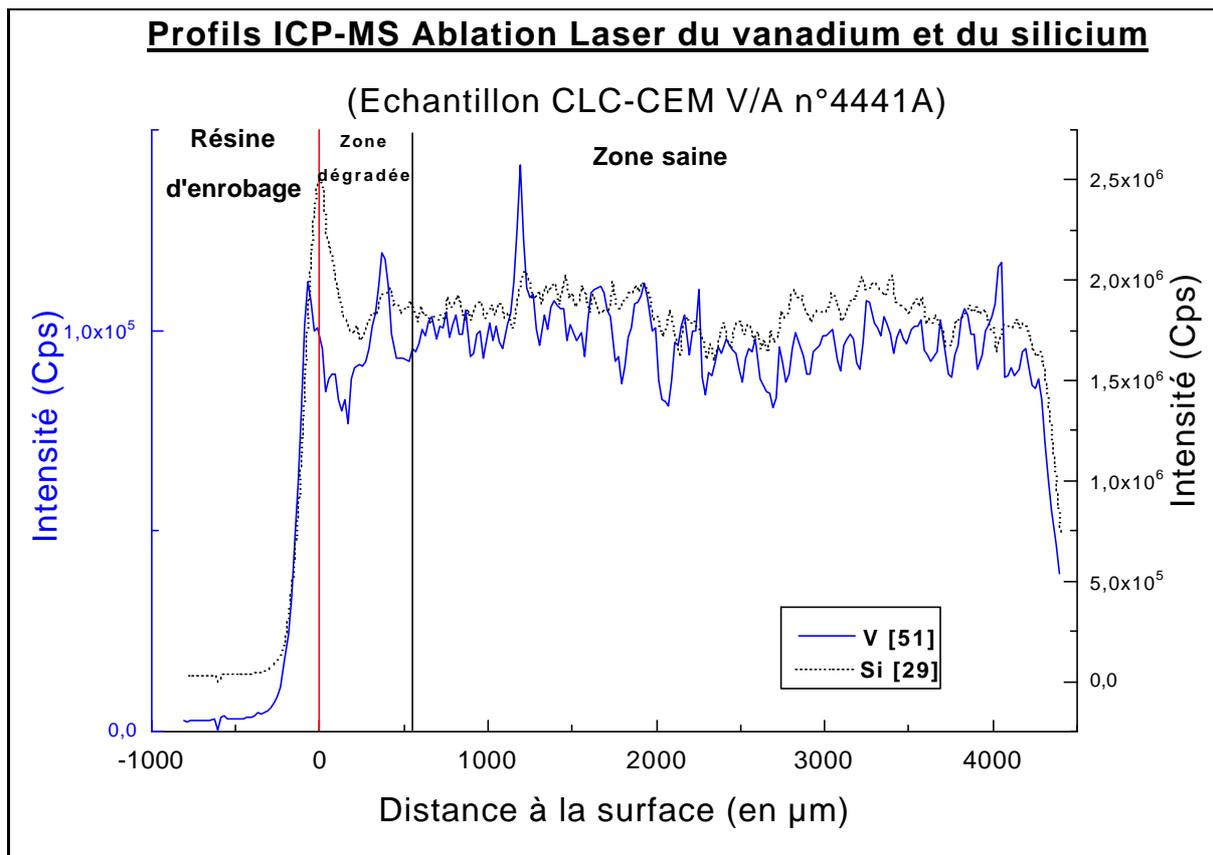




### E.III ECHANTILLON CLC-CEM V/A N°4441A







---

**F ANNEXE F : PUBLICATIONS ET  
COMMUNICATIONS**

---

## ARTICLES

1. MOUDILOU E., BELLOTTO M., DEFOSSE C., SERCLERAT I., BAILLIF P., TOURAY J.C., « A dynamic leaching method for the assessment of trace metals release from hydraulic binders. », Waste Management, 10 p., to be printed in 2001
2. SCARDI P., SETTI S., BELLOTTO M., MOUDILOU E., « Gradienti di composizione in cementi Portland », Proceedings Actes of 5<sup>th</sup> « AIMAT » Congress, Spoleto, Italy, 2000

## COMMUNICATIONS

1. MOUDILOU E., SCARDI P., BOLLOTTE B., SERCLERAT I., TOURAY J.C., « La Diffraction X ponctuelle: Application à l'analyse minéralogique de la couche d'altération d'un ciment CPA. », Congrès du Réseau Sciences de la Terre, Société Française de Minéralogie, Paris, France, 2000

**SUJET : CINETIQUES ET MECANISMES DE RELARGAGE DES METAUX LOURDS PRESENTS EN TRACES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES.**

Thèse de doctorat, Université d'Orléans, soutenue le 18 Décembre 2000, (218 p.)

**G DISCIPLINE : MATERIAUX MINERAUX**

**SPECIALITE : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT**

**RESUME :**

Les espèces chimiques contenues dans les matrices solides sont susceptibles d'être transférées vers le milieu ambiant, notamment lors de leur contact avec l'eau. Les études précédentes du relargage des métaux lourds traces contenus par les matériaux de construction (en particulier ceux à base de ciment) lors d'essais de lixiviation, montrent une difficulté analytique importante. L'objectif de cette étude est de déterminer les cinétiques et les mécanismes de relargage de métaux traces (Cr, Cu, Ni, Pb, V et Zn) des pâtes de ciments industriels (présents à des teneurs de l'ordre de 20 à 300 ppm).

Le développement du test de lixiviation dynamique CTG-LEACHCRETE (utilisé à pH=5, 20°C) permettant d'accéder aux cinétiques de relargage des métaux lourds traces est présenté dans une première partie. Ensuite, des techniques d'analyse du solide (ICP-MS-LA, DRX locale et en incidence rasante (GIXD)), novatrices quant à leur application aux matrices cimentaires, ont été employées pour caractériser les zones dégradées générées lors de la lixiviation. Ces techniques permettent de suivre les transformations minéralogiques et la répartition des métaux lourds traces dans ces zones. La confrontation de ces deux approches, cinétique et analyse du solide, couplée à l'exploitation approfondie des modélisations existantes a alors permis de proposer les mécanismes de relargage des métaux lourds traces étudiés.

Dans toutes les pâtes de ciments de l'étude (CPA-CEM I, CPJ-CEM II/A et CLC-CEM V/A), on a démontré que le chrome est piégé dans l'ettringite par substitution  $SO_4^{2-} \Leftrightarrow CrO_4^{2-}$  et que son relargage est régi par la dissolution de cet hydrate. Le comportement du cuivre, du nickel et du zinc dans les phases solides et dans les lixiviats, est corrélé à celui de la silice des CSH, ce qui suppose que ces métaux s'y trouvent localisés. Enfin, le plomb n'est jamais détecté en phase liquide. Son comportement est également corrélé à la silice dans les zones dégradées.

**MOTS CLEFS :** lixiviation, ciment, environnement, métaux lourds traces, cinétiques de relargage, chromo-ettringite, CSH, ICP-MS-LA, DRX locale, GIXD

**SUBJECT :** Kinetics and mechanisms of heavy metals traces release from cement based materials.

**ABSTRACT :**

Chemical species contained in a solid matrix may be transferred to the environment through water leaching. Previous studies of trace metals released from building materials (particularly cement-based ones) highlight an important analytical difficulty. The aim of this study is to determine the kinetics and the mechanisms involved in the release of heavy metals traces (Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn) from industrial cement pastes (usually ranging from 20 to 300 ppm).

The development of a dynamic leaching system, named CTG-LEACHCRETE, (used at pH=5, 20°C) which permits the evaluation of the kinetics of trace heavy metals is presented in the first part. Also, innovative solid analysis techniques (ICP-MS-Laser Ablation, local and Grazing Incidence X-rays Diffraction (GIXD) technique) were used to characterise the cement-degraded layers formed during leaching experiments. These techniques enable to monitor the mineralogical evolution and the distribution of trace metals in these areas. The confrontation of these two approaches, kinetic and solid analysis, coupled with a thorough investigation of previously developed models, lead to proposals concerning the mechanisms of release of the trace heavy metals studied.

In all the cement pastes studied (CPA-CEM I, CPJ-CEM II/A and CLC-CEM V/A), chromium is trapped in ettringite by substitution  $SO_4^{2-} \Leftrightarrow CrO_4^{2-}$  and its release is then controlled by the dissolution of this hydrate. The behaviour of copper, nickel and zinc in degraded areas and in leachates, are correlated to the silicon of the hydrated calcium silicate (CSH), which imply that they are localised there. Lead, was never detected in the leachates. But it is also correlated to the silicon in the degraded layers.

**KEYWORDS :** leaching, cement, environment, heavy metals traces, release kinetics, chromo-ettringite, CSH, ICP-MS-LA, local XRD, GIXD

*Avec le soutien de*

**ADEME**

