Étude multi-échelle de la réactivité des altérites lors du traitement à la chaux

Laure Delavernhe

▶ **To cite this version:**

Laure Delavernhe. Étude multi-échelle de la réactivité des altérites lors du traitement à la chaux. Matériaux. Université de Nantes, 2011. Français. NNT : . tel-00671340

HAL Id: tel-00671340
https://theses.hal.science/tel-00671340

Submitted on 17 Feb 2012

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.

UNIVERSITÉ DE NANTES

FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

———

ÉCOLE DOCTORALE

MATIÈRES, MOLÉCULES, MATÉRIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

Étude multi-échelle de la réactivité des altérites lors du traitement à la chaux

———

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Mécanique des solides, des matériaux et des surfaces
Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée
et soutenue publiquement par

Laure DELAVERNHE

Le 10 novembre 2011, devant le jury ci-dessous

Président	M. Pierre-Yves HICHER	Professeur des Universités - GEM, Nantes
Rapporteurs	Mme Sabine PETIT	Directeur de recherche CNRS - HydrASA, Poitiers
	M. Fréderic VILLIERAS	Directeur de recherche CNRS - LEM, Nancy
Examinateurs	M. Stéphane JOBIC	Directeur de recherche CNRS - IMN, Nantes
	M. Dimitri DENEELE	Chargé de recherche IFSTTAR - IFSTTAR, Nantes
	M. Guy OUVRARD	Professeur des Universités - IMN, Nantes

Directeur de thèse : M. Guy OUVRARD
Co-encadrant : M. Dimitri DENEELE

Remerciements

Je souhaite tout d'abord adresser mes remerciements à M. Guy Ouvrard, directeur de thèse, et à M. Dimitri Deneele, encadrant de thèse, pour m'avoir accordé leur confiance tout au long de ces trois années de thèse ainsi que les six mois de stage de fin de cycle d'école d'ingénieur. Je salue leur audace et persévérance pour la mise sur pied et le développement de la thématique « sol » en collaboration entre l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et l'Institut Français des Sciences et Technologie des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux de Nantes (anciennement LCPC) et leur souhaite une bonne continuation. Je remercie plus personnellement M. Ouvrard pour le temps qu'il m'a consacré malgré ses obligations de directeur de laboratoire et pour ses précieux conseils qui me serviront au-delà de la thèse. Je remercie M. Deneele pour son encadrement scientifique, les nombreuses discussions qui ont permis de faire avancer la problématique et l'énergie positive qu'il a su me donner lors de moments de doutes.

Je remercie chaleureusement les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté de participer à l'évaluation de mes travaux. Je commence par remercier M. Pierre-Yves Hicher, Professeur des Universités officiant à l'Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique à l'Ecole Centrale de Nantes, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury. Je remercie ensuite Mme Sabine Petit, Directeur de Recherche CNRS officiant au laboratoire HydrASA à Poitiers et M. Frédéric Villieras, Directeur de Recherche au CNRS officiant au Laboratoire Environnement et Minéralurgie à Nancy d'avoir accepté de rapporter le travail présenté dans ce manuscrit. J'en profite pour marquer ma reconnaissance vis-à-vis de leurs nombreuses remarques pertinentes émises lors de ma soutenance qui ont permis d'améliorer la qualité de ce texte. Je remercie enfin M. Stéphane Jobic, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, pour avoir accepté de suivre chaque année l'avancée de mes travaux au sein de mon comité de suivi de thèse et d'avoir toléré ma présence dans sa salle de manip.

Je souhaite également remercier de nombreuses personnes pour leur implication dans la thématique et dans mes travaux de thèse.

Dans un premier temps, au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, je tiens à remercier Mme Anne-Claire Gaillot pour ses précieuses connaissances sur les minéraux argileux et leur caractérisation, M. Michael Paris pour son regard spécifique sur les minéraux en RMN, Mlle Elodie Creton, M. Stéphane Grolleau pour les analyses thermiques ainsi que M. Nicolas Stéphant pour leur patience lors des séances MEB, M. Bernard Humbert et M. Jean-Yves Mevellec pour leur introduction à la spectroscopie vibrationnelle, M. Philippe Deniard et M. Pierre-Emmanuel Petit pour la diffraction

des rayons X. Je tiens à remercier particulièrement Mme Hélène Terrisse pour son apport lors de discussions à propos des interactions entre particules.

Dans un second temps au sein de l'IFSTTAR, je souhaite remercier l'équipe GER8, ex CDOT de Nantes, pour leur accueil et la bonne ambiance qu'il a pu régner en son sein. Je remercie M. Jean-Claude Auriol et M. Thierry Dubreucq, responsables de cette équipe, pour la mise à disposition sans restriction de l'espace et du matériel du laboratoire. Je remercie M. Jean Pierre David pour son aide dans la réalisation des expériences et sa compagnie dans les labos, M. Erwann Rayssac pour son aide et son accueil lors de mes premiers mois de stage, M. Daniel Bodenes pour ses histoires rock and roll du midi et M. Andry Razakamanantsoa pour sa gentillesse. Je remercie également les filles parmi tous ces hommes pour leur sourire au cours des longues journées de manips, Mme Magali Lerique, Mme Vivien Bigourden, Mme Cyrille Belon et Mme Anaëlle Joubert.

Je remercie le personnel permanent et non permanent, les doctorants et les stagiaires des deux établissements qui m'ont permis de passer trois années agréables. Je souhaite remercier particulièrement M. Nicolas Maubec, à présent docteur, M. Kévin Lemaire, doctorant, et M. Julien Retailleau, stagiaire, avec qui j'ai partagé de bons moments et discussions. Je remercie Nicolas pour m'avoir ouvert la voie dans cette toute nouvelle thématique et souhaite bon courage à Kévin pour cette dernière année riche en émotion !

Je remercie enfin les amis du laboratoire et de l'extérieur qui m'ont permis de traverser ces trois années aussi bien dans les moments de doutes que ceux de joies. Il est toujours difficile de citer tout le monde, alors ne m'en voulez pas car je pense fort à vous.

Je remercie également ma famille d'avoir été aussi compréhensive et d'avoir supporté mon absence durant ces trois années. Je remercie enfin Benoit pour son soutien de tous les jours, des heures de relectures et de transports quotidiens.

Table des matières

Table des figures 5

Liste des tableaux 7

Introduction générale 9

Chapitre I Caractérisation des matériaux d'un point de vue géologique, géotechnique et minéralogique 13

1 Hétérogénéité naturelle des sols 14

2 Identification des matériaux 21

2.1. Les altérites 21

2.1.1. Caractérisation géologique des altérites 22

2.1.2. Caractérisation géotechnique des altérites 23

2.1.3. Caractérisation minéralogique des altérites 26

2.2. Les matériaux modèles 35

2.2.1. Caractérisation géotechnique des matériaux modèles 35

2.2.2. Caractérisation minéralogique des matériaux modèles 36

3 Protocole de traitement des sols 40

3.1. Les agents de traitement 40

3.2. Protocole de préparation des matériaux pour les essais macroscopiques 41

4 Aptitude au traitement des altérites 44

4.1. Présentation du test d'aptitude au traitement 44

4.2. Synthèse de rapports d'expertise des essais d'aptitudes 45

5 Conclusion 47

Chapitre II Sensibilité des sols à l'eau 49

1 Sensibilité des sols à l'eau : état des connaissances 50

2 Evaluation de la sensibilité à l'eau des matériaux 54

2.1. Méthodologie d'évaluation de la sensibilité à l'eau 54

2.2. Comportement des altérites lors de leur saturation 57

2.3. Comportement des matériaux modèles lors de leur saturation 57

3 Discussion sur l'origine de la sensibilité à l'eau des matériaux 59

3.1. Identification de phases accessoires solides 59

3.2. Identification de phases accessoires dissoutes 59

3.3. Gonflement intra-particulaire 60
3.4. Gonflement inter-agrégats et inter-particulaire 60
3.5. Influence de la minéralogie des matériaux sur leur sensibilité à l'eau 63
4 Interactions entre minéraux 67
4.1. Interactions entre particules : état des connaissances 67
4.1.1. Interactions particules-solvant 67
4.1.2. Interactions particules-particules 69
4.2. Evaluation des interactions entre minéraux 71
4.2.1. Réactivité des minéraux en solution 72
4.2.2. Evaluation de la stabilité des suspensions 73
5 Relation entre les propriétés de surface des matériaux et leur sensibilité à l'eau 79
6 Conclusion 83

Chapitre III Traitement des matériaux 85

Partie A Cohésion des matériaux 86
1 Cohésion des matériaux : Etat des connaissances 86
1.1. Cohésion « chimique » entre particules 86
1.2. Cohésion « physique » entre particules 86
2 Evaluation de la cohésion des matériaux 87
2.1. Méthodologie d'évaluation de la cohésion des matériaux 87
2.2. Comportement des matériaux naturels 89
2.3. Comportement des matériaux traités 91
2.3.1. Evaluation de la cohésion des matériaux traités au sel 92
2.3.2. Evaluation de la cohésion des matériaux traités à la chaux vive 92
3 Conclusion 95

Partie B Réactivité des matériaux à court terme 97
1 Evaluation de la stabilité des suspensions traitées 97
1.1. Caractérisation des modifications de surface de la kaolinite Polwhite 98
1.1.1. Réactivité de la kaolinite Polwhite avec les solutions salines 98
1.1.2. Réactivité de la kaolinite Polwhite avec les solutions d'hydroxydes 99
1.2. Caractérisation des modifications de surface du matériau MU247 102
1.3. Caractérisation des modifications de surface de l'altérite Vigneux marron 104
2 Effet du gain de cohésion sur la sensibilité à l'eau 106

2.1. Evaluation de la sensibilité à l'eau suite à un traitement à la chaux 106
2.1.1. Effet du traitement en fonction de la minéralogie des matériaux 106
2.1.2. Effet du traitement en fonction de la teneur en chaux 108
2.2. Evaluation de la sensibilité à l'eau suite à un traitement aux sels de chlorures et aux hydroxydes de sodium et de potassium 109
3 Conclusion 111

Partie C Réactivité des matériaux traités à long terme 113
1 Caractérisation minéralogique des matériaux traités 113
1.1. Présentation des différentes phases cimentaires rencontrées dans les sols traités à la chaux 113
1.2. Caractérisation minéralogique des matériaux traités 116
1.2.1. Caractérisation du matériau MU247 116
1.2.2. Caractérisation de la kaolinite Polwhite 123
1.2.3. Caractérisation des altérites traitées à la chaux 128
2 Comportement mécanique des sols traités 133
2.1. Comportement mécanique de sols traités à la chaux : Etat des connaissances 133
2.2. Evaluation des modifications macroscopiques des sols traités 136
2.2.1. Evaluation des modifications microstructurales des matériaux traités 136
2.3. Evaluation des performances mécaniques des sols traités 138
2.3.1. Mise en œuvre de l'essai de résistance à la compression simple 138
2.3.2. Mesure de la résistance à la compression des sols traités 138
3 Conclusion 141

Chapitre IV La réactivité des altérites lors des traitements 143
1 Les réglementations doivent-elles être adaptées afin de pouvoir valoriser les sols aujourd'hui considérés comme problématiques ? 144
2 Quelles liaisons et interactions assurent la cohésion des matériaux naturels et lors d'un traitement à la chaux ? 147
3 Quels sont les mécanismes réactionnels lors du traitement à la chaux des altérites ? 152
4 Conclusion 156

Conclusion générale 157

Références Bibliographiques 159

Annexe I Méthodes de caractérisation 167

1 Préparation des matériaux pour caractérisations microstructurale, minéralogique et physico-chimique 168

2 Diffraction des rayons X 168

3 Analyses chimiques 169

4 Surface spécifique 169

5 Capacité d'échange cationique 169

6 Microscopie électronique à balayage 170

7 Microscopie électronique en transmission 170

8 Analyses thermogravimétriques 170

9 Porosimétrie par intrusion de mercure 172

10 Mesure des charges variables de surface 173

11 Mesure de potentiel zêta 174

11.1. Principes de la mesure du potentiel zêta 175

11.2. Protocole de préparation des suspensions 178

11.3. Protocole des mesures en fonction du pH 178

11.4. Protocole des mesures en fonction de la concentration en sels et hydroxydes 179

12 Spectroscopie par corrélation de photons 181

Annexe II Table de classification des minéraux argileux 182

Annexe III Echelle géologique 183

Table des figures

Figure 1 : Classification des sols selon leur granulométrie suivant la norme XP P 94-011 15
Figure 2 : Ordre de formation des silicates dans les roches magmatiques 16
Figure 3 : Détail des structures des minéraux argileux 18
Figure 4 : Localisation géographique des sites de prélèvement. 21
Figure 5 : Différents coloris des sols étudiés et leurs dénominations respectives. 22
Figure 6 : Diagramme ternaire de la granulométrie des altérites entre les trois pôles sable / limon / argile 24
Figure 7 : Classification générale des altérites suivant la norme NF P 11-300 25
Figure 8 : Diffraction des rayons X des altérites 27
Figure 9 : Diffraction des rayons X sur lames orientées des altérites 29
Figure 10 : Observation MEB de différentes morphologies des minéraux des altérites 33
Figure 11 : Observation MET de différentes morphologies des minéraux au sein des altérites 33
Figure 12 : Illustration de la sensibilité à l'eau des matériaux à l'état naturel 34
Figure 13 : Diffraction des rayons X des matériaux modèles 36
Figure 14 : Diffraction des rayons X sur lames orientées pour les matériaux modèles 37
Figure 15 : Diffraction des rayons X sur lames orientées pour les matériaux modèles 38
Figure 16 : Caractérisation des chaux utilisées : chaux vive (CHV) et chaux hydratée (CHE) 41
Figure 17 : Présentation des différents modes de compactage employés 43
Figure 18 : Illustration du comportement des altérites aux essais d'aptitude 46
Figure 19 : Intercalation de l'eau dans la structure du sol à différentes échelles 53
Figure 20 : Dispositif expérimental pour la mesure du gonflement 56
Figure 21 : Suivi du gonflement libre en fonction du temps 56
Figure 22 : Gonflement libre d'un échantillonnage des altérites 57
Figure 23 : Gonflement libre des matériaux modèles riches en kaolinite et riches en muscovite 58
Figure 24 : Observation d'une éprouvette de kaolinite Polwhite (KP) après saturation 61
Figure 25 : Microstructure avant (a) et après (b et c) immersion de la kaolinite Polwhite 61
Figure 26 : Distribution porale du matériau kaolinite Polwhite (KP) avant et après saturation 62
Figure 27 : Evolution du gonflement en fonction du rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite .. 63
Figure 28 : Evolution du gonflement en fonction du rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite .. 65
Figure 29 : Réactions d'échange d'ions et de ligands sur les bordures des minéraux argileux 69
Figure 30 : Bilan des forces d'attraction et de répulsion selon la théorie DLVO 70
Figure 31 : Densité de charges de surface des matériaux modèles 72
Figure 32 : Comportement des matériaux modèles en fonction du pH 75
Figure 33 : Distribution en intensité du potentiel zêta des suspensions à différents pH 74

Figure 34 : Comportement des altérites en fonction du pH..... 76
Figure 35 : Modification du diamètre hydrodynamique de particules en fonction du pH 77
Figure 36 : Représentation du pôle « kaolinite » par la kaolinite KGa-1b..... 79
Figure 37 : Représentation d'un matériau mixte avec une faible quantité de muscovite..... 80
Figure 38 : Représentation d'un matériau mixte avec une forte quantité de muscovite..... 81
Figure 39 : Représentation du pôle « muscovite » 81
Figure 40 : Gonflement libre des matériaux naturels en fonction du rapport du pourcentage de muscovite sur le pourcentage de kaolinite. 82
Figure 41 : Arrangement des particules en fonction du pH et de la force ionique de l'électrolyte..... 87
Figure 42 : Dispositif expérimental du scissomètre de laboratoire 89
Figure 43 : Résistance au cisaillement des matériaux naturels non traités..... 90
Figure 44 : Résistance au cisaillement des matériaux traités en fonction du temps de cure 93
Figure 45 : Résistance au cisaillement des matériaux traités en fonction de l'indice de consistance ... 94
Figure 46 : Suspension de kaolinite Polwhite (KP-0,5 µm) avec différents chlorures 98
Figure 47 : Suspension de kaolinite Polwhite (KP-0,5 µm) envers différents hydroxydes..... 100
Figure 48 : Isotherme d'adsorption du calcium sur du quartz en fonction du pH..... 102
Figure 49 : Mesure du potentiel zêta pour le matériau MU247 (M-0,5 µm) traité 103
Figure 50 : Mesure du potentiel zêta pour l'altérite Vigneux marron (G-0,5 µm) traité..... 104
Figure 51 : Gonflement libre des matériaux modèles bruts et traités à 6% de chaux vive..... 107
Figure 52 : Gonflement libre des altérites brutes et traitées à 6% de chaux vive..... 107
Figure 53 : Gonflement libre de Gouarec blanc (D-40 µm) à différentes teneurs en chaux vive 108
Figure 54 : Gonflement libre des matériaux traités avec différents sels et hydroxydes..... 110
Figure 55 : Schéma de la structure de la Tobermorite (Richardson 2008)..... 114
Figure 56 : Schéma des stuctures des phases C-A-H de type lamellaire et de type cubique..... 115
Figure 57 : Diffractogrammes du matériau MU247 (M-2 mm) traité à 6% CaO..... 117
Figure 58 : Analyses thermogravimétriques du matériau MU247 traité à 6% de chaux..... 118
Figure 59 : Observation au microscope électronique à balayage du MU247..... 119
Figure 60 : Diffractogrammes du matériau MU247 (M-2 mm) traitées 28 jours aux chlorures de sodium, potassium et calcium et à l'hydroxyde de potassium après immersion 121
Figure 61 : Diffractogrammes de la kaolinite Polwhite (KP) traitée à 6% CaO 123
Figure 62 : Analyses thermogravimétriques de la kaolinite Polwhite (KP) traitée à 6% de chaux..... 124
Figure 63 : Observation au microscope électronique à balayage de la kaolinite Polwhite 125
Figure 64 : Diffractogrammes de la kaolinite Polwhite (KP) traitée 24 heures et 28 jours aux chlorures de sodium, potassium et calcium et aux hydroxydes de sodium et potassium après immersion 127
Figure 65 : Diffractogrammes du matériau Gouarec blanc (D-2 mm) traité à 6% de chaux 129
Figure 66 : Analyses thermogravimétriques de Gouarec blanc (D-2 mm) traité à 6% de chaux..... 129
Figure 67 : Diffractogrammes du matériau Vigneux marron (G-2 mm) traité à 6% de chaux 130

Figure 68 : Analyses thermogravimétriques de Vigneux marron (G-2 mm) traité à 6% de chaux 130
Figure 69 : Observation au microscope électronique à balayage du Vigneux marron 131
Figure 70 : Modification de la microstructure des matériaux suite à un traitement à la chaux 133
Figure 71 : Corrélation entre les performances mécaniques et la consommation de chaux 134
Figure 72 : Evolution de la résistance à la compression simple en fonction de la minéralogie, du temps de cure et du dosage en chaux 135
Figure 73 : Résistance à la compression simple d'altérites de micaschistes 135
Figure 74 : Distribution porale en fonction du temps de cure de matériaux traités 137
Figure 75 : Evolution de la résistance à la compression simple en fonction du temps de cure 139
Figure 76 : Gonflement libre des matériaux naturels en fonction de leur composition minéralogique 144
Figure 77 : Interprétation de l'évolution du potentiel zêta en fonction de la composition minéralogique 148
Figure 78 : Traitement des données d'analyses thermiques et de spectromètre de masse 172
Figure 79 : Différents types de porosité 173
Figure 80 : Courbes de titration acido-basique de la kaolinite KGa-1b 174
Figure 81 : Dispositif de mesure du Zêtasizer Nano ZS 175
Figure 82 : Principe de l'électrophorèse et de l'électro-osmose 176
Figure 83 : Une représentation du modèle de la triple couche 177
Figure 84 : Mesure du potentiel zêta et du diamètre hydrodynamique d'une suspension de MU247. 179
Figure 85 : Relation entre la conductivité théorique introduite et la conductivité mesurée 180
Figure 86 : Exemple de courbe de fonction d'autocorrélation (Malvern instrument Ltd) 181

Liste des tableaux

Tableau 1 : Terminologie des minéraux de type TOT de la famille des micas 20
Tableau 2 : Caractéristiques géotechniques des altérites étudiées 24
Tableau 3 : Estimation de la minéralogie des altérites pour la mouture inférieure à 2 mm 31
Tableau 4 : Estimation de la minéralogie des altérites pour la mouture inférieure à 40 µm 31
Tableau 5 : Caractéristiques géotechniques des matériaux modèles 35
Tableau 6 : Caractéristiques minéralogiques des matériaux modèles 39
Tableau 7 : Optimum Proctor de compactage des altérites non traitées et traitées 42
Tableau 8 : Critères d'aptitude aux traitements des sols 44
Tableau 9 : Synthèse des rapports d'expertise d'aptitude au traitement de différentes altérites 45
Tableau 10 : Analyses chimiques des lixiviats 60
Tableau 11 : Limites d'Atterberg des matériaux naturels et traités à la chaux et sel NaCl 91
Tableau 12 : Densité sèche, teneur en eau et porosité totale des éprouvettes traitées 138
Tableau 13 : Conductivité molaire ionique à 25°C 180

Introduction générale

De nos jours le développement durable et les mesures de protection pour l'environnement se développent avec des conséquences importantes pour la gestion des ressources naturelles. Les projets d'aménagement du territoire, et particulièrement l'étape incontournable des travaux de terrassements des sols, sont directement concernés par ces nouvelles directives avec un objectif à l'horizon 2020 de « zéro apport - zéro déchet » de matériaux, établi entre les représentants de l'Etat et les professionnels des terrassements (Convention 2009). Certains sols naturels, et notamment les sols argileux, ne satisfaisant pas les critères géotechniques exigés pour assurer la pérennité des ouvrages sont encore aujourd'hui remplacés par des matériaux nobles, matériaux granulaires issus de carrière. Cette pratique devra être abandonnée en faveur de la valorisation des matériaux en place.

Ces travaux de thèse se positionnent dans le cadre d'une réflexion globale ayant pour objectif la compréhension des difficultés rencontrées en présence de sols argileux naturels. En France, les sols riches en minéraux argileux résultent principalement de phénomènes d'altération modérée des sols en place conduisant à la formation de minéraux de type illite et smectite. Les minéraux de type kaolinite sont également fréquemment rencontrés dans certaines zones ayant subi une transformation minéralogique plus intense. Une étude précédente a été consacrée à la caractérisation de matériaux modèles de type « kaolinite » et de type « smectite » (Maubec 2010). Ces deux familles d'argiles appartenant à la catégorie des phyllosilicates sont généralement considérées comme présentant des comportements extrêmes avec respectivement, un comportement satisfaisant de la part des sols riches en kaolinite et un comportement fortement insatisfaisant de la part des sols riches en smectite, très sensibles aux variations hydriques par des phénomènes de retrait / gonflement. Notre étude a pour objectif d'enrichir les connaissances avec la caractérisation du troisième pôle minéralogique des phyllosilicates que sont les « micas », avec en particulier les muscovites non considérés comme des minéraux argileux et les illites considéré comme des minéraux argileux, en comparaison du comportement des deux précédentes familles minérales.

Cette étude rentre dans le cadre du projet régional MICATT (MICAschistes Traités en Terrassement) associant deux laboratoires, l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à Nantes et l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR) à Nantes. Plusieurs chantiers de terrassements du Nord-Ouest de la France ont été rapportés comme présentant des difficultés avec des sols fins, résultants de l'altération du massif Armoricain, ne satisfaisant pas les exigences mécaniques et de stabilité. Les traitements classiques à la chaux et / ou aux liants hydrauliques (ciments) permettant en général une amélioration des propriétés des sols, sont sans grande efficacité pour ces sols. En effet, cette solution de traitement souffre de nombreuses limitations car les pratiques actuelles ne sont qu'une synthèse de connaissances

empiriques développées à partir de quelques matériaux et pour certaines applications. La conséquence est une mise en échec fréquente du traitement rendant problématique l'emploi des matériaux du site. De nombreux projets peuvent ainsi être remis en question. La caractérisation de la réactivité de sols naturels, nommés altérites (ou micaschistes par abus de langage), devient par conséquent indispensable pour envisager une valorisation de ces matériaux, les études géotechniques classiques ayant atteint leurs limites pour résoudre ces difficultés. Cette étude de la réactivité des matériaux lors de leur traitement couple les approches macroscopiques par des études géotechniques, menées à l'IFSTTAR, à une approche microscopique par une caractérisation minéralogique et physico-chimique, menée à l'IMN.

Nous allons ainsi investiguer le comportement des altérites, matériaux multiphasés constitués principalement de quartz, de kaolinite et de mica, en comparaison à ceux des pôles minéralogiques « kaolinite » et « mica », afin de comprendre l'origine des difficultés rencontrées avec ces sols. Les premières caractérisations menées concernant ces altérites font ressortir leur point faible : une forte instabilité volumique. Autrement dit, la sensibilité à l'eau de ces matériaux est le point clé dont dépendra le comportement macroscopique de ces sols. La problématique liée à ces matériaux se divise en deux principaux axes d'investigation : l'identification de l'origine de cette sensibilité à l'eau, afin de pouvoir contrer cette propriété fortement perturbatrice à leur utilisation, et la mise en évidence de paramètres permettant l'amélioration de leur comportement et de leurs performances mécaniques afin d'obtenir des matériaux valorisables sur chantier.

Nous allons chercher à apporter des éléments de réponse aux questions suivantes :

- Les réglementations doivent-elles être adaptées afin de pouvoir valoriser les sols aujourd'hui considérés comme problématiques ?
- Quelle est la nature des interactions assurant la cohésion des matériaux naturels, et lors d'un traitement à la chaux ?
- Quels sont les mécanismes réactionnels se succédant lors du traitement à la chaux des altérites ?

Ce document se découpe en quatre chapitres permettant d'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées.

Le premier chapitre est consacré à la caractérisation des matériaux afin de comparer les propriétés et les réactivités lors des traitements des altérites aux matériaux modèles. Cette caractérisation basée sur leur histoire géologique et leurs propriétés géotechniques, usuelle lors des études de projets de terrassement, est complétée par une caractérisation minéralogique des matériaux.

A travers le deuxième chapitre, nous allons nous intéresser à la sensibilité à l'eau des matériaux en cherchant son origine à l'aide de méthodes géotechniques par des essais de gonflement libre, et par une caractérisation fine des interactions physico-chimiques entre minéraux.

Le troisième chapitre est consacré au traitement à la chaux des matériaux, mettant en évidence une modification du comportement des sols suite à l'ajout de chaux. Dans une première partie, la cohésion des matériaux sera estimée à l'aide d'essais géotechniques de résistance au cisaillement non drainée par scissomètre. Une seconde partie basée sur le suivi du gonflement libre des matériaux traités en fonction du temps de cure permettra d'évaluer les modifications engendrées à court terme par le traitement. La caractérisation physico-chimique associée mettra en évidence la spécificité d'un traitement à la chaux. Enfin, dans une dernière partie, nous évaluerons les performances mécaniques des matériaux traités à la chaux par des mesures de résistance à la compression simple. Une caractérisation minéralogique permettra de suivre la réactivité des minéraux et le développement de phases cimentaires au cours du temps.

Pour finir, un quatrième chapitre permettra de faire le bilan des informations obtenues au cours de ces travaux de thèse afin de répondre aux différentes questions posées au cours de cette introduction, tout en soulignant des aspects non résolus en soulevant de nouvelles interrogations et en suggérant de futures pistes de recherche.

Chapitre I

Caractérisation des matériaux d'un point de vue géologique, géotechnique et minéralogique

Ce chapitre débutera par une brève introduction définissant les sols et leur hétérogénéité aussi bien géologique que minéralogique ce qui permettra d'aborder la complexité et la diversité de ces systèmes naturels. Les sols sont au centre de nombreux domaines scientifiques chacun ayant leur définition et caractérisation propre. Dans cette étude nous nous focaliserons sur les sols de type minéral, en proposant une brève description des minéraux argileux résultant de l'altération des roches en fonction des conditions d'altération.

Les sols au cœur de cette étude, les altérites, seront ensuite caractérisés finement d'un point de vue géologique, géotechnique et minéralogique. En parallèle, des matériaux que nous dénommerons « matériaux modèles » soit riches en minéraux de type kaolinite soit riches en minéraux de type muscovite seront également caractérisés afin de positionner le comportement des altérites entre ces deux pôles minéralogiques de référence.

Le comportement de ces altérites rencontrées sur plusieurs chantiers de terrassement dans les régions Bretagne et Pays de la Loire sera présenté afin de mettre en évidence les difficultés rencontrées avec ce type de sol. Nous dresserons un bilan des études d'aptitude aux traitements, menées lors de cette thèse et d'études antérieures, permettant de valider ou non leur utilisation conformément aux normes en vigueur lors des projets de terrassement.

1 Hétérogénéité naturelle des sols

Les sols constituent l'objet de nombreuses spécialités scientifiques comme la pédologie qui étudie la formation et l'évolution du sol dans le temps aux dépens du matériau d'origine, la sédimentologie pour la géologie des dépôts sédimentaires, ou encore l'agronomie pour la gestion des sols à des fins agricoles. La géotechnique concerne quant à elle l'étude de l'adaptation d'un ouvrage aux sols et roches formant le terrain naturel. Cette spécialité réunit les aspects de mécanique des sols, de mécanique des roches, de géologie, et des techniques de terrassement et de construction.

La définition et la classification des sols dépendent des domaines scientifiques concernés. Par exemple en pédologie, le sol est défini comme « la formation naturelle de surface, à structure meuble et d'épaisseur variable, résultant de la transformation de la roche mère sous-jacente sous l'influence de divers processus, physiques, chimiques et biologiques, au contact de l'atmosphère et des êtres vivants » (Demolon 1938). Les sols sont caractérisés suivant des horizons c'est-à-dire des couches distinctes dépendant de la quantité de matière organique et de leur intensité d'altération. En géotechnique, le sol est défini comme « un agglomérat naturel constitué de particules solides séparables par trituration sous eau, et de fluides interstitiels » (définition d'après la norme NF XP 94-010). Ces particules solides peuvent résulter de la désagrégation de roches par altération mécanique ou chimique sous l'effet d'agents naturels, de la décomposition d'organismes vivants (végétaux ou animaux), ou encore d'une activité industrielle. Les sols sont dans ce cas principalement caractérisés par leur granulométrie qui varie d'éléments grossiers à des éléments fins (figure 1). Parmi les éléments fins nous pouvons citer les limons, de granulométrie comprise entre 63 µm et 2 µm, et les argiles, de granulométrie inférieure à 2 µm.

Les argiles peuvent être définies suivant la définition élargie, ne mentionnant plus de taille de particules limite, comme « un matériau d'origine naturelle composé principalement de minéraux sous forme de grains fins, généralement plastique pour une composition appropriée d'eau et qui devient dur quand il est séché ou cuit. Bien que les argiles contiennent essentiellement des phyllosilicates, elles peuvent contenir d'autres minéraux qui participent à la plasticité et à la dureté quand elles sont séchées ou cuites. Des phases accessoires incluant des minéraux ne participant pas à la plasticité ou encore de la matières organiques peuvent également être présentes » (Guggenheim et al. 2006).

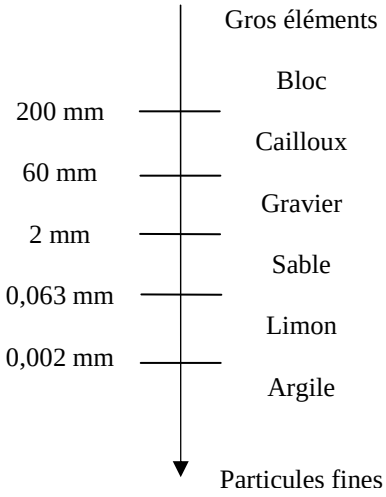


Figure 1 : Classification des sols selon leur granulométrie suivant la norme XP P 94-011

Cette présentation a permis de positionner le contexte d'étude géotechnique par rapport aux disciplines dans lesquels les sols sont concernés. Nous allons maintenant nous intéresser à la minéralogie des sols dépendant fortement de leur histoire géologique.

Dans le large éventail d'origines des particules d'un sol, nous allons nous focaliser sur les sols dont les minéraux résultent de l'altération des roches. Tout d'abord trois types de roches sont à distinguer : les roches magmatiques résultant de l'évolution d'un magma, les roches métamorphiques résultant de la transformation de roches ou de sols en place par élévation de la température et / ou de la pression et les roches sédimentaires résultant du dépôt puis de la diagénèse de sédiments.

Le constituant majeur de toutes ces roches est l'oxygène qui associé à du silicium forme des silicates représentant plus de 92% de l'écorce terrestre. La formation des différentes familles de silicates, toutes basées sur des tétraèdres SiO_4, est dépendante de la température et de la richesse en silicium du milieu. La suite de Bowen explicite cet ordre de formation des minéraux dans les chambres magmatiques (figure 2) (Bowen 1922). Les systèmes dont le rapport silicium sur oxygène sera faible tendront à la formation de structure 1D telle que les nesosilicates. Plus la quantité en silicium augmentera plus les tétraèdres de silicium se concaténeront conduisant à des structures 2D et 3D favorisant le partage d'oxygène. Ces structures présentant une cohésion plus forte résisteront mieux aux phénomènes d'altération dont nous allons discuter dans la suite.

Les minéraux basés sur la structure tectosilicate regroupant le quartz (SiO_2) et ses polymorphes, les feldspaths et plagioclases, représentent la plus grande part des minéraux rencontrés dans l'écorce terrestre. Les feldspaths et plagioclases intègrent dans leur structure de l'aluminium par substitution au silicium, le déficit de charge qui en résulte étant compensé par la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux (exemple de l'orthoclase $KAlSi_3O_8$).

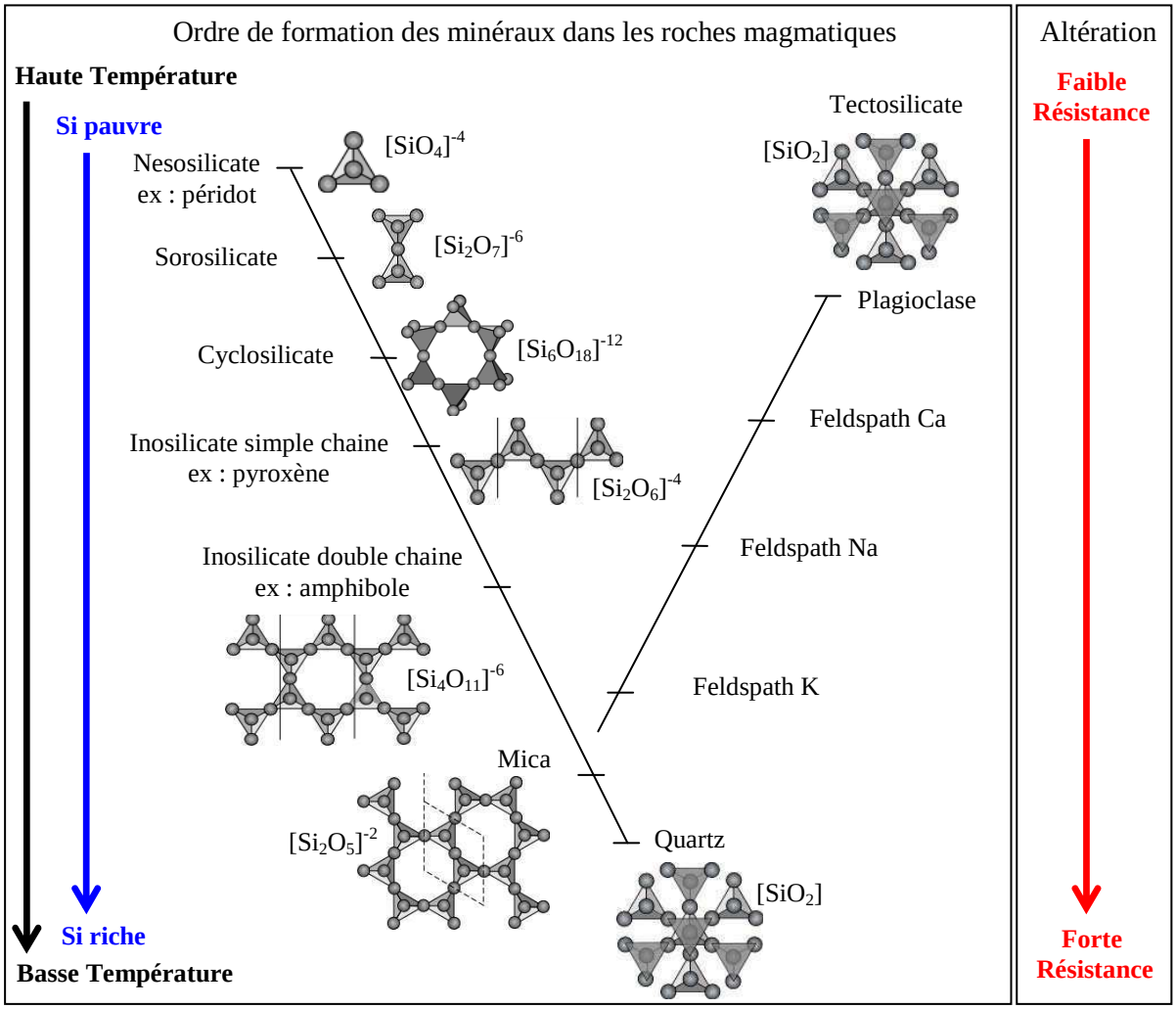


Figure 2 : Ordre de formation des silicates dans les roches magmatiques en fonction de la température et de la richesse en silice d'après la suite de Bowen Comparaison du comportement de ces silicates lors d'une altération physique et / ou chimique.

En complément de ces silicates, il faut également noter la présence au sein des sols de matières organiques et de carbonates, ainsi que plus accessoirement de sulfates, de phosphates, de sulfures, d'halogénures, d'oxydes ou encore d'hydroxydes.

L'altération des roches, conduisant à la formation de sédiments ou à la formation de sols, peut être soit d'origine physique par fragmentation, soit d'origine chimique par hydrolyse (ou acidolyse, salinolyse et alcalinolyse dépendant du pH et de la concentration en sel). L'intensité de l'hydrolyse est conditionnée par plusieurs facteurs tels que le climat, la cinétique de dissolution des minéraux, la topographie, le type de roche ou encore par la présence d'organismes et de matières organiques. Elle peut être incomplète avec la dégradation partielle de chaines silicatées complexes conduisant à la formation de minéraux de structures plus simples dits « hérités », ou bien complète avec la dissolution totale des éléments conduisant à la formation d'un nouveau milieu de genèse de minéraux. Dans le second cas, la silice soluble s'associe à l'alumine insoluble, ou peu soluble à des pH supérieurs à 5,

pour former un gel mixte, d'autant plus riche en silice que le pH est élevé. Ce gel peut évoluer soit vers des minéraux de type allophane lorsqu'une grande quantité de matière organique freine la cristallisation, soit vers des argiles néoformées par monosiallitisation (TO) ou bisiallitisation (TOT) (présentation ci-dessous de ces structures) suivant les conditions climatiques et de pH. Les minéraux rencontrés en fin de chaîne d'altération sont principalement des minéraux argileux, des évaporites ($NaCl$, $CaSO_4$, $MgSO_4$…), ou encore des carbonates (Duchaufour 2001 ; Galan 2006 ; Pédro 1994).

La famille des minéraux de type phyllosilicates se divise en deux sous-familles : les minéraux argileux, résultant des altérations décrites ci-dessus, et les micas, résultant de roches éruptives et métamorphiques. Leurs structures sont formées par l'empilement de couches tétraédriques et de couches octaédriques. La couche dite tétraédrique est basée sur des tétraèdres de SiO_4 (un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène) dans lesquels un atome d'oxygène est propre au tétraèdre et trois atomes sont communs à deux tétraèdres (organisation du feuillet silicaté du mica présenté sur la figure 2). La formule unitaire d'une couche de tétraèdre de silicium est ainsi $[Si_2O_5]^{-2}$. Cette couche tétraédrique peut être associée soit à une couche octaédrique par alternance formant des feuillets de type TO liés entre eux par de fortes liaisons hydrogène, soit de façon à enserrer une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques, formant des feuillets du type TOT liés ou non entre eux par des cations. Ces différents types d'empilement sont décrits plus en détails ci-dessous à partir de l'équilibre des charges des structures, avec la description détaillée des couches octaédriques.

- Structure 1 : 1 ou TO (figure 3a)

Les six oxygènes entourant le cation en site octaédrique sont distribués de la manière suivante : deux sont partagés avec les tétraèdres de silicium, trois forment des liaisons –OH du côté de l'espace interfoliaire et un forme une liaison –OH au milieu de la cavité hexagonale des tétraèdres. Le feuillet silicate s'écrit alors $[Si_2O_5]^{-2}(OH)^-_4$. Pour équilibrer la charge $^{(6-)}$, le cation octaédrique s'il est divalent occupera trois sites sur les trois disponibles dans une structure dite tri-octaédrique et, s'il est trivalent occupera deux sites sur trois dans une structure dite di-octaédrique. La formule de l'unité structurale générale devient donc R_2^{3+} $[Si_2O_5](OH)_4$ ou R_3^{2+} $[Si_2O_5](OH)_4$ avec par exemple Al^{3+} et Fe^{3+} pour R^{3+} et Fe^{2+} et Mg^{2+} pour R^{2+}. Ces minéraux naturels peuvent présenter des substitutions isomorphes hétérovalentes, c'est-à-dire la substitution d'un cation par un autre cation de charge différente engendrant un déficit de charge, en faibles proportions par rapport aux deux autres types présentés ci-après. Les déficits de charge sont compensés principalement par des doubles substitutions en couche tétraédrique et octaédrique. L'absence de cations interfoliaire permet le développement de liaisons hydrogènes fortes entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique d'un feuillet et les oxygènes de la couche tétraédrique dans l'espace interfoliaire. Un exemple de minéral ayant une structure de ce type est la kaolinite de formule $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

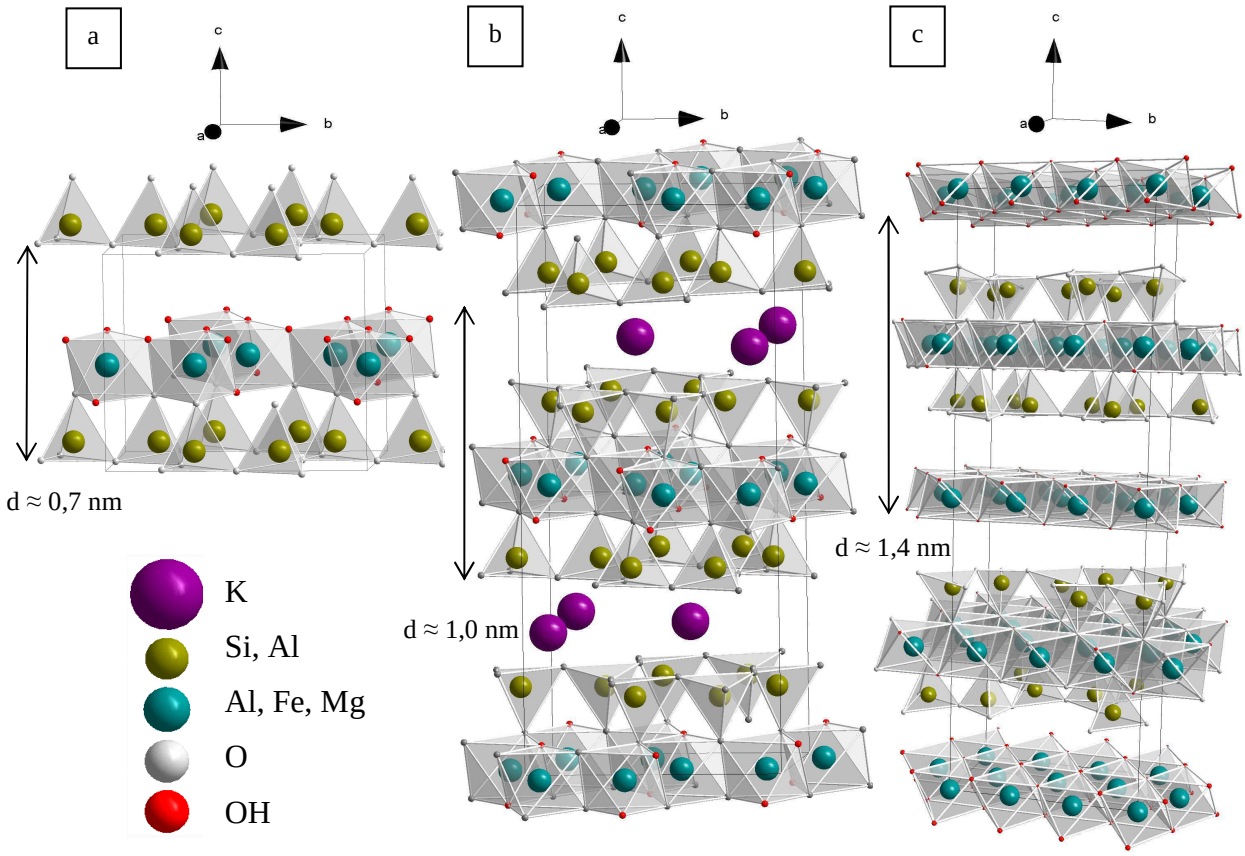


Figure 3 : Détail des structures des minéraux argileux
(a) Type TO exemple de la kaolinite 1M (Fiche amscd n° :0012232) ; (b) Type TOT exemple muscovite 2M1 (Fiche amscd n° :0000854) ; (c) Type TOT-O-TOT exemple chlorite Ia-IIa (Fiche amcsd n° :0005213)

- Structure 2 : 1 ou TOT (figure 3b)

Les six oxygènes entourant le cation du site octaédrique sont distribués ainsi : quatre sont partagés avec les tétraèdres de silicium supérieur et inférieur et deux forment des liaisons –OH au milieu des cavités hexagonales des tétraèdres. L'unité structurale silicate devient $[Si_4O_{10}]^{-4}$ $(OH)^-_2$. Comme dans la structure TO les cations octaédriques peuvent être di- ou trivalents. La formule de l'unité structurale devient ainsi R_2^{3+} $[Si_4O_{10}](OH)_2$ ou R_3^{2+} $[Si_4O_{10}](OH)_2$. Ces minéraux naturels présentent très fréquemment des substitutions isomorphes hétérovalente. Les formules générales peuvent ainsi devenir $(R_{2-y}^{3+}R_y^{2+})[(Si_{4-x}(R^{3+},R^{2+})_x)O_{10}](OH)_2$ ou $(R_{3-y}^{2+}R_y^{+})[(Si_{4-x}(R^{3+},R^{2+})_x)O_{10}](OH)_2$. Les substitutions les plus fréquentes sont le remplacement d'un cation de silicium (Si^{4+}) par un cation d'aluminium (Al^{3+}) en position tétraédrique ou d'un cation d'aluminium (Al^{3+}) par un cation de magnésium (Mg^{2+}) ou de fer (Fe^{2+}) en position octaédrique. Les déficits de charges engendrés sont équilibrés, en plus des cations au voisinage des surfaces externes, par l'insertion dans l'espace interfoliaire de cations alcalins ou alcalino-terreux tels que le calcium (Ca^{2+}), le sodium (Na^+), le potassium (K^+) ou encore le magnésium (Mg^{2+}). Un exemple de minéral possédant cette structure est la muscovite, minéral appartenant à la famille des micas, de formule $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$.

- Structure 2 : 1 : 1 ou TOTO (figure 3c)

La base de cette structure est identique à la précédente [TOT] excepté que l'espace interfoliaire n'est pas occupé par des cations mais par une couche octaédrique, de type brucite ($Mg(OH)_2$) ou de type gibbsite ($Al(OH)_3$) pour laquelle des substitutions isomorphes sont également fréquentes. Un exemple de minéral ayant cette structure est le clinochlore de formule $(Mg_5Al_2)(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$.

Mentionnons également les minéraux argileux de type interstratifiés associant plusieurs types de feuillets différents, dont l'organisation peut être plus ou moins régulière, pouvant être rencontrés lors de l'altération des minéraux de type smectite / illite par exemple. Ainsi que les minéraux de type allophanes et imogolites, aluminosilicates présentant un ordre à très courte distance, et les sépiolites et palygorskites présentant une discontinué des couches octaédriques (Brigatti et al. 2006).

La séquence d'empilement des feuillets peut induire différentes symétries pour une même formulation structurale mais toujours une périodicité selon c, définissant différents polytypes, exemple 1M, $2M_1$ pour les kaolinites et muscovites et Ia-IIa pour les chlorites, présentés sur la figure 3 (Brigatti et al. 2006 ; Guggenheim et al. 2006). L'espace interfoliaire, introduit dans les descriptions structurales précédentes, correspond à l'espace libre dans les empilements de deux feuillets [TO] [TO] ou [TOT] [TOT]. La distance interfoliaire, dont la dimension suivant l'axe $\vec{c}$ est notée d, correspond à l'épaisseur d'un feuillet plus l'espace interfoliaire, qui dépend fortement de la présence de cations interfoliaires et / ou de molécules d'eau (figure 3). Cette distance caractéristique à chaque minéral peut être déterminée par diffraction des rayons X. Elle est représentée par le pic ayant la plus grande longueur caractéristique selon l'axe $\vec{c}$, par exemple d = (001) pour des structures de type 1M (7Å pour une kaolinite) et d = (002) pour des structures $2M_1$ (10Å pour une muscovite).

Les formules structurales présentées, comme celles de la kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) et de la muscovite ($KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$), sont théoriques. En effet, les minéraux naturels présentent des variations de composition par rapport à ces formulations idéales, variations dues aux substitutions isomorphes fréquentes dans les minéraux naturels. Au cours du temps, les techniques d'identification des minéraux se sont améliorées conduisant à de nombreuses discussions afin de statuer sur la nomenclature des minéraux et leur classification (table de classification des minéraux en Annexe II). Par exemple, la famille des micas a subi de nombreuses reformulations au cours du temps (Bailey 1984 ; Rieder et al. 1998).

Tout d'abord cette famille minérale est divisée en trois sous familles en fonction de la charge du feuillet engendrée par les substitutions isomorphes hétérovalente. Les noms des minéraux correspondent à une gamme de composition minéralogique et non à une formule précise, exemple de l'illite et de la muscovite (tableau 1). La distinction entre les minéraux de type muscovite et de type illite est principalement d'origine géologique suivant leurs conditions de formation. La muscovite est formée dans les roches magmatiques et les roches métamorphiques pouvant présenter des dimensions allant jusqu'au décimètre (paillettes brillantes dans les granites). Ce minéral n'est donc pas considéré comme un minéral argileux selon la définition de minéraux de dimensions inférieures à 2 µm. L'illite est un minéral argileux, produit d'une altération chimique, soit hérité soit néoformé. Elle se distingue de la muscovite par des dimensions plus petites, un taux de substitution en site tétraédrique inférieur et un désordre chimique en site octaédrique plus important, entrainant une charge des feuillets moins importante.

Tableau 1 : Terminologie des minéraux de type TOT de la famille des micas

Empilement	2 : 1 ou TOT		
Charge du feuillet	0,6 – 0,85	0,85 – 1	1,8 - 2
Subdivision	« Deficient interlayer Micas »	« True Micas »	« Brittle Mica »
Nom de famille Cation octaédrique	Illite dioctaédrique	Phengite dioctaédrique	-- Trioctaédrique
Minéraux de la famille	Illite	Muscovite, Aluminoceladonite, Celadonite	Clintonite
Exemple	Illite $K_{0,65}Al_{2,0}Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10}(OH)_2$ $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+}+^{VI}R^{3+})\leq 0,25$ $^{VI}Al/(^{VI}Al+^{III}Fe^{3+})\geq 0,6$	Muscovite $KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$ ^{IV}Si : 3,0-3,1 ^{VI}Al : 1,9-2,0 K : 0,7-1,0 $^{VI}R^{2+}/(^{VI}R^{2+}+^{VI}R^{3+})< 0,25$ $^{VI}Al/(^{VI}Al+^{VI}Fe^{3+})$: 0,5-1,0	Clintonite $CaMg_2AlAl_3SiO_{10}(OH)_2$

Deux autres termes sont souvent employés avec confusion pour définir des minéraux de type illite ou muscovite. Tout d'abord celui de « phengite » dont la définition a évolué au cours du temps et correspond de nos jours à un nom de famille minéralogique et non à un minéral particulier. Le terme de « séricite » également fréquemment rencontré correspond quant à lui un nom générique pour définir des amas de grains fins de micas résultant de l'altération physique de ces derniers sans précision sur la nature chimique de ces micas.

La complexité et la diversité des sols naturels, résultant de leur histoire géologique et de leur minéralogie vient d'être mise en évidence dans cette introduction. Une caractérisation fine des sols apparait primordiale pour la compréhension de leurs réactivités au cours d'un traitement chimique comme lors d'un traitement à la chaux.

2 Identification des matériaux

Les caractérisations des altérites, ainsi que celles des matériaux modèles, d'un point de vue géologique, géotechnique et minéralogique sont présentées dans la suite du document.

2.1. Les altérites

Les altérites étudiées proviennent de chantiers de terrassement localisés dans le quart Nord-Ouest de la France. Ces matériaux ont été rapportés par le réseau des Ponts et Chaussées comme problématiques lors de leur mise en œuvre. Ces sols proviennent de bassins sédimentaires du massif Armoricain s'étendant des régions Bretagne et Pays de la Loire jusqu'à la Basse Normandie (figure 4).

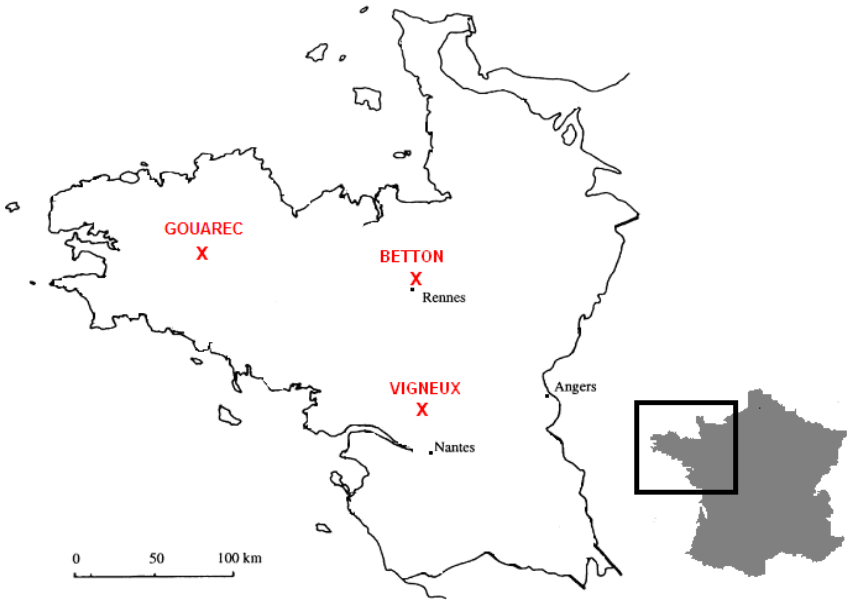


Figure 4 : Localisation géographique des sites de prélèvement.

La distinction sur site en plusieurs lots a été réalisée selon un critère de couleur (figure 5). Les matériaux seront désignés dans la suite de cette étude par le nom de leur site de prélèvement et leur couleur ainsi qu'à l'aide d'une lettre.

- Site de Betton

Betton rose (A), Betton blanc (B) et Betton marron (C)

- Site de Gouarec

Gouarec blanc (D), Gouarec marron (E)

- Site de Vigneux

Vigneux beige 1 (F), Vigneux marron (G),

Vigneux beige 2 (H), Vigneux gris clair (I),

Vigneux gris foncé (J), Vigneux blanc (L)

Figure 5 : Différents coloris des sols étudiés et leurs dénominations respectives.

2.1.1. Caractérisation géologique des altérites

Le massif armoricain actuel, sur lequel reposent les altérites, résulte d'une succession d'évènements géologiques riches et complexes. Les cycles orogéniques (formation de massifs montagneux) datant du précambrien (-3800 à -540 Ma) ont fortement modifié le socle antécambrien par intrusion de massifs cristallins accompagnés de phénomènes métamorphiques plus ou moins intenses (échelle géologique en Annexe III). Le métamorphisme transforme les roches par des phénomènes mécaniques, thermiques et chimiques, notamment par élévation de la température et / ou de la pression. Ce phénomène de métamorphisme a conduit notamment à la formation de roches dénommées micaschistes, sous-entendant des roches présentant une schistosité et riches en micas. Un cycle orogénique à l'hercynien (-380 à -245 Ma) modifia de nouveau les roches et sédiments provenant de l'altération des roches formées précédemment.

Une intense altération météorique au paléogène (-65 à -23 Ma) conduisant à la formation massive de kaolinite associée à des micas blancs et du quartz s'est ensuite déroulée. Cette phase d'altération intense est comparée à une altération de type latérisation ayant cours sous climat tropical. Les éléments mis en solution, tel que le fer ou le manganèse, évoluent vers des formes insolubles plus ou moins cristallisées. Une seconde phase caractérisée par un travail lent des eaux d'infiltration a permis la formation de kaolinite dans les sols formés précédemment ainsi que la remobilisation des hydroxydes et oxydes aboutissant à leur concentration dans des cuirasses ferrugineuses. En plus de ces zones fortement altérées, des zones d'altération modérée allant d'une simple altération physique par désagrégation des roches à l'association d'autres minéraux argileux, illite et montmorillonite, avec la kaolinite ont également été identifiées pour des sols reposant sur le massif Armoricain. Un état intermédiaire de la phase d'altération ou bien une altération plus récente datant du pliocène (-5,3 à -1,8 Ma) moins intense sous climat tempéré peuvent expliquer ces différentes zones (Esteoule-Choux 1967 ; Cogné 1974 ; Boulvais et al. 2000).

Les études géologiques concernant les différents sites de prélèvement sont en accord avec la description générale des phénomènes géologiques qui ont eu cours dans le massif Armoricain. Des bassins sédimentaires datant du briovérien (-1000 à -540 Ma) pour le site de Betton et du carbonifère (-360 à -295 Ma) pour le site de Gouarec ont subi un léger métamorphisme, alors que les roches sédimentaire du site de Vigneux étaient soumises à un métamorphisme plus intense. Ces roches et sédiments ont ensuite été repris lors de l'altération intense du paléogène continuant la formation d'altérites (Barbaroux et Cavet 1983 ; Dadet et al. 1988 ; Trautmann et al. 2000). L'histoire géologique de ces trois sites de prélèvement est très proche et elle peut être généralisée à une partie des sols sédimentaires répartis sur le massif Armoricain.

La dénomination de « micaschiste » rencontrée fréquemment au début de cette étude pour désigner ces sols apparaît non adéquate, elle doit-être remplacée par « altérite » étant donnée la succession des épisodes géologiques ayant conduit à la formation de sols sédimentaires.

Nous allons maintenant nous focaliser sur la caractérisation géotechnique des sols prélevés, démarche classique lors de la caractérisation de sols dans le cadre d'une étude géotechnique.

2.1.2. Caractérisation géotechnique des altérites

La caractérisation géotechnique des matériaux est effectuée pour les sols naturels prélevés manuellement sur chantiers, séchés à l'air puis malaxés et homogénéisés. Cette caractérisation est basée sur leur distribution granulométrique, leurs propriétés hydriques (par leurs limites d'Atterberg[1]), leur argilosité[2], leur masse volumique ainsi que par la quantité de carbonates et de matière organique. Ces deux dernières composantes n'ont pas été déterminées par les normes en vigueur en géotechnique (NF P94-048 et NF P94-047 respectivement) mais évaluées par la caractérisation minéralogique. Ces deux composantes sont en faibles proportions, moins de 2% de carbonates par analyse thermogravimétrique et de l'ordre de 2-3% de matière organique au plus par mesure de perte au feu.

---

[1] Les Limites d'Atterberg regroupent les limites de liquidité w_L, de plasticité w_P, de retrait w_R caractérisant respectivement la teneur en eau d'un sol lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état plastique, de l'état plastique à l'état solide, et à l'état solide entre retrait ou sans retrait, exprimés en %.
L'indice de plasticité I_P est définit par $I_P = w_L - w_P$.

[2] L'argilosité est une notion qualitative qui exprime l'importance et l'activité de la fraction argileuse contenue dans un sol. La valeur de bleu V_{BS} la quantifie par la capacité d'adsorption de bleu de méthylène, en g pour 100g de sol sec, par les surfaces externes et internes des particules de sols. Les sols présentant des valeurs élevées (supérieures à 25 g/100g) sont généralement riches en minéraux argileux gonflants pouvant entrainer des variations volumiques en fonction des conditions hydriques.

Les sols étudiés présentent des caractéristiques géotechniques très proches avec une faible argilosité, des limites de liquidité du même ordre de grandeur d'environ 39 ± 5 %, des masses volumique de l'ordre de 2,68 ± 0,06 g.cm^{-3} (tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques géotechniques des altérites étudiées

Site	Lot	V_{BS} (g/100g)	Limite de liquidité w_L en %	Indice de Plasticité I_P en %	ρ_s (kg/m^3)	Passant < 2 mm en %
Betton	A	0,7	43,2	14	2 680	100
	B	0,5	42,5	13	2 630	100
	C	1,2	34,8	-	2 740	96
Gouarec	D	0,2	38,4	12	2 690	98
	E	0,3	34,4	-	2 710	100
Vigneux	F	0,4	-	-	2 670	93
	G	0,4	-	-	2 730	75
	H	0,5	41	-	2 700	93
	I	0,4	36,2	-	2 740	91
	J	0,3	39,7	-	2 720	98
	L	0,4	41,9	14	2 740	98

- : Paramètre non déterminé ; Valeur de bleu V_{BS} ± 0,1 (NF P 94-068) ; Limite de liquidité w_L ± 0,5 (NF P 94-052-1) ; Indice de plasticité I_P ± 1 (NF P 94-051) ; Masse volumique ρs ± 50 (NF P 94-054)

La représentation de la distribution granulométrique dans le diagramme ternaire sable (2 mm - 63 µm) / limon (63 µm - 2 µm) / argile (< 2 µm) permet de classer les sols dans les catégories limons sableux à limon moyen (figure 6) (Forges et al. 2008). Le sol C se différencie des autres sols par une argilosité supérieure et une granulométrie plus fine correspondant à une argile limoneuse.

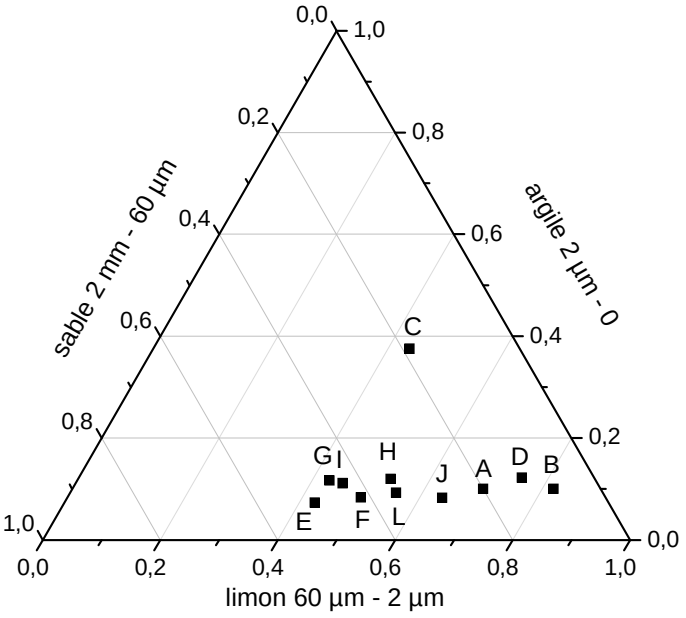


Figure 6 : Diagramme ternaire de la granulométrie des altérites entre les trois pôles sable / limon / argile

Granulométrie déterminée par tamisage à sec (NF P 94-056) et par sédimentation (NF P 94-057)

Les sols sont classés en fonction de leur granulométrie et de leur argilosité en différentes catégories permettant de prédire leur comportement sur chantier et la gamme de traitement à leur appliquer. Les altérites se classent dans la catégorie A1 des sols fins (figure 7). Cette catégorie regroupe notamment les sols limoneux peu plastiques, les lœss (limon éolien), les limons alluvionnaires, les sables fins peu pollués ou encore les arènes peu plastiques (sable plus ou moins argileux), ne présentant généralement pas de difficultés pour leur utilisation lors des travaux de terrassement. Nous reviendrons sur cet aspect de traitement des sols et d'aptitudes au traitement des matériaux en fin de chapitre.

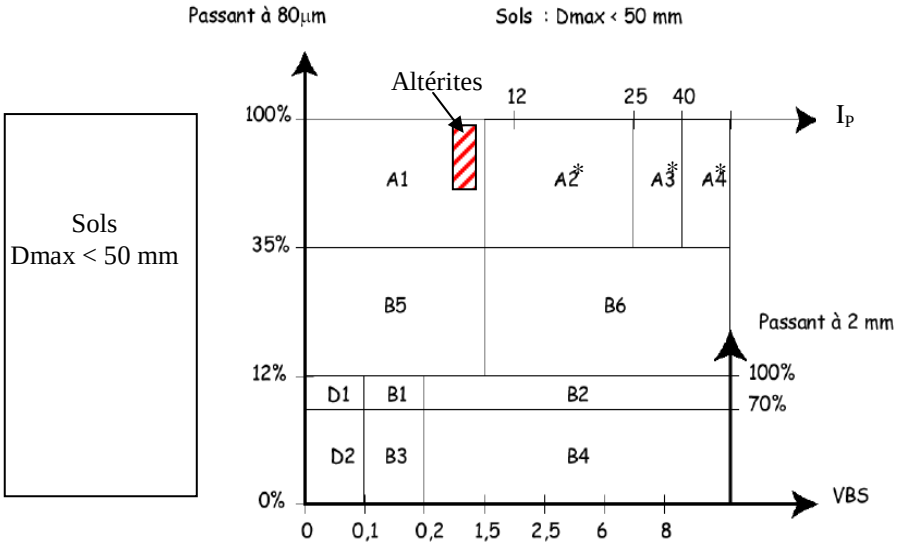


Figure 7 : Classification générale des altérites suivant la norme NF P 11-300

* : Catégories pour lesquelles la mesure de l'indice de plasticité (I_P) est à retenir comme base de classement. Pour les autres matériaux la valeur de bleu V_{BS} est utilisée

2.1.3. Caractérisation minéralogique des altérites

La caractérisation minéralogique a été menée en parallèle sur deux moutures[3] : l'une inférieure à 2 mm considérée comme représentative du matériau pour les essais macroscopiques, étant donné les faibles pourcentages granulométriques supérieurs (tableau 2), et l'autre inférieure à 40 µm utilisée pour isoler le comportement des minéraux argileux (composition supérieure à 50% massique). La dénomination des matériaux utilisée dans la suite du document est la suivante avec X-2 mm ou X-40 µm où X désigne la lettre associée au matériau (figure 5) et -2 mm et -40 µm la mouture. La fraction inférieure à 2 µm, considérée comme la fraction argileuse, n'a pas été prise en compte pour des raisons de quantité extractible faible, représentant environ 10% massique de la granulométrie, alors que pour des essais macroscopiques plusieurs kilos de matériaux sont nécessaires.

Les méthodes employées pour la caractérisation de ces matériaux sont présentées en Annexe I. Elles consistent, en particulier, en une identification des principales phases cristallisées par diffraction des rayons X (DRX) et une analyse chimique élémentaire (ICP-OES) après attaque acide permettant de quantifier les différentes phases minéralogiques.

L'identification par diffraction des rayons X de la mouture inférieure à 2 mm et de la mouture inférieure à 40 µm est présentée sur la figure 8a et figure 8b respectivement. Les diffractogrammes ont été normalisés suivant le pic du quartz le plus intense (011) ($2\theta = 26°$).

L'ensemble de ces altérites, aussi bien la mouture inférieure à 2 mm que la mouture inférieure à 40 µm, présente une composition minéralogique très proche. Les minéraux majoritaires sont des micas de type muscovite[4] (d (002) ≈ 10 Å soit $2\theta \approx 8,8°$), de la kaolinite (d (001) ≈ 7,1 Å soit $2\theta \approx 12,4°$) et du quartz en proportions variables. Suite à la séparation granulométrique, la quantité de kaolinite dans les moutures inférieures à 40 µm est favorisée au détriment de la quantité de muscovite et du quartz. Des minéraux accessoires de type goethite (FeO(OH)), d'oxyde de titane (TiO_2) de type rutile, et de feldspaths ($KAlSi_3O_8$) peuvent également être identifiés.

[3] Séparations granulométriques réalisées à partir des matériaux naturels : l'une par tamisage à sec à 2 mm et l'autre par tamisage sous eau à 40 µm et séchage à 50°C. On a ainsi obtenu deux matériaux de moutures respectivement inférieures à 2 mm (2 - 0 mm) et inférieure à 40 µm (40 - 0 µm).

[4] Etant donné l'histoire géologique des matériaux et les analyses thermiques (voir Annexe I), le terme de muscovite sera préféré à celui d'illite dans ce document tout en sachant que ces deux minéraux sont très proches minéralogiquement (tableau 1)

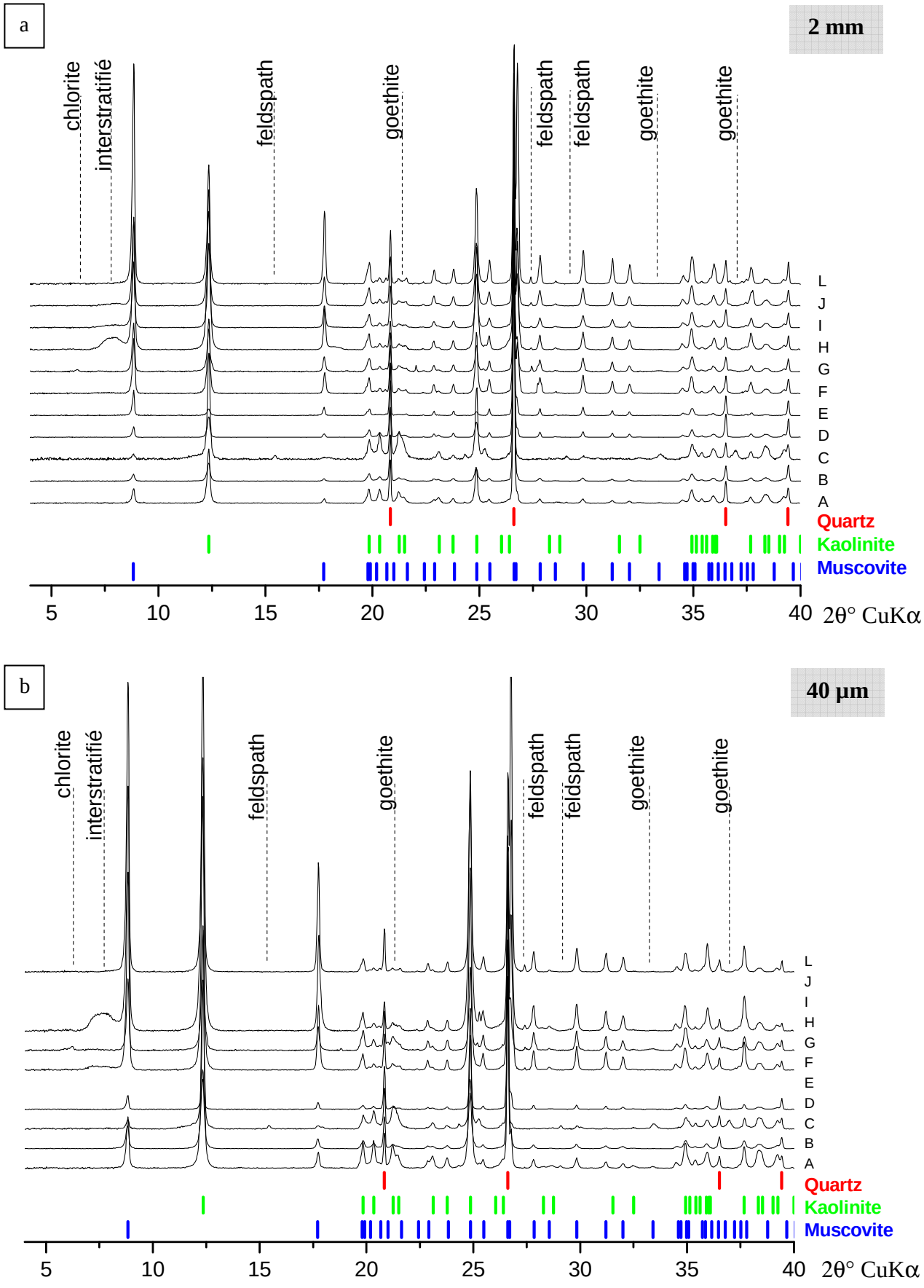


Figure 8 : Diffraction des rayons X des altérites
(a) Mouture inférieure à 2 mm ; (b) Mouture inférieure à 40 µm

La diffraction des rayons X sur lames orientées (protocole détaillé en Annexe I) réalisée sur quatre échantillons du panel permet d'identifier plus précisément les minéraux argileux, et notamment de détecter la présence éventuelle de phases dites gonflantes par glycolation, induisant un décalage vers les plus petits angles (2θ) des raies (00*l*) suite à l'insertion de molécules de glycol dans l'espace interfoliaire (figures 9a-d). Cette caractérisation a été réalisée sur les moutures inférieures à 40 µm afin de mettre en évidence la présence éventuelle de phases expansives dans l'ensemble de cette mouture, justifiée dans la suite de l'étude.

Dans le cas des matériaux Betton rose (A) (figure 9a) et Gouarec blanc (D) (figure 9b) seules les raies (00*l*) de la muscovite et de la kaolinite sont observables, avec un peu de quartz. La glycolation n'ayant entrainé aucun décalage de ces raies, nous pouvons en conclure l'absence de phases gonflantes. L'extinction progressive des raies de la kaolinite à 550°C et la persistance des raies de la muscovite à cette température confirment leur identification. Les diffractogrammes des matériaux naturels de Vigneux marron (G) (figure 9c) et Vigneux beige 2 (H) (figure 9d) présentent des raies supplémentaires caractéristiques de la chlorite (d(001) ≈ 14 Å soit 2θ ≈ 6°), d'un interstratifié dont l'identification n'est pas certaine de type smectite / illite ou illite / chlorite (d(001) ≈ 12 Å soit 2θ ≈ 8°) et de smectite (d(001) ≈ 22 Å soit 2θ = 4°). Un léger décalage des pics de l'interstratifié et de la smectite confirme le caractère gonflant de ces deux phases, qui ne représentent qu'une très faible proportion minéralogique.

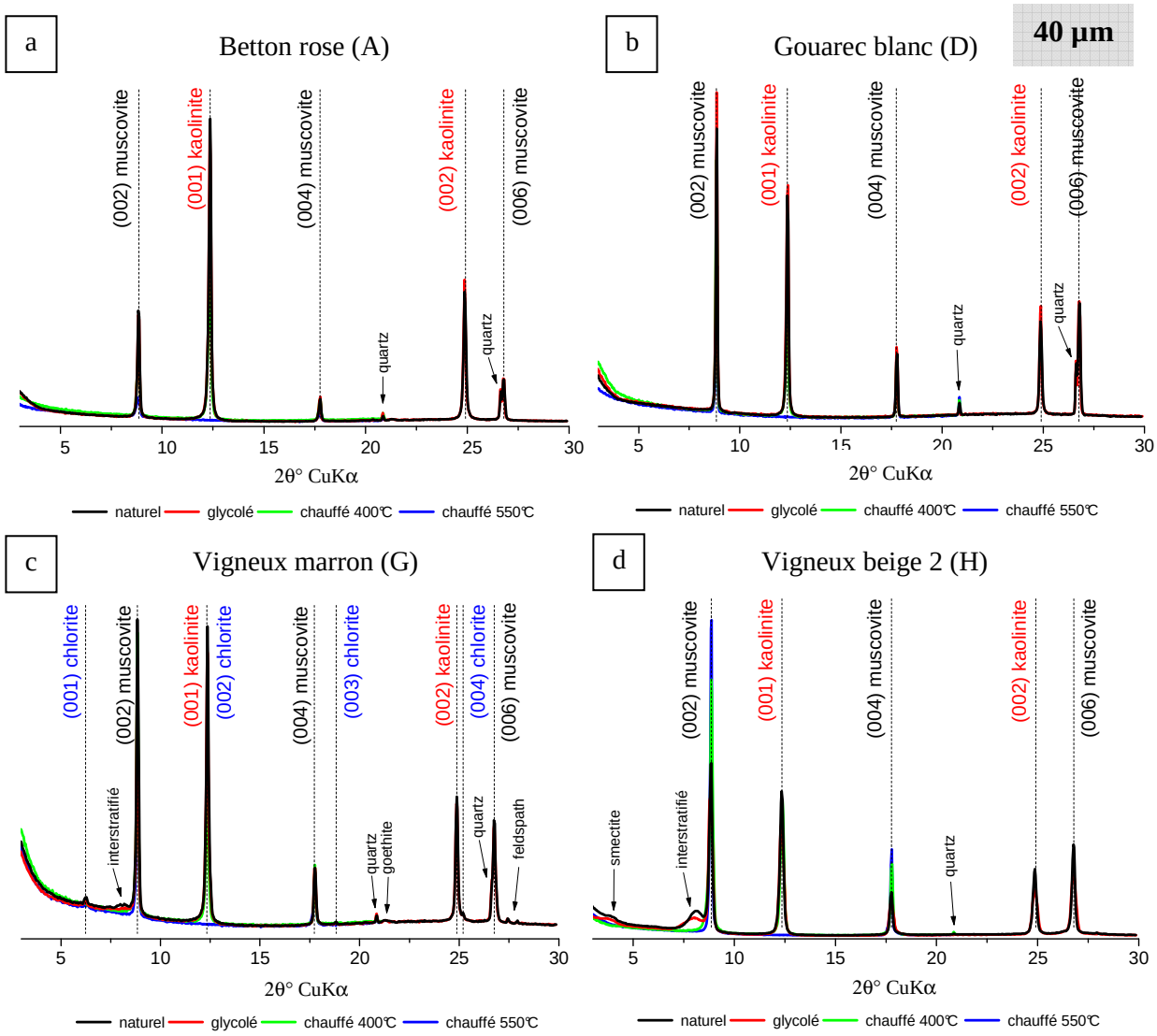


Figure 9 : Diffraction des rayons X sur lames orientées des altérites
Suspensions inférieures à 40 µm suivant différents traitements : glycolation, chauffage à 400°C et à 550°C
(a) Betton rose (A) ; (b) Gouarec blanc (D) ; (c) Vigneux marron (G) ; (d) Vigneux beige 2 (H)

Les analyses chimiques ont été réalisées par spectromètrie d'émission optique couplée à un plasma inductif (ICP-OES) pour les deux moutures, présentées tableau 3 et tableau 4 pour la mouture inférieure à 2 mm et pour la mouture inférieure à 40 µm respectivement.

A partir des pourcentages massiques en oxydes de potassium, d'aluminium et de silicium, nous avons déduit la composition massique en muscovite, kaolinite et silice à l'aide des formules théoriques de ces composés (détails des calculs en Annexe I). De même la quantité de goethite (FeO(OH)) est déduite du pourcentage massique de fer. Cette valeur est légèrement supérieure à la réalité car nous n'avons pas pris en compte les substitutions isomorphes dans les minéraux de kaolinite et muscovite. Les incertitudes sur les estimations des phases minéralogiques peuvent être évaluées à 5%. Les incertitudes sur le rapport kaolinite / muscovite augmentent avec ce rapport, exemple 0,20 ± 0,05 pour les faibles valeurs, jusqu'à 2,42 ± 0,5 pour les valeurs élevées, représentant une erreur de 20% à 25%.

La proportion des matériaux en muscovite, kaolinite et silice varie pour l'ensemble de ces altérites avec pour certains plus de quartz (B, D, E, F, G), plus de muscovite (H, I, J, L), plus de kaolinite (A, B, C) pour la mouture inférieure à 2 mm. Pour les moutures inférieures à 40 µm, nous confirmons la remarque émise précédemment, à savoir que la proportion en kaolinite des matériaux est augmentée par rapport à la quantité de muscovite et de quartz. Le rapport massique du pourcentage de muscovite sur celui de kaolinite (M / K) utilisé dans la suite de cette étude met bien évidence ces modifications minéralogiques, par sa diminution systématique pour les moutures inférieures à 40 µm par rapport aux moutures inférieures à 2 mm.

Les faibles valeurs des surfaces spécifiques (SS) et des capacités d'échanges cationiques (CEC) des altérites sont en accord avec leur minéralogie étant donné que les matériaux ne comportent pas de minéraux argileux expansifs de type smectite, ou en très faible quantité. De plus, les faibles proportions en oxydes de sodium et oxydes de calcium valident l'absence de ces phases en quantité importante.

Tableau 3 : Estimation de la minéralogie des altérites pour la mouture inférieure à 2 mm Betton rose (A), Betton blanc (B), Betton marron (C), Gouarec blanc (D), Gouarec marron (E), Vigneux beige 1 (F), Vigneux marron (G), Vigneux beige 2 (H), Vigneux gris clair (I), Vigneux gris foncé (J), Vigneux blanc (L)

Lot	Composition en oxyde en % massique											SS	CEC	Composition minéralogique en %				
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O_3	CaO	Perte au feu [1]	Perte au feu [2]	Somme			Muscovite	Kaolinite	Quartz	Goethite	M / K
A*	60,7	25,4	1,3	2,6	0,4	0,3	<0,1	<0,1	5	6	102	9,6	2,2	11	54	31	4	0,20
B*	69,4	20,0	2,3	0,6	<0,1	0,3	<0,1	<0,1	3	4	100	9,8	2,6	19	32	46	1	0,59
C*	45,0	27,7	0,8	11,7	2,6	0,2	<0,1	<0,1	8	7	104	25,5	2,9	7	64	12	19	0,11
D	75,8	14,4	2,2	0,7	0,1	0,4	<0,1	<0,1	3	4	100	5,0	1,1	19	18	59	1	1,06
E*	71,0	13,4	2,9	1,5	0,1	0,4	<0,1	<0,1	2	3	94	5,7	-	25	10	55	2	2,50
F[+]	65,7	15,0	3,1	1,4	<0,1	0,5	1,4	<0,1	3	4	94	5,5	-	27	12	48	2	2,25
G	61,6	18,4	3,4	4,8	0,5	0,6	0,3	<0,1	3	4	96	12,8	3,5	29	19	40	8	1,53
H*	53,1	24,6	4,8	1,9	0,5	0,9	0,1	<0,1	3	5	94	5,8	-	40	23	24	3	1,74
I*	58,0	21,1	4,3	1,1	0,3	0,7	0,1	<01	3	4	93	6,0	-	36	20	32	2	1,80
J*	56,2	23,5	4,5	1,1	0,5	0,7	0,1	<0,1	2	5	94	4,9	-	38	23	28	2	1,65
L**	59,6	25,2	5,5	2,3	0,3	0,4	0,4	<0,1	2	4	100	5,6	-	46	19	30	4	2,42

CEC : Capacité d'échange cationique en cmol+/kg ; SS : Surface spécifique en m²/g ; Perte au feu [1] : Quantité de matière volatilisée entre 20 et 450°C en % (eau de surface et interfoliaire, hydroxyde et matière organique) ; Perte au feu [2] : Quantité de matière volatilisée entre 450 et 1000°C en % (deshydroxylation et décarbonatation) ; - : Paramètre non déterminé ;* : mouture [315-0 µm] ; ** : mouture [5-0 mm] ; + : granulométrie globale

Tableau 4 : Estimation de la minéralogie des altérites pour la mouture inférieure à 40 µm Betton rose (A), Betton blanc (B), Betton marron (C), Gouarec blanc (D), Gouarec marron (E), Vigneux beige 1 (F), Vigneux marron (G), Vigneux beige 2 (H), Vigneux gris clair (I), Vigneux gris foncé (J), Vigneux blanc (L)

Lot	Composition en oxyde en % massique											SS	CEC	Composition minéralogique en %				
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O_3	CaO	Perte au feu [1]	Perte au feu [2]	Somme			Muscovite	Kaolinite	Quartz	Goethite	M / K
A	52,3	25,8	0,9	2,0	0,2	0,4	<0,1	<0,1	1	9	92	8,2	-	8	57	22	3	0,14
B	63,7	19,6	1,0	0,6	<0,1	0,3	0,1	<0,1	1	6	92	6,3	-	8	41	41	1	0,20
C	47,7	22,6	0,6	7,5	1,8	0,2	<0,1	0,1	5	8	93	22,7	-	5	53	21	12	0,09
D	71,0	17,5	2,5	0,6	0,2	0,4	<0,1	<0,1	3	5	100	3,7	1,5	21	24	50	1	0,88
E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,7	-	-	-	-	-	-
G	52,9	28,4	3,8	6,0	0,5	0,7	0,2	<0,1	5	6	104	19,5	5,6	33	40	19	9	0,83
H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,4	-	-	-	-	-	-
I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L	51,6	33,1	3,6	2,3	0,3	0,4	0,5	1,3	3	7	100	7,8	-	31	54	13	4	0,57

CEC : Capacité d'échange cationique en cmol+/kg ; SS : Surface spécifique en m²/g ; Perte au feu [1] : Quantité de matière volatilisé entre 20 et 450°C en % (eau de surface et interfoliaire, hydroxyde et matière organique) ; Perte au feu [2] : Quantité de matière volatilisé entre 450 et 1000°C en % (deshydroxylation et décarbonatation) ; - : Paramètre non déterminé

L’observation de ces matériaux par Microscopique Electronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET) permet de retrouver les différentes phases minérales identifiées par diffraction des rayons X. Ces observations mettent en évidence des phases minérales identifiées précédemment avec la kaolinite empilée sous la forme d’accordéon (figure 10a) et isolée sous la morphologie typique de petite particules hexagonales (figure 11a) et la muscovite avec des grandes plaquettes fines (figure 10b et figure 11b). Ces observations ont également mis en évidence de l’halloysite, un minéral de la famille de la kaolinite ($Al_2SiO_2O_5(OH)_4$ nH_2O) pouvant présenter une morphologie tubulaire (figure 10c et figure 11c) dans les matériaux du site de Betton principalement (Churchman et Carr 1975 ; Joussein et al. 2005).

Les observations par MET ont permis de mettre en évidence la phase accessoire goethite (FeO(OH)) présentant une morphologie soit sous forme d’étoile soit sous forme de petit bâtonnet (figure 11d). Cette identification a permis de confirmer l’attribution de pics en diffraction des rayons X, légèrement décalés par rapport aux pics de la goethite pure, avec ici une substitution du fer par de l’aluminium.

Cette distinction des minéraux d’après leurs morphologies n’est pas aussi évidente pour l’ensemble des échantillons et des zones d’observations. Comme nous pouvons l’observer sur la figure 10d, la distinction entre des particules de kaolinite et de muscovite n’est pas possible à cause d’une forte ressemblance de taille des particules hexagonales.

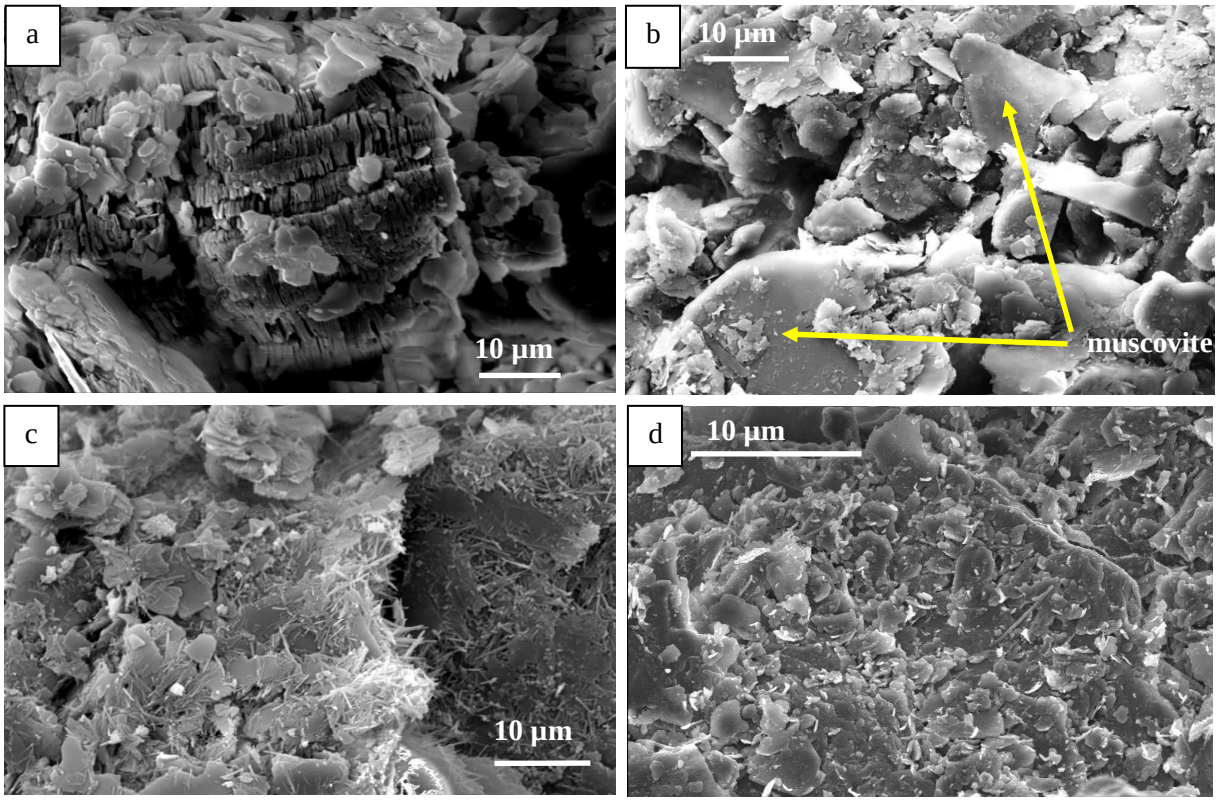


Figure 10 : Observation MEB de différentes morphologies des minéraux des altérites (a) kaolinite sous la forme « d'accordéons » ; (b) grandes plaquettes de muscovite ; (c) halloysite sous forme d'aiguille ou de tubes ; (d) la distinction entre les particules de kaolinite et de muscovite n'est pas évidente

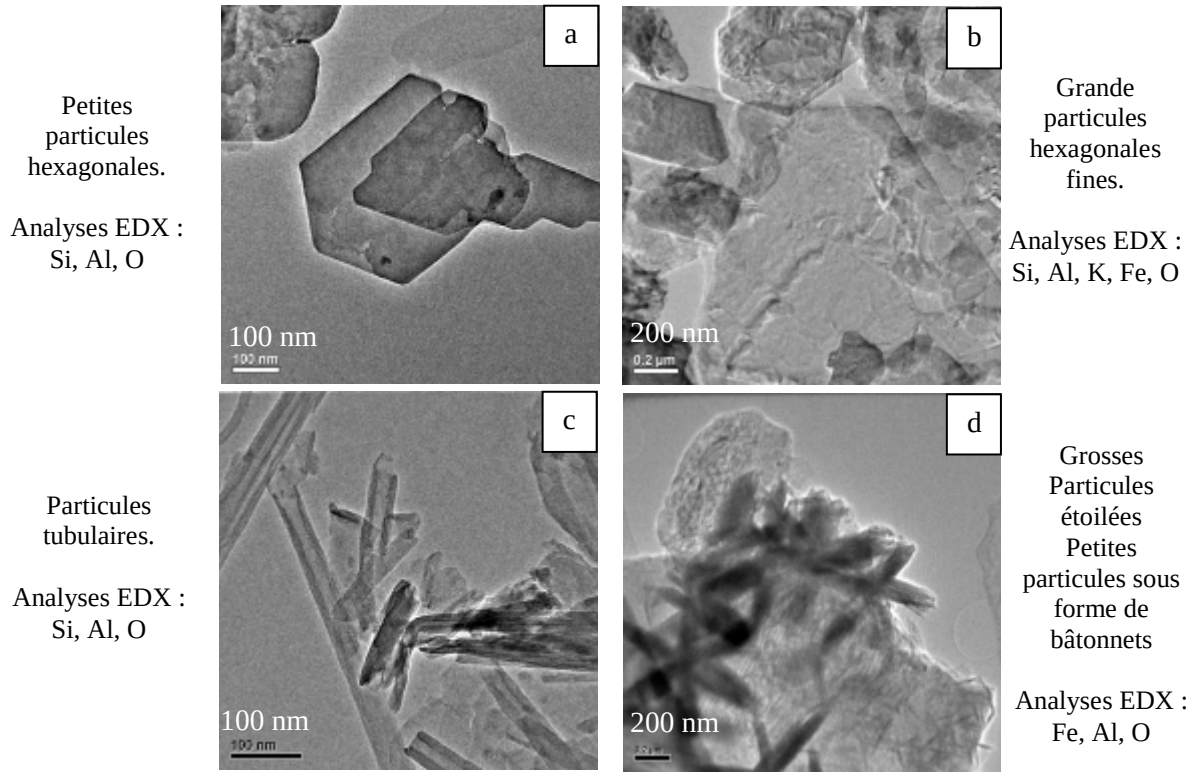


Figure 11 : Observation MET de différentes morphologies des minéraux au sein des altérites Validation par analyses EDX de leur identité. (a) kaolinite ; (b) muscovite ; (c) halloysite ; (d) goethite

La caractérisation des altérites a mis en évidence une très forte ressemblance aussi bien géologique, géotechnique que minéralogique pour l'ensemble de ces matériaux provenant de différents sites de prélèvement. Ces sols sont constitués principalement de trois minéraux : kaolinite, muscovite et quartz dont les proportions varient. La présence d'halloysite a également été mise en évidence pour certains matériaux, les matériaux du site de Betton notamment. Dans la suite de cette étude nous avons négligé l'influence de cette phase minérale, malgré les spécificités induites par sa morphologie particulière.

Une propriété importante de ces altérites à l'état naturel, observée au laboratoire et sur chantier, est une forte sensibilité à l'eau faisant perdre aux matériaux leur tenue mécanique c'est-à-dire leur cohésion (figure 12).

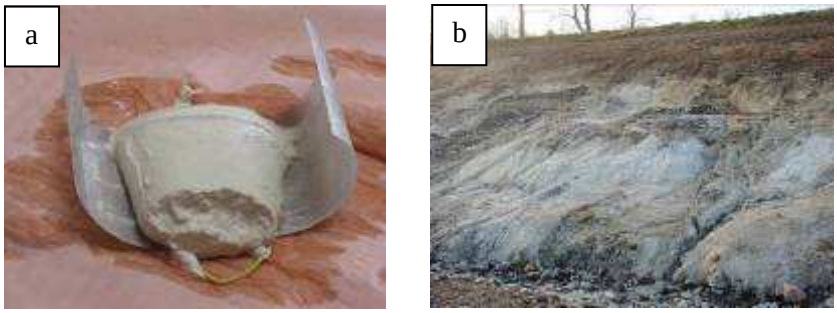


Figure 12 : Illustration de la sensibilité à l'eau des matériaux à l'état naturel
(a) Eprouvette de Betton blanc (B) de dimension 5x5 cm après 4 jours d'immersion ;
(b) Effondrement d'un déblai du site du Gouarec après une période de pluie

Bilan : Caractérisation des altérites

Ces altérites présentent une histoire géologique similaire avec des dépôts sédimentaires faisant suite à plusieurs cycles orogéniques légèrement modifiés par métamorphismes puis repris par une forte altération météorique. Cette altération a eu pour conséquence une forte kaolinitisation des sols.

L'identification géotechnique est également très proche avec une classification des sols comme des sols fins limoneux de catégorie A1.

La composition minéralogique des altérites est très proche avec majoritairement de la kaolinite, de la muscovite et du quartz en proportions variables. On observe une augmentation de la quantité de kaolinite dans la mouture inférieure à 40 µm. Une très faible quantité de minéraux argileux dits gonflants (interstratifié et smectite) a été identifiée pour quelques cas, ainsi que de l'halloysite. Des minéraux accessoires de type feldspaths (orthoclase), hydroxydes de fer, oxyde de titane sont présents en faibles quantités.

Le comportement des altérites, matériaux multiphasés, sera comparé au comportement des deux pôles minéralogiques « kaolinite » et « muscovite » dans la suite de cette étude. Pour cela des matériaux modèles ont été employés. Leur caractérisation menée de manière similaire aux altérites est présentée dans la suite du chapitre.

2.2. Les matériaux modèles

Quatre matériaux modèles, riches en minéraux de type kaolinite ont été étudiés : la kaolinite Polwhite (KP), la kaolinite B24 (KB), la kaolinite Speswhite (KS) et la kaolinite KGa-1b (KG). Un matériau riche en minéraux de type muscovite, dénommé MU247 (M), a également été étudié.

Les matériaux kaolinite Polwhite et MU247 proviennent d'un site d'exploitation à Ploemeur appartenant à la société Imerys France. Cette carrière correspond à une zone de forte altération d'un leucogranite, également situé dans le Nord-Ouest de la France. A partir du matériau brut constitué principalement de kaolinite, de muscovite et de quartz, est extrait le matériau riche en kaolinite Polwhite et le matériau riche en muscovite MU247 par séparation granulométrique. Le matériau kaolinite B24 provient d'un site d'exploitation à Clerac par la société AGS pour le groupe Imérys France. Le matériau kaolinite Speswhite est issu de carrières situées dans les régions du Cornwall et Devon en Angleterre également exploitées par la société Imerys United Kingdom. La kaolinite KGA-1b est une des kaolinites références de la Clay Mineral Society (CMS), largement étudiée depuis de nombreuses années (Pruett 1993).

2.2.1. Caractérisation géotechnique des matériaux modèles

Les kaolinites modèles présentent des caractéristiques géotechniques (tableau 5) proches de celles des altérites, avec néanmoins une argilosité légèrement supérieure aux altérites qui s'explique en partie par une granulométrie plus fine. Ces matériaux respectent les critères de la catégorie A1 des sols fins excepté la kaolinite B24 (KB), présentant un indice de plasticité supérieur qui conduit à un classement en catégorie A3.

Tableau 5 : Caractéristiques géotechniques des matériaux modèles

Matériau	V_{BS} (g/100g)	Limite de liquidité w_L (%)	Indice de Plasticité I_P (%)	ρ_s (kg/m^3)	< 80 µm (%)	< 2 µm (%)
KP	1,1	58,6	12	2 640	99	50
M-2 mm	0,2	75,6	Non plastique	2 780	11	2
KG*	~ 0,8	42,0	16	2 630	100	42
KB**	2,6	32,2	32	2 620	98	75
KS***	1,3-2	55,1	23	2 650	100	77

Valeur de bleu V_{BS} ± 0,1 (NF P 94-068) ; Limite de liquidité w_L ± 0,5 (NF P 94-052-1) ;
Indice de plasticité I_P ± 1 (NF P 94-051) ; Masse volumique ρs ± 50 (NF P 94-054)
* (Yukselen et Kaya 2008) ; ** : données fournies par le LAEGO ; *** (Ferber 2006)

Le matériau MU247 présente une granulométrie majoritairement situé entre 300 et 200 µm avec une faible proportion de particules fines. Cette mouture naturelle est mentionné M-2 mm. Afin de comparer les propriétés de ce matériau aux autres présentant une granulométrie naturelle inférieure à 40 µm, la mouture inférieure à 40 µm du matériau MU247 (M-40 µm)[5] sera également employée pour certaines études.

2.2.2. Caractérisation minéralogique des matériaux modèles

L'identification par diffraction des rayons X est présentée sur la figure 13. Les diffractogrammes ont été normalisés suivant le pic (001) de la kaolinite (d(001) ≈ 7Å soit 2θ = 12,4°).

Les kaolinites modèles sont des matériaux naturels contenant des impuretés de type quartz, muscovite, oxyde de titane et feldspath principalement. La kaolinite B24 (KB) présente des désordres structuraux identifiables pour les diffractions dans le plan par une mauvaise résolution des pics (h,k,0) (voir notamment la zone où 2θ est compris entre 20° et 22°). Les matériaux riches en muscovite présentent des impuretés de type kaolinite, oxyde de titane et feldspath de type orthoclase ($KAlSi_3O_8$). Comme dans le cas des altérites, la mouture inférieure à 40 µm du matériau MU247 est enrichie en kaolinite par rapport à la mouture inférieure à 2 mm.

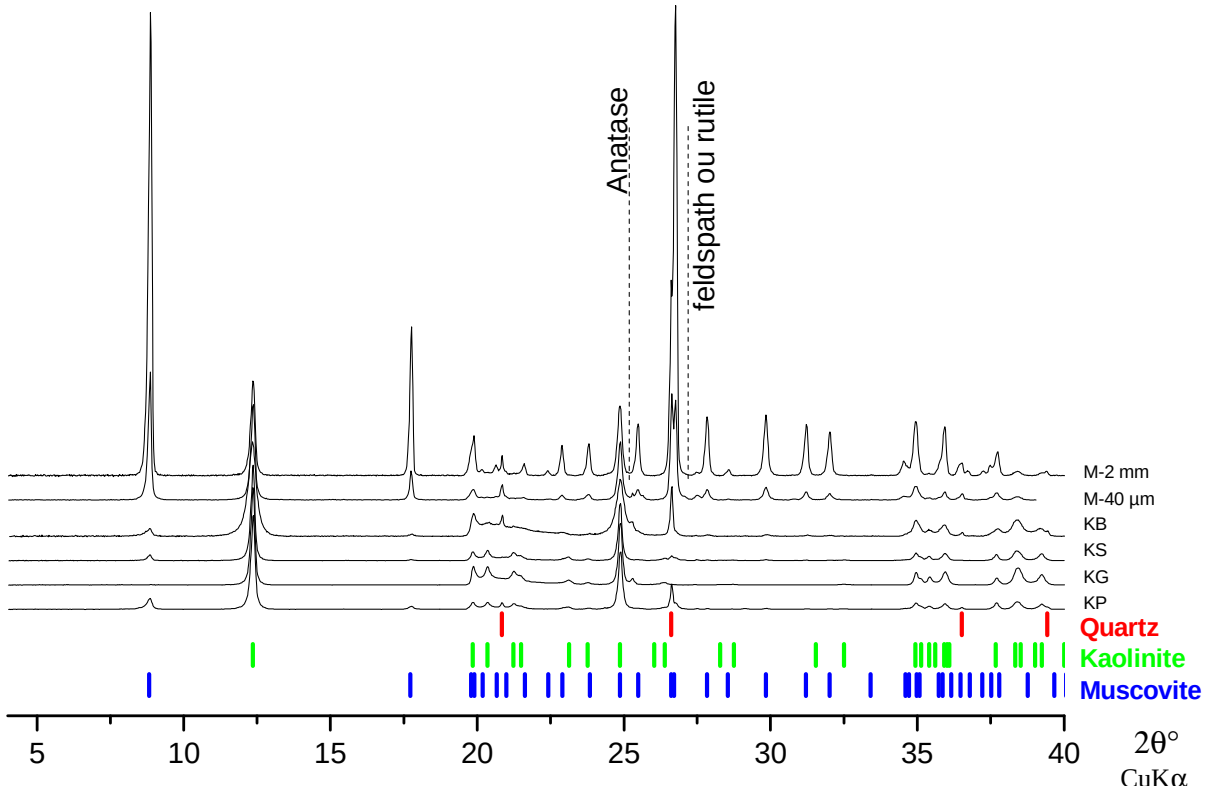


Figure 13 : Diffraction des rayons X des matériaux modèles la kaolinite Polwhite (KP), la kaolinite KGa-1b (KG), la kaolinite Speswhite (KS), la kaolinite B24 (KB) et le MU247 (M-40 µm et M-2 mm).

[5] Cette mouture a été obtenue par tamisage sous eau et séchage à 50°C comme dans le cas des altérites.

Les diffractions des rayons X sur lames orientées réalisées pour les fractions inférieures à 40 µm et inférieures à 0,5 µm de la kaolinite Polwhite (KP) et MU247 (M-40 µm), ne révèlent pas de minéraux gonflants (figures 14a-d), comme pour la kaolinite KGa-1b. Leurs suspensions inférieures à 0,5 µm obtenues par sédimentation seront utilisées pour l'étude des interactions entre particules par Zétametrie au cours du Chapitre III.

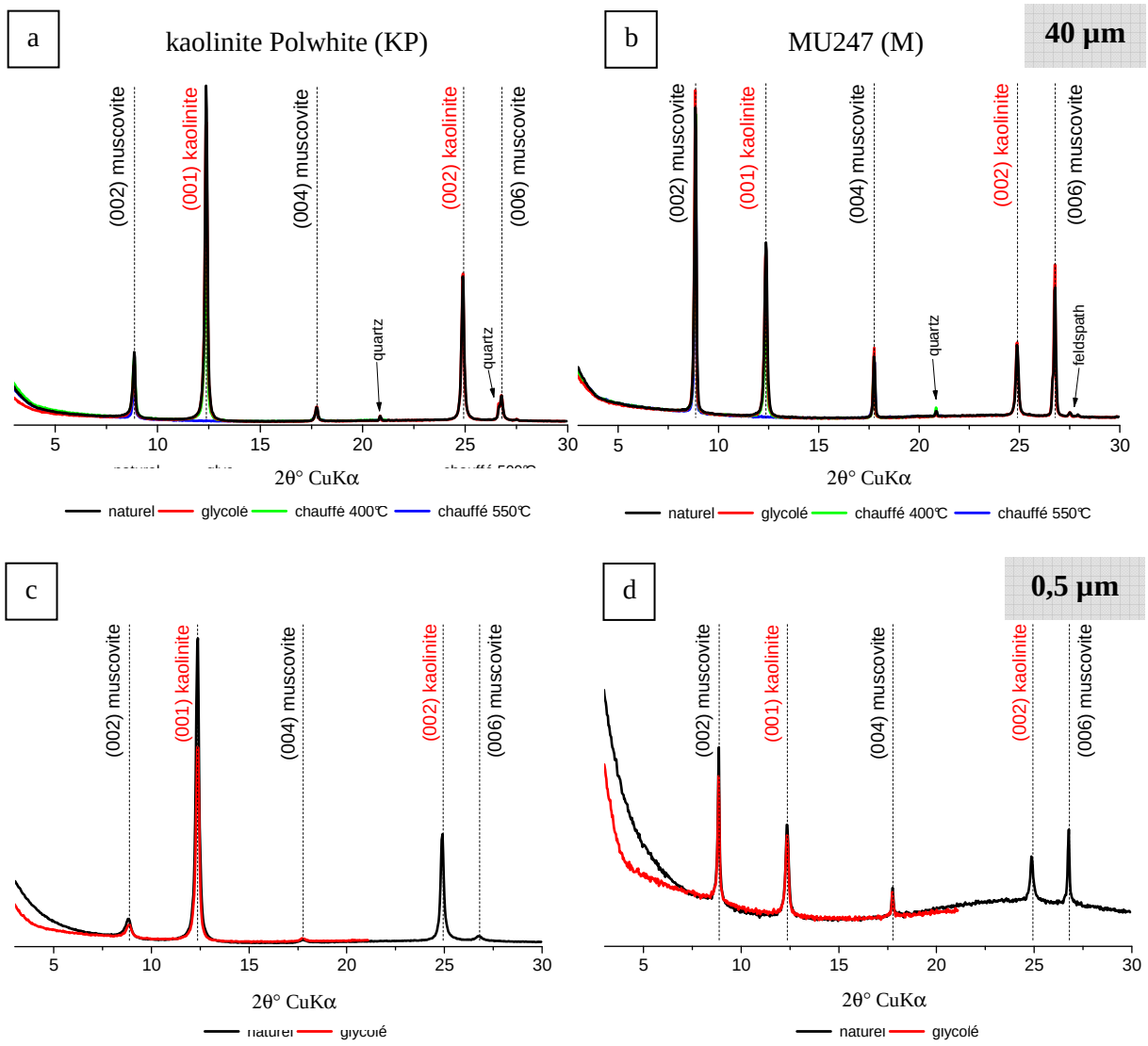


Figure 14 : Diffraction des rayons X sur lames orientées pour les matériaux modèles kaolinite Polwhite (KP) < 40 µm (a) et < 0,5 µm (c) ; MU247 (M) < 40µm (b) et < 0,5 µm (d)

Quelques feuillets de micas expansifs pour la kaolinite B24 (KB) (figure 15c) et quelques feuillets de smectite pour la kaolinite Speswhite (KS) (figure 15d) sont observés pour la fraction inférieure à 2 µm. Cependant ces phases ne sont pas observées pour la fraction inférieure à 40 µm représentée sur les figures 15a-b respectivement, elles représentent donc une très faible proportion.

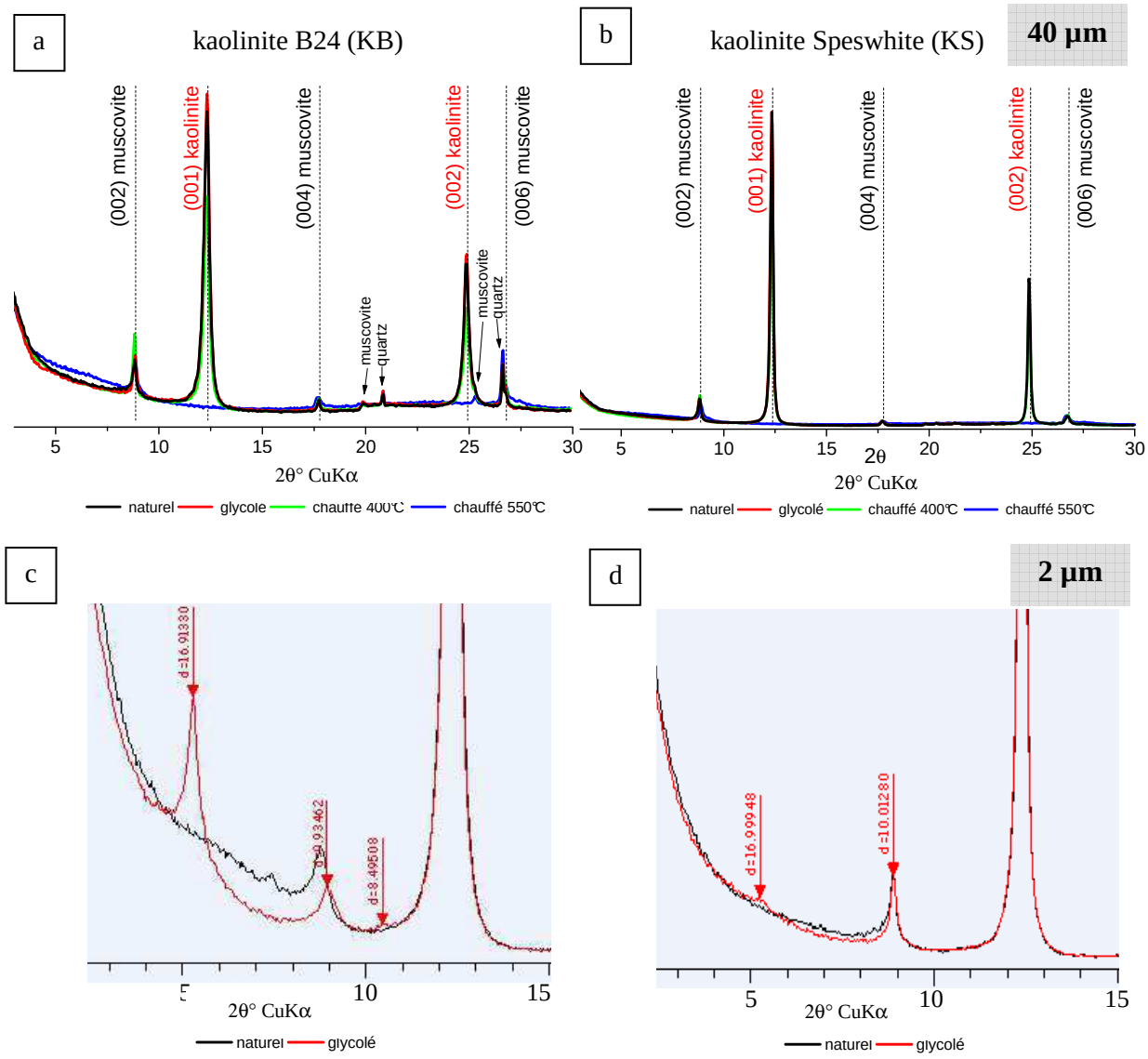


Figure 15 : Diffraction des rayons X sur lames orientées pour les matériaux modèles kaolinite B24 (KB) < 40 µm (a) et < 2 µm (c) ; kaolinite Speswhite (KS) < 40 µm (b) et < 2 µm (d)

(c et d résultats obtenus avec l'aide de M. Lanson B. du laboratoire LGIT)

Les analyses chimiques réalisées pour les matériaux modèles permettent d'estimer la proportion de chaque phase (tableau 6). Les incertitudes sur les estimations sont identiques à celles des altérites, soit environ 5%. Les surfaces spécifiques (SS) des matériaux modèles sont légèrement supérieures à celles des altérites, en lien avec une plus grande finesse des particules. Les valeurs de capacité d'échange cationiques (CEC) sont faibles en accord avec la minéralogie des matériaux.

Tableau 6 : Caractéristiques minéralogiques des matériaux modèles la kaolinite Polwhite (KP), la kaolinite KGa-1b (KG), la kaolinite Speswhite (KS), la kaolinite B24 (KB) et le MU247 (M-40 µm) et (M-2 mm)

Lot	Composition en oxyde en % massique											SS	CEC	Composition minéralogique en %				
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	Na_2O_3	CaO	Perte au feu [1]	Perte au feu [2]	Somme			Muscovite	Kaolinite	Quartz	Goethite	M / K
	< 2 mm																	
M	46,6	30,7	8,4	2,1	-	0,7	0,4	<0,1	2	5	95	3,4	1,6	71	9	10	3	7,89
	< 40 µm																	
KP	45,7	33,2	2,0	0,8	-	0,3	<0,1	<0,1	4	10	96	13,3	3,6	17	68	7	1	0,25
KG*	44,2	39,7	<0,1	0,1	1,4	<0,1	<0,1	<0,1	14		99	10	2,0	0	~96	0	1	0
KS	47,4	34,4	2,0	0,8	<0,1	0,2	0,2	<0,1	13		98	14	-	8	85	3	1	0,09
KB	47,9	33,5	0,8	2,1	-	0,2	<0,1	0,1	12		97	22	-	7	78	8	3	0,09
M	53,6	28,4	5,8	1,4	0,3	0,5	0,2	<0,1	3	6	99	9,8	-	49	24	20	2	2,04

CEC : Capacité d'échange cationique en cmol+/kg ; SS : Surface spécifique en m^2/g ; Perte au feu [1] : Quantité de matière volatilisé entre 20 et 450°C en % (eau de surface et interfoliaire, hydroxyde et matière organique) ; Perte au feu [2] : Quantité de matière volatilisé entre 450 et 1000°C en % (deshydroxylation et décarbonatation) - : Paramètre non déterminé ; * données de la Clay Mineral Society.

De fortes similarités entre les altérites et des matériaux modèles ont été mises en évidence à l'aide de la caractérisation complète des matériaux aussi bien du point de vue géologique, géotechnique que du point de vue minéralogique, avec des compositions minéralogiques variant autour des trois minéraux quartz, kaolinite et muscovite.

Bilan : Caractérisation des matériaux modèles

L'identification géotechnique des matériaux modèles est proche de celle des altérites. Pour les matériaux riches en kaolinite, la granulométrie naturelle est inférieure à 40 µm. Pour le matériau riche en muscovite MU247 naturel, la granulométrie est centrée entre 300 et 200 µm avec moins de 10% inférieur à 40 µm.

La caractérisation minéralogique des matériaux modèles permet d'identifier deux matériaux représentant les pôles minéralogiques : « kaolinite » par la kaolinite KGa-1b et le pôle « muscovite » par le matériau MU247. Les autres kaolinites modèles seront comparées aux altérites étant donné la présence importante de muscovite.

Les matériaux ne contiennent pas ou très peu de phases gonflantes pouvant influencer le comportement des matériaux en quantité notable. Des minéraux accessoires de type quartz, oxyde de titane, feldspath potassique ont été identifiés.

3 Protocole de traitement des sols

Le protocole de mise en œuvre des matériaux traités et les agents de traitement employés au cours de cette étude sont présentés dans les paragraphes suivants.

3.1. Les agents de traitement

Plusieurs agents de traitement peuvent être classiquement employés pour leur capacité à induire une stabilisation et un gain de performance mécanique des matériaux, en vue de leur utilisation sur chantiers. Ce sont notamment la chaux, les ciments ou encore des liants hydrauliques[6]. Pour cette étude nous nous sommes focalisés sur le traitement à la chaux seule, avec deux types de chaux : une chaux vive (CHV) et une chaux éteinte (CHE) fournies par la société LHOIST.

Ce choix d'utiliser uniquement de la chaux est justifié par la volonté de simplification des systèmes, étant donné des matériaux naturels déjà complexes, constitués de plusieurs phases minérales. Ainsi la présence d'une seule source de calcium dans les matériaux traités nous permettra de suivre plus aisément la réactivité des minéraux envers la chaux.

La chaux vive (CHV) est principalement composée d'oxyde de calcium (CaO) avec des teneurs d'environ 88 ± 4% de chaux vive (CaO) et 10 ± 3% de chaux hydratée ($Ca(OH)_2$) et moins de 3% de calcite ($CaCO_3$). La présence de chaux hydratée et de calcite résulte de la réactivité de la chaux vive à l'air pendant son stockage. La chaux éteinte (CHE) contient quant à elle environ 90% de chaux hydratée et 7% de calcite d'après les analyses par diffraction des rayons X et les analyses thermogravimétriques (figure 16).

Dans nos travaux, nous allons comparer le traitement des sols à la chaux par rapport au traitement à l'aide de différents sels tels que le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de potassium (KCL) et le chlorure de calcium ($CaCl_2$) et à l'aide de différents hydroxydes, hydroxyde de sodium (NaOH) et hydroxyde de potassium (KOH).

[6] La chaux est constituée d'oxyde de calcium et / ou d'oxyde de magnésium (chaux dolomitique) issue de la calcination du calcaire à 900°C. Les ciments sont des liants hydrauliques dont la composition chimique est normalisée, en majorité constitués de clinker (silicate et aluminate de calcium) obtenu par calcination de calcaire et d'argile à 1450°C, le reste étant des minéraux accessoires dont la nature chimique peut varier (laitier de hauts fourneaux, cendres volantes, fumée de silice, pouzzolanes naturelles…). La composition des liants hydrauliques est moins stricte et dépend fortement du site de production. De nombreux adjuvants tels que des retardateurs ou accélérateurs de prise du ciment, des plastifiants ou encore des inhibiteur de corrosion, peuvent être employés.

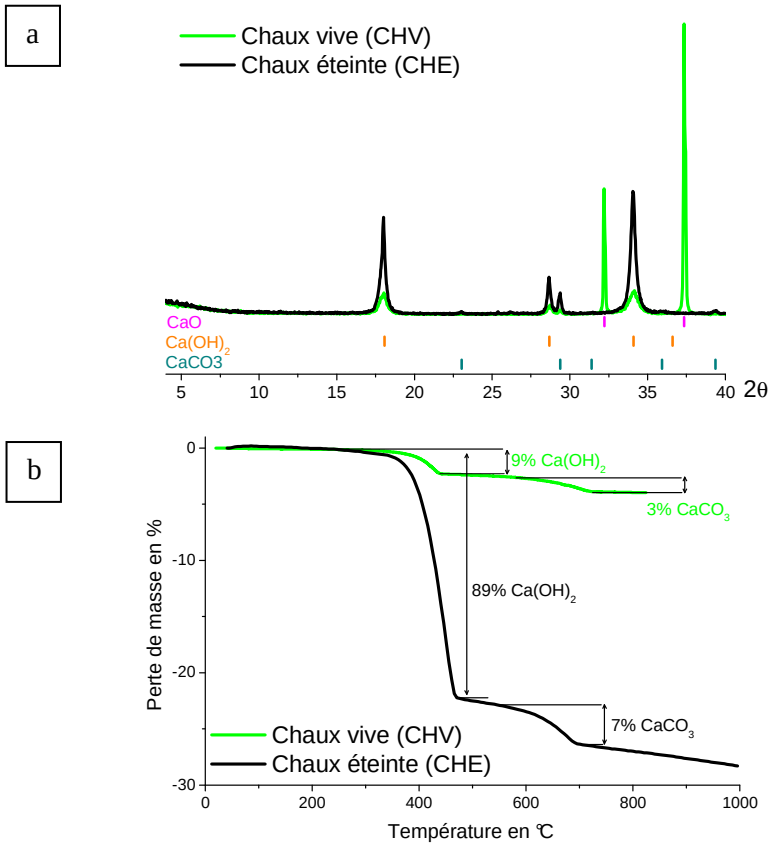


Figure 16 : Caractérisation des chaux utilisées : chaux vive (CHV) et chaux hydratée (CHE) (a) Diffraction des rayons X ; (b) Analyses thermogravimétriques

3.2. Protocole de préparation des matériaux pour les essais macroscopiques

Dans un premier temps on détermine pour chaque matériau, naturel et traité, le couple de la teneur en eau et de la densité sèche (w_{OPN} ; ρ_{OPN}) à l'Optimum Proctor (OPN) permettant d'obtenir la compacité maximale (tableau 7). Les couples teneur en eau / densité sèche à l'Optimum Proctor ont été déterminés suivant la méthodologie de la mini-dame Proctor (Ferber 2006) dérivant de la norme des Optimum Proctor Normal permettant de limiter la consommation de matériau en nécessitant moins de 150g pour un essai contre plusieurs kilogrammes dans le cas de l'essai Proctor Standard (NF P 94-093). La réalisation de plusieurs matériaux à différentes teneurs en eau pour une même force de compactage permet de décrire une courbe de densité sèche du matériau en fonction de la teneur en eau, l'optimum correspondant à la densité maximale.

Tableau 7 : Optimum Proctor de compactage des altérites non traitées et traitées à 2, 6 et 10 % de chaux pour les deux fractions, inférieure à 2 mm et inférieure à 40 µm

		Site	Betton			Gouarec	Vigneux		Kaolinite Polwhite	MU247
		Lot	A	B	C	D	G	L*	KP	M
Non traité	< 2 mm	ρ_{OPN}	1,56	1,56	1,52	1,65	1,74	1,68	-	1,1
		w_{OPN}	21,5	21,6	26,5	17,5	16	17,5	-	39
	< 40 µm	ρ_{OPN}	1,38	1,4	-	1,5	1,42	-	1,45	-
		w_{OPN}	30	26	-	21,4	28,5	-	26	-
Traité 2% chaux	< 40 µm	ρ_{OPN}	-	-	-	1,48	-	-	-	-
		w_{OPN}	-	-	-	22,5	-	-	-	-
Traité 6% chaux	< 2 mm	ρ_{OPN}	1,55	-	-	1,56	1,69	1,58	-	1,1
		w_{OPN}	23,5	-	-	19,5	17,5	19	-	40
	< 40 µm	ρ_{OPN}	-	-	-	1,48	1,37	-	1,38	-
		w_{OPN}	-	-	-	23,5	26	-	27	-
Traité 10% chaux	< 40 µm	ρ_{OPN}	-	-	-	1,47	-	-	-	-
		w_{OPN}	-	-	-	25,1	-	-	-	-

ρ_{OPN} : densité sèche en Mg/m^3 incertitude ± 0,25; W_{OPN} : teneur en eau en % incertitude ± 0,5
- paramètre non déterminé ; * fraction < 5 mm

Les sols sont humidifiés à l'aide d'eau déminéralisée suivant les conditions déterminées par l'Optimum Proctor (tableau 7) au moins 24 heures avant compactage pour les matériaux naturels ou avant traitement dans le cas de matériaux traités. Les préparations sont conservées dans un sac thermosoudé à température constante de 20°C.

Dans le cas des matériaux traités, la teneur en eau visée dans la préparation est supérieure de quelques pourcents à la teneur en eau OPN figurant dans le tableau 7 afin de prévenir la consommation d'eau immédiate lors de l'hydratation de la chaux vive[7]. Les agents de traitement sont ensuite ajoutés suivant le pourcentage[8] désiré selon l'équation 1. Le sol et les agents de traitements sont malaxés afin d'obtenir un matériau homogène (temps de malaxage entre 30 secondes et 1 minute), puis le mélange est conservé 1 heure avant compactage.

$$m_{\text{agent de traitement}} = \frac{0{,}0X \times m_{sol}}{(1+w_{sol}) \times (1-0{,}0X)} \text{ en g} \qquad \textbf{Équation 1}$$

0,0X : traitement pour une teneur de X% en adjuvant
m_{sol} : masse de sol humide à traiter en g
w_{sol} : teneur en eau du sol humide en %
(1-0,0X) : terme correctif

[7] Empiriquement on considère que 1% de chaux vive consomme 1% d'eau en s'hydratant. Le calcul donne en réalité 0,3% d'eau nécessaire ($CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca(OH)_2$). Cette teneur en eau est déterminée à partir des essais lors de la détermination des valeurs OPN du matériau traité.

[8] Des pourcentages n'excédant pas de 3 à 6% sont généralement employés sur chantier

Les éprouvettes pour essais de résistance en traction brésilienne (Rtb) ou de résistance à la compression simple (Rc) sont réalisées par compactage statique en utilisant une presse à une vitesse de 50 mm/min (figure 17a). Les éprouvettes pour essais œdométriques sont réalisées selon deux modes de compactage : la technique de la mini-dame Proctor pour le compactage des matériaux ayant les objectifs de compactage à l'OPN (figure 17b) et la technique de compactage statique par presse à une vitesse de 2 mm/min pour les matériaux dont les objectifs de compactage dévient de l'OPN (figure 17a).

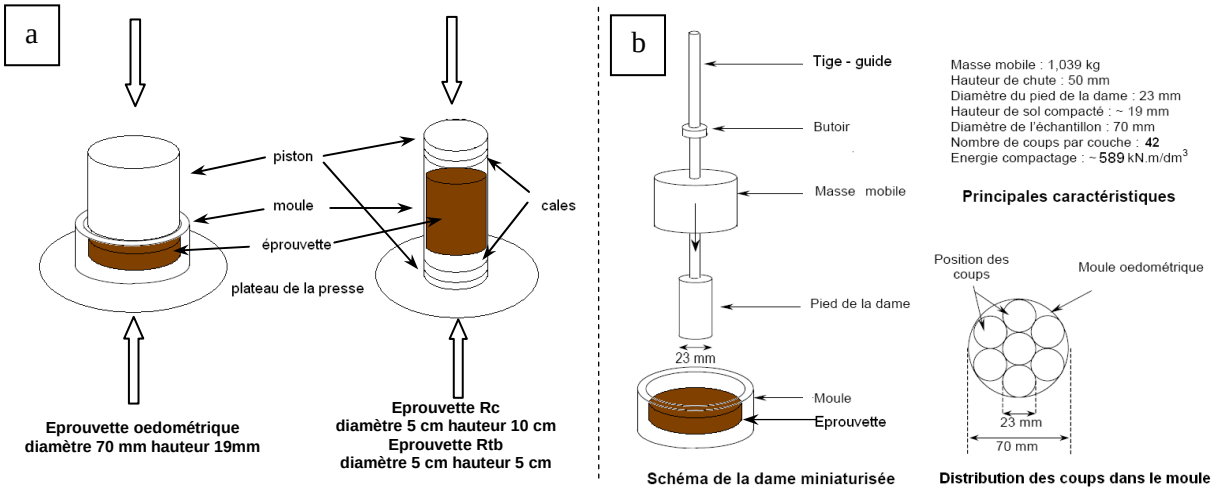


Figure 17 : Présentation des différents modes de compactage employés
(a) Compactage statique par presse ; (b) Compactage dynamique par mini-dame Proctor

Les éprouvettes compactées sont conservées enrubannées dans du film cellophane et du papier d'aluminium à l'intérieur d'un sac thermosoudé pendant un temps, dit de cure, variant de 1 heure à 245 jours permettant la maturation des éprouvettes. Deux conditions de température de conservation des éprouvettes à 20°C et à 50°C ont été appliquées. La température de 50°C permet d'accélérer les réactions et d'étudier les interactions chaux-matériaux pour des temps plus long. Une équivalence entre les différentes températures de cure pour les matériaux traités a été mise en évidence par différents auteurs (Arabi et Wild 1986 ; Little 1995). Ainsi une cure de 2 jours à 50°C équivaut, par un facteur 30, à une cure de 60 jours à 20°C et pour les temps de cure supérieurs à 2 jours à 50°C, un facteur d'équivalence à une cure à 20°C de 14 est observé (Maubec 2010). La représentation des résultats emploiera notamment cette équivalence afin de n'avoir qu'une échelle de temps correspondant à une conservation à 20°C.

4 Aptitude au traitement des altérites

Abordons maintenant le bilan des études prospectives pour l'utilisation des altérites lors de travaux de terrassements. L'utilisation sur chantier de matériaux en couches de forme[9] et / ou en remblai et en déblai, est conditionnée par l'essai d'aptitude au traitement (NF P 94-100). La description de cet essai et les performances des altérites traitées sont présentées dans les paragraphes suivants.

4.1. Présentation du test d'aptitude au traitement

Le test d'aptitude est basé sur l'évaluation de deux critères : la stabilité volumique et la performance mécanique des matériaux traités en fonction du traitement appliqué (tableau 8).

Tableau 8 : Critères d'aptitude aux traitements des sols

Type de traitement	Stabilité Gv (%)	Contrainte Rtb (Mpa)	Aptitude du sol
Traitement au liant hydraulique (combinaison possible avec de la chaux)	≤ 5 $5 \leq Gv \leq 10$ ≥ 10	$\geq 0,2$ $0,1 \leq Rtb \leq 0,2$ $\leq 0,1$	Apte Douteux Inapte
Traitement à la chaux seule	≤ 5 $5 \leq Gv \leq 10$ ≥ 10	Paramètre non considéré pour ce type de traitement en raison de la réaction pouzzolanique lente	Apte Douteux Inapte

Gv : gonflement volumique en %, Rtb : résistance en traction essai brésilien en MPa (NF P94-100)

Les éprouvettes sont confectionnées avec pour objectif un couple de teneur en eau et densité sèche correspondant à 96% de la densité de l'Optimum Proctor. Les éprouvettes traitées au liant hydraulique ou avec une combinaison mixte sont conservées 4 heures en cure tandis que les éprouvettes traitées avec de la chaux sont conservées 3 jours en cure. Les éprouvettes en fin de cure sont ensuite immergées dans un bain thermostaté à 40°C pendant 7 jours, conservées soit dans leurs trousses métalliques pour mesurer leur résistance en traction soit dans un tissu géotechnique pour évaluer le gonflement volumique à l'issue de la période d'immersion.

[9] La structure d'une chaussée est divisée en trois zones principales : le sol de fondation, le corps de la chaussée et la couche de surface. En fonction du profil naturel du terrain, des matériaux constitutifs du sol de fondation peuvent être soit extraits en partie (zone de déblai) soit ajoutés (zone de remblai) afin d'aligner le terrain par rapport au profil désiré. La couche de forme sert d'interface entre les sols de fondation et le corps de la chaussée avec pour objectif d'assurer la pérennité des ouvrages qui la surmontent. Elle est constituée de matériaux granulaires ou traités, insensibles à l'eau et au gel sur une épaisseur usuelle de 20 à 80 cm

4.2. Synthèse de rapports d'expertise des essais d'aptitudes

Les résultats des essais d'aptitude aux traitements des altérites suivant différentes formulations, à la chaux, aux ciments ou encore aux liants hydrauliques seuls ou avec des traitements mixtes sont regroupés dans le tableau 9. Deux études antérieures à ces travaux ont évalué l'aptitude aux traitements d'altérites provenant de différents bassins sédimentaires du massif armoricain (Cabane 2004 ; Chopier 2007). Le traitement préconisé pour la catégorie de sols de type A1 est un traitement mixte à 1% de chaux et 7% de liant hydraulique ou ciment (GTS 2004).

Tableau 9 : Synthèse des rapports d'expertise d'aptitude au traitement de différentes altérites

	Matériaux	Classe GTR	Formulation	Gv (%)	Rtb (MPa)	Résultat
cette étude	Gouarec blanc	A1	1% CaO +6% CEM II	17,7	0,05	inapte
	Betton blanc	A1	1% CaO +5% liant hydraulique	41,8	Nm	inapte
			6% CaO	27,5		inapte
	Betton marron	A1	1% CaO +5% liant hydraulique	0	0,3	**apte**
			6% CaO	0		**apte**
Chopier 2007	Vigneux blanc	A1	7% ROC SC	Nm	Nm	inapte
			7% CEM III	Nm	Nm	inapte
			7 % LIGEX 111	22,1	0,15	inapte
	Vigneux marron	A1	7% ROC SC	Nm	Nm	inapte
			7% CEM III	Nm	Nm	inapte
			7 % LIGEX 111	3,9	0,38	**apte**
	Vendéen	A1/B5	7% ROC SC	Nm	Nm	inapte
			7% CEM III	Nm	Nm	inapte
			7 % LIGEX 111	19,3	0,39	inapte
Cabane 2004	Schistes de la Roche s/Yon	A2	7% CEM II / B	Nm	Nm	inapte
		A2	6% CEM V / A	Nm	Nm	inapte
		A2	7% LHR1	22,4	Nm	inapte
		A2	1% CaO +6% LHR1	Nm	Nm	inapte
		A2	7% LHR1	6,2	0,25	**douteux**
		B5	7% LHR1	3,8	Nm	**déclaré apte**
	Schistes d'Angers	A1	3% CPJ CEN II / B 32,5***	24,5	?	inapte
			5% CPJ CEN II / B 32,5***	5	?	?

Gv : gonflement volumique en % ; Rtb : résistance à la traction essai brésilien en MPa ;
Nm : non mesurable pour cause de perte de la tenue mécanique ; *** 4 jours de cure au lieu de 4 heures

Sur un total de 22 études d'aptitude au traitement, seules 5 matériaux traités s'avèrent aptes. Cependant aucune formulation n'est efficace pour l'ensemble de ces matériaux. Les traitements ne permettent pas de stabiliser suffisamment les matériaux, la période d'immersion entraine de forte variations volumiques et des effritements (figure 18). Cette perte de cohésion des matériaux conduit à de faibles performances mécaniques lorsque celles-ci peuvent-être mesurées.

Figure 18 : Illustration du comportement des altérites aux essais d'aptitude (a) Eprouvettes de Betton blanc en fin d'immersion après essais d'aptitude, l'une pour mesure de gonflement volumique, l'autre pour essai Rtb ; (b) Eprouvettes de Vigneux marron traités après immersion (Chopier 2007)

Il semble difficile de trouver une formulation de traitement généralisable permettant de rendre les altérites aptes à leur utilisation. Dans cette étude, nous allons effectuer quelques écarts aux paramètres de cet essai normalisé afin d'évaluer si les propriétés des matériaux peuvent être améliorées et permettre leur utilisation sur chantier.

Bilan : Comportement macroscopique des altérites sur chantiers

Une forte sensibilité à l'eau des matériaux naturels a été signalée précédemment conduisant à la perte de cohésion des matériaux entrainant la perte de la tenue mécanique de structures.

Les différentes formulations de traitement évaluées ne permettent de définir un traitement généralisable permettant d'améliorer la stabilité des matériaux et ainsi leurs performances mécaniques.

La sensibilité à l'eau des matériaux est le point critique de ces matériaux.

5 Conclusion

La caractérisation des altérites étudiées a permis de mettre en évidence une forte ressemblance entre les matériaux provenant de différents sites de prélèvements. Tout d'abord leur histoire géologique est très proche et peut être généralisée à une grande partie des sols sédimentaires de cette région. Ensuite, la composition minéralogique des matériaux est similaire avec principalement de la kaolinite, de la muscovite et du quartz, seules les proportions entre ces trois phases varient. Ces sols appartiennent à la catégorie A1 des sols fins avec une granulométrie fine et une faible argilosité. Les sols de cette catégorie ne présentent généralement pas de difficultés lors des traitements. Le point critique du comportement des altérites est leur forte sensibilité à l'eau entrainant des gonflements volumiques et des pertes de tenue mécanique.

Les nouvelles mesures de développement durable visent un bilan « zéro apport - zéro déchet » lors des travaux de terrassement à l'horizon 2020. Le recours aux matériaux nobles doit être abandonné et par conséquent les matériaux en place doivent être utilisés et valorisés. Or ces altérites ne sont pas utilisables actuellement selon les procédures en usage. Nous allons essayer d'apporter des pistes de réflexion permettant leur valorisation. Mais tout d'abord, il apparait primordial de comprendre et d'identifier l'origine de leur forte sensibilité à l'eau. Ce point clé pour répondre à la problématique d'inaptitude aux traitements fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre II

Sensibilité des sols à l’eau

Les observations sur chantiers et au laboratoire ont montré un comportement particulier des altérites. Ces matériaux présentent une forte sensibilité à l’eau à l’état naturel que les nombreux traitements envisagés ne permettent pas de stabiliser selon l’essai d’aptitude. Par conséquent, les sols n'acquièrent pas des performances mécaniques suffisantes pour satisfaire les exigences en vigueur. La compréhension de ce comportement si particulier et de ses conséquences est indispensable pour envisager l’utilisation de ces matériaux lors des travaux de terrassement.

Ce chapitre présente dans un premier temps les différents mécanismes induisant une forte modification volumique lors de l'introduction d'eau dans un sol. Chacun de ces mécanismes sera évalué afin de déterminer l'origine de la sensibilité à l'eau des altérites. L'influence de la minéralogie des matériaux sur leur comportement macroscopique sera mise en évidence.

A partir de l’identification à l’échelle macroscopique de fortes interactions entre les minéraux de kaolinite et de muscovite jouant un rôle primordial dans le phénomène de sensibilité à l’eau des matériaux, nous en chercherons une origine à l’échelle microscopique de la particule et de ses surfaces. La caractérisation des interactions entre particules sera menée à l’aide d’une étude en milieu dilué.

1 Sensibilité des sols à l'eau : état des connaissances

Un sol est un milieu complexe dont l'équilibre s'établit entre les phases solide, liquide et gazeuse. Une modification des conditions hydriques entraine un déséquilibre qui peut se traduire par une modification volumique : un gonflement lorsque la teneur en eau augmente, et inversement, un retrait lorsque celle-ci diminue. Par conséquent, le gonflement est une résultante macroscopique d'un nouvel état d'équilibre de la microstructure induit lors de l'introduction d'eau. Etant donné que les sols, en général, ne réagissent pas de manière identique, l'identification des principaux mécanismes mis en jeu lors de l'introduction d'eau dans un sol compacté insaturé, est indispensable pour la compréhension de ce phénomène.

La tenue mécanique d'un matériau insaturé est assurée par différentes forces dont principalement les forces de contact, par contact sec ou contact lubrifié, mais également par des forces capillaires entre grains[10], agrégats[11] ou encore particules[12]. Ces forces capillaires résultent de l'équilibre aux interfaces solide / liquide / gaz et jouent un rôle prépondérant dans la cohésion d'un sol non saturé. La saturation du matériau entrainant le remplissage du réseau poral annihile ces forces de capillarité et diminue ainsi fortement la cohésion du matériau. De plus, un phénomène d'osmose par équilibre chimique entre la solution porale et la solution d'imbibition peut entrainer des variations volumiques lors de la diffusion de l'eau dans le réseau poral pour équilibrer les pressions osmotiques (expansion si la concentration de la solution d'imbibition est inférieure, et un retrait dans le cas inverse). Ce phénomène s'observe dans l'ensemble du réseau poral du sol, aussi bien pour les pores inter-agrégats et inter-particulaires que pour la porosité intra-particulaire comme nous le verrons pour les argiles gonflantes (van Damme 2002 ; Gelard 2005).

Comparons à présent les modifications induites lors de l'adjonction d'eau pour les trois principaux types de sols fins : sableux (matrice granulaire avec des particules plus fines entourant les grains de quartz et dans les espaces interfoliaires), limoneux (structure mixte entre une matrice granulaire et une matrice argileuse avec la formation éventuelle d'agrégat), et argileux (matrice argileuse « homogène » contenant quelques particules de granulométrie supérieure isolées).

[10] Définition d'un grain : grain de quartz ou de feldspath unité sans porosité, de taille milli- à micrométrique.

[11] Définition d'un agrégat : assemblage cohésif de grains de quartz, d'argiles, de matière organique et autres oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium, de taille centimétrique à une dizaine de microns.

[12] Définition d'une particule : assemblage de plusieurs feuillets d'argile liés par des forces à courte distance.

L'introduction d'eau au sein de la microstructure des matériaux sableux atteindra son état de saturation lorsque tous les espaces poreux entre grains de quartz et autre feldspaths seront remplis. Les particules plus fines recouvrant les grains de quartz et les pores des matériaux seront mises en suspension. Dans le cas d'un matériau libre de contrainte, la structure pourra perdre sa cohésion par annihilation des forces de capillarité. Dans le cas d'un matériau contraint, la microstructure du matériau, constituée en grande partie de quartz, sera conservée par le squelette granulaire.

Dans le cas de sols de type limoneux, la cohésion n'est plus assurée par un squelette granulaire avec des particules fines en plus grande quantité, les minéraux argileux associés aux grains de quartz formant des agrégats. Etant donné la quantité importante de particules fines, les forces d'hydratation de ces particules deviennent non négligeables, voire prépondérantes (détail des composantes dans le paragraphe 3). Les fines particules passent en partie en suspension dans le réseau poral à l'état saturé, et peuvent être assimilées à des colloïdes[13] en suspension. Cette propriété sera utilisée pour caractériser finement les interactions entre particules dans la suite de cette étude. Ces particules vont fortement réagir avec l'eau par modification de leur réactivité de surface. Des forces attractives et des forces répulsives vont alors se développer dont la résultante conduira soit à la floculation soit à la dispersion des particules. Dans le cas d'une dispersion de particules engendrée par des forces de répulsion, un gonflement de type inter-particulaire peut en résulter, modifiant la microstructure du matériau.

En ce qui concerne les sols de type argileux, avec quelques grains isolés dans la matrice argileuse, plusieurs catégories doivent être distinguées en fonction de la minéralogie des sols. En effet, la présentation des structures des phyllosilicates dans le chapitre I a mis en évidence une grande diversité, aussi bien du point de vue de l'assemblage des feuillets, TO, TOT ou encore TOTO, que des substitutions isomorphes entrainant un déficit de charges ayant pour conséquence la présence ou non de cations interfoliaires. Nous pouvons donc nous attendre à des réactivités différentes en fonction des minéraux. De la nature des cations interfoliaires dépendra le nombre de couches de molécules d'eau pouvant s'introduire dans l'espace interfoliaire (1, 2 ou 3 couches) et par conséquent l'amplitude du gonflement intra-particulaire aussi appelé gonflement cristallin. L'adsorption d'eau dans les sols argileux peut se poursuivre au-delà du seuil de saturation, par gonflement osmotique. Le phénomène d'osmose s'applique également pour ce gonflement de type intra-interparticulaire (Madsen et Muller-Vonmoos 1989).

[13] Définition d'un système colloïdal : distribution plus ou moins uniforme de particules d'une substance au sein d'une autre avec des particules suffisamment petites, inférieures à 1 µm pour au moins l'une de leurs dimensions, soumises au mouvement brownien.

Les minéraux Na-smectite et Ca-smectite ont une structure TOT avec la présence respectivement de cations de sodium et de calcium dans l'espace interfoliaire. L'hydratation de ces cations peut entrainer un fort gonflement intraparticulaire. Ainsi, les sols riches en smectite peuvent présenter des valeurs de gonflement jusqu'à 45% (Tabani 1999 ; Sridharan et Gurtug 2004).

Les micas, illites et muscovites, sont caractérisés par la présence de cations compensateurs majoritairement de type potassique. Ce cation, K^+, dont le diamètre non hydraté est très proche de celui des cavités siloxanes formées par l'association des tétraèdres de silicium de la couche tétraédrique, permet de maintenir la structure compacte et empêche ainsi l'introduction de molécules d'eau. Ainsi les cations de potassium ne s'hydratent pas ou très peu. La présence de cations compensateurs de type sodium ou calcium en faible quantité, substitués au potassium, peut expliquer la variabilité des gonflements mesurés pour les matériaux riches en micas variant de 4 à 27% (Sridharan et Gurtug 2004 ; Yigzaw et al. 2009).

Les kaolinites ne présentent pas de cations dans leur espace interfoliaire en raison de très faibles substitutions hérétovalentes, les fortes liaisons hydrogène entre les surfaces silanol et aluminol maintenant leur structure compacte. Ces minéraux ne présentent pas de gonflement intra-particulaire. Les données de la littérature indiquent cependant une grande disparité des valeurs de gonflement des matériaux riches en kaolinite allant de faible (< 1%) (Sridharan et Gurtug 2004 ; Turer 2007), à moyen (6 à 8%) (Suratman 1985), jusqu'à très élevé (jusqu'à 20%) (Suratman 1985 ; Ferber 2006). L'origine de cette forte variabilité n'est pas clairement établie.

Les conditions de préparation des éprouvettes telles que la teneur en eau, la compacité, l'énergie de compactage, la méthode de compactage ou encore l'anisotropie de structure induite par le compactage, peuvent influencer le gonflement (Tressler et Williamson 1964 ; Day 1992). Par exemple, le gonflement de deux matériaux constitués de muscovite et de kaolinite, varie de 0 à 6% en fonction de la teneur en eau et de la compacité des matériaux (Ferber 2006).

Ainsi dans le cas des sols argileux où la matrice est constituée principalement de minéraux argileux, les modifications induites lors de la saturation des matériaux dépendent fortement de la nature des minéraux. L'ordre décroissant des potentiels de gonflement des sols riches en minéraux argileux suivant est généralement admis : Na-smectite > Ca-smectite > illite > kaolinite (Mielenz et King 1952 ; Foster 1954).

Mentionnons également les expansions volumiques consécutivement à une modification volumique de phases, soit par la transformation de phases anhydres sous leurs formes hydratées soit par la précipitation de phases expansives. Par exemple, le sulfate de calcium anhydre ($CaSO_4$) dont la phase hydratée est le gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$), passe d'un volume molaire de 46 cm^3 à 74 cm^3 lors de son hydratation (Madsen et Muller-Vonmoos 1989). Cette phase peut être présente dans un sol naturel ou bien dans les agents de traitement. On peut également citer la précipitation d'une phase expansive de type ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}$, $26H_2O$) lors du traitement des sols contenant des sulfates (Dermatas 1995 ; Little et al. 2005).

Cette partie introductive démontre clairement que le phénomène de sensibilité à l'eau est la conséquence de plusieurs mécanismes fortement dépendants de la minéralogie des matériaux que nous pouvons résumer par la figure 19. L'introduction d'eau dans les sols se produit de manière hiérarchique avec le remplissage en présence d'argile des espaces intra-particulaire lorsqu'ils sont accessibles, des mésopores et micropores au sein des agrégats puis des macropores et mésopores entre grains ou agrégats (Cases 2000 ; Salles 2006 ; Tessier 1984).

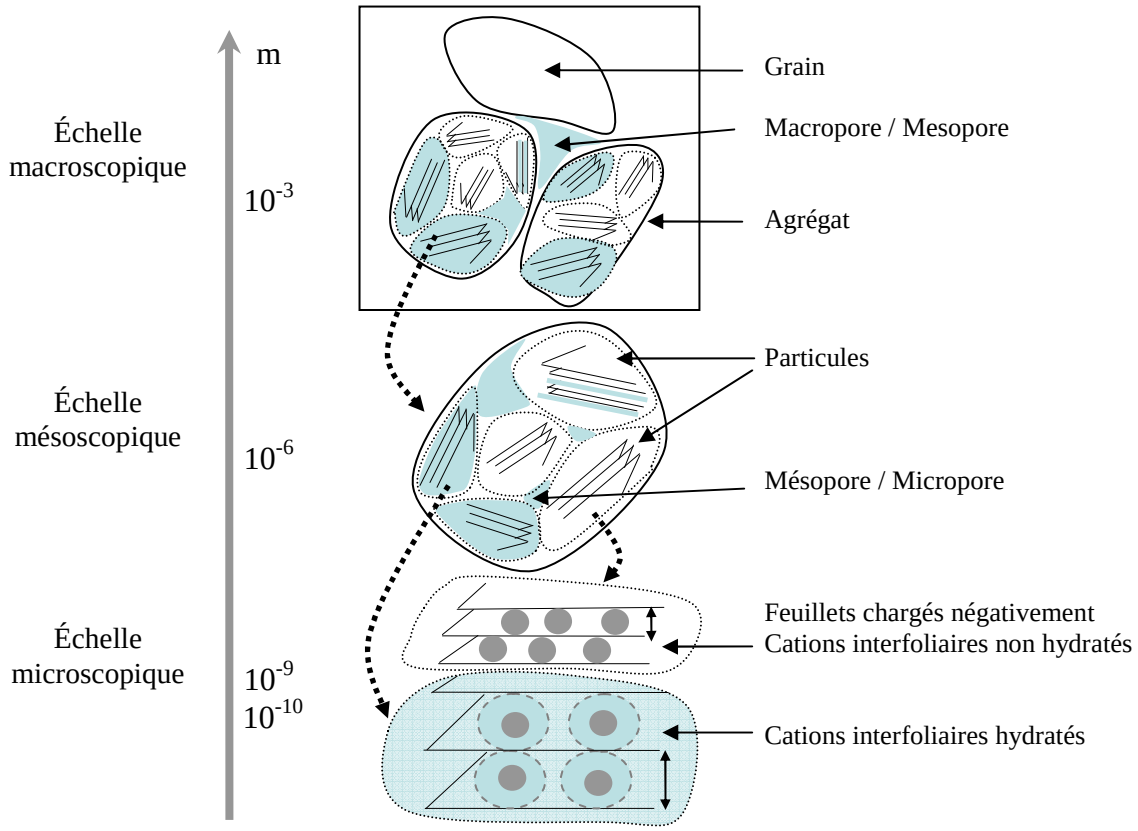


Figure 19 : Intercalation de l'eau dans la structure du sol à différentes échelles (d'après (Jullien et al. 2005)).

Le gonflement théorique des altérites, c'est-à-dire de limons constitués de quartz, de kaolinite et de muscovite, devrait être faible étant donné que les minéraux de type kaolinite et de type muscovite sont peu ou pas sujets au gonflement de type intra-particulaire. Or une forte sensibilité à l'eau de ces matériaux à l'état naturel est observée. Afin de comprendre la sensibilité à l'eau des altérites l'ensemble de ces paramètres devra être pris en compte.

Bilan : Sensibilité des sols à l'eau : Etat des connaissances

La sensibilité à l'eau résulte du concours de plusieurs mécanismes :

- Les effets de saturation et d'osmose sont valables pour tous les sols
- Les forces d'hydratation des minéraux dépendent de la minéralogie des matériaux, de leurs interactions avec l'eau, pouvant conduire soit à une attraction des particules soit à leur répulsion. Ces forces sont détaillées dans la suite de ce chapitre.
- Les paramètres de la microstructure initiale (teneur en eau, compacité…) peuvent également influencer l'amplitude du gonflement.

Le gonflement des kaolinites est théoriquement faible, cependant quelques exceptions sont rencontrées dans la littérature sans identification de l'origine des forts gonflements.

Le gonflement des muscovites/illites est théoriquement faible voir moyen si une part importante des cations interfoliaires sont de type sodium ou calcium. De même quelques exceptions sont rencontrées.

Le gonflement des argiles de type smectite dites gonflantes peut être d'une forte amplitude.

2 Evaluation de la sensibilité à l'eau des matériaux

Nous allons à présent évaluer la sensibilité à l'eau des altérites et des matériaux modèles afin de comparer leur comportement. Pour ce faire la méthode d'évaluation de la sensibilité à l'eau employée est tout d'abord présentée.

2.1. Méthodologie d'évaluation de la sensibilité à l'eau

La sensibilité à l'eau des matériaux se traduit par une modification volumique des matériaux. Deux principaux critères géotechniques permettent de décrire le phénomène de gonflement : le taux de gonflement et la pression de gonflement.

La pression de gonflement, exprimé en MPa, correspond à la contrainte à exercer pour maintenir le volume de l'éprouvette constant sans distorsion pendant l'imbibition. Cette caractéristique est notamment recherchée pour le dimensionnement des structures. Le taux de gonflement (ε)

correspond à la déformation maximale que provoque l'imbibition d'un élément soumis à un état de contrainte nulle ou quasi-nulle. Il correspond au ratio entre l'incrément de hauteur et la hauteur initiale (équation 2). En géotechnique, la représentation de cette déformation volumique s'exprime à l'aide des indices des vides[14] initiaux (e_i) et des indices de vides finaux (e_f).

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{H_0} = \frac{e_f}{e_i} - 1$$

Équation 2

Dans le cadre de cette étude, la sensibilité à l'eau des sols sera évaluée par l'intermédiaire du taux de gonflement exprimé par le gonflement libre, G en %, à partir de l'équation suivante.

$$G(\%) = \frac{\Delta H}{H_0} \times 100$$

Équation 3

Le caractère gonflant d'un sol est traditionnellement décliné en cinq catégories : nul, faible (< 1,5%), moyen (1,5 à 5%), élevé (5 à 20%) ou très élevé (> 20%) (informations complémentaires dans les états de l'art des thèses (Khattab 2002 ; Yigzaw 2009)).

Les mesures de gonflement libre et de pression de gonflement sont réalisées traditionnellement sur bâtis œdométriques (figure 20a). Les éprouvettes ont été préparées selon le protocole détaillé au paragraphe 3.2 du chapitre I. L'éprouvette compactée, sertie latéralement par une trousse métallique est disposée entre deux pierres poreuses séparées par du papier filtre (pores de diamètre 8 µm) (figure 20b).

Le système de charges utilisé pour la détermination de la pression de gonflement n'est pas employé pour les essais de gonflement libre. Seule la masse de la pierre poreuse supérieure et du chapeau (pièce métallique permettant de fixer le bras d'équilibrage) d'environ 580 g correspondant à une charge de 3 kPa, contraint l'éprouvette verticalement. Cette contrainte de 3 kPa est très faible en comparaison aux dizaines de kPa au cœur des structures (100 kPa correspondent environ à une charge de hauteur de 6 mètres). Ainsi, le gonflement est considéré comme libre.

Un comparateur permet de suivre les modifications volumiques suivant l'axe vertical après introduction de l'eau. L'eau déminéralisée utilisée comme solution d'imbibition est identique à celle utilisée pour l'humidification des sols lors de la préparation des éprouvettes. Le suivi des modifications volumiques est réalisé avec des mesures toutes les 30 secondes pendant 30 minutes, puis

[14] L'indice des vides, e, et la porosité, n, définissent la porosité d'un sol suivant la relation :

$e = \frac{n}{1-n}$ avec $e = \frac{V_V}{V_S}$ et $n = \frac{V_V}{V_T}$.

V_V : volume des vides, V_S : volume occupé par les grains solides et V_T : volume total de l'échantillon.

toutes les 5 minutes pour une durée totale de 36 heures. Le gonflement est considéré comme maximal lorsque les variations de hauteur sont inférieures à 0,001 mm en une heure. Le gonflement principal, dit primaire, est obtenu au bout d'une dizaine d'heures (figure 21). Les variations mesurées à plus long terme, de moindre ampleur, correspondent au gonflement dit secondaire (Vayssade 1978 ; Suratman 1985).

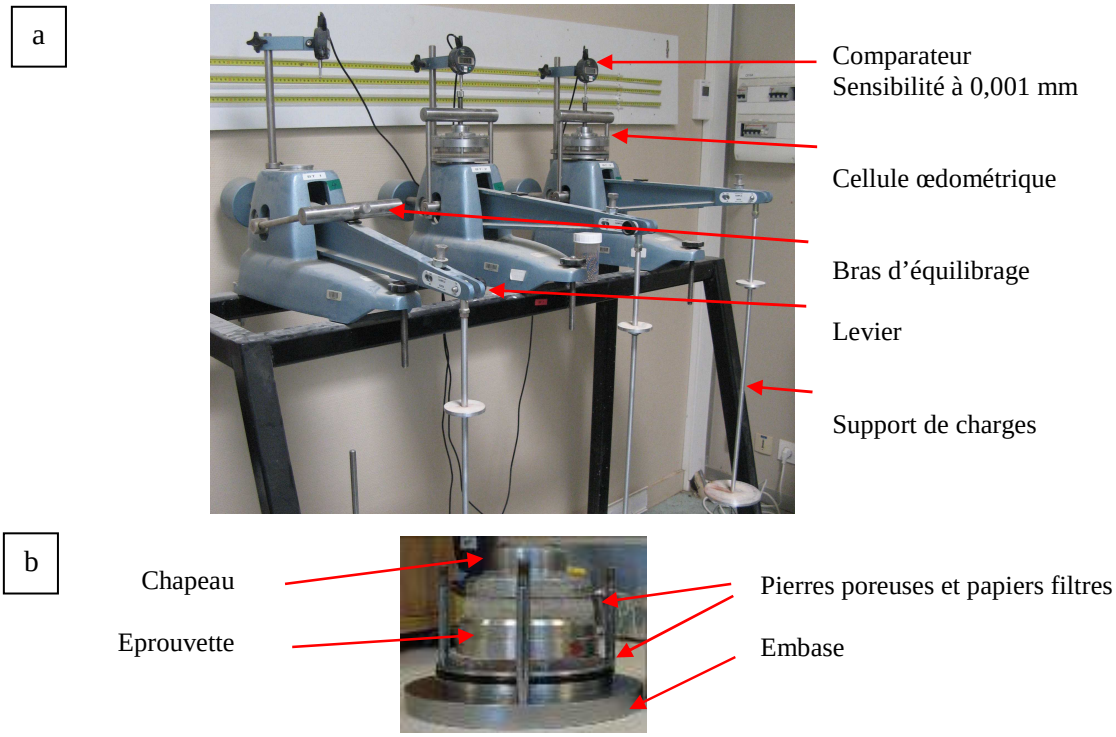


Figure 20 : Dispositif expérimental pour la mesure du gonflement
(a) Bâti œdométrique pour la mesure du gonflement libre ; (b) Cellule œdométrique

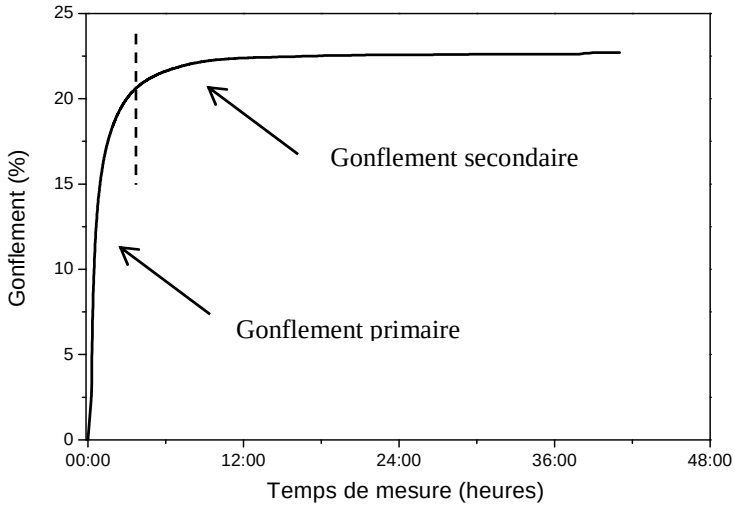


Figure 21 : Suivi du gonflement libre en fonction du temps

Cette méthodologie employée pour les matériaux naturels dans la suite de ce chapitre est également suivie pour l'évaluation de la sensibilité des matériaux traités au chapitre III.

2.2. Comportement des altérites lors de leur saturation

Les taux de gonflement des altérites compactées à leur Optimum Proctor (couple teneur en eau et densité sèche optimal) (tableau 7) pour les moutures inférieures à 2 mm et inférieures à 40 µm, sont présentés sur la figure 22. On observe un gonflement variant de 7 à 18% dans le cas des matériaux de granulométrie inférieure à 2 mm. Les matériaux de granulométrie inférieure à 40 µm présentent des gonflements plus élevés variant de 11 à 25%. Une variabilité significative est observée pour les matériaux d'un même site de prélèvement (A, B, C provenant du site de Betton, et G, H, L provenant du site de Vigneux).

La forte sensibilité à l'eau des altérites mise en évidence sur chantier se traduit par des taux de gonflement très élevés. Ces résultats sont surprenants compte tenu de la composition minéralogique de ces matériaux constitués de kaolinite et de muscovite.

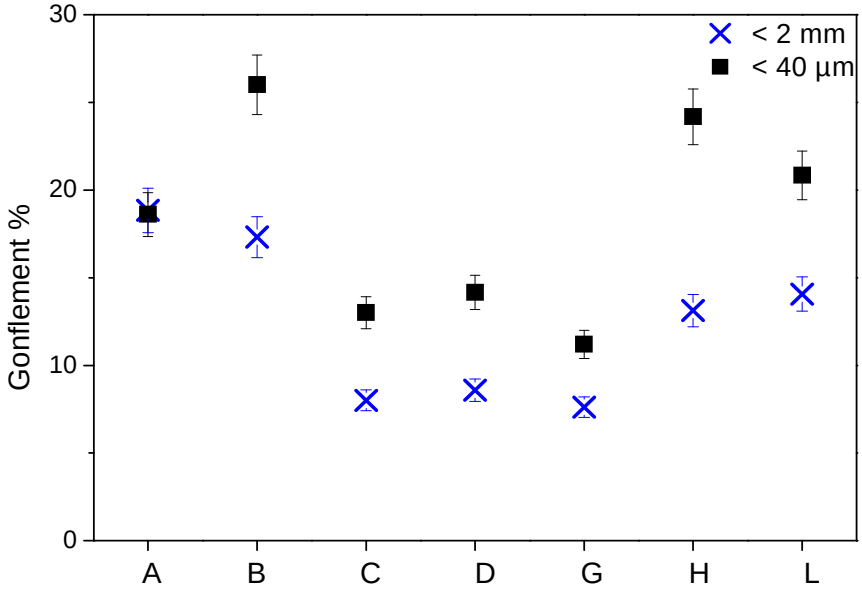


Figure 22 : Gonflement libre d'un échantillonnage des altérites pour la mouture < 2 mm et la mouture < 40 µm. Betton rose (A), Betton blanc (B), Betton marron (C), Gouarec blanc (D), Vigneux marron (G), Vigneux beige 2 (H), Vigneux blanc (L).

2.3. Comportement des matériaux modèles lors de leur saturation

Les matériaux modèles riches en minéraux de type kaolinite, la kaolinite B24, la kaolinite Speswhite, la kaolinite KGA-1b et la kaolinite Polwhite ont été préparés à une teneur en eau de 25,5% et une densité sèche de 1,48 g.cm^{-3} correspondant à l'Optimum Proctor de la kaolinite Polwhite. Les matériaux riches en muscovite, MU247 de granulométrie inférieure à 2 mm et MU247 de granulométrie inférieure à 40 µm, ont été préparés à une teneur en eau de 40% et une densité sèche de 1,1 g.cm^{-3} selon les conditions à l'Optimum Proctor du matériau M-2 mm. La sensibilité à l'eau de ces matériaux modèles est présentée sur la figure 23.

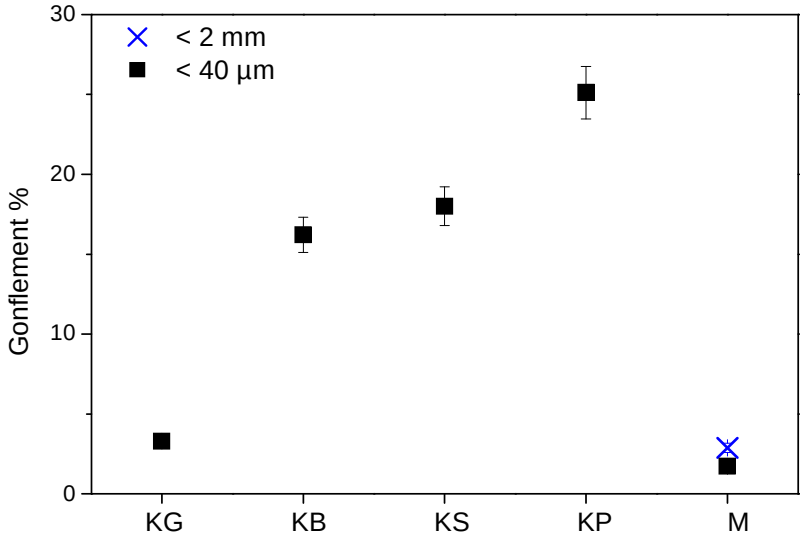


Figure 23 : Gonflement libre des matériaux modèles riches en kaolinite et riches en muscovite kaolinite KGa-1b (KG), kaolinite B24 (KB), kaolinite Speswhite (KS), kaolinite Polwhite (KP), et MU247 (M) inférieur à 2 mm et inférieur à 40µm.

Les pôles minéralogiques « kaolinite » et « muscovite » représentés par la kaolinite KGa-1b (KG) et le matériau MU247 (M-2 mm et M-40 µm), présentent de faibles gonflements, d'environ 3%. Les autres matériaux modèles, la kaolinite B24 (KB), la kaolinite Speswhite (KS) et la kaolinite Polwhite (KP) présentent de très fort gonflements jusqu'à 25% pour la kaolinite Polwhite (KP). Ces matériaux sont constitués en majorité de kaolinite mais comme l'identification au chapitre I l'a démontrée, mais ils sont également constitués de quelques pourcents de muscovite. Comme dans le cas des altérites, la forte sensibilité à l'eau des ces matériaux est surprenante étant donné leur composition minéralogique avec deux minéraux ne présentant pas de sensibilité à l'eau.

Bilan : Evaluation de la sensibilité à l'eau des matériaux

Les altérites présentent une forte sensibilité à l'eau validant les observations sur chantiers. Une forte influence de la granulométrie des matériaux, ou plutôt de leur minéralogie a été mise en évidence avec un gonflement compris entre 7 et 15 % pour la mouture inférieure à 2 mm et compris entre 10 et 25 % pour la mouture inférieure à 40 µm.

Le matériau KGa-1b représentatif du pôle minéralogique « kaolinite » présente un faible gonflement. Le matériau MU247 représentatif du pôle minéralogique « muscovite » présente un faible gonflement.

Les autres kaolinites modèles constituées de kaolinite en majorité mais également de quelques pourcents de muscovite présentent de très forts gonflements.

Le comportement des altérites et des kaolinites modèles présentant de forts gonflements est surprenant étant donné la non-sensibilité à l'eau des deux matériaux pôles minéralogiques.

3 Discussion sur l'origine de la sensibilité à l'eau des matériaux

Nous allons maintenant discuter de l'origine et des différents mécanismes induisant la forte sensibilité à l'eau de ces matériaux. Pour cela nous allons vérifier chacune des hypothèses présentées en introduction de ce chapitre induisant un gonflement. Mais tout d'abord, la présence éventuelle de phases accessoires de type solide (anhydre, matière organique, carbonates…) et de type dissoute (sels, composés chimiques de type sulfate, phosphate…) doit être examinée, car elles peuvent influencer le comportement des matériaux.

3.1. Identification de phases accessoires solides

La présence de phases anhydres a été vérifiée par comparaison entre les diffractogrammes sur poudre sèche et sur pâte (poudre humidifiée). L'influence de la matière organique et de carbonates a été évaluée par mesure du gonflement libre de matériaux purifiés à l'eau oxygénée et à l'acide chlorhydrique respectivement (Carrado et al. 2006).

Aucune phase anhydre n'a été identifiée, et la matière organique et les carbonates sont présents en trop faible quantité pour expliquer la sensibilité à l'eau des matériaux.

3.2. Identification de phases accessoires dissoutes

La présence de phases solubles peut augmenter fortement la concentration ionique de la solution porale lors de leur solubilisation et ainsi engendrer un gonflement de type osmotique lors de l'introduction d'eau. La comparaison des lixiviats de la kaolinite Polwhite (KP) et de la kaolinite KGa-1b (KG) présentant des gonflements extrêmes, avec les lixiviats des altérites Gouarec blanc (D-2 mm) et Vigneux marron (G-2 mm) ne met pas en évidence de différences majeures, avec de faibles concentrations en cations (tableau 10). De plus le matériau kaolinite Polwhite (KP) lavé 10 fois à l'eau ultrapure, permettant une diminution de la conductivité de l'eau porale de 140 à 3 $\mu S.cm^{-1}$ (équivalent à la conductivité de l'eau déminéralisée), présente un gonflement identique au gonflement du matériau naturel. Cet essai et les résultats des analyses chimiques, permet donc d'invalider l'origine osmotique du gonflement.

La quantification des éléments chimiques tels que les sulfates, chlorures, nitrates et phosphates[15] fréquemment rencontrés dans les sols ne met pas non plus en évidence de différences entre ces deux matériaux, avec des concentrations largement inférieures aux moyennes des sols français, excepté pour la présence de chlorures en faible concentration.

[15] L'intérêt de la quantification de ces éléments, outre l'effet sur la sensibilité à l'eau des matériaux, est l'éventuelle perturbation induite lors des traitements à la chaux / ciment, même si les études récentes de perturbation des traitements ne valident pas totalement ces hypothèses (Le Borgne 2010)

Tableau 10 : Analyses chimiques des lixiviats
la kaolinite Polwhite (KP) et la kaolinite KGa-1b (KG) avec de l'eau ultra-pure
les altérites Gouarec blanc (D) et Vigneux marron (G) avec de l'eau déminéralisée

Eléments soluble en mg/l	Si	Al	K	Fe	Ti	Mg	Ca	Na	Chlorure mg/kg	Sulfate mg/kg
Limite de quantification	0,06	0,1	0,1	0,01	0,01	0,01	0,1	0,1	10	20
eau déminéralisée	0,6	< L	< L	< L	< L	< L	<L	< L	10	< L
KP	0,9	< L	3,9	7,5	0,01	7,5	7,5	7,1	-	-
KG	1,1	< L	0,6	5,9	0,01	5,9	5,9	0,7	-	-
D-2 mm	5,9	< L	0,2	0,06	0,01	0,03	0,7	1,9	10	< L
G-2 mm	16,2	0,16	0,6	0,03	< L	0,17	0,7	4,0	247	579

- paramètre non déterminé ; < L : inférieur à la limite de quantification
Filtrats à 0,45 µm et rapport Liquide sur Solide de 10 analyses par ICP-OES et chromatographie
Moyenne en France : 1000 mg/kg < composés soufrés < 10000 mg/kg ; 100 mg/kg < composés chlorés < 2000 mg/kg ; 200 mg/kg < composés azotés < 2000 mg/kg ; 400 mg/kg < composés phosphatés < 1200 mg/kg (Le Borgne 2010)

Aucune phase accessoire pouvant influencer la sensibilité à l'eau n'a pas été mise en évidence, que celles-ci soient solides ou dissoutes.

3.3. Gonflement intra-particulaire

L'identification au chapitre I de phases expansives en faible proportion dans quelques altérites (matériaux de Vigneux) et dans les kaolinites B24 (KB) et Speswhite (KS) (observables uniquement pour la fraction inférieure à 2 µm et non sur la fraction inférieure à 40 µm) ne peut expliquer les fortes sensibilités observées. De plus la kaolinite Polwhite (KP), et les altérites Betton blanc (A) et Betton rose (B), présentant les sensibilités les plus fortes, ne contiennent pas de phases expansives. L'hypothèse d'un gonflement de type intra-particulaire à l'origine de la sensibilité à l'eau n'est donc pas valide.

3.4. Gonflement inter-agrégats et inter-particulaire

L'observation à l'œil nu des éprouvettes après saturation met en évidence une macroporosité, comme le montre l'exemple de la kaolinite Polwhite (KP) présenté sur la figure 24.

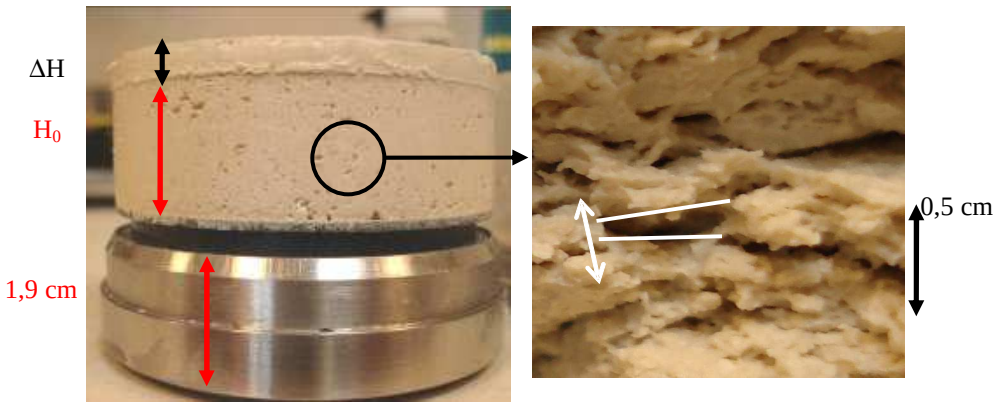


Figure 24 : Observation d'une éprouvette de kaolinite Polwhite (KP) après saturation

ΔH = incrément de volume, H_0 = hauteur initiale

L'observation par microscopique électronique à balayage d'échantillons de kaolinite Polwhite (KP) avant et après immersion permet de mettre en évidence une modification microstructurale du matériau avec une augmentation de la porosité (figures 25a-b). A plus fort grandissement les particules semblent être éclatées (figure 25c).

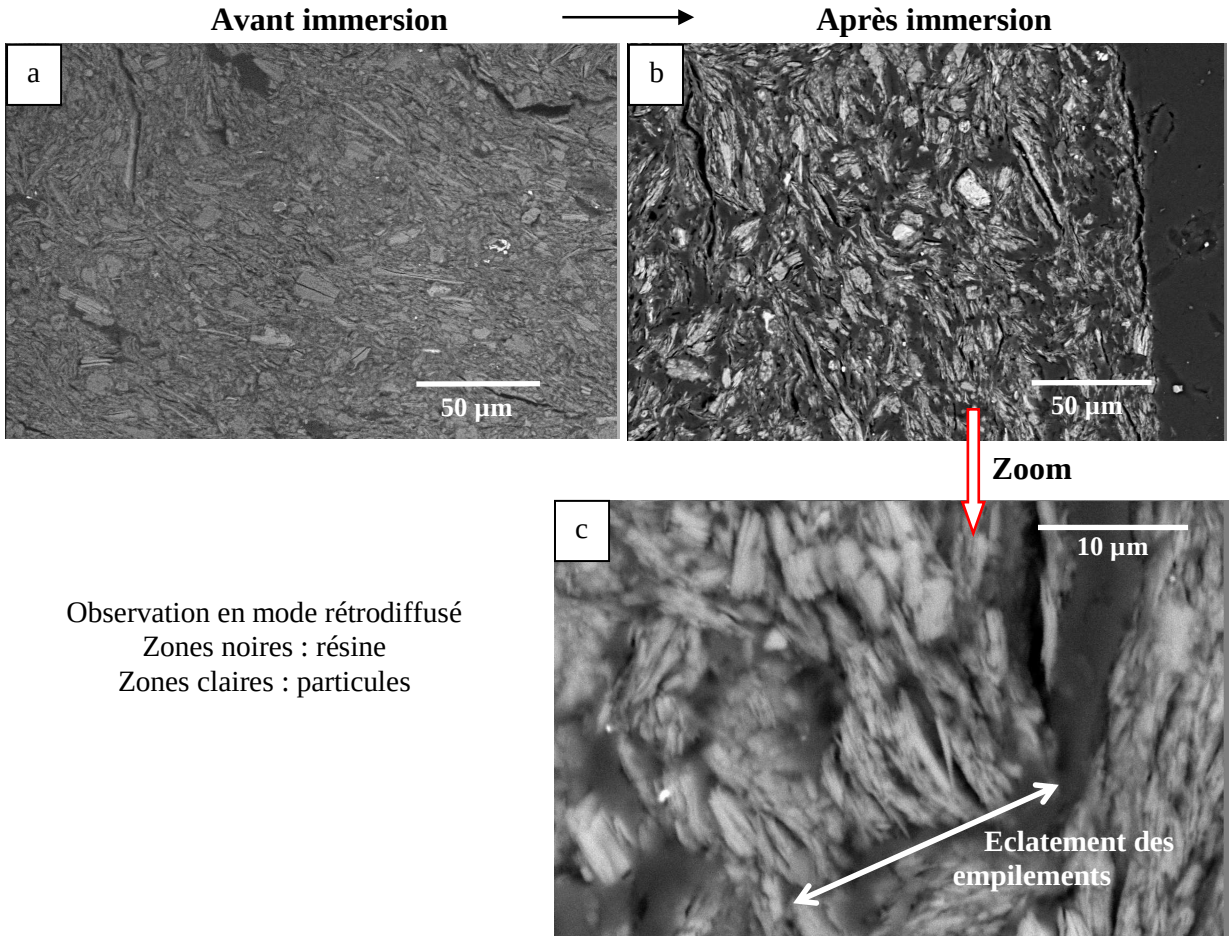


Figure 25 : Microstructure avant (a) et après (b et c) immersion de la kaolinite Polwhite par observation au microscopie électronique à balayage.

La distribution porale de ce matériau a été déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure permettant de balayer la gamme porale de 100 µm à 0,006 µm et par la méthode par adsorption d'azote permettant de balayer la gamme porale de 0,02 à 0,001 µm (figure 26) (voir détail de la méthode de porosimétrie par intrusion de mercure (MIP) et de la méthode BJH en Annexe I).

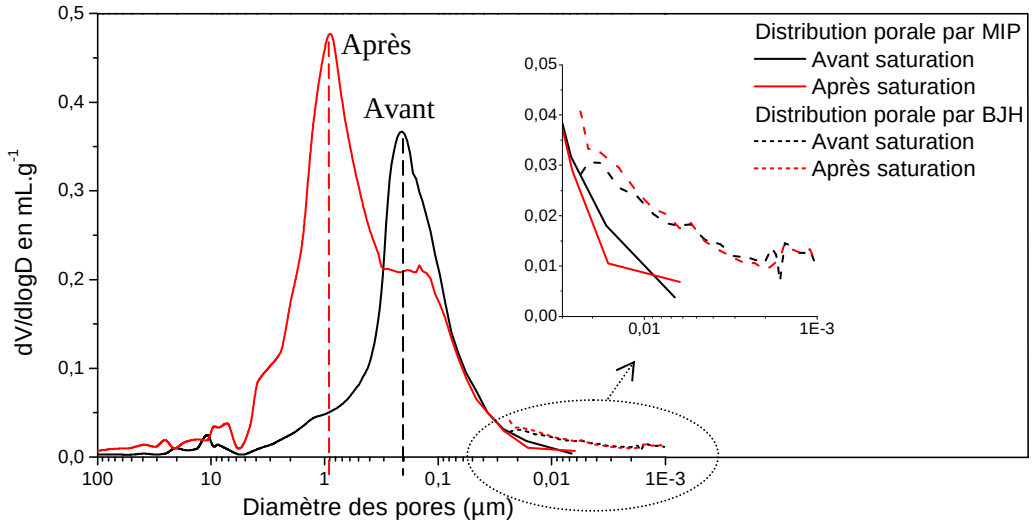


Figure 26 : Distribution porale du matériau kaolinite Polwhite (KP) avant et après saturation Mesures par injection de mercure et par d'adsorption d'azote

dV/dlogD : Dérivé du volume de mercure introduit par rapport au logarithme du diamètre d'entrée des pores en fonction du diamètre d'entrée des pores

Le matériau insaturé présente une distribution porale monomodale centrée autour de 0,2 µm. Suite à la saturation du matériau, la distribution porale est modifiée avec une augmentation des rayons d'entrée des pores décalant en partie la porosité autour de 1 µm. On peut également noter l'absence de modification du faible volume de pore de l'ordre du nanomètre, en accord avec l'absence d'un gonflement d'origine intra-particulaire pour ce matériau.

L'étude de la distribution porale de l'échantillon avant et après saturation permet de mettre en évidence la formation d'une macroporosité[16] de l'ordre du millimètre par observation à l'œil nu et une autre de l'ordre du micromètre par microscopie électronique à balayage et par la détermination de la distribution porale des matériaux. Nous pouvons donc interpréter ces deux classes porales comme la preuve d'un gonflement de type inter-agrégat et de type inter-particulaire. Ces deux types de gonflement sont la conséquence macroscopique de la saturation du réseau poral et de la nature minéralogique des matériaux. Le phénomène de saturation étant commun à tous les matériaux, nous

[16] Terminologie de la porosité suivant les recommandations de l'IUAP : macroporosité : gamme de pores supérieurs à 50 nm ; mésoporosité : gamme de pores de 50 à 2 nm ; microporosité : gamme de pore inférieure à 2 nm.

allons approfondir l'influence de la nature minéralogique des matériaux pour interpréter les fortes disparités de sensibilité à l'eau observées.

3.5. Influence de la minéralogie des matériaux sur leur sensibilité à l'eau

Les gonflements des altérites et des matériaux modèles ont été comparés en fonction de leur minéralogie, et plus précisément par le rapport entre le pourcentage massique en muscovite et le pourcentage massique en kaolinite des matériaux (obtenu à partir des données des tableaux 4 et 6 au chapitre I). Afin de pouvoir comparer ces matériaux entre eux et s'affranchir des conditions de préparation, les moutures inférieures à 40 µm des altérites et les matériaux modèles (de mouture naturelle inférieure à 40 µm) ont été compactés à la même densité sèche de 1,48 $g.cm^{-1}$ et teneur en eau de 25,5 % correspondant à l'Optimum Proctor de la kaolinite Polwhite (KP). Le gonflement des matériaux en fonction de ce rapport muscovite / kaolinite est présenté figure 27.

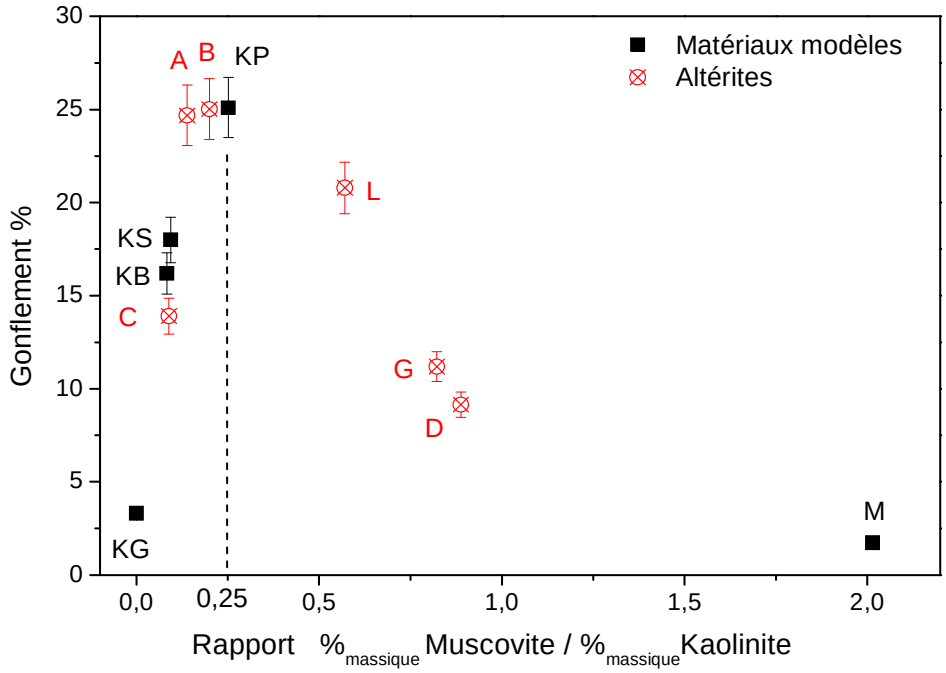


Figure 27 : Evolution du gonflement en fonction du rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite Altérites : Betton rose (A), Betton blanc (B), Betton marron (C), Gouarec blanc (D), Vigneux marron (G), Vigneux blanc (L). Matériaux modèles : kaolinite KGa-1b (KG), kaolinite B24 (KB), kaolinite Speswhite (KS), kaolinite Polwhite (KP), MU24 (M)

Les matériaux modèles, soit riches en minéraux de type kaolinite soit riches en minéraux de type muscovite, sont présents aux extrémités du graphique avec la kaolinite KGa-1b (KG) ($\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite = 0) et MU247 (M-40 µm) ($\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite = 2) développant de faibles taux de gonflements comme cela était attendu (figure 27). Les autres matériaux riches en kaolinite, la kaolinite B24 (KB), la kaolinite Speswhite (KS) et la kaolinite Polwhite (KP), sont composés de quelques pourcents de muscovite jusqu'à un maximum de 17% de muscovite et 68% de kaolinite pour la kaolinite Polwhite (KP) soit un rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite de

0,25. Plus la composition en muscovite des matériaux riches en kaolinite augmente plus le gonflement augmente, jusqu'à atteindre 25%. Les altérites se positionnent entre 0,15 et 0,90 de la gamme du rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite. Les altérites de rapport inférieur à 0,25 présentent également un gonflement croissant avec le rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite. Les altérites de rapports supérieurs présentent à l'inverse une décroissance de leur gonflement en fonction de l'augmentation du rapport.

Le gonflement des altérites et des matériaux modèles semble évoluer en fonction du rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite avec un maximum de gonflement de 25% pour un rapport de 0,25, c'est-à-dire une composition de 80 % de kaolinite et de 20% de muscovite.

Afin de valider cette tendance, la sensibilité à l'eau d'un matériau mélange $KG_{33,}$ composé de 33% de kaolinite KGa-1b (KG) et de 67% de MU247 (M-40 µm)[17], a été évalué avec pour objectif un rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite de 0,21. Ce matériau présente un gonflement faible de 3,7% par rapport à la valeur de gonflement de 25% de la kaolinite Polwhite (KP) de rapport 0,25 (figure 28). Ce mélange réalisé au laboratoire ne permet pas d'obtenir un assemblage aussi intime des particules que les matériaux naturels, composites, résultant d'un long mécanisme d'altération. Les matériaux composites naturels présentent un effet synergétique néfaste, par le développement d'une forte sensibilité à l'eau à partir de deux minéraux non sensibles.

En décomposant la figure représentant l'évolution du gonflement en fonction du rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite en deux parties avec une première partie de 0 à 0,25 et une seconde de 0,25 à « l'infini », nous avons construit deux lois de mélange avec d'une part le matériau kaolinite KGa-1b (KG) et la kaolinite Polwhite (KP) et d'autre part la kaolinite Polwhite (KP) et matériau MU247 (M-40 µm) (figure 28) d'après une loi de mélange linéaire correspondant à la somme pondérée du gonflement des deux matériaux de base (Vayssade 1978) (équation 4).

$$G(AxBy) = xG(A) + yG(B)$$ **Équation 4**

G(AxBy) : gonflement du matériau composite
G(A) et G(B) : gonflement du matériau A
x et y : composition en matériaux A et en matériau B

Ces lois des mélanges linéaires sont représentées sur le graphique par des courbes étant donné la représentation en abscisse du rapport massique de muscovite par la kaolinite à partir de matériaux A et B constitués chacun en partie de muscovite et de kaolinite. Afin de vérifier ces lois, des matériaux mélanges KP_{90}, KP_{70}, KP_{60} et KP_{40}, avec respectivement 90%, 70%, 60% et 40% de kaolinite Polwhite

[17] La kaolinite KGa-1b est constituée à quasiment 100% de kaolinite tandis que le matériau MU247 tamisé à 40 µm est constitué à 49% de muscovite et 24% de kaolinite.

(KP) et 10%, 30%, 40% et 60% de MU247 (M-40 µm) ont été confectionnés dans les mêmes conditions que les autres matériaux. Ces matériaux mélanges KP_{xx} vérifient la loi de mélange linéaire entre les deux matériaux de base, la kaolinite Polwhite (KP) et le MU247 (M-40 µm).

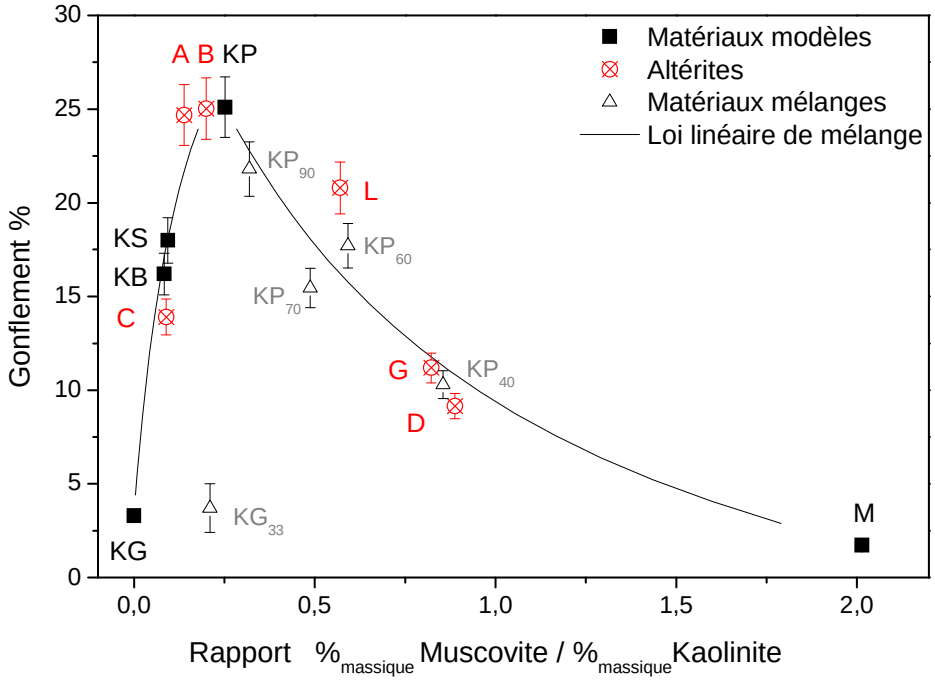


Figure 28 : Evolution du gonflement en fonction du rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite Altérites : Betton rose (A), Betton blanc (B), Betton marron (C), Gouarec blanc (D), Vigneux marron (G), Vigneux blanc (L). Matériaux modèles : kaolinite KGa-1b (KG), kaolinite B24 (KB), kaolinite Speswhite (KS), kaolinite Polwhite (KP), MU24 (M). Matériaux composites : KP_{90}, KP_{70}, KP_{60}, KP_{40} et KG_{33}.

Le bon accord des gonflements des matériaux mélanges de la série KP_{xx} à la loi des mélanges est probablement dû au fait que le matériau KP est à l'origine un matériau composite possédant déjà cet assemblage intime des particules. Nous observons ici un effet de dilution du matériau KP, sensible à l'eau, dans le matériau M, peu sensible à l'eau.

Cependant le bon accord entre les données expérimentales des altérites et matériaux modèles et les droites linéaires de mélange met en évidence une forte influence de la composition minéralogique en kaolinite et muscovite sur la sensibilité à l'eau des matériaux.

La réalisation de mélanges de matériaux au laboratoire n'ayant pas permis de reproduire l'assemblage intime entre minéraux induisant les propriétés de sensibilité à l'eau. Nous pouvons nous demander à quelle échelle cet assemblage doit être réalisé pour obtenir cet effet composite. En effet les mélanges au laboratoire correspondent à des agrégats plus ou moins volumineux de kaolinite d'une part et de muscovite d'autre part. Les observations par microscopie électronique à balayage associées à des analyses chimiques par dispersion d'énergie des rayons X (taille de sonde 100 nm) pour les composites ont mis en évidence quelques particules de kaolinite et de muscovite identifiées isolément.

Cependant on a pu observer principalement une masse argileuse où la distinction entre kaolinite et muscovite n'est pas possible, comme pour les structures éclatées présentée sur la figure 25c. Ces observations confirment l'assemblage intime entre les deux types de minéraux. Nous pourrions nous interroger sur l'influence de l'histoire géologique de ces sols, présentée au cours du chapitre I, sur la formation de ces assemblages et notamment aux mécanismes d'altération des micas conduisant à la formation des minéraux de kaolinites.

Cette discussion autour de l'origine de la sensibilité à l'eau des matériaux a permis de mettre en évidence un gonflement de type inter-agrégat et inter-particulaire résultant d'une forte interaction entre les minéraux de type kaolinite et de type muscovite. Les matériaux constitués d'un seul type de minéral ne présentent pas de gonflement, mais l'association des deux minéraux dans les matériaux composite possédant un assemblage intime des particules peut induire un gonflement de plus de 25%. La saturation en eau permet une relaxation des contraintes imposées aux matériaux lors de leur compactage permettant une modification structurale afin de satisfaire les forces d'interactions entre les minéraux de kaolinite et de muscovite. Pour la compréhension de ce phénomène composite entre minéraux, nous allons investiguer les forces d'interactions entre particules.

Bilan : Origine du gonflement

Aucune phase solide ou dissoute accessoire influençant la sensibilité à l'eau des matériaux n'a été mise en évidence. Les forts gonflements observés ne sont pas d'origine osmotique.

La présence en très faible quantité de minéraux expansifs de type smectite ou interstratifiés ne peuvent expliquer la forte sensibilité à l'eau des matériaux. Un gonflement de type intraparticulaire n'est pas à l'origine des forts gonflements observés.

Le gonflement macroscopique des matériaux résulte principalement d'un gonflement de type inter-agrégat et inter-particulaire :

- Une forte relation entre la sensibilité à l'eau des matériaux et leur composition minéralogique a été clairement mise en évidence. Les matériaux représentatifs des pôles minéralogiques, kaolinite et muscovite, présentent des gonflements très faibles tandis que les matériaux de composition mixte présentent de forts gonflements.
- Le comportement des altérites résulte d'un fort effet composite lié à un assemblage intime des minéraux, résultant de l'histoire géologique des matériaux et non reproductible par simple mélange au laboratoire.

4 Interactions entre minéraux

En introduction de ce chapitre, les principaux mécanismes mis en jeu lors de la saturation d'un sol compacté ont été présentés. Les interactions entre particules ont été introduites sous le terme global de « forces d'hydratation », assimilées aux forces d'interactions entre particules colloïdales en suspension. Derrière ce terme général, deux principales composantes peuvent être identifiées : la réactivité de surface des particules (développement de charges dû à des phénomènes de protonation / déprotonation, dissolution, adsorption d'ions…), et les forces d'interactions entre particules chargées. Ces deux composantes vont être détaillées afin de caractériser le comportement des matériaux à l'état saturé, les minéraux argileux au sein des pores pouvant être assimilés à des colloïdes en suspension.

4.1. Interactions entre particules : état des connaissances

Les particules en suspension dans un électrolyte interagissent d'une part avec le solvant par des phénomènes de réactivité de surface, et, d'autre part, avec les particules environnantes par des phénomènes d'attraction et de répulsion (Israelachvili 1985 ; Hunter 1993).

4.1.1. Interactions particules-solvant

4.1.1.a Interactions « chimiques »

Les particules de kaolinite et de muscovite présentent des surfaces de natures chimiques différentes avec des groupements hydroxydes et oxydes, des atomes de coordinence libre aux plans de fracture, des substitutions variées. Par conséquent, une large gamme de réactivité est possible envers l'électrolyte. Nous pouvons citer tout d'abord les mécanismes de dissolution des particules, dissolution congruente ou non congruente, occupant une part importante dans la réactivité des minéraux argileux. Les mécanismes d'ionisation des surfaces jouent un rôle essentiel dans le comportement des minéraux argileux avec le développement de charges de surface fortement dépendantes du pH, consécutivement à une protonation ou une déprotonation des groupements amphotères de surface, silanol (-SiOH) et aluminol (-AlOH) (équation 5).

$$M-OH + H^+ \leftrightarrow M-OH_2^+$$
$$M-OH + OH^- \leftrightarrow M-O^- + H_2O$$

Équation 5

Les charges de surface induites par ces groupements sont dites charges variables, de densité surfacique σ_H. Les groupements de surface des couches basales sont faiblement dépendants du pH contrairement aux groupements des surfaces latérales

Les minéraux argileux présentent, en plus des charges variables, des charges permanentes, de densité surfacique σ_0, consécutives aux substitutions isomorphes au sein de la structure des minéraux, en faible quantité pour des minéraux de type kaolinite mais en quantité importante dans le cas de minéraux de type muscovite. Ces charges permanentes sont localisées principalement dans les couches tétraédriques c'est-à-dire sur les surfaces basales des particules. Par conséquent, la densité de charge totale des minéraux argileux est la somme de la densité de charge permanente et de la densité de charge variable ($\sigma = \sigma_0 + \sigma_H$) répartie de manière non homogène à la surface des particules et fortement dépendante de leur nature minéralogique

Ainsi le comportement des minéraux de type kaolinite va être fortement dépendant du pH de l'électrolyte par le développement de charges variables (σ_0 très faible) (Wang et Siu 2006). Les minéraux de type muscovite vont également être sujets aux variations de pH par le développement de charges variables mais également par leur charges permanentes élevées (σ_0 très forte). La morphologie des minéraux de muscovite, grandes particules plates plus fines que celles des kaolinites à pH naturel, implique un rapport surface basale / surface latérale très important rendant prépondérantes les charges permanentes par rapport aux charges variables.

Les surfaces chargées des particules en solution interagissent avec les ions en solution. Tout d'abord les surfaces latérales et bordures réagissent avec les ions H^+ et OH^- définissant le pH de la solution, avec une inversion de la charge et une augmentation des charges négatives lorsque le pH devient plus basique (Lagaly 1993). Ces charges de surface sont compensées par des cations répartis sur les surfaces externes et internes dans le cas de muscovite ou smectite par exemple. Des échanges anioniques et des échanges cationiques peuvent avoir lieu entre les ions compensateurs de charges et les ions de la solution. Cette propriété de capacité d'échange cationique et anionique, est importante pour les minéraux argileux et particulièrement pour les smectites possédant des ions échangeables dans l'espace interfoliaire. Dans le cas de la kaolinite et de la muscovite, cette capacité d'échange est faible. Ces différents mécanismes sont représentés sur la figure 29 avec le développement de charges de surface en fonction du pH et les affinités avec l'électrolyte.

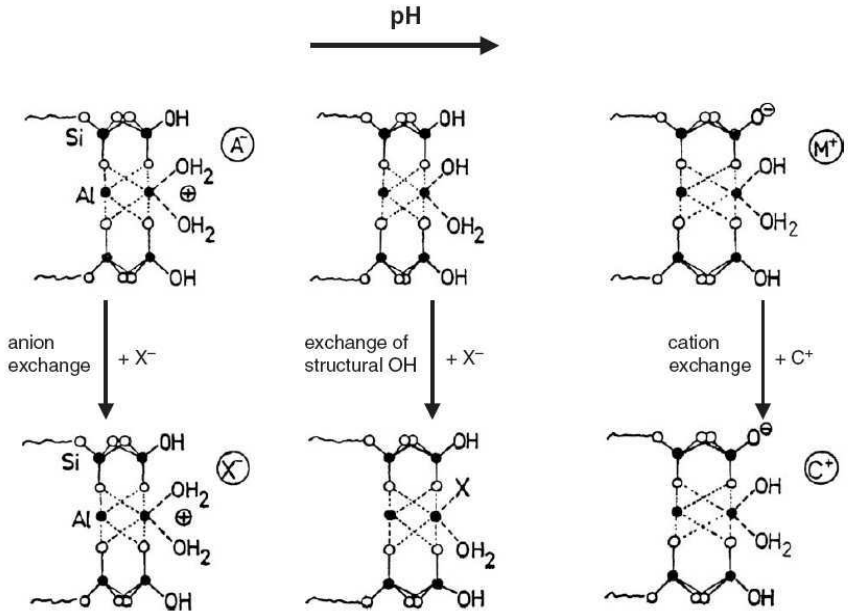


Figure 29 : Réactions d'échange d'ions et de ligands sur les bordures des minéraux argileux en fonction du pH (exemple d'un minéral TOT) (Lagaly 1993)

Cette présentation succincte de la réactivité « chimique » de surface des minéraux en solution met en évidence de nombreux mécanismes d'interaction. En addition à cette réactivité « chimique » des particules avec le solvant, des interactions d'ordre « physique » peuvent jouer un rôle important.

4.1.1.b Interactions « physiques »

Les particules en suspension sont soumises aux forces browniennes induisant un mouvement des particules (d'autres sources telles qu'une agitation thermique ou un écoulement peuvent également concourir à cette mise en mouvement). Les particules sont soumises à des forces hydrodynamiques exercées par le fluide en réponse à ces mouvements.

4.1.2. Interactions particules-particules

Les interactions entre particules déterminant le comportement des particules chargées en suspension, dispersion et floculation, sont le plus souvent décrites et restreintes aux forces de la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek). La présentation des principales forces entre particule est proposée dans les paragraphes suivants.

4.1.2.a Forces décrites par la théorie DLVO

Les forces de van der Waals représentent les interactions interatomiques et intermoléculaires au sein d'un milieu. L'origine de ces forces est le couplage électrostatique qui peut naitre entre atomes ou molécules. Les trois composantes sont l'énergie de London entre deux molécules possédant un dipôle permanent, l'énergie de Debye entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule à dipôle induit, et l'énergie de Keesom entre deux molécules à dipôles induits. La résultante

de ces trois forces est toujours positive traduisant ainsi des forces d'attraction entre deux corps indépendamment du milieu qui les sépare (Langbein 1974 ; Butt et Kappl 2010).

Les forces répulsives en surface des particules résultent de la formation de couches ioniques successives autour de toute surface chargée, immergée dans un liquide électrolytique. Plusieurs modèles permettent de représenter la succession des couches ioniques et leur potentiel énergétique comme le modèle de Helmholtz, le modèle de Gouy-Chapman (modèle de double-couche), ou encore le modèle de triple couche.

La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) (Vervey et Overbeek 1948; Derjaguin et Landau 1993) mettant en jeu un équilibre entre les forces de répulsion et les forces d'attraction permet de décrire la stabilité des suspensions diluées vis-à-vis de la dispersion et de la floculation. Ces deux contributions dépendent de la densité de charges surfaciques des particules et de l'activité ionique de la solution. La représentation des énergies potentielles en fonction de la distance entre deux particules est utilisée pour relier le bilan des forces au comportement des particules (figure 30).

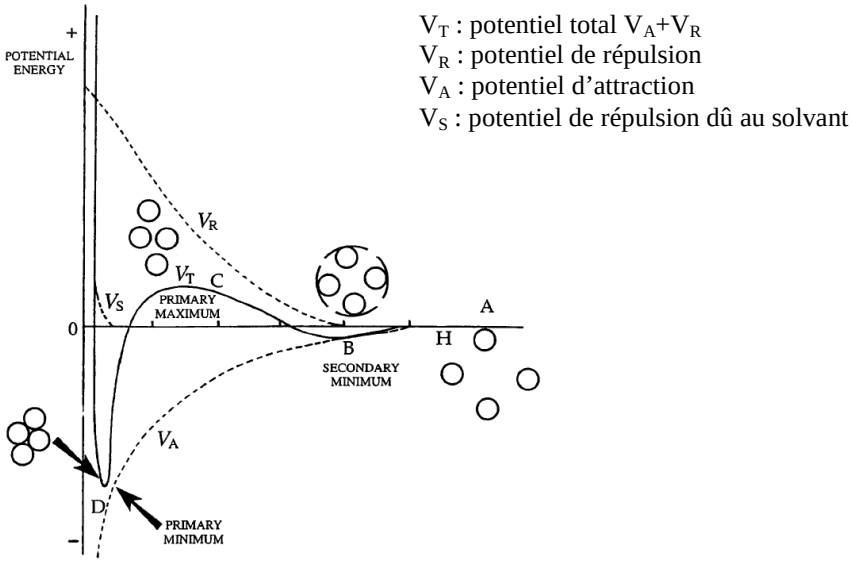


Figure 30 : Bilan des forces d'attraction et de répulsion selon la théorie DLVO (Islam et al. 1995)

Ainsi lorsque les particules sont très éloignées les unes des autres, les forces de van der Waals et de la double couche ionique n'interviennent pas (position A), les particules sont dispersées. Lorsque les particules se rapprochent, l'influence des forces attractives (V_A) et des forces répulsives (V_R) augmente. Les forces attractives sont légèrement supérieures aux forces répulsives, ce qui conduit à un potentiel minimum secondaire, et une légère stabilité (position B). Lorsque les particules se rapprochent encore les forces répulsives prennent le pas sur les forces attractives donnant lieu à une

barrière énergétique qui empêche l'approche des particules à plus courte distance (position C). Lorsque les particules se rapprochent, par un gain d'énergie cinétique par exemple lors d'une collision, un puits de potentiel (énergie potentielle minimale primaire) est observable induisant la formation d'agrégats forts et irréversibles (position D).

4.1.2.b Forces non prises en compte par la théorie DLVO

Ces forces entre particules sont les forces répulsives de cœur à très courte distance correspondant à l'énergie de non-pénétration des molécules (Energie de Born) et les forces attractives Coulombienne à plus longues distances. On peut également citer les forces de répulsion de solvatation correspondant à l'énergie pour transférer une molécule de solvant de l'environnement proche d'une particule vers la solution lorsque deux particules se rapprochent.

La présentation des forces s'exerçant entre deux particules ne se veut pas exhaustive, elle permet néanmoins de se rendre de compte de la complexité des phénomènes d'interactions entre particules. Le comportement des suspensions colloïdales est régi par le bilan des charges attractives et répulsives.

4.2. Evaluation des interactions entre minéraux

Dans cette étude, nous cherchons à caractériser l'origine de la forte sensibilité des matériaux que nous avons attribuée à un phénomène d'interactions répulsives entre les minéraux de kaolinite et de muscovite. Pour ce faire nous allons dépasser le stade de la théorie qui cherche à connaitre la nature des forces, et nous allons caractériser d'une part la réactivité des matériaux en solution par la mesure de la densité de charges variables des particules et d'autre part le comportement général des particules en suspension par des mesures de potentiel zêta (les protocoles de ces deux mesures sont détaillés en Annexe I).

Mais tout d'abord quelques précisions concernant la notion de point de charge nulle doivent être apportées. Le point de charge nulle (PCN) correspond au pH pour lequel la charge de surface est nulle, avec l'absence de charges positives et négatives à la surface des oxydes. Dans le cas de particules telles que les minéraux argileux présentant des charges variables en fonction du pH par des groupements amphotères de type silanol et aluminol et des charges permanentes non sensibles au pH, plusieurs « points de charge nulle » peuvent être identifiés en fonction de la méthode de mesure employée. Nous pouvons distinguer le point de charge nulle PZNPC (point of zero net proton charge) correspondant à la charge variable nulle ($\sigma_H = 0$) déterminé par titrations acido-basiques. Le point de charge nette nulle PZNC (point of zero net charge) correspondant au point de charge globale nulle ($\sigma = 0$). Le point de charge isoélectrique (PIE), déterminé par mobilité électrophorétique, correspond au potentiel zêta nul (Chorover et Sposito 1995 ; Schroth et Sposito 1997 ; Duc et al. 2005).

4.2.1. Réactivité des minéraux en solution

Nous allons évaluer les interactions entre particules par la réactivité des minéraux en solution grâce à des mesures de densité de charges variables. La densité de charges variables, σ_H, est déterminée par la quantité de protons adsorbés à la surface totale des particules, surfaces latérales plus surfaces basales, en fonction de la nature de l'électrolyte, densité positive avec l'adsorption d'ions H^+ et densité négative avec l'adsorption d'ions OH^-. L'adsorption des ions H^+ et OH^- se produira principalement sur les surfaces latérales des particules en raison de la présence de groupements silanol et aluminol. L'adsorption d'ions indifférents à la surface des particules, de type Na^+, K^+ par exemple, entraine une augmentation de la charge de surface, excepté au point de charge nulle PZNPC. Ainsi la détermination de ce point est réalisée par plusieurs titrations acido-basiques à plusieurs concentrations d'électrolytes (Jolivet 1994).

Les matériaux représentant les pôles minéralogiques « kaolinite » par la kaolinite KGa-1b (KG) et « muscovite » par le matériau MU247 (M) vont être caractérisés ainsi que la kaolinite Polwhite (KP) constituée des deux minéraux présentant la sensibilité à l'eau maximale. Les courbes représentées sur la figure 31 sont positionnées en ordonnée de manière à faire coïncider leur point de charge nulle avec l'ordonnée nulle. Du fait du nombre limité de points et des incertitudes de mesures, les données seront décrites de manière qualitative et non quantitative.

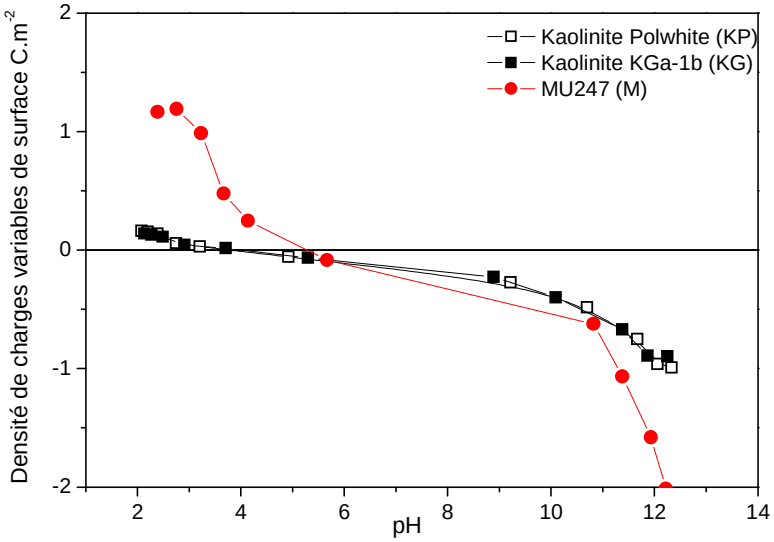


Figure 31 : Densité de charges de surface des matériaux modèles la kaolinite Polwhite (KP), la kaolinite KGa-1b (KG) et le MU247 (M-2 mm) (Solutions : eau et électrolyte de KCl à des concentrations de 0,09, 0,18 et 0,26 mol.L^{-1})

L'évolution de la densité de charges de surface en fonction du pH de la kaolinite KGa-1b (KG) est très proche des résultats expérimentaux de la littérature avec un point de charge nulle PZNPC à un pH de 3,8 (Brady et al. 1996). Les points de charges nulles PZNPC des kaolinites varient

généralement entre 3 et 5 en fonction des conditions de mesure ou de la présence de phases accessoires (Herrington et al. 1992 ; Chorover et Sposito 1995 ; Schroth et Sposito 1997 ; Appel et al. 2003 ; Ganor et al. 2003).

Le matériau MU247 présente un point de charges nulles PZNPC à un pH de 5,4 en accord avec la gamme de pH généralement observée entre 5 à 9 (Taubaso et al. 2004 ; Zhao et al. 2008 ; Kriaa et al. 2009). Ce matériau présente une densité de charges variables plus importante que la kaolinite pour les pH extrêmes. Cette consommation exacerbée des ions H^+ et OH^- aux pH extrêmes peut être expliquée par la dissolution de phases minérales, muscovite ou phases accessoires.

Ces mesures de densité de charges variables mettent en évidence un comportement fortement différent des matériaux représentatifs des pôles minéralogiques, kaolinite et muscovite. La kaolinite Polwhite constituée de minéraux de kaolinite et de muscovite, présente un comportement très proche du pôle de kaolinite par sa densité de charges variables et son point de charge nulle PZNPC de l'ordre de 3,2. L'influence des charges variables des particules de muscovite semble faible.

4.2.2. Evaluation de la stabilité des suspensions

Les interactions entre particules étant dépendantes de leurs charges de surface et de l'activité ionique de la solution, le comportement en suspension des matériaux représentatifs des pôles minéralogiques devrait être différent. Le comportement des particules en suspension est évalué par des mesures de potentiel zêta et de diamètre hydrodynamique des matériaux. La mesure du potentiel zêta est basée sur le mouvement des particules chargées lors de l'application d'un champ électrique c'est-à-dire l'électrophorèse. Lors du déplacement des particules chargées, une partie seulement de leur cortège ionique est entrainée, délimitant un plan de cisaillement pour lequel le potentiel mesuré est nommé potentiel zêta, noté ζ . Un potentiel proche de zéro traduira une charge de surface très faible permettant une floculation des particules tandis qu'un potentiel très négatif ou très positif traduira une charge de surface élevé entrainant la dispersion des particules.

Les mesures de potentiel zêta obtenues avec l'appareillage utilisé correspondent à une valeur moyenne du potentiel de petits agrégats associant kaolinite et muscovite. En effet, la contribution des particules de kaolinites et de muscovites n'est pas observable isolément comme on peut l'observer pour les mesures de la kaolinite Polwhite (KP) (figure 32a) et celles du matériau MU247 (M-0,5 µm) (figure 32b), l'identification au chapitre I par diffraction des rayons X de ces deux suspensions mettant pourtant en évidence la présence de kaolinite et de muscovite en proportion variable. Quelque soit le pH de la suspension, une distribution monomodale du potentiel zêta de dispersion de ± 5 mV à ± 10 mV est mesurée.

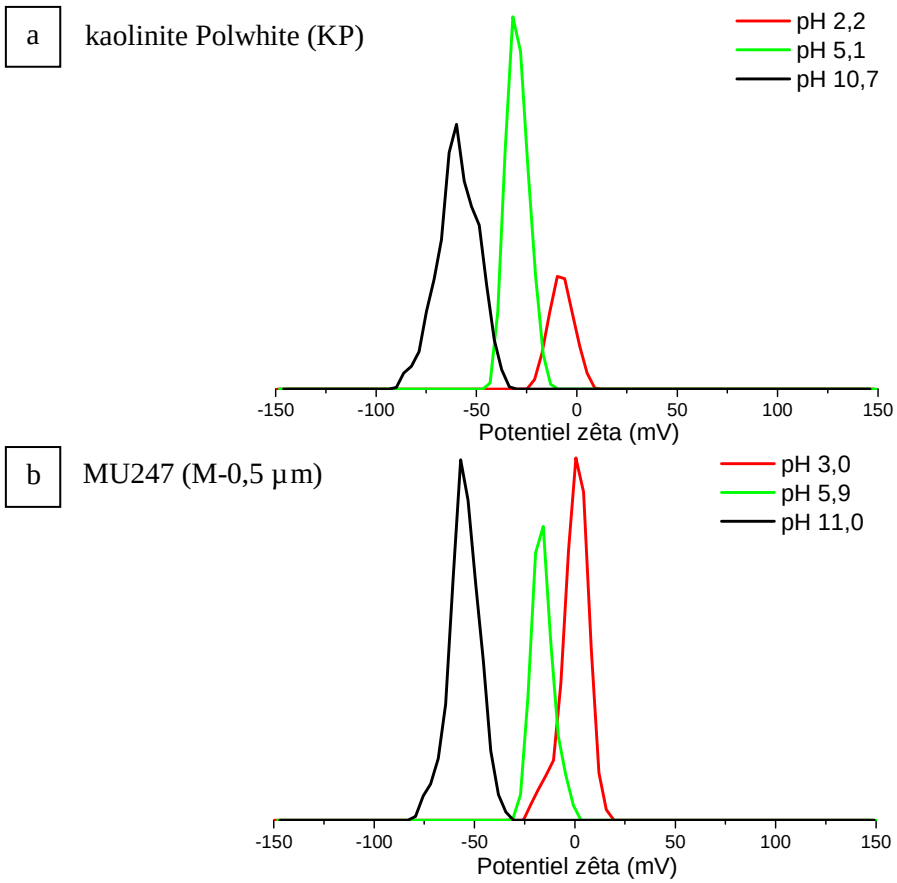


Figure 32 : Distribution en intensité du potentiel zêta des suspensions à différents pH pour la kaolinite Polwhite (KP) (a) et le MU247 (M-0,5 µm) (b)

Simultanément à ces mesures de potentiel zêta, le diamètre hydrodynamique des petits agrégats est évalué par spectroscopie de corrélation de photons (PCS) (détail des protocoles en Annexe I). Une distribution monomodale est toujours observée dont nous pouvons évaluer la déviation à ± 0,25 µm.

Nous allons comparer le comportement en suspension de la kaolinite Polwhite (KP) et de deux altérites, Gouarec blanc (D) et Vigneux marron (G), à celui des matériaux représentant les pôles minéralogiques kaolinite et muscovite représentés par la kaolinite KGa-1b (KG) et le matériau MU247 (M) (figure 33 et figure 34). Les altérites et le matériau MU247 ayant une granulométrie naturelle trop élevée pour ces mesures, nous avons été contraints d'effectuer une séparation granulométrique par sédimentation pour employer une fraction inférieure à 0,5 µm (choix arbitraire qui devait être inférieur à 6 µm). Ces séparations granulométriques entrainent une modification de la composition minéralogique des matériaux comme cela est observé dans le cas de la mouture inférieure à 40 µm étant donné que les particules de muscovite ont des dimensions supérieures à celles des kaolinites.

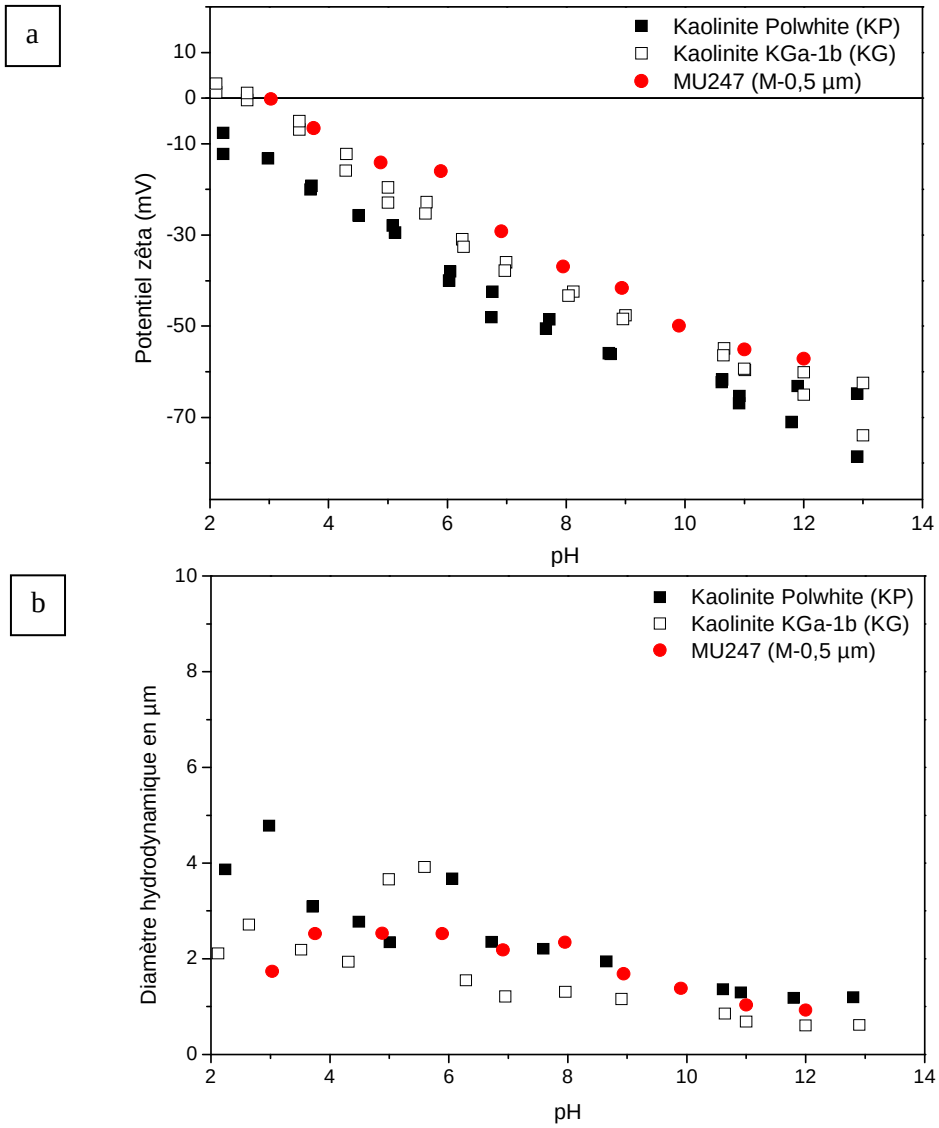


Figure 33 : Comportement des matériaux modèles en fonction du pH
Mesure du potentiel zêta (a) et du diamètre hydrodynamique (b) des particules en fonction du pH pour les matériaux kaolinite Polwhite (KP), kaolinite KGa-1b (KG) et MU247 (M-0,5 µm)

L'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour la kaolinite KGa-1b est très proche des données de la littérature, avec un point isoélectrique (PIE) à un pH de 2,6 (figure 33a). Classiquement, les points isoélectriques des matériaux de type kaolinite par mesure du potentiel zêta varient de moins de 2 à 6 en fonction des conditions de mesure et de la présence de phases accessoires (Yukselen et Kaya 2003 ; Alkan et al. 2005 ; Zbik et Frost 2009).

Le matériau MU247 (M-0,5 µm) présente un point isoélectrique (PIE) à un pH de 3. Le point isoélectrique dans le cas des minéraux de type muscovite / illite est généralement situé entre 5 et 7,5 (Pashley 1985 ; Nosrati et al. 2009). La faible valeur mesurée dans notre cas est en partie due à la séparation granulométrique qui a favorisé la présence de kaolinite au détriment de la muscovite. En effet lors de la mesure précédente de la densité de charges variables pour ce matériau de granulométrie

normale, nous avions obtenu un point de charge nulle PZNPC de 5,4. Ces variations de composition minéralogique influant sur le potentiel zêta sont discutées dans la dernière partie de ce chapitre.

Les mesures de potentiel zêta de la kaolinite Polwhite (KP) et des altérites sont très proches avec l'absence de point isoélectrique sur la gamme de pH investiguée (figure 34a).

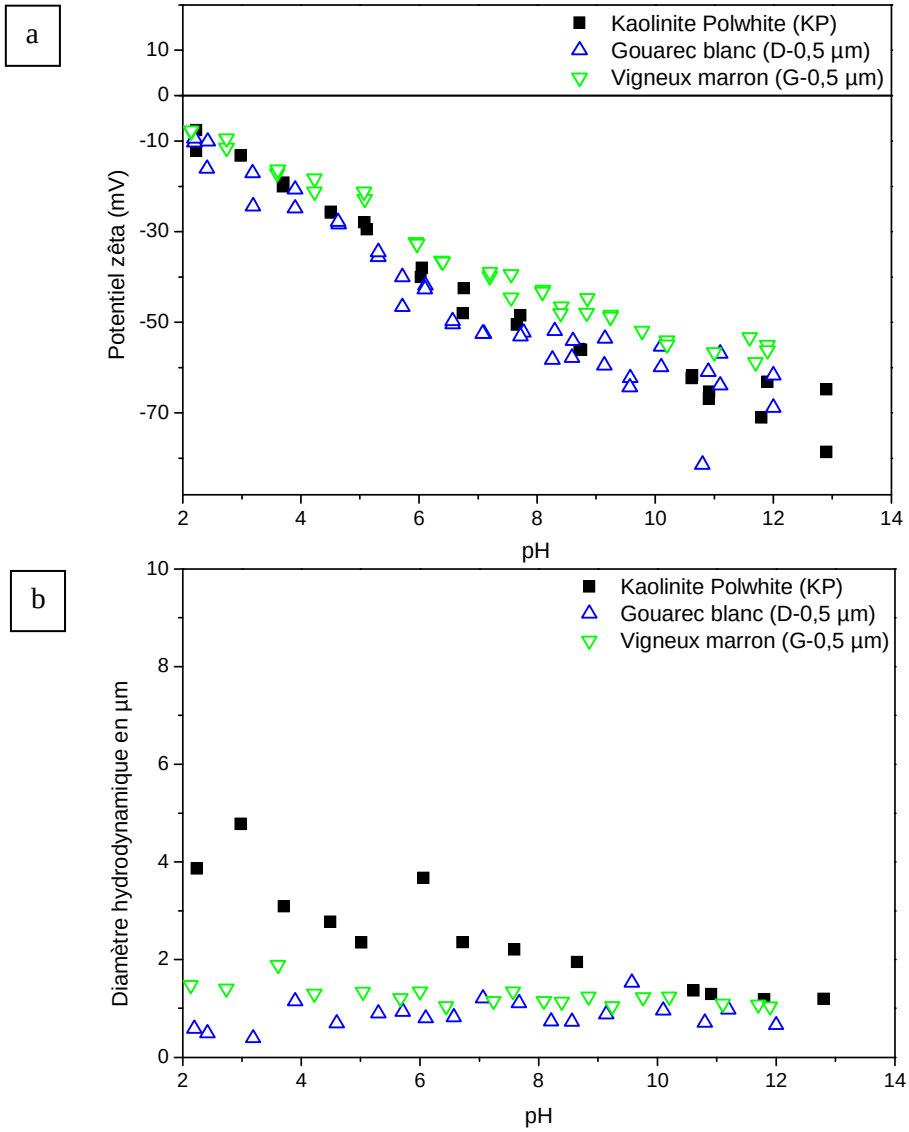


Figure 34 : Comportement des altérites en fonction du pH
Mesure du potentiel zêta (a) et du diamètre hydrodynamique (b) des altérites

Le potentiel zêta des matériaux devient de plus en plus négatif avec l'augmentation du pH pour atteindre des forts potentiels entre -50 et -70 mV à pH 12. En effet, les groupements silanol et aluminol, -SiOH et -AlOH, développent au fur et à mesure des charges négatives par déprotonation. L'augmentation de ces charges de surface entraine une répulsion entre particules. Il est délicat de définir clairement des gammes de pH fonction du potentiel zêta pour lesquelles les particules passent d'un état floculé à un état dispersé.

Les diamètres hydrodynamiques[18] des particules diminuent avec l'augmentation du pH pour tous les matériaux, exceptés pour les altérites pour lesquels ils restent stables (figures 33b et 34b). Le diamètre hydrodynamique d'une particule isolée de plus en plus chargée négativement augmente afin de satisfaire les interactions répulsives entre particules (figure 35a). La mesure que nous réalisons ne permet pas de mesurer le diamètre de particules isolées mais d'agrégats. Nous observons en réalité une diminution de la taille des agrégats par dispersion (figure 35b), ce qui est bien en accord avec l'augmentation du potentiel zêta résultant d'une augmentation des forces répulsives entre particules.

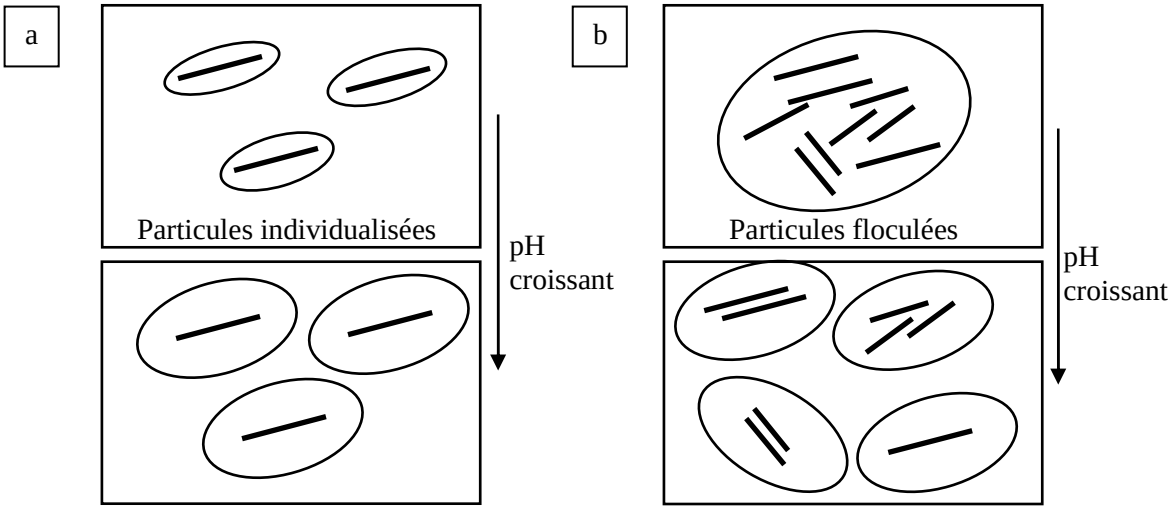


Figure 35 : Modification du diamètre hydrodynamique de particules en fonction du pH (a) particules isolées ; (b) particules floculées (l'épaisseur de la couche de solvatation est ici exagérée par rapport à celle des particules pour la démonstration)

Les mesures de densité de charges variables et les mesures de potentiel zêta ont permis de caractériser le comportement en suspension des matériaux. Des différences importantes entre les deux matériaux représentatifs des pôles minéralogiques « kaolinite » et « muscovite » ont été identifiées. Les kaolinites présentent un point de charge nulle PZNPC et PIE à pH inférieur à celui des muscovites à cause de surfaces latérales différentes (TO et TOT) et des charges permanentes quasi-nulles pour la kaolinite et fortement négatives pour la muscovite. Pour les pH extrêmes nous avons mis en évidence un phénomène de dissolution plus important dans le cas du matériau MU247, provenant des minéraux de muscovite ou de minéraux accessoires que pour la kaolinite KGa-1b.

[18] Les diamètres hydrodynamiques des particules obtenus dans le cadre de cette étude ne respectent pas toutes les hypothèses de mesure étant donné les tailles de particules à la limite de la gamme mesurable par cette technique (6 µm) et des indices de polydispersité supérieurs à 1, mais les affinements des données pour obtenir les valeurs des diamètres hydrodynamiques sont corrects. L'évolution de ces données permet de suivre les propriétés de dispersion et de floculation des suspensions de manière qualitative plutôt que quantitative.

Le matériau kaolinite Polwhite (KP) présente un point de charge nulle PZNPC très proche de celui de la kaolinite. Mais son point de charge nulle PIE, comme celui des altérites, est très inférieur à celui de la kaolinite.

Nous avons mis en évidence pour les suspensions mixtes, entre une kaolinite et une muscovite théorique, des comportements présentant soit un comportement intermédiaire entre ces deux pôles, exemple du matériau M-0,5 µm, soit un comportement présentant un potentiel plus négatif que les matériaux de référence, exemple de la kaolinite Polwhite et des altérites. Nous allons proposer dans la partie suivante une interprétation de l'évolution du potentiel zêta des suspensions en prenant en compte l'évolution de la composition minéralogique afin de corréler ces évaluations des interactions de particules au comportement macroscopique de sensibilité à l'eau des matériaux.

Bilan : Stabilité des suspensions

Nous avons identifié des comportements différents en suspension entre les deux matériaux représentant les pôles minéralogiques. Ces différences dépendent des charges variables et des charges permanentes des minéraux ainsi que de leur répartition sur les matériaux (rapport surface/volume très grand dans le cas de la muscovite en comparaison des kaolinites)

- Les points de charge nulle PZNPC respectent l'ordre suivant :

  $PZNPC_{\text{Kaolinite Polwhite}} \approx PZNPC_{\text{Kaolinite KGa-1b}} < PZNPC_{\text{MU247}}$

- Les points de charge nulle PIE respectent l'ordre suivant :

  $PIE_{\text{Kaolinite Polwhite}} \approx PIE_{\text{altérites}} < PIE_{\text{Kaolinite KGa-1b}} < PIE_{\text{M-0,5 µm}} < PIE_{\text{Muscovite théorique}}$

Les différences entre le point de charge nulle PZNPC et PIE résident dans la prise en compte des charges variables uniquement pour le premier tandis que le second prend en compte les charges variables plus les charges permanentes en fonction de la nature de l'électrolyte. Par conséquent, la kaolinite Polwhite présente une répartition des charges variables proche de la kaolinite mais la charge globale de la suspension diffère fortement, impliquant la présence de charges négatives.

Le potentiel zêta des particules en suspension diminue avec l'augmentation du pH suite au développement de charges négatives à la surface des matériaux. Ceci aura pour conséquence un effet répulsif entre particules conduisant à leur dispersion.

5 Relation entre les propriétés de surface des matériaux et leur sensibilité à l'eau

La sensibilité à l'eau des matériaux résulte d'un fort effet composite entre les minéraux de kaolinite et de muscovite dépendant de leur proportion, effet que nous attribuons à des interactions répulsives entre minéraux. Nous allons développer une hypothèse permettant d'expliquer le comportement macroscopique de la sensibilité à l'eau des matériaux par le biais des propriétés des minéraux en suspension. En effet, lors de la saturation des matériaux une partie des minéraux est mise en suspension dans le réseau poral permettant de fortes interactions entre particules. Nous allons positionner notre raisonnement au pH naturel des matériaux soit environ 5, en allant du pôle minéralogique kaolinite vers le pôle minéralogique muscovite.

Considérons dans un premier temps, le pôle minéralogique « kaolinite », représenté par la kaolinite KGa-1b (KG) dans notre étude. Ce matériau présente une très faible modification volumique lors de sa saturation (inférieure à 3%). Du point de vue physico-chimique, son point isoélectrique (PIE) est à un pH d'environ 3, correspondant au pH où les charges négatives et positives s'annulent. Une augmentation du potentiel zêta vers les valeurs négatives en fonction du pH est observée suite à l'augmentation des charges variables négatives portées par les surfaces latérales. La distribution des charges pour des minéraux de kaolinite peut être schématisée comme sur la figure 36 en ne considérant que les charges latérales variables et en négligeant les charges basales permanentes. La présence de cations compensateurs est néanmoins représentée, principalement par des cations divalents de type Mg^{2+} et Ca^{2+} d'après la quantification des cations échangeables.

Pour un pH naturel de 5, le potentiel zêta que nous avons mesuré est d'environ -20 mV. Nous pouvons attribuer à cette valeur de potentiel zêta à un état floculé des particules observant une très faible sensibilité à l'eau.

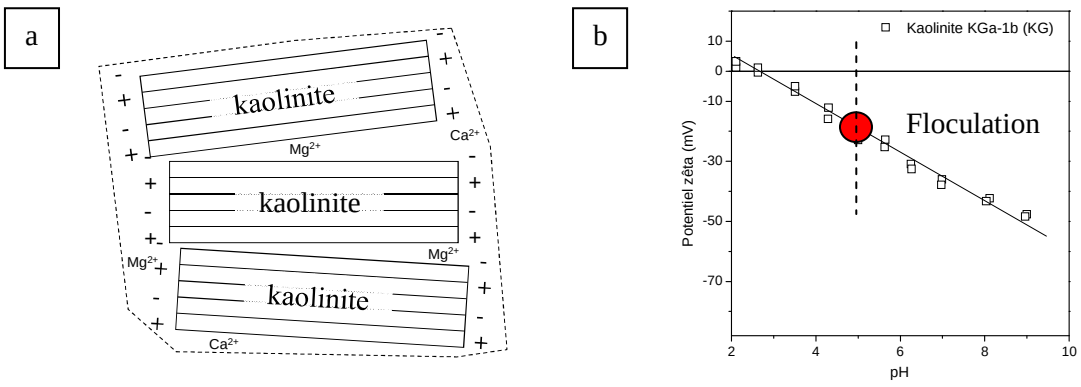


Figure 36 : Représentation du pôle « kaolinite » par la kaolinite KGa-1b
(a) Schématisation de la distribution des charges des particules dans un agrégat (Ø < 2 µm) ;
(b) Evolution du potentiel zêta correspondant

L'ajout en faible quantité de minéraux de type muscovite va modifier la quantité de charge globale du matériau. En effet les particules de muscovite présentent des charges permanentes négatives importantes délocalisées sur les surfaces basales des minéraux et des charges variables positives en bordure de particule, ou proches de zéro, à un pH de 5. En considérant une faible quantité de muscovite et étant donné leur morphologie typique en grandes plaquettes (les surfaces basales très grandes devant les surfaces latérales), les charges variables peuvent être négligées devant les charges permanentes en fonction du pH (Itami et Fujitani 2004). La schématisation de la distribution des charges est présentée avec une augmentation des charges négatives en figure 37 (l'organisation des particules dans l'agrégat ne préjugeant pas d'une interstratification des particules de kaolinite et de muscovite, mais de leur association intime).

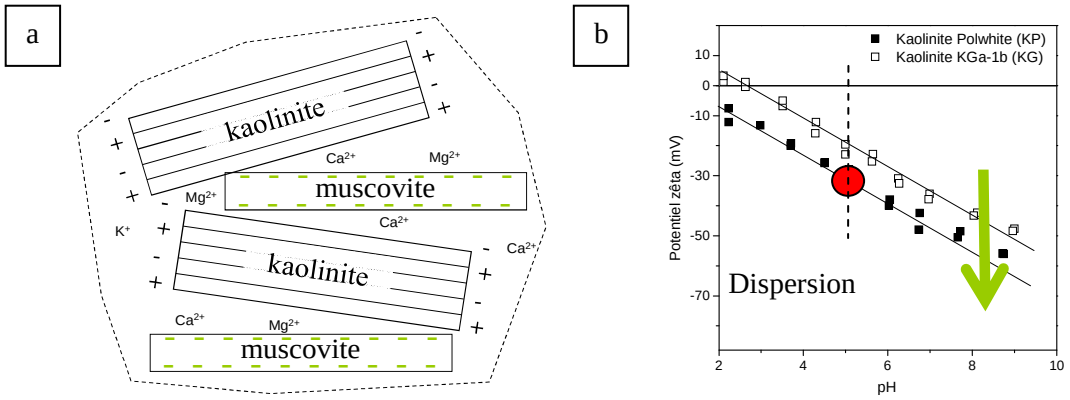


Figure 37 : Représentation d'un matériau mixte avec une faible quantité de muscovite
(a) Schématisation de la distribution des charges des particules dans un agrégat (Ø < 2 µm) ;
(b) Evolution correspondante du potentiel zêta

Cette augmentation de charges négatives entraine une modification du comportement des particules en suspension avec notamment un effet de répulsion plus fort entre particules, se traduisant par exemple par les mesures de potentiel zêta de la kaolinite Polwhite. Le potentiel zêta passe de -20 mV à -30 mV à un pH de 5. Le décalage de la courbe du potentiel zêta vers les valeurs plus négatives explique que pour la gamme de pH mesurée la kaolinite Polwhite ne présente pas de point de charge nulle. Cette augmentation du potentiel zêta entraine une déstabilisation des particules avec le passage d'un état floculé à un état dispersé, pouvant être corrélé à une forte augmentation de la sensibilité à l'eau des matériaux à l'échelle macroscopique. Les faibles différences de potentiel zêta (écart de 10 mV) à l'échelle d'une suspension fortement diluée pourraient se révéler très importantes à l'échelle macroscopique comme nous l'observons par la forte sensibilité à l'eau.

Pour continuer dans ce raisonnement, plus la quantité mais aussi la taille des muscovites augmente et moins les surfaces latérales deviennent négligeables (schématisation de la distribution des charges sur la figure 38). Nous retrouvons ici l'aspect composite des matériaux énoncé précédemment. Une étude fine de cet effet composite par microscopie pourrait permettre de définir cette relation entre

la quantité et la taille des muscovites intervenant dans les matériaux composites, afin de définir l'échelle à laquelle cet effet composite a lieu.

Etant donné que le point de charge nulle de la muscovite est obtenu à un pH supérieur à celui de la kaolinite, il faut décaler de manière globale les données vers des pH plus élevés. Si on décale les points expérimentaux de la kaolinite Polwhite vers des pH supérieurs (d'une valeur arbitraire), on retrouve l'allure des points expérimentaux du matériau MU247, matériau mixte (figure 38). Pour un pH de 5, le potentiel zêta des composite diminue de -30 mV jusqu'à retrouver la valeur du matériau représentatif du pôle minéralogique muscovite supérieur ou proche de zéro (figure 39). Un état intermédiaire a été observé via le matériau MU247 avec un potentiel zêta de -15 mV. Cette diminution du potentiel zêta correspond au passage d'un état dispersé à un état floculé.

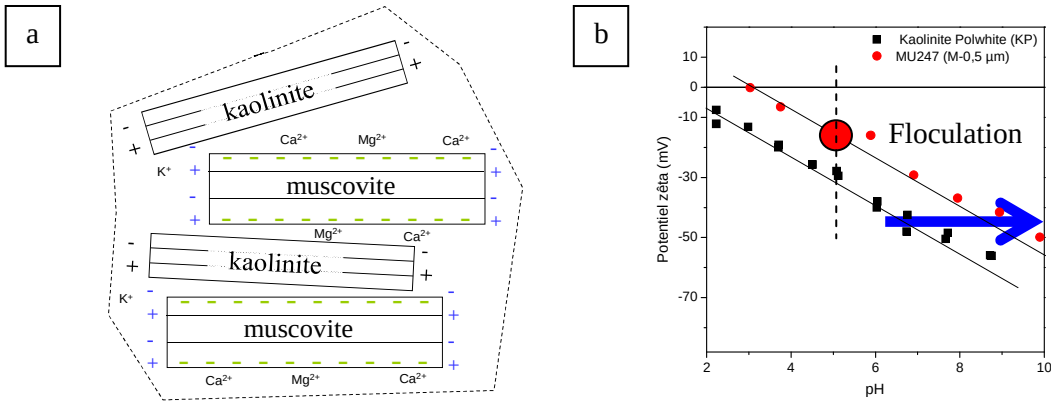


Figure 38 : Représentation d'un matériau mixte avec une forte quantité de muscovite
(a) Schématisation de la distribution des charges des particules dans un agrégat (Ø < 2 µm) ;
(b) Evolution du potentiel zêta correspondant

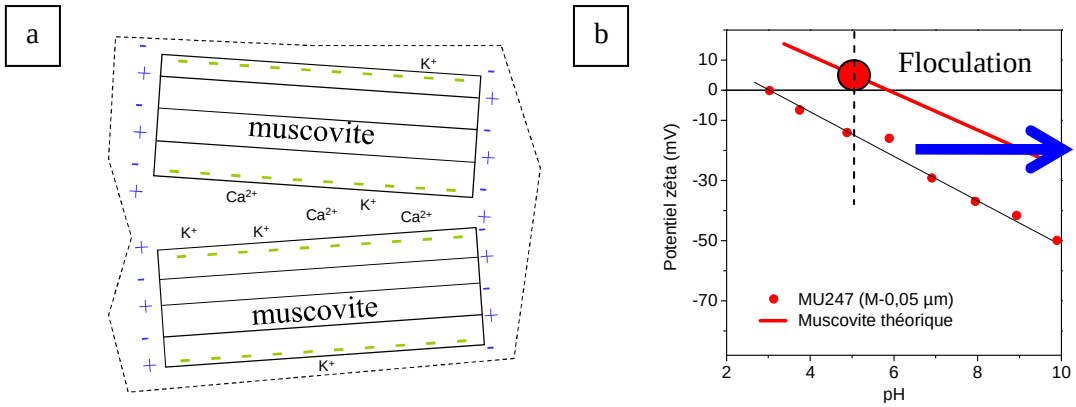


Figure 39 : Représentation du pôle « muscovite »
(a) Schématisation de la distribution des charges des particules dans un agrégat (Ø < 2 µm) ;
(b) Evolution du potentiel zêta correspondant

Le comportement des altérites est donc fonction de la proportion de kaolinite et de muscovite. Les deux altérites caractérisées devraient présenter des données expérimentales intermédiaires entre la kaolinite Polwhite et le matériau MU247, malheureusement la séparation granulométrique modifiant la proportion de kaolinite et de muscovite fausse l'interprétation des résultats. Cependant les données proches de celles la kaolinite Polwhite valident le caractère composite perturbateur entre les deux minéraux.

Cette proposition de mécanisme permet de reconstruire la courbe du gonflement libre en fonction du rapport $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite (figure 40). La faible proportion de muscovite entraine une augmentation des interactions répulsives entre particules conduisant à une dispersion des particules. La grande proportion de muscovite entraine au contraire une diminution des interactions répulsives, et par conséquent une floculation. La balance progressive entre la contribution des charges variables et des charges permanentes des muscovites explique la forme arrondie de la courbe de gonflement libre pour les valeurs maximales de gonflement, avec la compétition des charges variables et des charges permanentes portées par la muscovite.

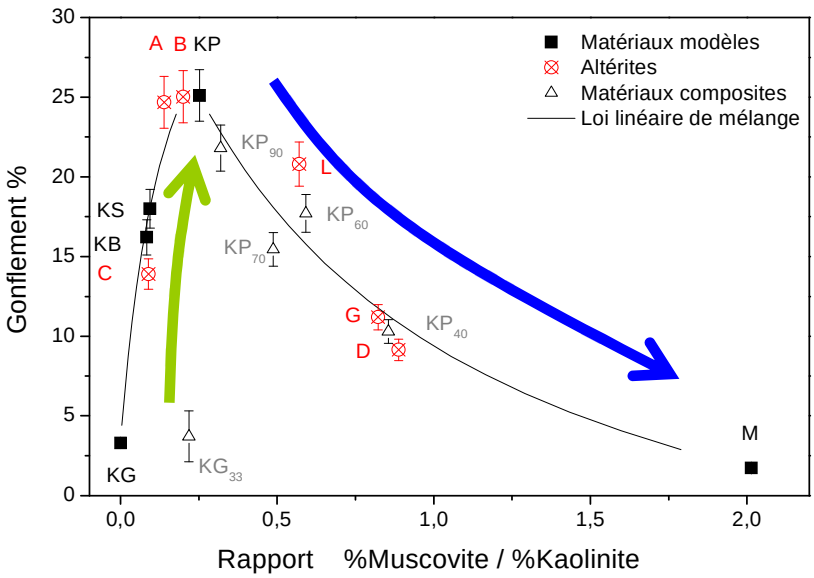


Figure 40 : Gonflement libre des matériaux naturels en fonction du rapport du pourcentage de muscovite sur le pourcentage de kaolinite.

Ce raisonnement mené au pH naturel des matériaux, peut-il être généralisé à l'ensemble de la gamme de pH ? L'interprétation de l'effet composite qui dépend de la quantité de muscovite, rendant plus ou moins important les charges variables portées par les surfaces latérales, reste valable quelque soit le pH. Par contre ces charges variables dépendantes du pH vont avoir une conséquence sur la floculation ou la dispersion des particules. En effet à pH élevé les kaolinites et les muscovites présentent des charges négatives induisant un potentiel zêta plus négatif que -20 mV, potentiel zêta limite pour une floculation, et les suspensions devraient être dispersées. A pH acide, une suspension de

muscovites pure peut présenter un potentiel zêta supérieur à 20 mV engendrant une dispersion des particules. Nous pouvons nous demander quel sera l'effet de la dissolution de la muscovite à pH élevé, c'est-à-dire avec la présence de différents ions en solution, sur les interactions entre particules. Nous aborderons dans la partie B du chapitre III l'évolution des interactions entre particules en présence de différents ions et à différents pH.

6 Conclusion

Ce chapitre a permis de corréler le comportement macroscopique des matériaux avec leurs propriétés de surface à l'échelle microscopique.

La sensibilité à l'eau de ces matériaux résulte d'un gonflement de type inter-agrégats et inter-particulaire suite à la libération des contraintes imposées aux matériaux lors de leur mise en œuvre permettant le développement caractéristique de particules chargées en suspension. Ces matériaux, constitués de minéraux de type kaolinite et muscovite présentent à l'équilibre une répulsion naturelle entre particules en fonction du rapport massique entre la proportion de muscovite et de kaolinite, maximale pour un rapport de 0,25. La sensibilité à l'eau de ces matériaux résulte d'un assemblage intime entre ces deux minéraux consécutif à leurs histoires géologiques.

En effet nous avons mis en évidence un fort effet composite entre les deux minéraux de type kaolinite et muscovite. L'augmentation de la proportion en muscovite des matériaux entraine pour les faibles pourcentages, un fort effet répulsif par augmentation des charges négatives du système. Plus le pourcentage en muscovite augmente plus l'effet répulsif diminue par augmentation des charges positives variables portées par la muscovite. Nous avons mis en évidence que la sensibilité à l'eau est liée à un effet électrostatique entre particules.

Nous allons maintenant investiguer le traitement de ces matériaux en caractérisant les modifications macroscopiques observées par des modifications d'interactions entre particules et caractérisations physico-chimiques.

Chapitre III

Traitement des matériaux

Le bilan des essais d'aptitude aux traitements des altérites présenté au chapitre I a permis de conclure à un mauvais comportement des matériaux avec une forte sensibilité à l'eau et des performances mécaniques plus faibles que les exigences de la norme. L'étude menée au chapitre II a mis en évidence l'origine de la sensibilité à l'eau des matériaux, à savoir la réponse à l'échelle macroscopique de fortes interactions entre les particules de kaolinite et de muscovite entrainant des forces de répulsion et ainsi un gonflement macroscopique. La compréhension de ce phénomène fortement pénalisant lors de la mise en œuvre des matériaux permet d'envisager l'utilisation de ces sols. En effet le mauvais comportement des altérites résulte d'une perte de cohésion des matériaux en raison de leur forte sensibilité à l'eau. Pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux nous devons améliorer leur cohésion en jouant sur les interactions entre particules par une augmentation des forces attractives et / ou diminution des forces répulsives.

Le traitement des matériaux, altérites et matériaux modèles riches en kaolinite ou riches en muscovite, est au cœur de ce chapitre III. Nous allons étudier les modifications induites lors d'un traitement à la chaux en sortant des normes et des standards géotechniques empiriques afin d'évaluer l'aptitude des matériaux traités pour une éventuelle utilisation sur chantier. En parallèle à ces traitements à la chaux, nous allons évaluer différents traitements aux chlorure de sodium, chlorure de calcium et chlorure de potassium ainsi que des traitements aux hydroxydes de sodium et de potassium afin de mettre en évidence l'influence des cations et du pH lors des traitements.

Dans une première partie, la notion de cohésion va être définie et la cohésion des matériaux naturels et des matériaux traités évaluée. Dans une seconde partie, les modifications induites à court terme lors des traitements du point de vue physico-chimique seront caractérisées. En parallèle le gain de cohésion sera évalué par mesure de gonflement libre des matériaux traités. Dans une troisième partie, les modifications minéralogiques induites à long terme lors des traitements en fonction de la cure des matériaux seront caractérisées. La cohésion à long terme sera évaluée par des mesures de résistance à la compression simple.

Partie A Cohésion des matériaux

Les propriétés mécaniques des matériaux dépendent des propriétés de cohésion entre agrégats et particules au sein des matériaux. Ainsi les faibles valeurs de résistance à la traction brésilienne (tableau 9 du chapitre I) traduisent un mauvais état cohésif des matériaux, consécutif à la forte modification volumique lors de la phase de saturation de l'essai d'aptitude. Cette notion de cohésion va tout d'abord être définie, permettant de mettre en évidence les possibilités d'amélioration de cet état. La cohésion des matériaux naturels sera évaluée ainsi que la cohésion des matériaux traités à la chaux ou au chlorure de sodium à partir de l'essai au scissomètre de laboratoire.

1 Cohésion des matériaux : Etat des connaissances

La cohésion des matériaux peut être décrite comme la somme de forces de cohésion chimiques résultant d'interactions physico-chimiques entre particules et de forces de cohésion physiques résultant des forces de contact entre agrégats et particules (Powers 1958). Nous allons présenter ces deux contributions plus en détails.

1.1. Cohésion « chimique » entre particules

La cohésion chimique peut se définir comme la résultante positive de la différence entre les forces d'attraction et les forces de répulsion entre deux particules en suspension. Ces forces ont été introduites précédemment au chapitre II. Un complément à cette définition est la cohésion engendrée par la résistance du fluide, molécules d'eau en l'occurrence, à un changement de forme par formation de liaisons hydrogène en surface des particules, connue sous le terme de viscosité. Cependant cette contribution est faible par rapport au bilan des forces d'interactions entre les particules chargées (Sridharan et Prakash 2000).

1.2. Cohésion « physique » entre particules

Cette cohésion d'ordre physique entre particules résulte du bilan des forces entre grains, entre agrégats et particules par contact sec ou contact lubrifié. Les forces de frottement vont dépendre de la morphologie des grains, agrégats et particules présentant plus ou moins de rugosité de surface. En complément de ces forces de contact, la notion d'arrangement entre particules est primordiale dans le comportement des minéraux de type argileux. En effet les minéraux développant des charges de surface réparties de manière non uniforme, avec des charges variables et des charges permanentes, forment des assemblages différents en fonction du pH et de la force ionique de la solution (figure 41). La résistance au cisaillement de particules assemblées en côté-face (EF) sera supérieure à la résistance

de particules assemblées en face-face (FF) par exemple (Warkentin et Yong 1960 ; van Olphen 1977 ; Lagaly 2006 ; Wang et Siu 2006).

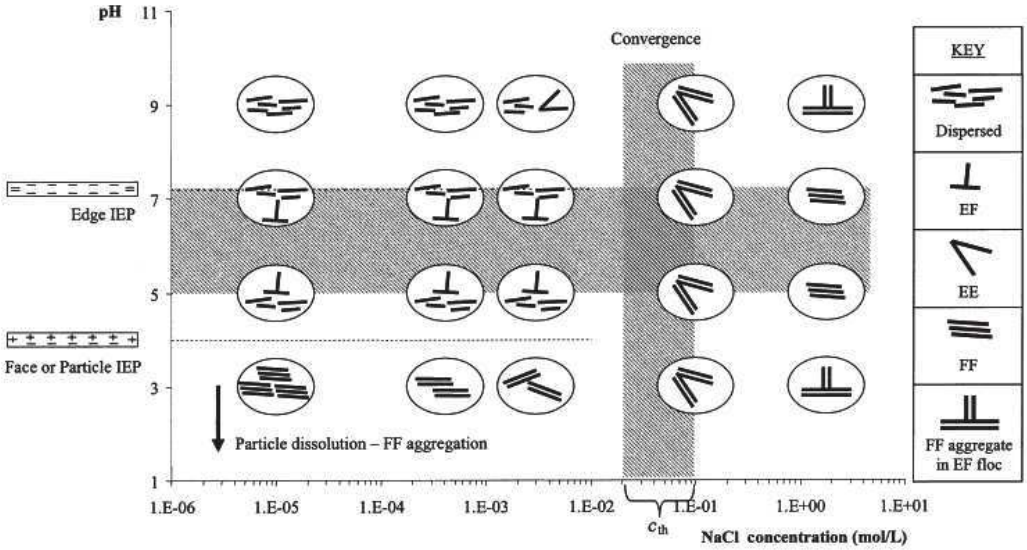


Figure 41 : Arrangement des particules en fonction du pH et de la force ionique de l'électrolyte Arrangements EF (côté-face), EE (côté-côté), FF (face-face) ; IEP (point isoélectrique) (Palomino et Santamarina 2005)

Ainsi la cohésion des matériaux résulte de plusieurs mécanismes auxquels les forces inter-particulaires d'une part, et les forces de contact entre grains, agrégats ou particules d'autre part, contribuent fortement (Muller-Vonmoos et Loken 1989). La cohésion va ainsi dépendre de la nature de la suspension (pH et force ionique). Ces deux facteurs vont être étudiés et évalués afin de comprendre les mécanismes de cohésion de nos matériaux et améliorer leur comportement.

2 Evaluation de la cohésion des matériaux

2.1. Méthodologie d'évaluation de la cohésion des matériaux

La cohésion des matériaux du point de vue géotechnique est déterminée à partir de la résistance au cisaillement notée τ, faisant intervenir deux composantes : la force de cohésion, notée Cu, et la force de frottement, notée $\sigma \tan\varphi$ (équation 6).

$$\tau = Cu + \sigma \tan\varphi \qquad \textbf{Équation 6}$$

τ : résistance au cisaillement (contrainte tangentielle limite) en Pa
Cu : cohésion en Pa
σ : contrainte normale en Pa
φ : angle de frottement interne

Plusieurs essais géotechniques de laboratoire permettent de déterminer la résistance au cisaillement comme l'essai de résistance au cisaillement direct par la boite de Casagrandre ou l'essai triaxial. Ces deux essais concernent des matériaux présentant des valeurs élevées de résistance au cisaillement pouvant être dans un état saturé ou non, cohérent ou pulvérisé, drainé ou non drainé (Magnan 1991). La mesure de la résistance au cisaillement par un scissomètre pour des sols fins non drainés à l'état saturé permet d'avoir accès directement à la notion de cohésion des sols par annulation de la force de frottement (angle de frottement interne nul ($\varphi = 0$)) pour des matériaux dits « mous » et présentant de faibles valeurs de résistance (inférieures à 150 kPa).

L'essai au scissomètre consiste à introduire un moulinet dans un échantillon de sol de manière délicate afin de ne pas déstructurer le matériau (figure 42). Un mouvement de rotation est appliqué au moulinet avec une vitesse angulaire de rotation constante (vitesse de 18°/minute imposée par le moteur). Le matériau exerce une résistance au mouvement de la tige, mesurée par un couple de torsion autour de l'axe de la tige. Le moment de torsion est mesuré grâce à un ressort étalonné, la lecture se réalisant sur un cadran angulaire. La résistance au cisaillement correspond alors au point de rupture du matériau lorsque la tige tourne sans résistance (équation 7). Différentes tailles de moulinets et ressorts à constantes de torsion différentes permettent de balayer la gamme de 0 à 150 kPa (NF P 94-072).

$$C_u = \tau_{max} = \frac{T_{max}}{K} \quad \text{en} \quad Pa \qquad \textbf{Équation 7}$$

Cu : cohésion non drainée maximale en Pa
τmax : contrainte de cisaillement maximale en Pa
Tmax : moment de torsion maximal mesuré au couplemètre (moteur + ressort + cadran de lecture) en Pa
K : coefficient de forme du moulinet

Suivant les recommandations de la norme NF P 94-072, la mouture inférieure à 400 µm des matériaux est employée, obtenue par tamisage sous eau et séchage à 50°C. Pour la préparation des matériaux naturels, le sol sec est humidifié à l'aide d'eau déminéralisée. Pour la préparation des matériaux traités soit à la chaux vive (CaO) soit au chlorure de sodium (NaCl), le sol sec et 6% d'agent de traitement (détermination de la masse des agents de traitement suivant l'équation 1 au chapitre I) sont homogénéisés puis humidifiés à l'aide d'eau déminéralisée. L'objectif de teneur en eau pour les préparations naturelles ou traitées est la limite de liquidité de chaque matériau brut (tableau 11).

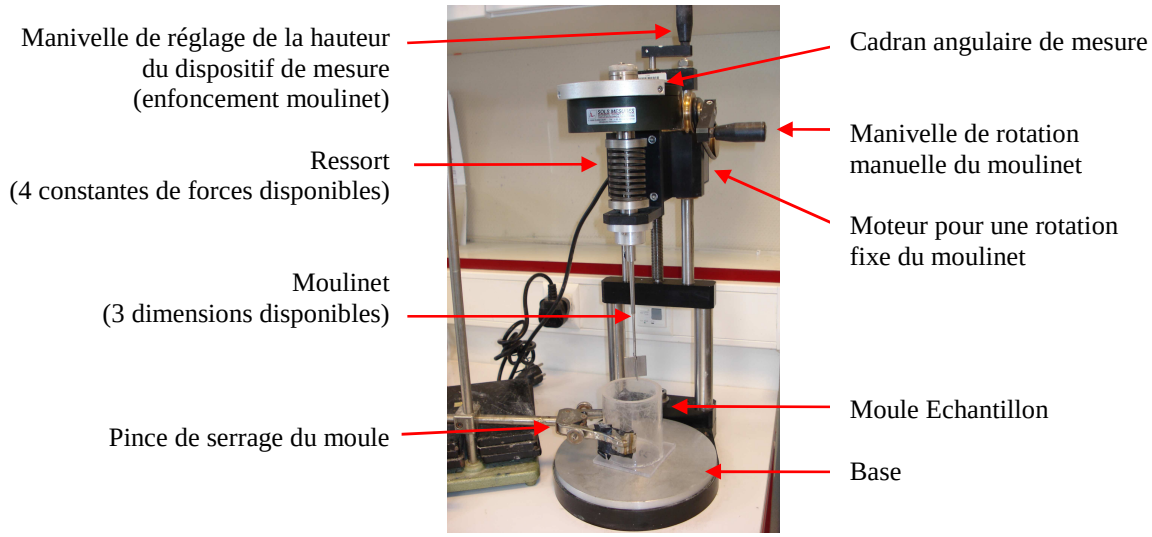


Figure 42 : Dispositif expérimental du scissomètre de laboratoire

Les préparations sont disposées dans des moules en plastique à l'aide d'une cuillère en évitant la formation de vides d'air. Les échantillons sont conservés en cure pour des temps variant de 1 jour à 98 jours à 20°C, enrubannés dans du film cellophane et du papier d'aluminium afin d'éviter la perte d'eau.

2.2. Comportement des matériaux naturels

La cohésion naturelle des altérites représentées par le matériau Vigneux blanc (L-400 µm) est comparée à la cohésion des matériaux modèles kaolinite Polwhite (KP) (Maubec 2010) et MU247 (M). Ces trois matériaux présentent à leurs limites de liquidité (w_L), des valeurs de cohésion non drainée faibles d'environ 2 kPa (figure 43a). Cette cohésion non drainée augmente légèrement jusqu'à 10 kPa lorsque l'on fait varier la teneur en eau des échantillons de l'ordre de 10-15% par rapport à la valeur de la limite de liquidité. Ces modifications de teneurs en eau par rapport aux limites de liquidité entrainent une modification de la consistance des matériaux (équation 8). Les mesures disparates pour le matériau MU247 sont attribuables à la particularité granulométrique de ce matériau, centrée entre 300 et 200 µm, rendant délicate une compacité homogène pour l'ensemble des échantillons.

La notion géotechnique de la consistance d'un sol (Ic) permet de décrire l'état hydrique des matériaux entre l'état liquide (Ic = 0) et l'état plastique (Ic = 1).

$$Ic = \frac{w_L - w}{w_L - w_P}$$ **Équation 8**

w_L : Limite de liquidité en %
w : Teneur en eau de l'échantillon caractérisé en %
w_P : Limite de plasticité en %

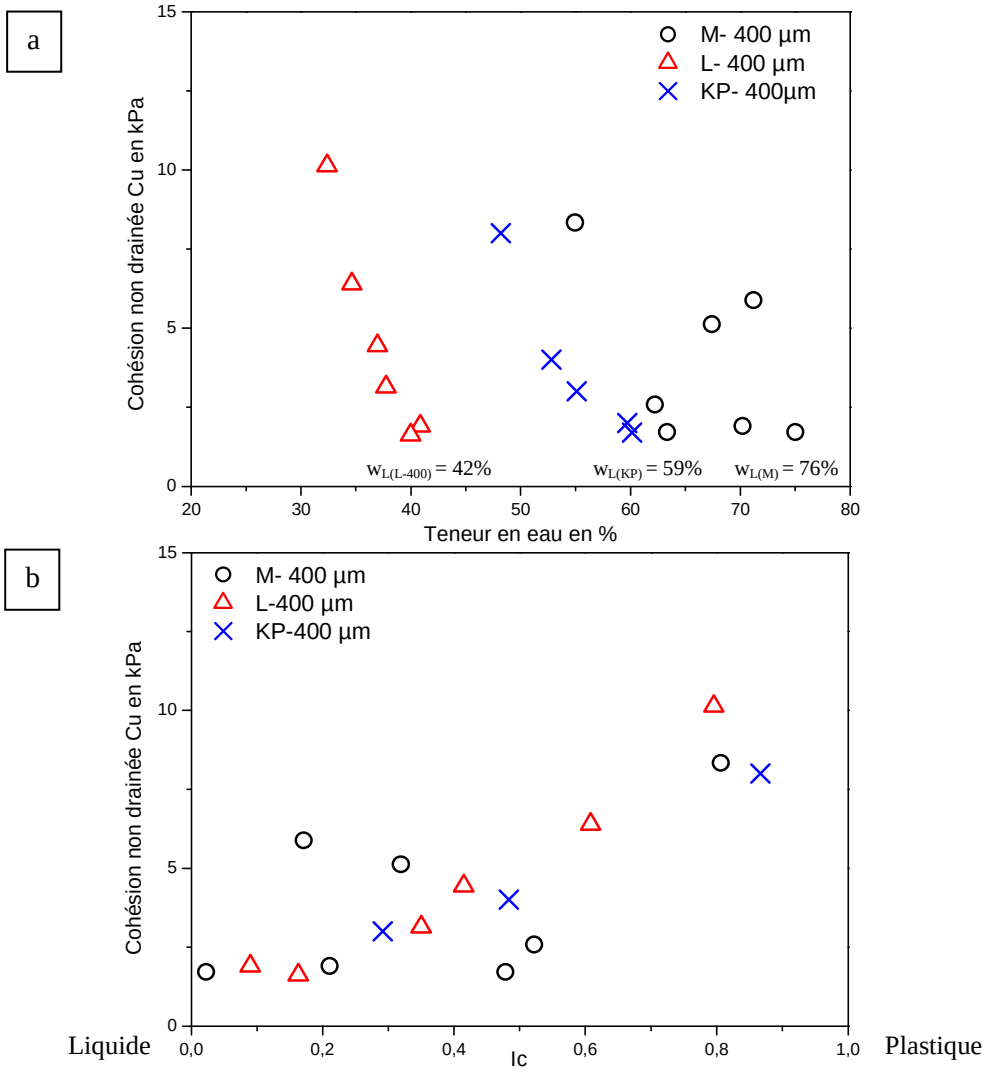


Figure 43 : Résistance au cisaillement des matériaux naturels non traités
(a) Cohésion des matériaux bruts en fonction de la teneur en eau ; (b) Cohésion des matériaux bruts en fonction de l'indice de consistance pour l'altérite Vigneux blanc (L-400 µm), le matériau MU247 (M-400 µm) et la kaolinite Polwhite (KP-400 µm) (Cuisinier 2010)

Les limites d'Atterberg pour chaque matériau naturel et traité ont été déterminées (tableau 11). Le matériau MU247 n'est pas considéré comme présentant un état plastique. Néanmoins nous avons défini pour cette étude un état de transition entre l'état liquide et solide au moment où des fissures apparaissent lors du séchage progressif du matériau à partir de l'état liquide lors de la première étape de la détermination de la limite de plasticité d'après la norme (NF P 94-051).

Les propriétés de limite de liquidité et de plasticité peuvent être reliées aux propriétés physico-chimiques des matériaux et à des paramètres tels que la surface spécifique et la taille des particules. Ainsi la limite de liquidité est proportionnelle à l'épaisseur de la double couche électronique, et est d'autant plus élevée que les particules sont agrégées (Sridharan et al. 1988 ; Muhunthan 1991 ; Santamarina 2003).

Tableau 11 : Limites d'Atterberg des matériaux naturels et traités à la chaux et sel NaCl

Matériau	Brut		Traitement à la chaux 6%		Traitement au sel NaCl 6%	
	w_L (%)	w_P (%)	w_L (%)	w_P (%)	w_L (%)	w_P (%)
Vigneux blanc (L)	41,9	27,9	48,9	26	34,7	24
MU247 (M)	75,6	*(50)*	68,1	*(52)*	57,4	*(46)*
Kaolinite Polwhite (KP)	58,6	46,6	77,2	37	50,7	29,5

w_L : Limite de liquidité (± 0,5) par la méthode du cône de pénétration suivant la norme NF P 94-052-1
w_P : Limite de plasticité (± 0,5) suivant la norme NF P 94-051 ; Traitements en pourcentage massique

Pour un matériau dont la teneur en eau est inférieure à la limite de liquidité, les forces de frottement entre particules et agrégats ne sont plus négligeables, ce qui explique l'augmentation de la résistance au cisaillement observée pour tous les matériaux (figure 43b).

2.3. Comportement des matériaux traités

Nous allons maintenant évaluer les modifications de cohésion induites lors du traitement des matériaux précédemment étudiés à une teneur de 6% massique en chaux vive et en chlorure de sodium. Nous pouvons observer une modification immédiate des limites d'Atterberg avec une diminution de la limite de liquidité lors d'un traitement au chlorure de sodium et d'une augmentation de la limite de liquidité lors d'un traitement à la chaux (tableau 11). L'augmentation de la limite de liquidité après traitement à la chaux vive ne correspond pas à l'eau consommée pour son hydratation étant données que les valeurs de limites de liquidité ont été obtenues après 1 heure de mise en contact de la chaux avec le matériau humide, la chaux vive s'étant alors entièrement hydratée.

Dans les deux cas, une compression de la double couche électronique devrait être observée suite à l'ajout de cation conduisant à une diminution de la limite de liquidité. Or un second paramètre doit être pris en compte : l'arrangement des particules. En effet d'après la figure 41, l'arrangement des particules évolue en fonction de la concentration en additif et en fonction du pH. Dans le cas du traitement au chlorure de sodium seule la concentration en sel est modifiée alors que le pH augmente légèrement par hydrolyses des surfaces latérales (Partie B figure 46c). Les particules passent d'un état dispersé à un arrangement face-face (FF) facilitant le glissement des particules entrainant donc une diminution de la limite de liquidité. Dans le cas d'un traitement à la chaux, nous pouvons imaginer que les particules passent d'un état dispersé à une structure floculée de type côté-face (EF) par exemple, comme proposé à fort pH dans le cas de la présence de sodium. Une telle structure (EF) sera plus cohésive et donc plus résistive qu'une structure face-face. Par conséquent une quantité d'eau plus importante sera nécessaire pour faciliter le glissement des particules les unes par rapport aux autres expliquant l'augmentation de la limite de liquidité.

Nous allons à présent évaluer la cohésion des matériaux traités en fonction du temps de cure (figures 44a-c), afin de vérifier si les modifications de cohésion sont la conséquence d'une modification de la consistance des matériaux au cours de la cure, comme cela a été observé pour les matériaux bruts. L'évolution de la cohésion a été représentée en fonction de l'indice de consistance pour chaque matériau à l'aide des limites d'Atterberg de chaque traitement sur les figures 45a-c.

2.3.1. Evaluation de la cohésion des matériaux traités au sel

Les matériaux traités au chlorure de sodium (NaCl) présentent des cohésions équivalentes aux matériaux bruts quel que soit le temps de cure (figure 44). Une légère augmentation de la cohésion au cours du temps de cure est attribuable à une légère diminution de la teneur en eau, qui augmente la consistance des matériaux. Le traitement des matériaux au chlorure de sodium ne permet pas d'améliorer leur cohésion.

2.3.2. Evaluation de la cohésion des matériaux traités à la chaux vive

Les matériaux traités à la chaux présentent une augmentation immédiate et progressive de leur cohésion au cours de la cure (figure 44). Les cohésions de l'altérite Vigneux blanc (L-400 µm) et de la kaolinite Polwhite (KP) (Maubec 2010) sont de 20 et 25 kPa respectivement dès le premier jour de traitement pour atteindre des cohésions de l'ordre de 80 et 100 kPa au bout de 98 jours de cure à 20°C. Concernant le matériau riche en muscovite MU247 (M) une augmentation de la cohésion au cours de la cure est également observée, mais de moindre importance par rapport aux deux autres matériaux avec seulement 30 kPa au bout de 98 jours de cure.

La modification de l'arrangement des particules influe fortement sur la cohésion des matériaux de manière immédiate. Dans le cas du matériau MU247, les faibles valeurs de cohésion peuvent s'expliquer par la granulométrie élevée des particules et la forte teneur en eau des matériaux.

Le gain de cohésion de ces matériaux traités à la chaux est, en partie, dû à une augmentation de la consistance des matériaux dont l'indice augmente immédiatement de 0 à 0,6, consécutivement à une diminution de la teneur en eau lors de l'hydratation de la chaux vive et des modifications des limites d'Atterberg. Néanmoins cette modification de la consistance des matériaux n'est pas seule responsable du gain de cohésion des matériaux comme cela a pu être observé au bout de 1 heure de traitement (Cuisinier et al. 2010). En effet la cohésion des matériaux traités à la chaux dévie de plus en plus de la ligne de base, définie par la résistance des matériaux bruts en fonction de l'indice de consistance, au cours du temps de cure avec une teneur en eau qui reste stable (figure 45).

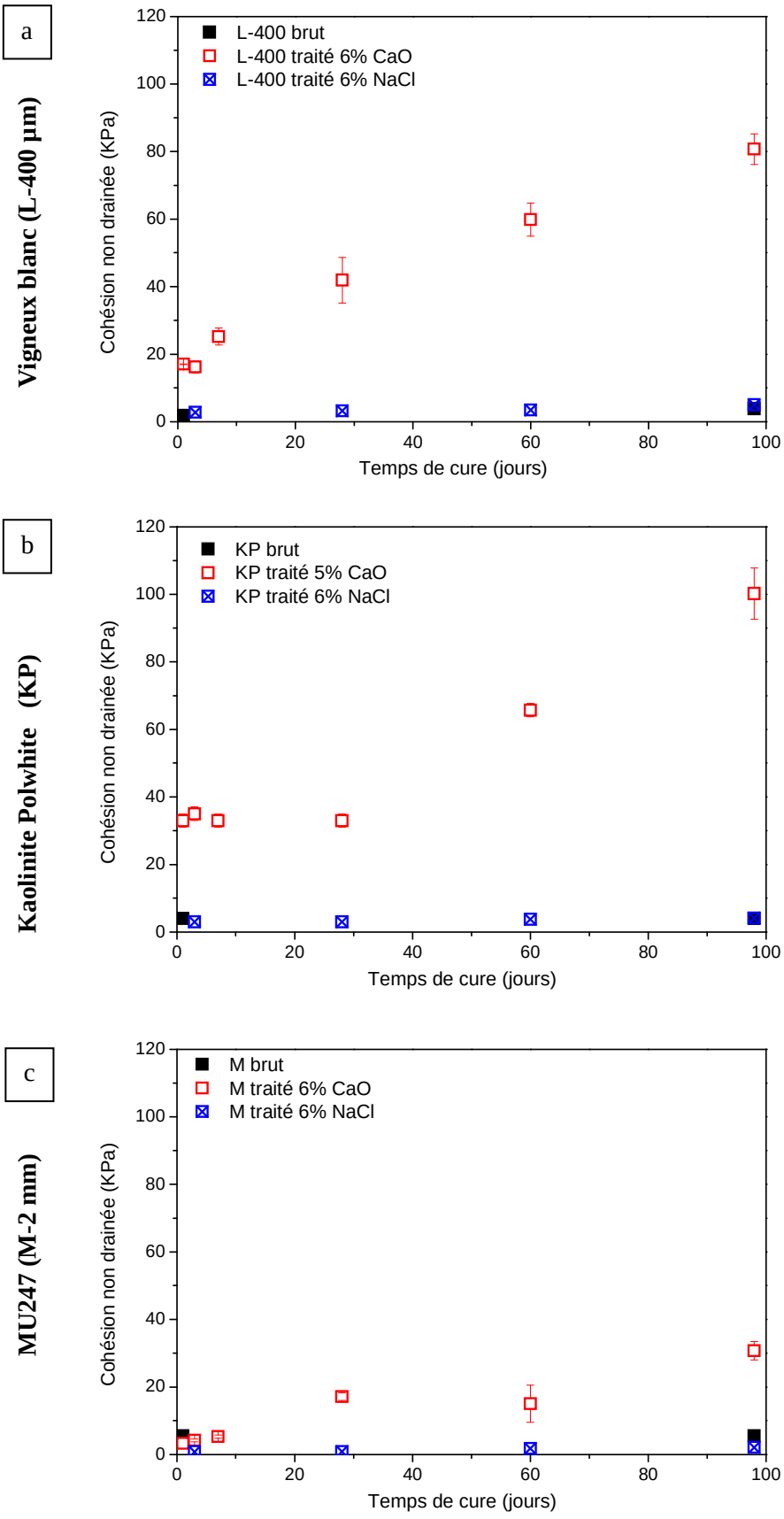


Figure 44 : Résistance au cisaillement des matériaux traités en fonction du temps de cure (a) Vigneux blanc (L-400 µm) ; (b) kaolinite Polwhite (KP) (Maubec 2010) ; (c) MU247 (M)

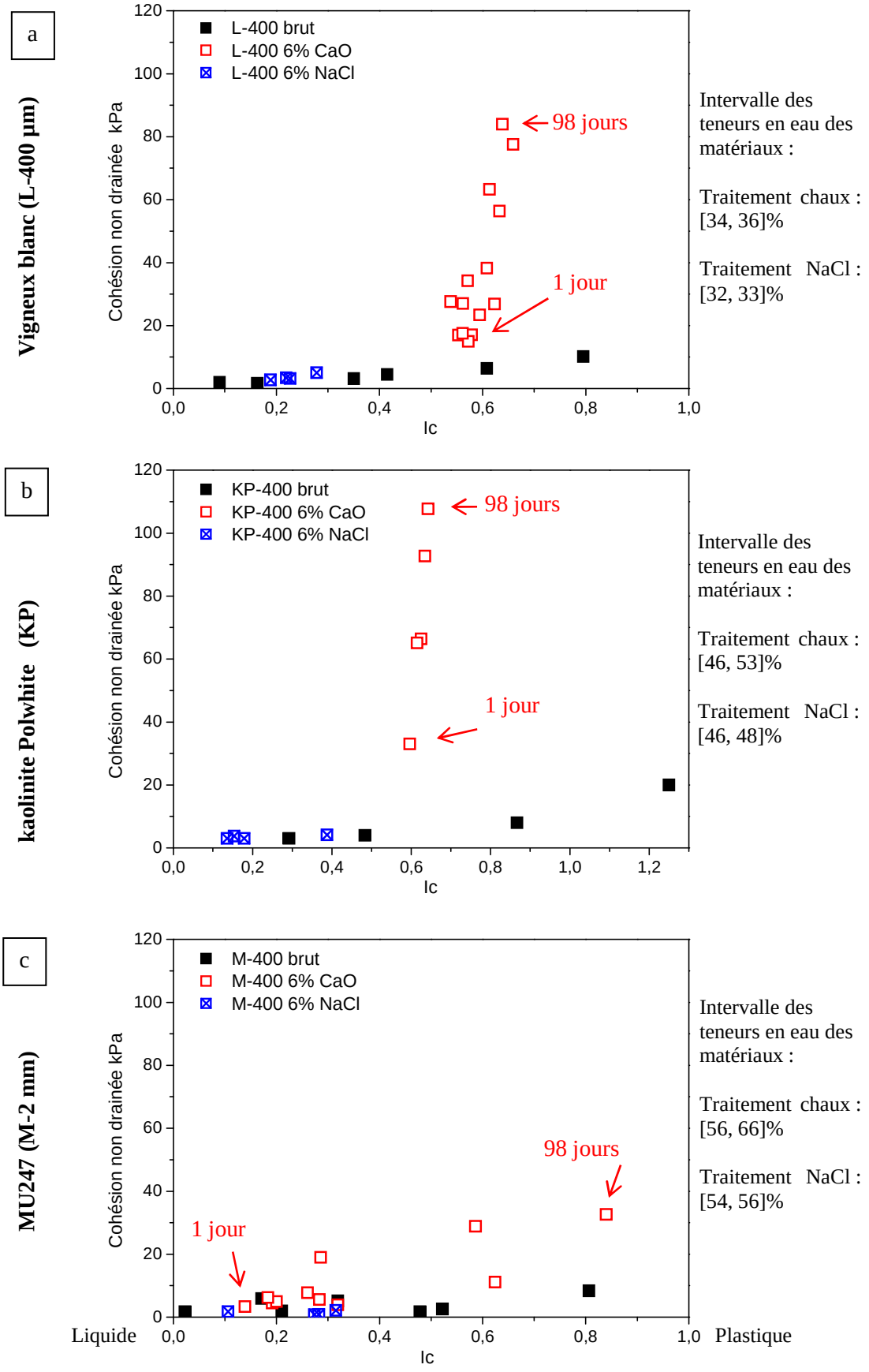


Figure 45 : Résistance au cisaillement des matériaux traités en fonction de l'indice de consistance (a) Vigneux blanc (L-400 µm) ; (b) kaolinite Polwhite (KP) (Maubec 2010 ; Cuisinier 2010) ; (c) MU247(M)

Dans la problématique de valorisation des matériaux sur chantier, il est nécessaire d'améliorer la cohésion des matériaux afin d'espérer pouvoir les utiliser. Ce gain de cohésion est observé lors du traitement des matériaux à la chaux de manière immédiate et progressive au cours de la cure. Néanmoins, il faut souligner que le gain de cohésion remarquable pour l'altérite et la kaolinite Polwhite n'est pas aussi important pour le matériau MU247 riche en muscovite. Une hypothèse pouvant expliquer ces faibles performances est sa granulométrie élevée et la morphologie particulière des muscovites (grandes plaquettes dont la granulométrie est à 80% entre 200 et 300 µm). Les faibles performances acquises avec ce matériau sont discutées plus en détail dans le chapitre IV.

Bilan : Evaluation de la cohésion des matériaux naturels et traités à la chaux et au sel

Les matériaux naturels présentent des cohésions faibles, de l'ordre de quelques kPa, dépendantes de l'indice de consistance des matériaux, c'est-à-dire de leur teneur en eau par rapport aux limites d'Atterberg.

Les matériaux traités au sel ne présentent pas d'augmentation de la cohésion des matériaux. Le traitement entraine une compression de la double couche électronique et l'arrangement des particules qui passe d'un état dispersé à un état floculé de type face-face.

Les matériaux traités à la chaux présentent un gain de cohésion immédiat dû à la modification de la consistance des matériaux, d'une part suite à la diminution de la teneur en eau des matériaux, et d'autre part en raison de la modification de l'arrangement des particules suite au traitement. Le matériau passe d'un état dispersé à un état floculé de type face-côté. Un gain de cohésion progressif au cours de la cure est observé, attribué à une modification des interactions entre les particules et une augmentation des forces de frottement. Ces deux points sont discutés dans la suite de ce chapitre.

3 Conclusion

L'introduction bibliographique de cette partie a mis en évidence deux composantes à la résistance au cisaillement d'après la distinction classique : une composante de cohésion chimique entre particules et une composante physique de forces de frottement entre agrégats et particules. Ainsi, la modification des interactions électrostatiques entre particules entraine une modification de l'arrangement des particules. Un arrangement de type floculé face-côté comme dans le cas des traitements à la chaux augmente les contacts entre particules et par conséquent leur cohésion. Les

modifications minéralogiques au cours des traitements peuvent également entrainer des modifications microstructurales par le développement de phases entre les agrégats et entre les particules.

Ces différentes hypothèses vont être investiguées dans la suite de ce chapitre en caractérisant dans un premier temps les modifications induites à court terme par des mesures de potentiel zêta et de diamètre hydrodynamique des particules. Nous évaluerons en parallèle les conséquences des modifications de cohésion des matériaux sur leur sensibilité à l'eau. Dans un second temps, les gains de cohésion observés à long terme seront caractérisés par une étude minéralogique des matériaux traités. L'évaluation de la résistance en compression simple des matériaux traités permettra de suivre à l'échelle macroscopique, les modifications induites par les traitements à l'échelle microscopique.

Partie B Réactivité des matériaux à court terme

La forte sensibilité à l'eau des altérites est le point critique pour ces sols, entrainant une forte diminution de la cohésion des matériaux. L'origine de cette sensibilité à l'eau a été mise en évidence au chapitre II avec de fortes interactions répulsives entre les minéraux de kaolinite et de muscovite. Afin d'améliorer les performances des altérites et de permettre leur valorisation, il faut donner une forte cohésion aux matériaux afin de réduire leur sensibilité à l'eau. La partie précédente a permis de démontrer qu'un gain de cohésion peut être obtenu par un traitement à la chaux avec une modification immédiate, puis une augmentation progressive de cette cohésion au cours du temps.

Nous allons dans un premier temps évaluer les modifications d'interactions entre particules en suivant leur comportement en suspension par mesure de potentiel zêta et du diamètre hydrodynamique des particules. Dans un second temps, nous allons évaluer l'efficacité de ces gains de cohésion par mesure du gonflement libre des matériaux traités.

1 Evaluation de la stabilité des suspensions traitées

Nous avons introduit dans la partie précédente un premier aperçu des modifications des interactions et du comportement des particules lors de leur traitement, en considérant les variations de limites de liquidité. En effet la propriété macroscopique de limite de liquidité est fortement liée aux interactions électrostatiques entre particules et à leur arrangement. Nous allons à présent évaluer ces modifications par mesure du potentiel zêta des suspensions, en présence de différents électrolytes, afin de mettre en évidence la spécificité d'un traitement à la chaux par rapport au traitement avec différents sels. Trois solutions salines sont utilisées, contenant du chlorure de sodium (NaCl), du chlorure de potassium (KCl) et du chlorure de calcium ($CaCl_2$) ainsi que deux solutions d'hydroxydes (soude NaOH et potasse KOH) en plus de la solution obtenue à partir de chaux.

Ces mesures ont été réalisées pour les matériaux kaolinite Polwhite (KP-0,5 µm), MU247 (M-0,5 µm) et Vigneux marron (G-0,5 µm). Toutes les suspensions ont été choisies inférieures à 0,5 µm afin de garder une plage de mesure suffisante en cas de fortes modifications du diamètre hydrodynamique des particules. Les mesures ont été réalisées en continu, permettant de suivre les modifications du potentiel zêta et du diamètre hydrodynamique des particules en fonction de la concentration en solution saline et en solution d'hydroxyde (détails du protocole en Annexe I). Les résultats obtenus lors du traitement de la kaolinite Polwhite (KP-0,5 µm) seront tout d'abord présentés en détail, puis les résultats du matériau MU247 (M-2 µm) et de l'altérite Vigneux marron (G-0,5 µm).

1.1. Caractérisation des modifications de surface de la kaolinite Polwhite

1.1.1. Réactivité de la kaolinite Polwhite avec les solutions salines

Le potentiel zêta et le diamètre hydrodynamique des particules en suspension, en fonction de la concentration en électrolyte, ont été déterminés jusqu'à une concentration d'environ 1 mol.L^{-1} (figure 46a et 46b respectivement). Nous avons également suivi l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH de la suspension au cours des mesures (figure 46c).

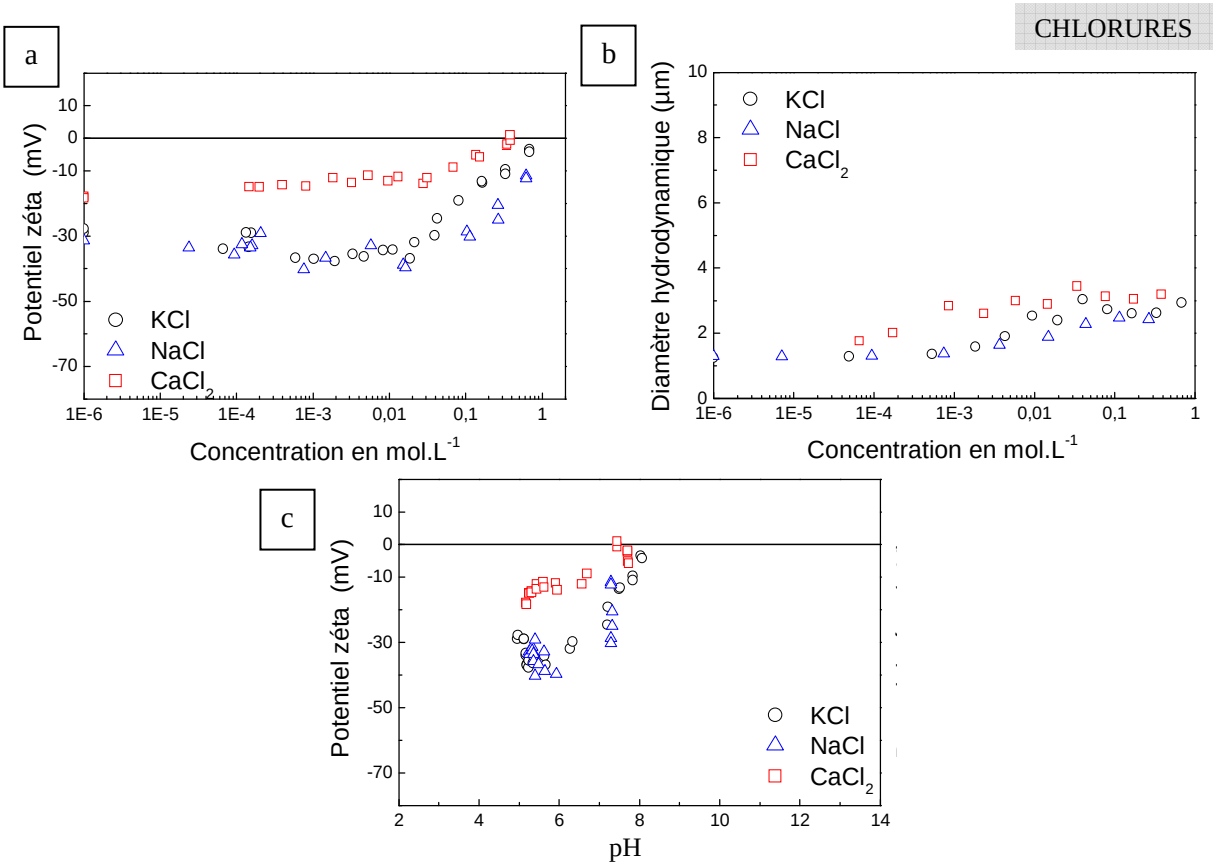


Figure 46 : Suspension de kaolinite Polwhite (KP-0,5 µm) avec différents chlorures (a) Suivi du potentiel zêta et (b) du diamètre hydrodynamique en fonction de la concentration en différentes solutions salines (KCl, NaCl, et $CaCl_2$) ; (c) Suivi du potentiel zêta en fonction du pH

Les mesures de potentiel zêta débutent à un potentiel zêta de l'ordre de -30 mV pour un pH initial de 5. Avec l'augmentation de la teneur en électrolyte les interactions entre particules sont modifiées. Nous pouvons discuter de manière conjointe des traitements au chlorure de sodium et au chlorure de potassium entrainant une légère augmentation en absolu du potentiel zêta des suspensions jusqu'à -40 mV pour des concentrations de 0,01 mol.L^{-1}, puis une remontée des potentiels zêta vers zéro avec un effet légèrement supérieur pour la solution de chlorure de potassium. La première phase d'augmentation du potentiel zêta peut être attribuée à une légère augmentation du pH entrainant le développement de charges négatives variables. La seconde étape de réduction du potentiel zêta est une conséquence de l'augmentation du nombre de cations au voisinage des particules chargées

négativement qui viennent écranter les charges et réduire l'épaisseur de la double couche électronique. Pour rappel, la longueur de Debye, définissant l'épaisseur de la couche diffuse, diminue avec l'augmentation de la force ionique de la solution et de la valence des cations (détails en Annexe I). En ce qui concerne les modifications induites par l'ajout de la solution de chlorure de calcium, nous observons immédiatement une réduction de la valeur absolue du potentiel zêta en fonction de la concentration en solution jusqu'à une inversion du potentiel zêta pour les fortes concentrations de l'ordre de 0,6 mol.L^{-1}.

La différence de comportement des suspensions envers les cations Na^+, K^+ et Ca^{2+} provient de la valence des cations. Ainsi les cations divalents de Ca^{2+} permettent une compression plus importante de la double couche électronique par rapport aux monovalents Na^+ et K^+. D'ailleurs le comportement des ions monovalents est dit indifférent. Ils sont attirés par la surface de manière purement électrostatique. Leur concentration augmentant, le potentiel diminue et tend vers zéro de manière asymptotique. Les cations divalents sont adsorbés de manière spécifique à la surface des particules, c'est-à-dire de manière sélective, formant des complexes de surface. Ces ions permettent une diminution du potentiel et la neutralisation jusqu'à inversion du potentiel en cas de surcompensation des charges (Israelachvili 1985 ; Hunter 1993).

La nature des liaisons et des interactions en présence de calcium fera l'objet de la discussion du chapitre IV.

En parallèle à la modification de la réactivité de surface et des interactions entre particules confirmé par l'évolution du potentiel zêta, nous pouvons observer une modification du diamètre hydrodynamique des particules (figure 46b). Une augmentation progressive de 1 à 3 µm est observée de manière plus rapide lors du traitement avec le chlorure de calcium. Les modifications des interactions et l'écrantage des charges négatives de surface entrainent une modification de l'arrangement des minéraux, comme cela a été introduit dans la partie A concernant la cohésion des matériaux. Selon les schémas de la figure 41, les particules passent d'un état dispersé à un assemblage de type face-face.

1.1.2. Réactivité de la kaolinite Polwhite avec les solutions d'hydroxydes

Nous avons déterminé l'évolution du potentiel zêta et du diamètre hydrodynamique des particules en suspension en fonction de la concentration en solution d'hydroxyde de sodium, de potassium et de calcium, jusqu'à une concentration d'environ 1 mol.L^{-1} (figure 47a et 47b respectivement). Nous avons également suivi l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH de la suspension au cours des mesures (figure 47c) de manière similaire aux chlorures.

Nous pouvons, comme dans le cas précédent, discuter des traitements à la soude et la potasse de manière commune car les résultats sont très proches. Le traitement à la chaux sera discuté dans un

second temps. Nous remarquons tout d'abord que les mesures de potentiel zêta pour les traitements à la soude et à la potasse débutent à des potentiels zêtas plus élevés puisque le pH en début de mesure est de 8. Nous observons, comme dans le cas des chlorures, deux étapes : une première avec une augmentation du potentiel zêta en valeur absolue suite à la déprotonation des groupements silanol et aluminol de surface et une seconde étape de diminution de la valeur absolue des potentiels zêta vers zéro sans toutefois jamais l'atteindre. Comme dans le cas des chlorures, l'adsorption de manière non spécifique des cations Na^+ et K^+ entraine une contraction de la double couche électronique. Une augmentation du diamètre hydrodynamique (figure 47b) est observée pour de fortes concentrations en cations traduisant une floculation des particules.

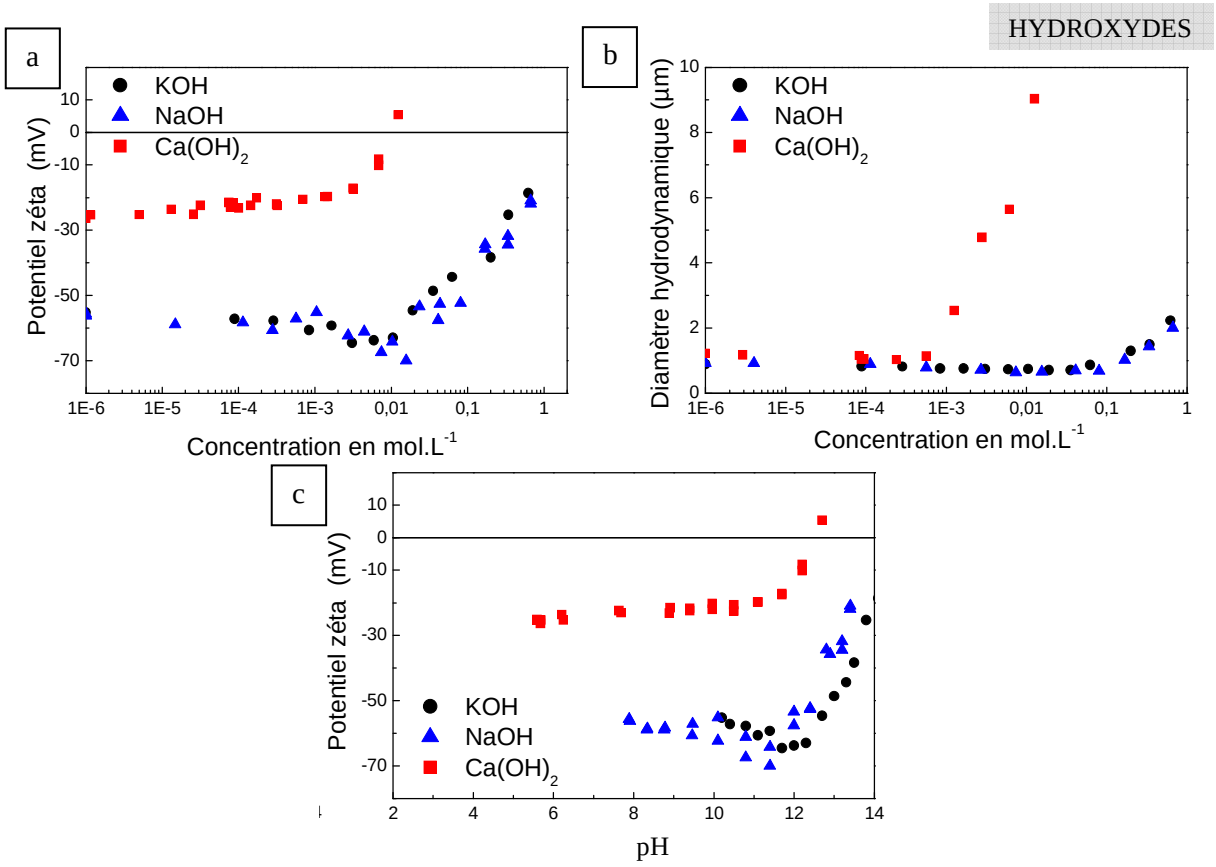


Figure 47 : Suspension de kaolinite Polwhite (KP-0,5 µm) envers différents hydroxydes (a) Suivi du potentiel zêta et (b) du diamètre hydrodynamique en fonction de la concentration en différentes solutions (KOH, NaOH, et $Ca(OH)_2$) ; (c) Suivi du potentiel zêta en fonction du pH

Les modifications induites dans le cas du traitement des suspensions à l'aide de la chaux sont remarquables par rapport à celles induite par la soude ou la potasse. Nous n'observons pas d'augmentation de la valeur absolue du potentiel zêta des suspensions en fonction de la concentration mais une diminution progressive jusqu'à une modification drastique pour une concentration de l'ordre de 0,01 $mol.L^{-1}$. Ce comportement a également été mis en évidence dans l'étude du potentiel zêta d'une kaolinite en présence de calcium en faisant varier le pH (Atesok et al. 1988). Cette modification

drastique du potentiel zêta entrainant l'inversion du potentiel est couplée à une forte modification du diamètre hydrodynamique des suspensions (figure 47b). Cette modification de l'arrangement des particules est à corréler avec les observations de la partie A. Les données de la figure 41 prédisent un empilement de type agrégation de particules en côté-face en présence de sodium à pH élevé. Or nous n'observons pas de modifications de l'arrangement des particules aussi drastique que peuvent l'être les modifications induites par un traitement à la chaux. Par conséquent nous pouvons nous demander si l'arrangement des particules lors du traitement à la chaux est différent ou bien si les agrégats sont plus gros en raison de forces de cohésion plus importantes, permettant de floculer les particules de manière aussi importante ?

Ces observations démontrent bien la spécificité du traitement à la chaux par rapport aux autres solutions. Même dans le cas du chlorure de calcium permettant une inversion du potentiel zêta, nous n'observons pas un tel phénomène de floculation des particules. Il semble évident que l'efficacité d'un traitement à la chaux provient de la présence de calcium couplé à un pH élevé dès les premiers instants de réaction. Nous montrerons par la suite l'importance du pH vis-à-vis de la dissolution des particules et de la précipitation des phases cimentaires.

Si nous essayons de comprendre les mécanismes d'interactions entre les ions calcium et les surfaces des minéraux, nous devons nous intéresser à la nature de l'adsorption de ces cations à la surface des minéraux. Cet effet d'adsorption spécifique de la part du calcium a également été mis en évidence par des isothermes d'adsorption du calcium en fonction du pH au même titre que les cations métalliques de fer, chrome, cuivre ou cobalt (figure 48). Le calcium commence à s'adsorber sur la surface à partir de pH supérieurs à 6 pour une adsorption progressive en fonction du pH. Nous pouvons ainsi corréler la diminution du potentiel zêta immédiatement lors de l'introduction de chaux à cette adsorption. Cependant, ces données d'adsorption ne permettent pas de prévoir la nature de l'affinité du calcium avec la surface, à savoir la formation de complexes de sphère interne ou de sphère externe. A des pH supérieurs à 12, le calcium se trouve principalement sous la forme $CaOH^+$ pour environ 80% et Ca^{2+} pour environ 20%.

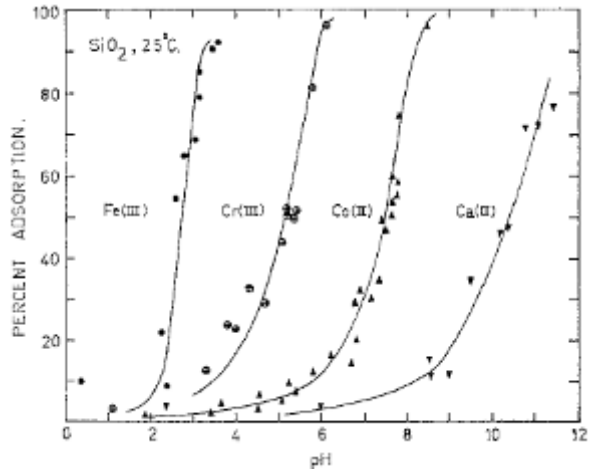


Figure 48 : Isotherme d'adsorption du calcium sur du quartz en fonction du pH (James et Healy 1972)

Nous pouvons également nous interroger sur la précipitation de portlandite dans le système. En effet, le calcium précipite théoriquement sous la forme de portlandite $Ca(OH)_2$ pour des pH supérieurs à 12,6. D'après les données de la référence ayant mené l'étude d'adsorption présentée figure 48 (James et Healy 1972), le pH de précipitation de portlandite pour une concentration de calcium (Ca^{2+}) en solution de 1,4 10^{-4} mol.L^{-1} devrait être de 12,7 (produit de solubilité de la portlandite à 25°C de 5,5 10^{-6}). Or l'adsorption de calcium débute dès un pH de 8. Donc la précipitation de $Ca(OH)_2$ n'est pas responsable de la diminution du potentiel, en tout cas à bas pH. Mais qu'en est-il à pH supérieur à 12, soit pour une concentration de 0,01 mol.L^{-1} ? Nous discuterons plus en détail de ces aspects de réactivité dans le chapitre IV.

1.2. Caractérisation des modifications de surface du matériau MU247

Le potentiel zêta et le diamètre hydrodynamique de la suspension de MU247 (M-0,5 µm) en fonction de la concentration en électrolyte ont également été déterminés de manière similaire au matériau kaolinite Polwhite. Les résultats sont présentés sur la figure 49 regroupant les mesures avec les solutions de chlorures et les hydroxydes.

Les évolutions des potentiels zêtas sont très proches de celles observées pour le matériau kaolinite Polwhite. Nous nous bornerons à signaler les différences les plus importantes, les conclusions générales étant identiques. Nous pouvons tout d'abord observer que les potentiels zêta des suspensions traitées avec les solutions d'hydroxydes débutent bien tous à la même valeur de pH de 5.

Une différence significative par rapport au traitement de la suspension de kaolinite Polwhite avec le chlorure de calcium est l'inversion du potentiel zêta de la suspension à des concentrations beaucoup plus faibles. On observe l'inversion du potentiel zêta pour une concentration de 1 10^{-3} mol.L^{-1} en chlorure de calcium alors qu'elle est observée à une concentration de l'ordre de 6 10^{-2}

mol.L^{-1} pour la kaolinite Polwhite. La reproductibilité de cette observation a été vérifiée. Nous pouvons également noter une inversion du potentiel zêta avec la solution de chlorure de potassium que nous n'observons pas pour la kaolinite Polwhite. Le fait que le potentiel zêta initial de la suspension soit à un potentiel inférieur, en valeur absolue, -20 mV au lieu de -30 mV, pourrait expliquer que pour une même concentration en cations on aurait un excédent de cations pour le matériau MU247.

En ce qui concerne le traitement à la chaux de la suspension de MU247, le point d'inversion du potentiel est très proche de celui de la kaolinite Polwhite. On observe également l'augmentation drastique du diamètre hydrodynamique des particules, ou devrait-on dire des agrégats de particules.

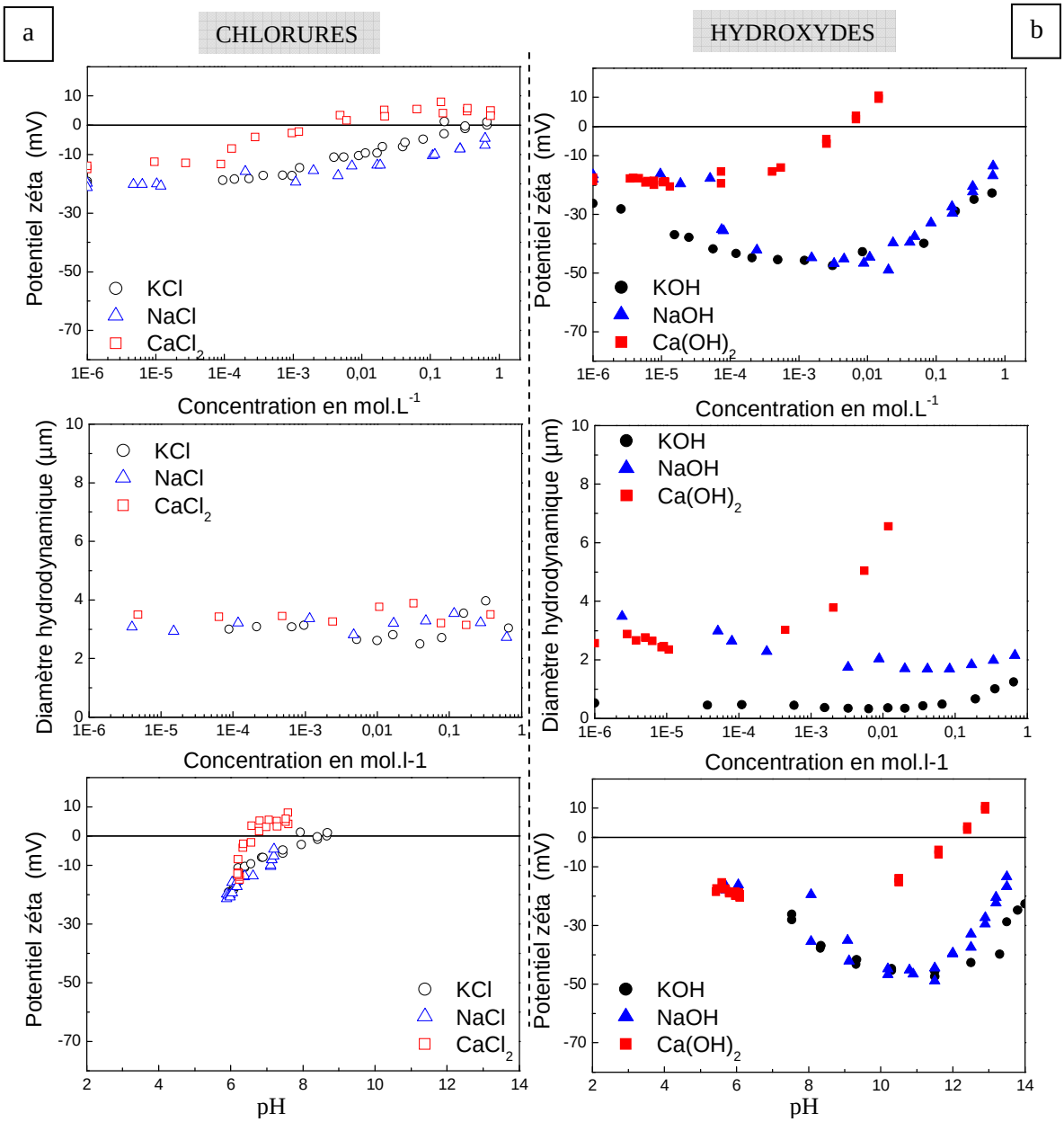


Figure 49 : Mesure du potentiel zêta pour le matériau MU247 (M-0,5 µm) traité en fonction de la concentration de différentes solutions salines (a) (KCl, NaCl, et $CaCl_2$) et de différents hydroxydes (b) (NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$).

1.3. Caractérisation des modifications de surface de l'altérite Vigneux marron

Le potentiel zêta et le diamètre hydrodynamique de la suspension de l'altérite Vigneux marron (G-0,5µm) en fonction de la concentration en électrolyte ont également été déterminés de manière similaire aux précédents matériaux. Les résultats sont présentés sur la figure 50 regroupant les mesures avec les solutions de chlorures et les hydroxydes.

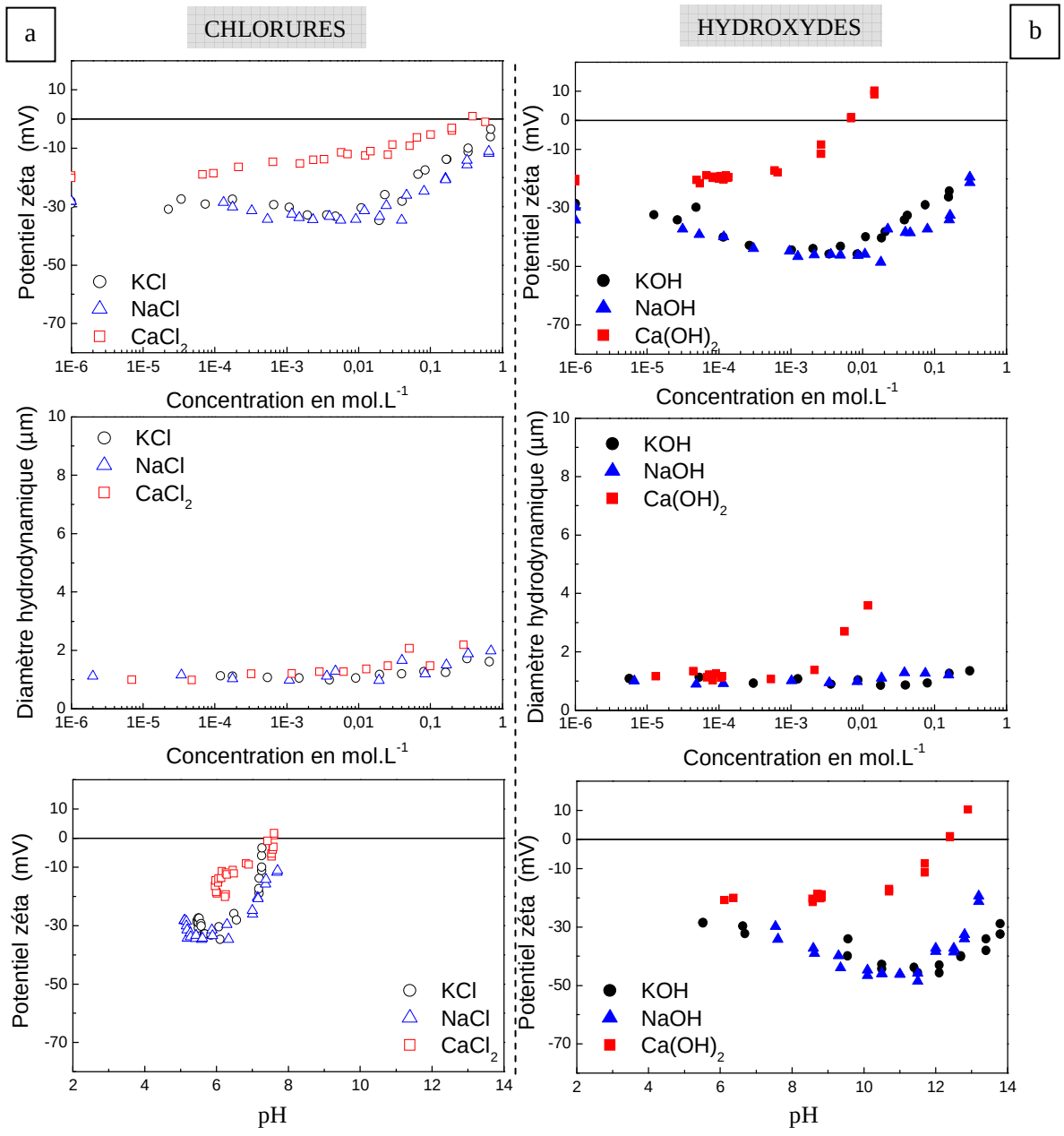


Figure 50 : Mesure du potentiel zêta pour l'altérite Vigneux marron (G-0,5 µm) traité en fonction de la concentration de différentes solutions salines (a) (KCl, NaCl, et $CaCl_2$) et de différents hydroxydes (b) ($NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$)

Les conclusions obtenues avec le matériau kaolinite Polwhite sont valables pour les modifications observées avec le matériau Vigneux marron. On peut noter que l'inversion du potentiel zêta lors du traitement au chlorure de calcium est obtenue pour une concentration de l'ordre de 0,3 $mol.L^{-1}$ et que nous n'observons pas de point d'inversion pour le traitement au chlorure de potassium.

De manière identique aux autres matériaux, le traitement à la chaux permet une forte modification de l'arrangement des particules conduisant à leur floculation.

L'identification de la sensibilité à l'eau a été examinée ici par l'évaluation du comportement des particules en suspension par mesure de potentiel zêta. Cette sensibilité résulte des fortes interactions répulsives entre les minéraux de kaolinite et de muscovite. Cette méthode permet de mettre en évidence l'annihilation des charges globales en écrantant les charges de surface par les cations de calcium lors du traitement à la chaux. En parallèle, le phénomène de floculation des particules, souvent cité dans les tout premiers mécanismes lors du traitement des sols à la chaux, est validé par ces observations. La spécificité du traitement à la chaux a été clairement mise en évidence par ces mesures.

Les conclusions de cette étude permettent de valider les hypothèses émises pour expliquer les modifications de cohésion dans les tous premiers instants mis en évidence par les mesures de résistance au cisaillement. Le gain de cohésion résulte d'une modification des interactions entre particules par leur attraction, et consécutivement d'une modification de leur arrangement.

Bilan : Evaluation de la stabilité de suspensions traitées

Le suivi de la réactivité des particules en fonction de la concentration en différents électrolytes a permis de mettre en évidence la spécificité des traitements à la chaux par rapport à différentes solutions salines de chlorure de sodium, de potassium et de calcium et solutions d'hydroxydes de sodium et de potassium.

Le comportement différent des cations monovalents et des cations divalents a été mis en évidence. Les cations monovalents ont un comportement dit « indifférent » permettant de réduire l'épaisseur de la double couche électronique tandis que le calcium permet une réduction de l'épaisseur de la double couche mais également une inversion du potentiel zêta.

Cette étude a permis de mettre en évidence la nécessité d'associer un pH élevé au cation de calcium afin de modifier fortement les interactions entre particules jusqu'à conduire à une floculation des particules observée par la forte modification du diamètre hydrodynamique des agrégats.

2 Effet du gain de cohésion sur la sensibilité à l'eau

Les conséquences macroscopiques des modifications de réactivité entre particules induites lors d'un traitement à la chaux pour les altérites et les deux matériaux modèles, la kaolinite Polwhite (KP) et le MU247 (M-2 mm), vont être évaluées par des essais de gonflement libre. Nous allons comparer le traitement à la chaux aux traitements à l'aide des différents sels de chlorures et aux hydroxydes de sodium et de potassium employés lors de la caractérisation physico-chimique des traitements.

2.1. Evaluation de la sensibilité à l'eau suite à un traitement à la chaux

Après nous être assurés que la nature de la chaux employée, chaux vive (CaO) ou chaux hydratée ($Ca(OH)_2$), lors des traitements n'avait pas d'influence, nous avons choisi de traiter les sols à l'aide de la chaux vive. En effet, en s'hydratant, la chaux vive provoque un dégagement de chaleur ($CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 1200$ kJ/kg). Aucune différence à court terme, dès une heure de traitement, ou à long terme, au bout de 28 jours de cure, n'a été mise en évidence. Les éprouvettes des matériaux traités ont été préparées et stockées suivant le protocole présenté au paragraphe 3.2 du chapitre I.

2.1.1. Effet du traitement en fonction de la minéralogie des matériaux

Les matériaux modèles, kaolinite Polwhite (KP) et MU247 (M-2 mm), ainsi que trois altérites, Betton rose (A-2 mm), Gouarec blanc (D-2 mm) et Vigneux marron (G-2 mm), sont traités à 6% en chaux vive afin d'évaluer les gains de cohésion du point de vue de la sensibilité à l'eau des matériaux. Des temps de cure de 1 heure jusqu'à 28 jours à 20°C et de 2 jours jusqu'à 37 jours à 50°C, ont été appliqués. Les temps de cure des traitements à 50°C sont converties en temps équivalent à 20°C pour la présentation des données avec, pour rappel, un facteur 30 pour 2 jours à 50°C et un facteur 14 pour les plus longues échéances (paragraphe 3.4 au chapitre I).

Un traitement à 6% en chaux vive permet une diminution immédiate du gonflement dès 1 heure de traitement, de l'ordre de 50% pour le matériau kaolinite Polwhite (figure 51). Le gonflement diminue lentement jusqu'à 28 jours de cure à 20°C. Les éprouvettes en cure à 50°C voient leur sensibilité à l'eau diminuer beaucoup plus rapidement jusqu'à annihilation après 15 jours de traitement à 50°C équivalent à 210 jours à 20°C. Le matériau MU247 traité à 6% de chaux vive présente également une diminution immédiate du gonflement de l'ordre de 50% jusqu'à annihilation après 7 jours de traitement à 20°C.

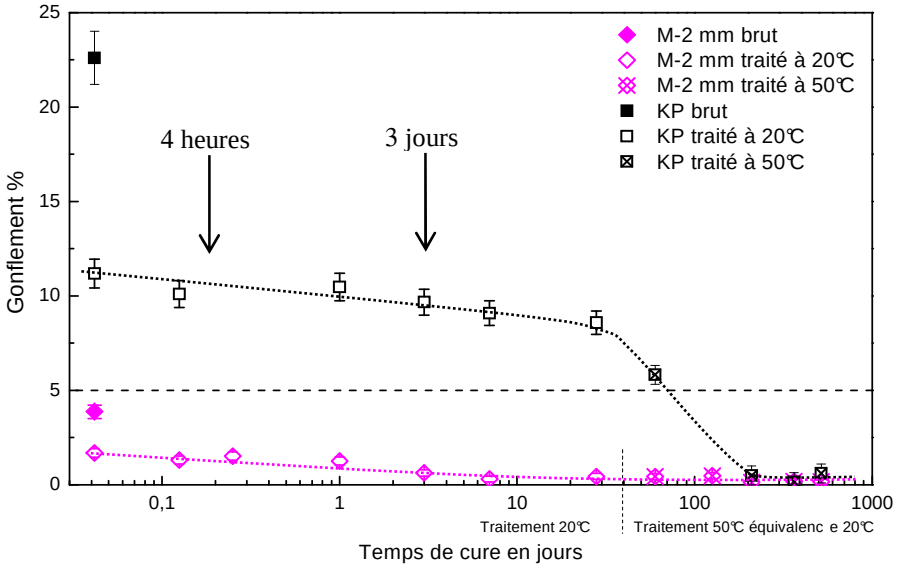


Figure 51 : Gonflement libre des matériaux modèles bruts et traités à 6% de chaux vive à 20°C et 50°C. kaolinite Polwhite (KP) et MU247 (M-2 mm)

Les altérites présentent des gonflements naturels d'environ 18% pour Betton rose (A-2 mm) et d'environ 12% et 9% pour Gouarec blanc (D-2 mm) et Vigneux marron (G-2 mm). Le traitement à la chaux permet de réduire de manière immédiate le gonflement de 20 à 40% (figure 52). Le gonflement est annihilé totalement pour des temps cure de 28 jours dans le cas des matériaux de Betton rose et de Vigneux blanc, et pour des temps un peu plus longs pour le matériau Gouarec blanc, une centaine de jours à 20°C d'après les mesures réalisées à 50°C.

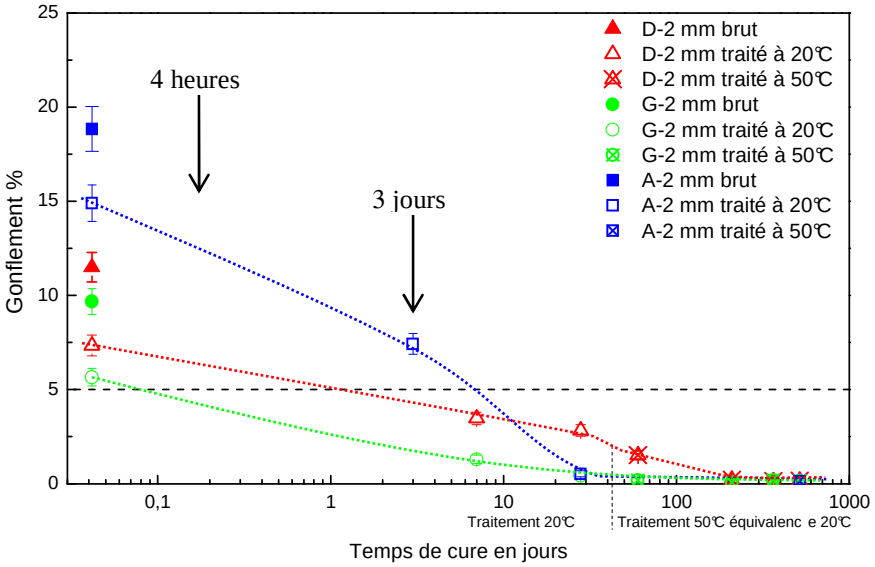


Figure 52 : Gonflement libre des altérites brutes et traitées à 6% de chaux vive à 20°C et 50°C. Gouarec blanc (D-2 mm), Vigneux marron (G-2 mm) et Betton rose (A-2 mm)

De façon standard, l'essai d'aptitude lors d'un traitement à la chaux est évalué après une cure de 3 jours. Sur les trois altérites évaluées, deux respectent le critère d'un gonflement inférieur à 5%, représenté par la ligne pointillée sur les figures 51 et 52. Dans le cas des traitements aux liants hydrauliques ou mixte, l'aptitude est évaluée après une cure de 4 heures seulement. En fonction de ces résultats, nous nous rendons bien compte des difficultés rencontrées avec deux matériaux ne respectant pas ce critère et le troisième matériau étant limite. Concernant les matériaux modèles, la kaolinite Polwhite présente un très fort gonflement stable sur plus de 28 jours ne respectant pas le critère de l'essai d'aptitude. Au contraire, le matériau MU247 respecte le critère avec une très faible sensibilité à l'eau.

2.1.2. Effet du traitement en fonction de la teneur en chaux

L'effet de la teneur en chaux vive lors du traitement a été évalué pour le matériau Gouarec blanc (D-40 µm) pour des dosages de 2%, 6% et 10% (figure 53).

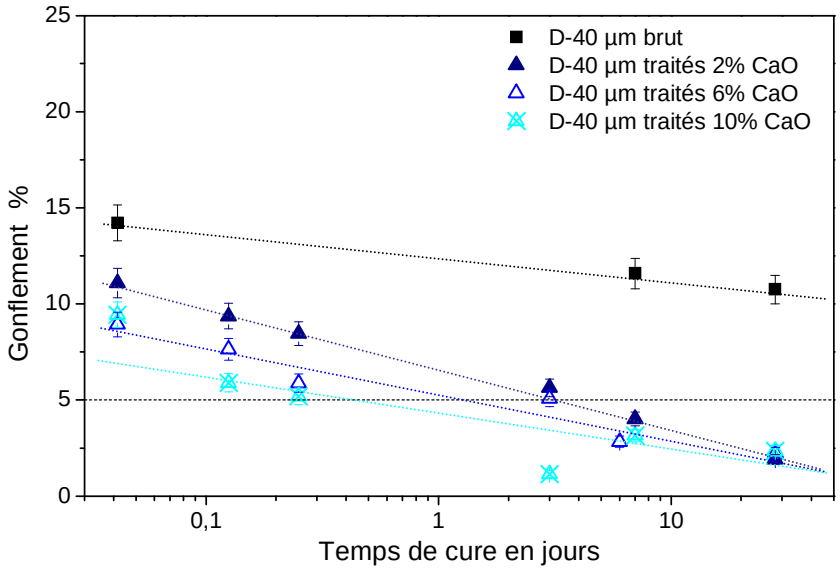


Figure 53 : Gonflement libre de Gouarec blanc (D-40 µm) à différentes teneurs en chaux vive 2, 6 et 10% en fonction du temps de cure

Dans les premières heures de traitement, la réduction du gonflement est plus importante avec un fort dosage en chaux. Au bout de 28 jours la teneur en chaux n'est plus déterminante, les trois traitements permettent de réduire le gonflement jusqu'à 2%. Un traitement à la chaux a un effet immédiat dépendant de la quantité de chaux disponible. A long terme, étant donné que la quantité de chaux n'est plus déterminante, le facteur limitant est la quantité d'éléments, silicium et aluminium, mis en solution lors de la dissolution des minéraux en présence, conséquence du pH élevé de la solution porale pour la formation et la précipitation de nouvelles phases, les phases cimentaires. Les mécanismes réactionnels à long terme font l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

Nous allons à présent évaluer les modifications macroscopiques des matériaux traités à l'aide des sels de chlorures et des hydroxydes, toujours dans l'idée de démontrer et de comprendre la spécificité d'un traitement à la chaux.

2.2. Evaluation de la sensibilité à l'eau suite à un traitement aux sels de chlorures et aux hydroxydes de sodium et de potassium

Les différents traitements caractérisés dans la première partie de ce chapitre, c'est-à-dire avec les chlorures de sodium, de potassium et de calcium ($CaCl_2$, NaCl, KCl) et les hydroxydes de sodium et de potassium (KOH, NaOH), ont été évalués pour de courtes échéances, 1 heure, 24 heures et 28 jours à 20°C, à des teneurs de 6% massique, excepté la soude à 3% massique. Les essais de gonflement libre des matériaux kaolinite Polwhite et MU247 traités sont présentés sur les figures 54a et 54b respectivement. Les résultats sont présentés de manière analogue aux figures précédentes avec le gonflement libre en fonction du temps de cure des matériaux. Les gonflements des matériaux naturels non traités et lors de leurs traitements à la chaux, sont représentés par les lignes pointillées comme données de références. Les résultats avec les différents sels et hydroxydes de sodium et de potassium sont présentés ponctuellement en fonction du temps de cure. Les conditions de préparation des éprouvettes, teneur en eau et densité sèche, ont été conservées identiques à celles des traitements à la chaux.

Les traitements aux sels de chlorure de sodium NaCl, de potassium KCl et de calcium $CaCl_2$, ne permettent pas de réduire la sensibilité des sols à l'eau. Les matériaux traités présentent des gonflements proches de ceux des matériaux bruts. Ces mesures sont bien en accord avec les remarques émises lors du suivi de la cohésion des matériaux traités au chlorure de sodium. Une modification de la réactivité de surface est engendrée par la présence de cations au voisinage des surfaces des particules entrainant une contraction de la double couche électronique. Cependant les liaisons entre les cations et les surfaces des minéraux sont de nature électrostatique et ne permettent pas un gain de cohésion fort.

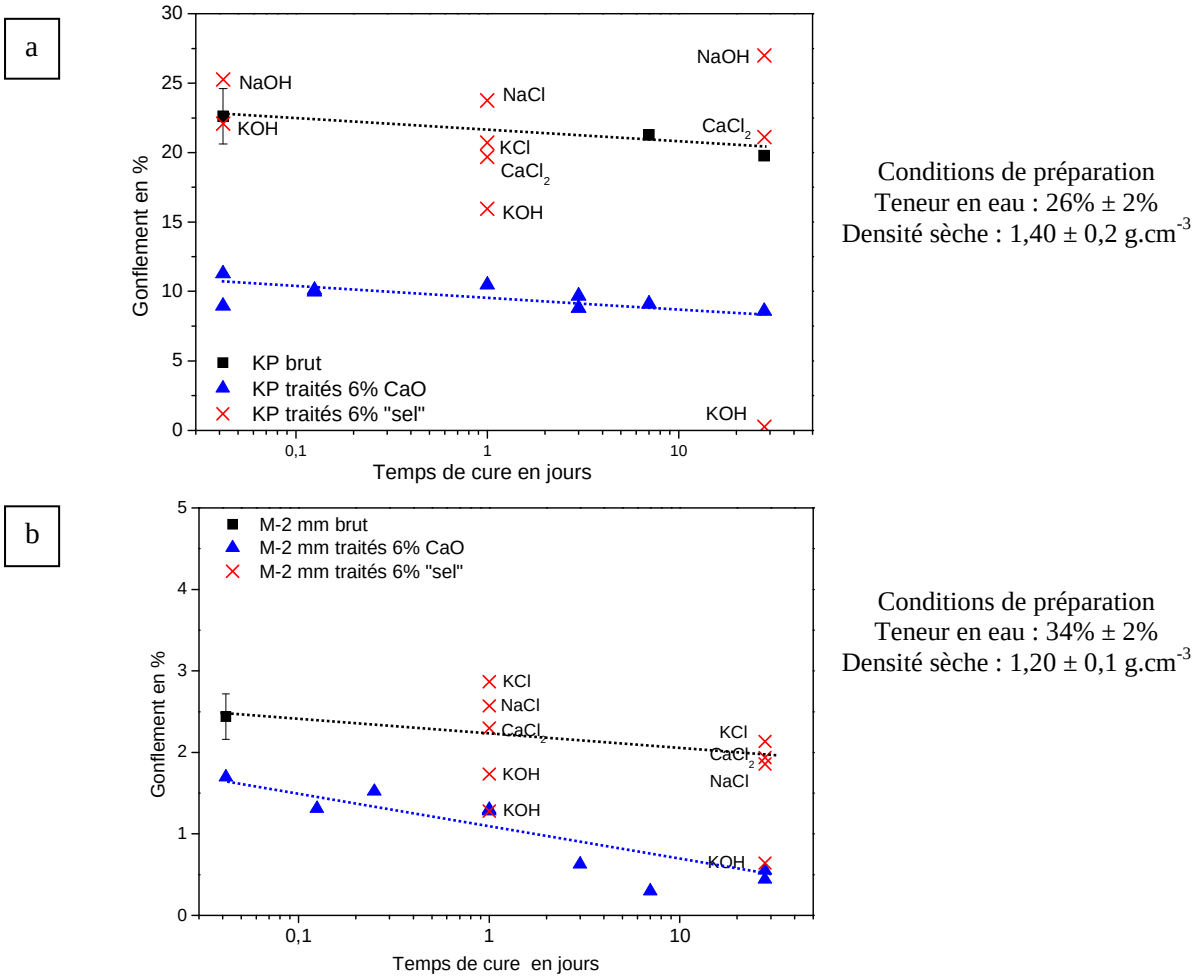


Figure 54 : Gonflement libre des matériaux traités avec différents sels et hydroxydes KCl, NaCl, $CaCl_2$ et KOH, NaOH et CaO pour trois échéances 1 heure, 24 heures et 28 jours (a) Kaolinite Polwhite (KP) ; (b) MU247 (M-2 mm)

Lors du traitement des matériaux à l'aide d'hydroxyde de potassium, une modification importante de la sensibilité à l'eau est observée progressivement au cours de la cure, avec aucun effet après 1 heure de traitement, pour atteindre après 28 jours une réduction de la sensibilité à l'eau égale ou plus importante que lors d'un traitement à la chaux. En revanche, lors du traitement des sols à la soude aucune réduction du gonflement n'est observée, au contraire un gonflement légèrement supérieur est mesuré, alors que la caractérisation des suspensions traitées avec KOH et NaOH est équivalente. Ces deux traitements ne modifient pas à long terme les matériaux de manière similaire. La caractérisation de ces différences du point de vue minéralogique est présentée dans la partie C de ce chapitre III.

Le comportement des altérites en fonction de ces différents traitements, non présenté dans le document, suivent les conclusions précédentes, c'est-à-dire une inefficacité des traitements aux sels de chlorure. Une forte modification du comportement macroscopique lors du traitement à l'hydroxyde de potassium est observée.

Bilan : Stabilisation de la sensibilité des sols par différents traitement

Lors du traitement des sols à la chaux, une réduction immédiate de la sensibilité à l'eau dès une heure de traitement est observée. Une réduction progressive, de forme logarithmique, est ensuite observée en fonction du temps de cure.

Les traitements aux chlorures de sodium, potassium et calcium ne permettent pas de modifier la sensibilité à l'eau des matériaux. Les traitements aux hydroxydes de sodium et de potassium ne permettent pas non plus de retrouver la réduction immédiate de la sensibilité à l'eau. Les interactions entre ces cations et la surface sont faibles.

Le comportement des matériaux traités à long terme à l'aide de chaux et d'hydroxyde de potassium et sodium résulte de modifications importantes des surfaces des particules à pH élevé et de modifications minéralogiques au cours du temps. La formation de phases cimentaires dans le cas de la chaux est suspectée.

Pour revenir à la problématique de valorisation des sols, nous avons pu mettre en évidence que les temps de cure de 4 heures dans le cas des traitements mixtes ne permettaient pas aux matériaux de gagner suffisamment en cohésion. Le critère d'aptitude, un gonflement inférieur à 5 %, est en revanche satisfait pour des temps de cure de l'ordre de quelques jours. Cette piste doit être investiguée dans l'objectif d'une utilisation de ces matériaux sur chantiers.

3 Conclusion

La deuxième partie de ce chapitre a été consacrée à la caractérisation des modifications immédiates lors du traitement à la chaux des matériaux, avec quelques introductions aux modifications induites à plus long terme en fonction du temps de cure des matériaux. Les conclusions de la première partie semblaient indiquer la présence d'interactions physico-chimiques différentes entre particules, entrainant une modification de leur arrangement. Nous avons cherché à caractériser ces modifications en évaluant la réactivité des matériaux en suspension lors de l'ajout de différents électrolytes afin de mettre en évidence les spécificités d'un traitement à la chaux par rapport à d'autres traitements.

Nous avons pu mettre en évidence une réactivité différente des cations de calcium par rapport aux cations de sodium et de potassium, dû à une adsorption spécifique des cations à la surface des particules. La nature des complexes formés en interaction avec la surface des particules sera discutée dans le chapitre IV. La présence de calcium associée à un pH élevé est indispensable afin d'entrainer une modification drastique des propriétés des matériaux et donc la modification de l'arrangement entre particules. Le passage d'un état dispersé des particules à un état agrégé avec un assemblage de type

face-côté explique les gains de cohésion observés en première partie. Nous retrouvons ici la notion de floculation des particules énoncée parmi les premières modifications des propriétés géotechniques des matériaux traités.

Dans un second temps nous avons corrélé la réduction du potentiel zêta des suspensions à une forte réduction immédiate de la sensibilité à l'eau des matériaux traités à la chaux de l'ordre de 20 à 50%. Cependant, cette réduction de gonflement n'est pas suffisante pour des délais courts, de l'ordre de quelques heures pour un traitement mixte même si de meilleures performances sont déjà obtenues après 3 jours de cure. Il semble que pour permettre la valorisation de ces matériaux sur chantier, la précaution de retarder l'arrivée d'eau sur plusieurs jours sera primordiale. Seul le traitement à la chaux permet une telle modification à court terme de la sensibilité à l'eau des matériaux. Cependant au bout d'un mois de traitement nous avons mesuré une forte réduction de la sensibilité à l'eau avec un traitement par l’hydroxyde de potassium en plus du traitement à la chaux. Ces gains de cohésion sont attribuables au développement de nouvelles phases lors du traitement des matériaux, phases cimentaires dans le cas du traitement à la chaux. Nous allons aborder la question des gains de performances au cours du temps lors de la formation de phases cimentaires dans la dernière partie de ce chapitre. La caractérisation minéralogique des matériaux traités en fonction du temps de cure sera couplée à l'évaluation macroscopique des performances par essai de résistance à la compression simple.

Partie C Réactivité des matériaux traités à long terme

Une réactivité importante à court terme entre la chaux et les sols a été mise en évidence dans la partie précédente. L'introduction de calcium modifie les interactions électrostatiques entre particules entrainant une diminution immédiate et importante de la sensibilité à l'eau des matériaux. Les propriétés des matériaux traités évoluent au cours du temps jusqu'à une annihilation complète de la sensibilité à l'eau des matériaux. Ces évolutions sont attribuables à une modification minéralogique des sols avec le développement de phases cimentaires. La nature de ces phases cimentaires sera présentée avant de caractériser les modifications minéralogiques observées pour les matériaux traités au cours de la cure. Le développement de ces phases va entrainer des modifications microstructurales que nous allons évaluer. En parallèle, les performances mécaniques des matériaux traités vont être mesurées par l'essai de résistance à la compression simple afin d'estimer leur aptitude par rapport au second critère de l'essai d'aptitude.

1 Caractérisation minéralogique des matériaux traités

1.1. Présentation des différentes phases cimentaires rencontrées dans les sols traités à la chaux

Une grande diversité de phases cimentaires est susceptible de se développer lors du traitement des sols à la chaux. La chaux vive (CaO), en s'hydratant, libère en solution du calcium et des ions hydroxyles. La concentration de ces ions en solution est limitée par le faible produit de solubilité de la portlandite ($Ca(OH)_2$). La quantité de portlandite est ainsi en équilibre avec la concentration en calcium et en ions hydroxyles en solution. La réaction parasite de carbonatation de la chaux intervient également dans les mécanismes réactionnels de traitement (équation 9).

$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$	Hydratation de la chaux vive	**Equation 9**
$Ca^{2+} + 2OH^- \Leftrightarrow Ca(OH)_2$	Précipitation / dissolution de portlandite	
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$	Précipitation de carbonates	

La présence d'ions hydroxyles en forte concentration en solution va entrainer une dissolution des minéraux permettant la mise en solution de silicium et d'aluminium en fonction de la nature minéralogique des sols. Cette consommation d'ions hydroxyles entraine un déséquilibre en solution conduisant à la dissolution de portlandite permettant ainsi la libération de calcium en solution.

La précipitation de silicates de calcium hydratés (C-S-H)[19] et d'aluminates de calcium hydratés (C-A-H) va alors se produire. Ces réactions entre la chaux et les éléments silicium et aluminium, libérés par les minéraux sont dites « réactions pouzzolaniques ». Une description très succincte de ces deux types de phases cimentaires est présentée ci-dessous.

Les phases cimentaires de type C-S-H regroupent toute une gamme de phases, habituellement décrites par le rapport Ca/Si, en fonction de la concentration de calcium en solution jusqu'à une concentration limite dépendant du produit de solubilité de la portlandite, de l'ordre de 22 mmol.L^{-1} à 25°C. Trois phases sont distinguées en fonction de leur rapport Ca/Si avec les C-S-H_α, C-S-H_β et les C-S-H_γ (Lecoq 1993 ; Scrivener et Nonat 2011). De la composition en calcium et en silicium dépendra la structure de ces phases (Taylor 1986 ; Nonat 2004 ; Richardson 2008). La représentation générale de la structure des C-S-H est basée sur celle de minéraux naturels telles que la Tobermorite ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$ 4(H_2O)) et la Jennite ($Ca_9Si_6O_{18}(OH)_6$ 8(H_2O)). Ces phases présentent une structure lamellaire avec un double plan d'ions calcium coordinés de part et d'autre par les oxygènes des tétraèdres de silicium (figure 55).

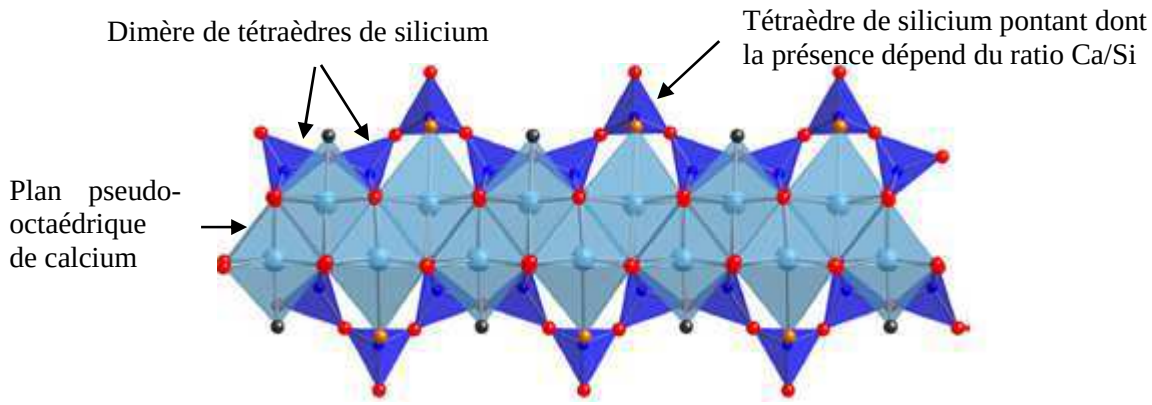


Figure 55 : Schéma de la structure de la Tobermorite (Richardson 2008)

Les tétraèdres forment des dimères qui peuvent être pontés par un troisième tétraèdre de silicium en fonction du ratio Ca/Si. Ce motif est dit dreierketten. L'espace interfoliaire est constitué de molécules d'eau et de calcium. Ces phases présentent un ordre cristallin à l'échelle du nanomètre avec des nanoparticules agrégées (Scrivener et Nonat 2011). La dénomination de gel de C-S-H est souvent employée afin de rendre compte de leur aspect amorphe à grande échelle. Comme dans le cas des

[19] Notation utilisée en chimie des ciments :

C = CaO ; S = SiO_2 ; A = Al_2O_3 ; H = H_2O ; F = Fe_2O_3, $\overline{C}$ = CO_2, $\overline{S}$ = SO_3.

Les termes de C-S-H et de C-A-H regroupent une grande diversité de phases minérales suivant la stœchiométrie entre le calcium, le silicium ou aluminium et l'eau. Les C-S-H et C-A-H n'ont pas de formules moléculaires bien définies.

minéraux argileux, des substitutions isomorphes peuvent se produire avec la présence d'aluminium donnant lieu à des phases dites C-A-S-H (Faucon et al. 1999 ; Andersen et al. 2003 ; Sun et al. 2006 ; Skibsted et Hall 2008).

Les phases de type C-A-H se divisent en deux familles principales : les C-A-H lamellaires et les C-A-H cubiques encore appelés hydrogrenats. La première famille est subdivisée en phases de type AFm (Al_2O_3-Fe_2O_3- mono) et phases de type AFt (Al_2O_3-Fe_2O_3- tri) avec la présence principale du minéral ettringite. Les phases AFm présentent une structure lamellaire hexagonale dérivant de la structure des feuillets de portlandite avec des feuillets constitués aux deux tiers de calcium et d'un tiers d'aluminium. Ces phases présentent dans leur espace interfoliaire des anions compensateurs de charge (cette fois positive dans les feuillets) de différentes natures, ions hydroxyles, chlorures et carbonates par exemple (figure 56a) (Damidot et Glasser 1993 ; Renaudin 1998 ; Matschei et al. 2007 ; Matschei et al. 2007). Ces phases se présentent avec une morphologie hexagonale, proche de la morphologie de la portlandite. Les C-A-H cubiques, les hydrogrenats notamment, sont des phases couramment rencontrées lors de l'hydratation de ciment variant entre les deux pôles minéralogiques C_3AH_6 et C_3ASi_3 (figure 56b). Ces C-A-H cubiques sont thermodynamiquement plus stables comparés aux aluminates de calcium hydratés de type lamellaire. Ainsi la conversion des autres phases de type C-A-H vers cette structure cubique correspond à une stabilisation naturelle du système.

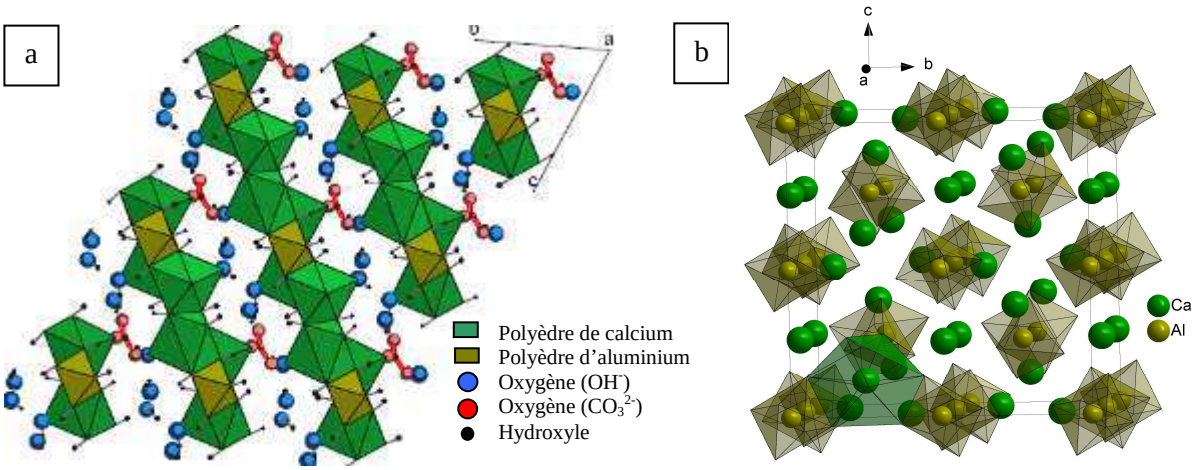


Figure 56 : Schéma des stuctures des phases C-A-H de type lamellaire et de type cubique (a) Structure lamellaire de l'AFm monocarboaluminate (Renaudin 1998) ; (b) Structure cristalline de l'hydrogrenat C_3AH_6 (fiche amcsd numéro : 0001827)

Une dizaine de phases ont été répertoriées lors du traitement à la chaux de matériaux riches en kaolinite telles que des silicates de calcium hydratés (C-S-H), des aluminates de calcium hydratés de structure lamellaire (C_4AH_{13}, C_3AH_{11}) et de structure cubique (C_3AH_6) et des aluminosilicates de calcium hydratés (C_2ASH_8) (Diamond et Kinter 1965 ; Gaucher et Blanc 2006 ; Maubec 2010). De même lors d'un traitement à la chaux de sols riches en illite et muscovite, un nombre important de

différents produits sont également identifiés tels que des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et des aluminosilicates de calcium hydratés (C-A-S-H) (Eades et Grim 1960 ; Ninov et Donchev 2008). Suite au traitement de quartz par la chaux, la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) de différentes stœchiométries est observée (Hartmann et al. 2007).

La caractérisation minéralogique des phases cimentaires, développées lors du traitement des altérites et des matériaux modèles en fonction du temps de cure est présentée dans la suite du chapitre.

1.2. Caractérisation minéralogique des matériaux traités

Le matériau riche en kaolinite, la kaolinite Polwhite (KP), le matériau riche en muscovite, le MU247 (M-2 mm) et les altérites représentées par deux matériaux, le Gouarec blanc (D-2 mm) et le Vigneux marron (D-2 mm) sont caractérisés minéralogiquement afin d'évaluer la réactivité des minéraux initiaux et de la formation de phases cimentaires.

Différentes méthodes de caractérisation sont mises en œuvre telles que la diffraction des rayons X, des analyses thermogravimétriques (ATG) et la microscopie électronique à balayage. La diffraction des rayons X est utilisée pour mettre en évidence les phases cristallisées telles que la portlandite, la calcite, les hydrogrenats et les phases de type C-A-H. Les phases de type C-S-H présentent un ordre à très faible distance rendant difficile leur identification par diffraction des rayons X. Des analyses thermiques permettent de compléter l'identification par suivi et quantification des pertes de masse en fonction des plages de température caractéristiques des différentes phases. Des observations par microscopie électronique à balayage permettent de suivre le développement de ces phases au cours du temps. Les protocoles suivis pour ces différentes méthodes de caractérisation et pour la préparation des échantillons, notamment l'étape de lyophilisation des matériaux afin de stopper les réactions en cours lors de la période de cure, sont présentés en Annexe I.

1.2.1. Caractérisation du matériau MU247

1.2.1.a Traitement du matériau MU247 traité à la chaux

La caractérisation du matériau MU247 (M-2 mm) traité à la chaux réalisée par DRX est présentée sur la figure 57. Les échéances sont classées par ordre croissant avec en premier lieu les matériaux conservées en cure à 20°C puis les matériaux conservés à 50°C. Les zones présentant les principales modifications sont mises en évidence dans des encarts.

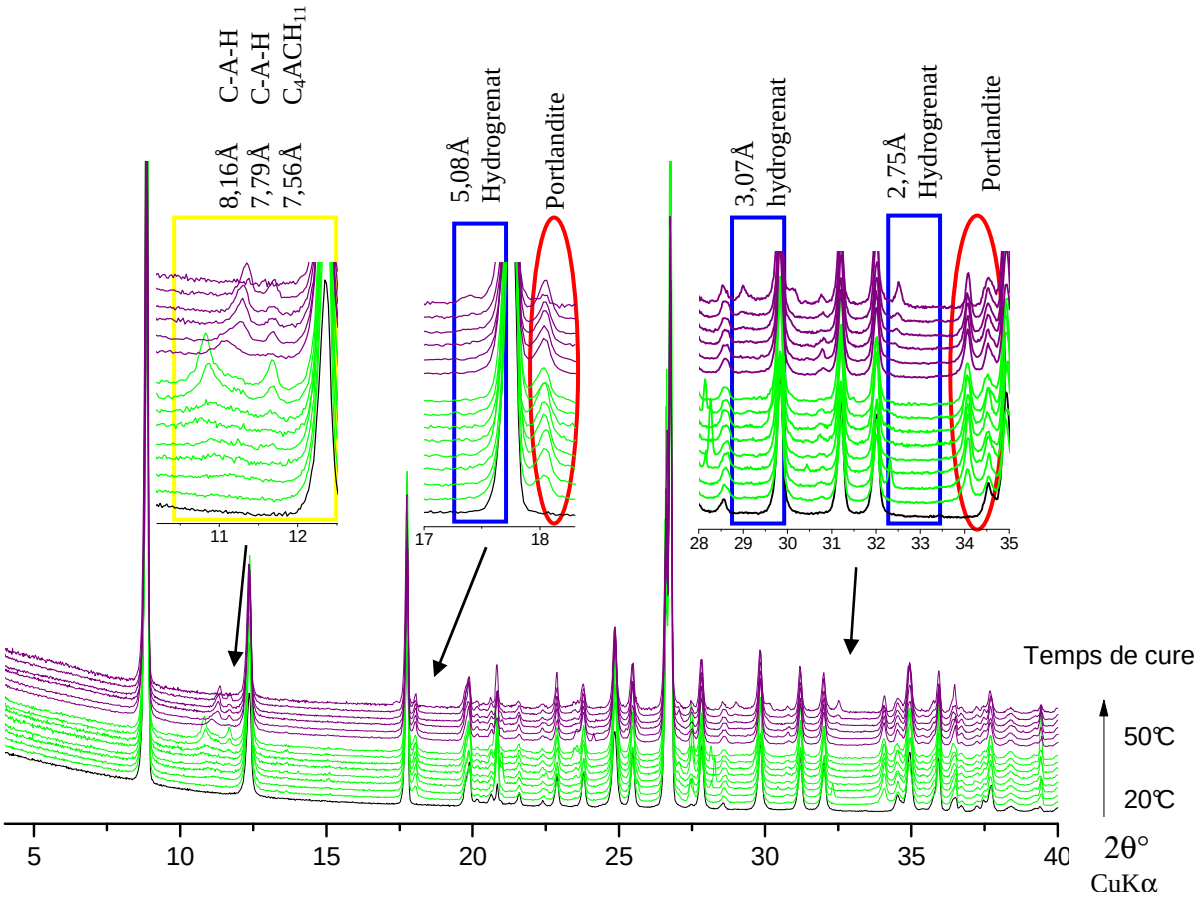


Figure 57 : Diffractogrammes du matériau MU247 (M-2 mm) traité à 6% CaO

De bas en haut : Noir : brut ; Echéances 20°C : 1 heure, 3, 7, 28, 60, 98, 127 et 245 jours ; Echéances à 50°C : 2, 9, 15, 26, 37 et 245 jours

Dans les toutes premières heures de traitement, seuls les pics de la portlandite résultant de l'hydratation de la chaux sont observables en plus des pics du matériau naturel. De nouvelles phases de type aluminate de calcium hydraté dont la structure évolue au cours de la cure se développent dans les premiers jours de cure à 20°C. Une première phase de type carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\overline{C}H_{11}$ soit $3CaO.Al_2O_3.CaCO_3, 11H_2O$) est identifiée avec la distance interfoliaire caractéristique à 7,56 Å. Une seconde phase que l'on peut supposer être également de type C-A-H lamellaire présente une distance interfoliaire dérivant de 7,86 Å à 8,16 Å de 3 jours jusqu'à 245 jours de cure avec une augmentation de son intensité.

Les matériaux en cure à 50°C développent également des phases de type C-A-H avec la phase carboaluminate de calcium hydraté et une seconde phase que l'on suppose être de type C-A-H lamellaire avec une distance interfoliaire variant entre 7,98 Å à 7,79 Å. Ces phases disparaissent pour la dernière échéance à 245 jours à 50°C. Trois nouveaux pics identifiés à 2θ 17° (5,09 Å), 29,0° (3,07 Å) et 32,5° (2,75 Å) correspondent à une phase de type hydrogrenat. Au bout de 245 jours à 50°C, les C-A-H lamellaires ne sont plus observables, en faveur du développement des hydrogrenats, en accord avec la conversion des C-A-H lamellaire vers des C-A-H cubiques.

Les analyses thermogravimétriques réalisées pour diverses échéances à 20°C et à 50°C permettent de quantifier les principales phases en présence en fonction de la perte de masse pour une gamme de température définie. Les plages de température sont retranscrites sur les graphiques de perte de masse en fonction de la température : hydrates 1 et 2 (100-350°C), portlandite (350-430°C), kaolinite (430-521°C), carbonates (595-674°C) et muscovite / illite (674-970°C et 521-595°C). Deux gammes de perte de masse peuvent être distinguées pour les hydrates entre 100 et 231°C et entre 231 et 350°C d'après les émissions de gaz et d'eau notamment. La première catégorie regroupe les C-S-H et C-A-H tandis que la seconde concerne principalement les hydrogrenats (Ukrainczyk et al. 2007 ; Rivas-Mercury et al. 2008). Les détails des calculs sont présentés en Annexe I avec la justification des différentes gammes de température choisies à l'aide des émissions de gaz.

Une nette augmentation des pertes de masses pour les températures inférieures à 350°C est observée correspondant au développement des hydrates identifiés précédemment (figure 58). En contre partie la lente diminution de la portlandite observable par DRX est confirmée par les analyses thermogravimétriques.

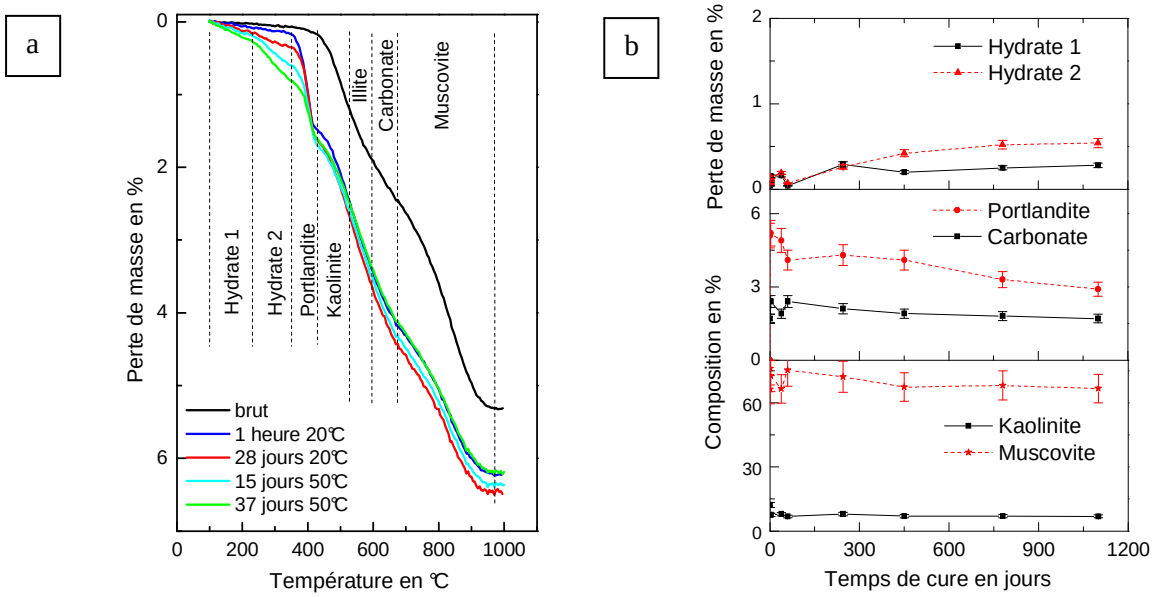


Figure 58 : Analyses thermogravimétriques du matériau MU247 traité à 6% de chaux
(a) Suivi des pertes de masse et (b) suivi de la composition minéralogique en fonction du temps de cure

La caractérisation des matériaux traités par les deux méthodes ne permet pas de mettre en évidence une modification des phases minérales initiales. Ces méthodes ne sont pas les plus adaptées pour observer de très faibles modifications de composition.

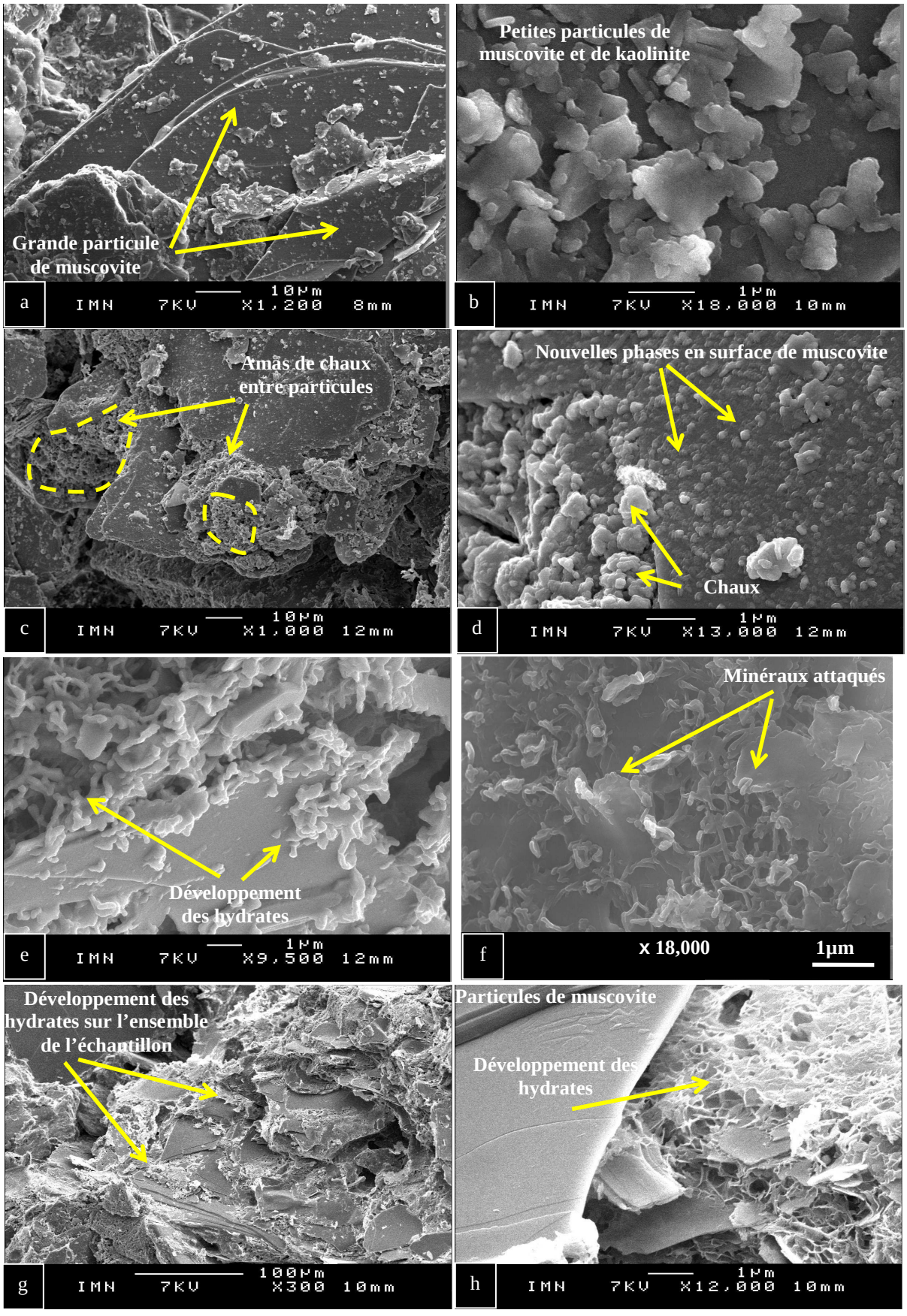


Figure 59 : Observation au microscope électronique à balayage du MU247 non traitée (a et b) et traitée à 6% CaO 28 jours à 20°C (c et d), 9 jours à 50°C (e), 245 jours à 20°C(f) et 37 jours 50°C (g et h)

Les observations par microscopie électronique à balayage sont réalisées sur des zones de fractures. Ce matériau présente de grandes plaquettes de muscovite, au surfaces lisses (caractéristique de leur plan de clivage facile) allant jusqu'à quelques centaines de micromètres. Des particules plus petites sont également présentes correspondant à des particules de kaolinite et des particules de muscovite micronisée (figures 59a et 59b).

Le développement d'hydrates à la surface des minéraux est observé dès 28 jours de traitement à 20°C (figures 59c-d) avec des particules de diamètre inférieur à 200 nm. Celui-ci se poursuit comme observé à 245 jours à 20°C, 9 jours et 37 jours de cure à 50°C (figures 59e-h) avec la formation d'un réseau organisé et la propagation de ces phases sur l'ensemble des échantillons. La réactivité des minéraux initiaux est également mise en évidence notamment avec les fortes interactions entre les petites particules initiales et les hydrates (figure 59f). Ces hydrates de morphologie typique des C-S-H connectent les particules de muscovite entre elles.

Le suivi de la réactivité du matériau riche en muscovite a permis de mettre en évidence la formation rapide d'hydrates de type C-A-H lamellaire dans un premier temps, puis de type cubique au cours de la cure, ainsi que la formation d'un réseau de C-S-H liant les particules de muscovite. Nous allons à présent nous intéresser à la réactivité de ce même matériau envers les différents agents de traitements évalués dans la partie B de ce chapitre, et particulièrement envers KOH qui permet de réduire fortement la sensibilité à l'eau.

1.2.1.b Traitement du matériau MU247 aux chlorures de sodium, potassium et calcium et aux hydroxydes de sodium et de potassium

La caractérisation de ces matériaux a été réalisée par diffraction des rayons X sur les échantillons en fin d'essai de gonflement libre, c'est-à-dire après immersion, au bout de 28 jours de cure (figure 60). Dans le cas des matériaux traités au chlorure de sodium et au chlorure de potassium, de l'halite (NaCl) et de la sylvite (KCl) sont identifiés, les sels ayant précipités suite au séchage. Dans le cas du traitement au chlorure de calcium, nous n'observons pas les pics caractéristiques du chlorure de calcium, et seule la présence d'halite est identifiable. Le calcium serait-il fortement adsorbé à la surface des minéraux si bien que lors de l'introduction d'eau celui-ci ne serait pas remobilisé. Cette observation est en accord avec les conclusions de la partie B de ce chapitre, avec une adsorption spécifique du calcium en comparaison aux ions de sodium et de potassium faiblement liés.

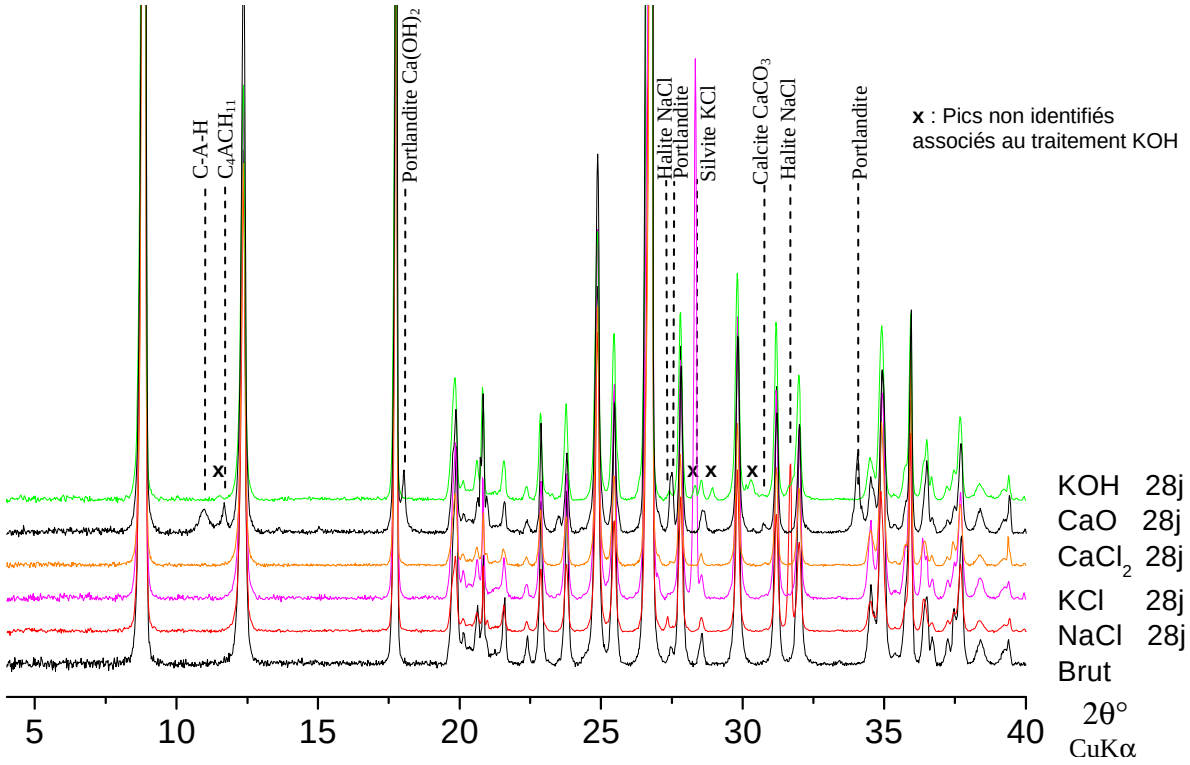


Figure 60 : Diffractogrammes du matériau MU247 (M-2 mm) traitées 28 jours aux chlorures de sodium, potassium et calcium et à l'hydroxyde de potassium après immersion

L'échantillon traité avec la potasse est comparé à celui traité à la chaux, dont la caractérisation a été réalisée précédemment. L'apparition de nouveaux pics, signalés par des croix sur le diffractogramme (figure 60), révèle la forte réactivité des minéraux lors de ce traitement. Rappelons que le traitement à la potasse permet une réduction quasi-totale de la sensibilité à l'eau. Cependant l'identification de ces phases n'a pas aboutie. Les données bibliographiques concernant le traitement des sols à l'aide de potasse KOH montrent une forte dissolution des minéraux initiaux pouvant conduire à la formation de phase de type zéolite, philippiste ou encore à des feldspaths (Bauer et al. 1998 ; Elert et al. 2008). Une caractérisation plus fine devra être menée afin de conclure sur la nature des interactions.

Bilan : Caractérisation du matériau MU247

- Traitement à la chaux

La caractérisation minéralogique au cours du temps de cure a permis de mettre en évidence une réactivité importante et rapide de ce matériau. Ainsi, le développement de phases cimentaires de type C-A-H lamellaire avec notamment des monocarboaluminates est observé lors des cures à 20°C. L'élévation de la température de cure conduit au développement de C-A-H de type cubique c'est-à-dire des hydrogrenats, en plus, ou au détriment, des C-A-H lamellaires. Les observations microscopiques des matériaux traités permettent de suivre le développement de phases cimentaires que nous avons identifiées comme des C-S-H. Nous n'avons pas mis en évidence de zones de localisation particulières de ces C-S-H, que ce soit les surfaces basales ou latérales des minéraux initiaux. Les techniques de caractérisation mises en œuvre ne sont pas suffisamment sensibles pour mettre en évidence une consommation des minéraux initiaux. Le recours à la spectroscopie par résonnance magnétique nucléaire pourrait apporter des éléments de réponse. Bien entendu, le développement des phases cimentaires indique une réactivité de la part de la muscovite et/ou de la kaolinite sans oublier le quartz présent.

- Autres traitements

Le traitement à l'aide de $CaCl_2$ à l'inverse des traitements avec NaCl et KCl laisse penser à une forte adsorption de calcium à la surface des minéraux, non re-mobilisable pour leur précipitation sous la forme $CaCl_2$. Le traitement à l'aide de KOH permet la formation de nouvelles phases, signe de la forte réactivité des minéraux.

La caractérisation de la kaolinite Polwhite et des deux altérites lors du traitement à la chaux ou lors des traitements avec les différents chlorures et hydroxyde de potassium et sodium, est réalisée de manière identique à la caractérisation du matériau MU247.

1.2.2. Caractérisation de la kaolinite Polwhite

1.2.2.a Traitement de la kaolinite Polwhite à la chaux

La caractérisation par diffraction des rayons X présentée figure 61 met seulement en évidence la présence de portlandite pour les matériaux en cure à 20°C. Pour les matériaux en cure à 50°C, on observe comme dans le cas du matériau MU247, le développement de C-A-H lamellaires avec une première phase de type carboaluminate de calcium hydraté ($C_4A\overline{C}H_{11}$) à 7,57Å et une seconde phase à 7,77Å pouvant correspondre à un hémi-carbonate ($C_4A\overline{C}_{0,5}H_{10}$). Une phase de type hydrogrenat est également détectée dès 2 jours, dont les pics caractéristiques en diffraction des rayons X sont observables à 17° (5,09Å), 29° (3,06Å) et 32,5° (2,79 Å).

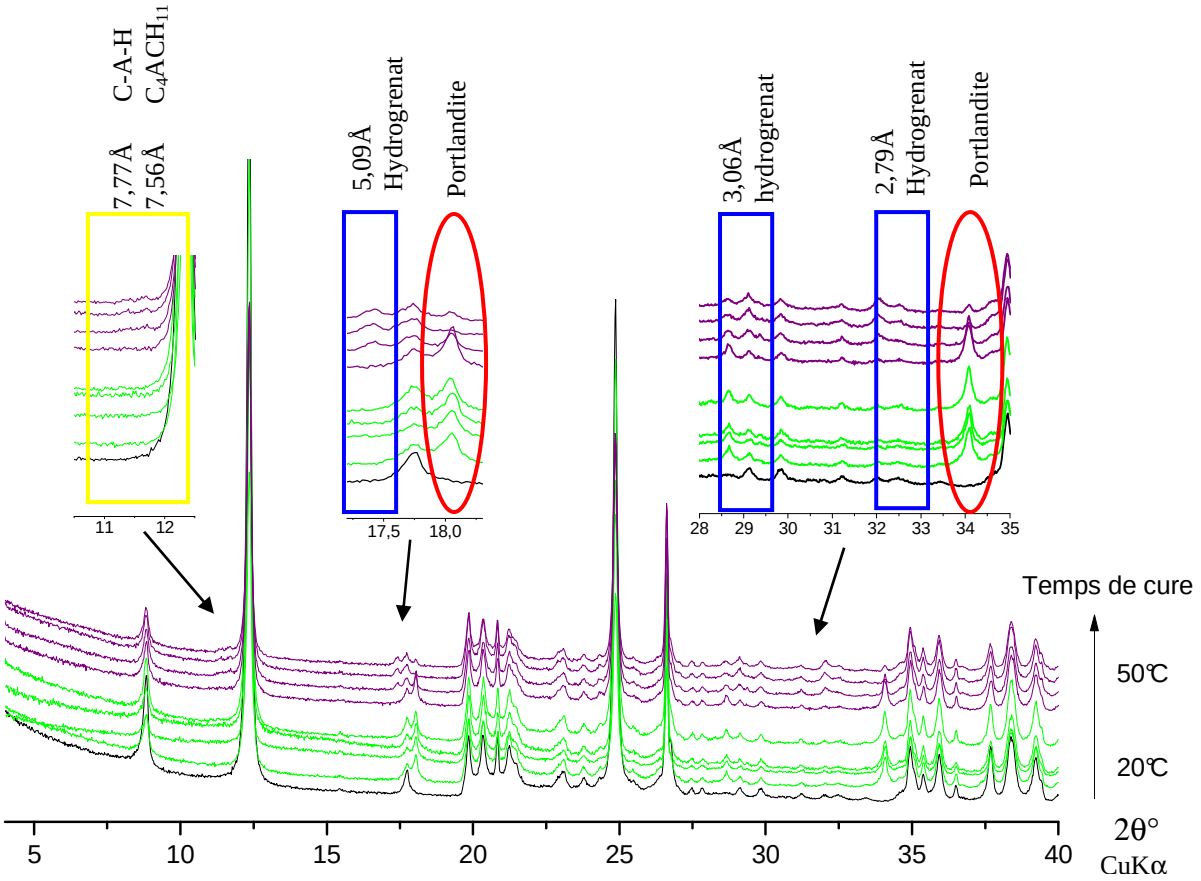


Figure 61 : Diffractogrammes de la kaolinite Polwhite (KP) traitée à 6% CaO

De bas en haut : Noir : brut ; Echéances 20°C : 1 heure, 3, 7 et 28 jours ; Echéances à 50°C : 2, 15, 26 et 37 jours

Le développement de ces hydrates, identifiés par diffraction des rayons X, est validé par analyses thermogravimétriques avec l'augmentation progressive des pertes de masse pour les températures inférieures à 350°C (figure 62a-b). Cette plage de température regroupe différents hydrates avec les silicates de calcium hydratés (C-S-H), les aluminates de calcium hydratés (C-A-H) et

les hydrogrenats. La quantité de portlandite diminue plus rapidement que dans le cas du matériau MU247 en lien avec une quantité plus importante d'hydrates formés.

La caractérisation de ce matériau traité à la chaux a été réalisée dans une étude antérieure (Maubec 2010). Celle-ci a couplé la spectroscopie à résonnance magnétique nucléaire (RMN), technique permettant de sonder l'environnement des atomes aux deux autres techniques employées dans cette étude. Cette méthode a démontré le développement d'hydrate de C-S-H, avec de légères substitutions de silicium par de l'aluminium, pour une période de cure de 98 jours à 50°C.

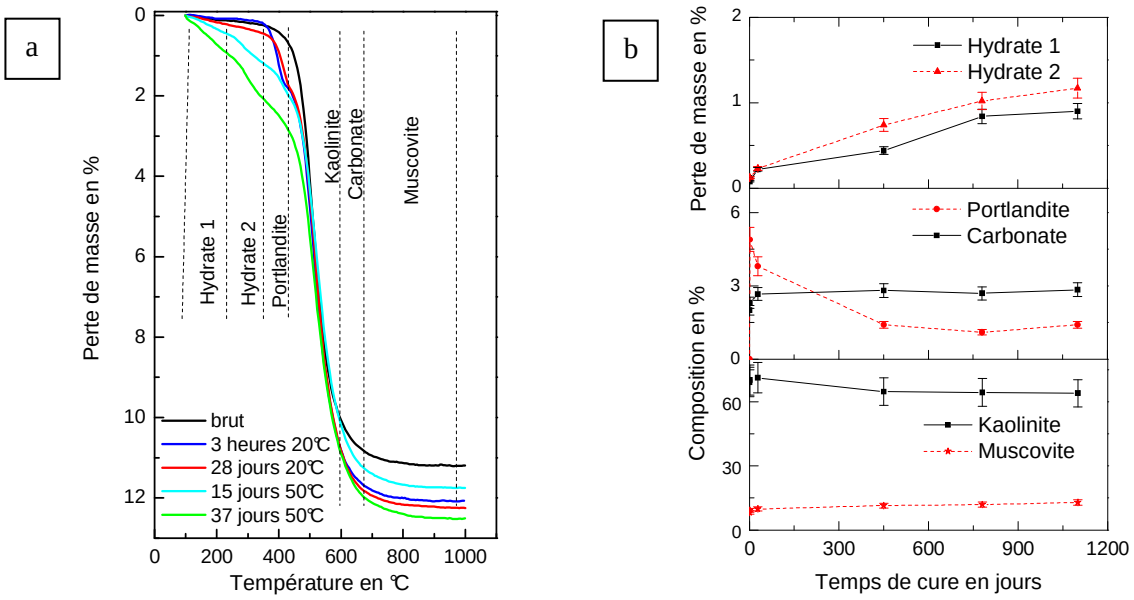


Figure 62 : Analyses thermogravimétriques de la kaolinite Polwhite (KP) traitée à 6% de chaux (a) Suivi des pertes de masse et (b) suivi de la composition minéralogique en fonction du temps de cure

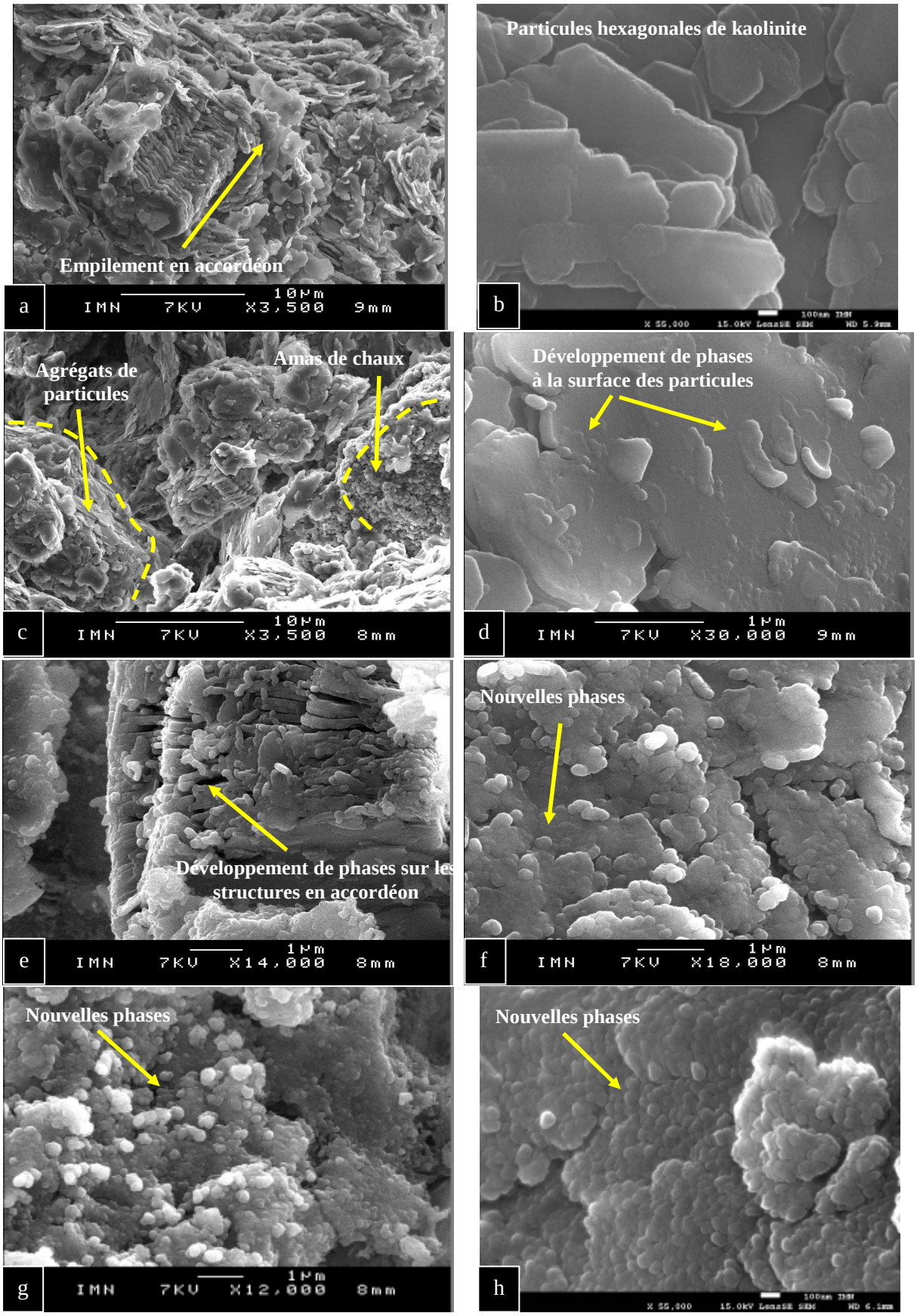


Figure 63 : Observation au microscope électronique à balayage de la kaolinite Polwhite non traitée (a et b) et traitée à 6% CaO 1 heure à 20°C (c), 28 jours à 20°C (d) et 37 jours 50°C (e, f, g, h).

Les observations par microscopie électronique à balayage permettent suivre les modifications minéralogiques et microstructurales. La morphologie typique des kaolinites est observée pour le matériau brut avec des petites plaquettes hexagonales associées pour former des empilements (figures 63a-b). Lors du traitement à la chaux, la formation d'agrégats est observée pour les matériaux traités dès 1 heure de cure validant l'effet de floculation immédiat des particules discuté au chapitre précédent (figure 63c). La chaux est répartie en amas localisés au sein de l'échantillon. L'apparition de nouvelles phases à la surface des minéraux originels est mise en évidence dès 28 jours de cure (figure 63d). Ces phases se développent en adoptant différentes morphologies comme on peut l'observer au bout de 37 jours de cure à 50°C (figures 63d-g). Les hydrates de la figure 63e ressemblent fortement aux hydrates observés pour le matériau MU247 de type C-S-H. Ceux des figures 63f et g sous forme globulaire de diamètre d'environ 100 nm peuvent faire penser à des hydrogrenats (Nonat 2008). Les surfaces basales ainsi que les surfaces latérales des minéraux originels sont colonisées par ces hydrates.

Le suivi de la réactivité du matériau riche en kaolinite a permis de mettre en évidence la formation rapide d'hydrates de type C-A-H lamellaires et cubiques pour des échéances avancées au cours de la cure. Le développement d'hydrates sous différentes morphologies a été observé avec principalement des phases de type hydrogrenats. Nous allons à présent nous intéresser à la réactivité de ce même matériau envers les différents agents de traitements évalués dans la partie B de ce chapitre, et particulièrement au traitement avec KOH permettant de réduire totalement la sensibilité à l'eau au bout de 28 jours de cure.

1.2.2.b Traitement du matériau kaolinite Polwhite aux chlorure de sodium, potassium et calcium et aux hydroxydes de sodium et potassium

Comme dans le cas du matériau MU247, la caractérisation de ces matériaux a été réalisée par diffraction des rayons X sur les échantillons en fin d'essai de gonflement libre, c'est-à-dire après immersion, au bout de 24 heures et de 28 jours de cure (figure 64).

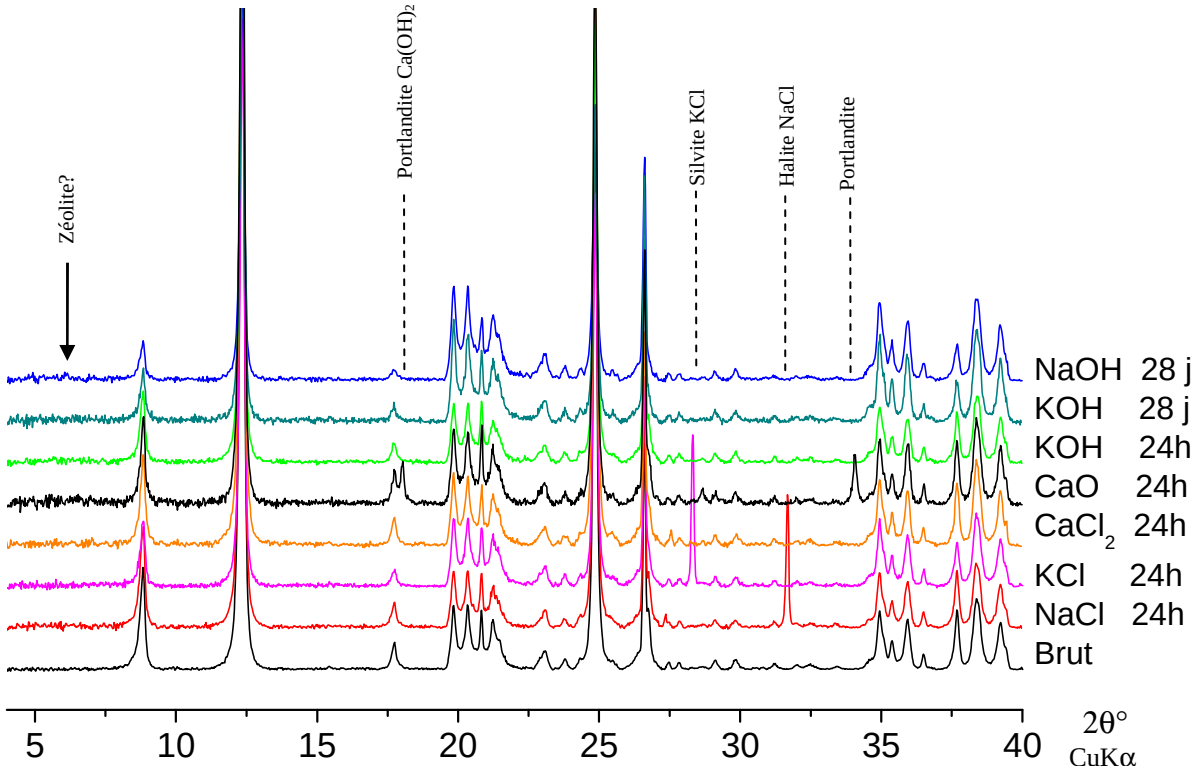


Figure 64 : Diffractogrammes de la kaolinite Polwhite (KP) traitée 24 heures et 28 jours aux chlorures de sodium, potassium et calcium et aux hydroxydes de sodium et potassium après immersion

Les chlorures de type sylvite (KCl) et halite (NaCl) sont identifiés pour les traitements respectifs sans autres modifications. Aucune modification n'est observée suite au traitement au chlorure de calcium, confirmant les observations précédentes.

Dans le cas du traitement à l'hydroxyde de potassium aucune modification n'est observée. La formation de phases amorphes pourrait-elle expliquer les fortes modifications macroscopiques observées, ou bien la modification des surfaces des minéraux suite à un effet de dissolution à ces hauts pH pourrait-elle avoir lieu ? Aucune modification des pics de kaolinite ou de muscovite n'est observable par cette technique. L'étude menée sur le gonflement d'argile traitée à l'aide de KOH montre également une forte modification du comportement macroscopique des matériaux (Wahid et al. 2011), qui indique la présence de nouvelles phases non identifiées. Un approfondissement de la caractérisation s'avère donc nécessaire.

Concernant le traitement de la kaolinite à l'aide de NaOH, l'apparition d'un pic à un angle 2θ de 6° pourrait correspondre à une phase de type zéolite. Des données bibliographiques lors du traitement de minéraux argileux avec NaOH indiquent la possible formation de phase de type zéolite (Bauer et al. 1998 ; Sivapullaiah et Manju 2005), pouvant même entrainer un léger gonflement volumique (Turer 2007). Rappelons qu'un gonflement légèrement supérieur à celui du matériau brut est mesuré au bout de 28 jours de cure à 20°C.

Bilan : Caractérisation de la kaolinite traitée

- Traitement à la chaux

La caractérisation minéralogique au cours du temps de cure a permis de mettre en évidence une réactivité importante de la part de ce matériau mais lente en comparaison au matériau MU247. Le développement de phases cimentaires de type C-A-H lamellaire apparait après plusieurs jours de cure à 50°C. Le développement de C-A-H de type cubique c'est-à-dire des hydrogrenats est plus important que pour le matériau MU247 à 50°C. Les observations microscopiques des matériaux traités permettent de suivre le développement de phases cimentaires identifiées comme des C-A-H et des C-S-H.

- Traitement aux hydroxydes et aux sels :

Aucune modification minéralogique lors des traitements aux sels, autre que la présence de NaCl et de KCl, n'est observée. L'adsorption forte des ions de calcium à la surface semble être validée par le fait de ne pas identifier de $CaCl_2$ après immersion des matériaux traités. Dans le cas des traitements à l'aide de NaOH et KOH aucune modification n'a été mise en évidence de manière certaine.

1.2.3. Caractérisation des altérites traitées à la chaux

La caractérisation des altérites traitées est menée pour deux matériaux : le Gouarec blanc (D-2 mm) (figures 65 et 66) et le Vigneux marron (G-40 µm pour les cures à 20°C et G-2 mm pour les cures à 50°C) (figures 67 et 68). Les conclusions pour ces matériaux sont très proches des deux matériaux précédents. L'apparition de la portlandite résultant de l'hydratation de la chaux vive est la principale modification minéralogique lors des traitements à 20°C, avec l'apparition de la phase carboaluminate de calcium hydraté pour le matériau Gouarec blanc au bout de 28 jours de cure à 20°C. L'élévation de la température de cure permet le développement de phases de type carboaluminate de calcium dès 2 jours de traitement. Le développement de phases de type hydrogrenat est observé pour les matériaux traités à 50°C avec des pics à 5,09 Å et 2,75 Å pour Gouarec blanc (D-2 mm) et 5,06 Å et 2,76 Å pour Vigneux marron (G-2 mm). La cinétique de consommation de la portlandite et du développement des hydrates est plus rapide dans le cas du matériau Vigneux marron. La quantité d'hydrates est maximale pour le matériau Vigneux marron par rapport aux quatre matériaux de cette étude.

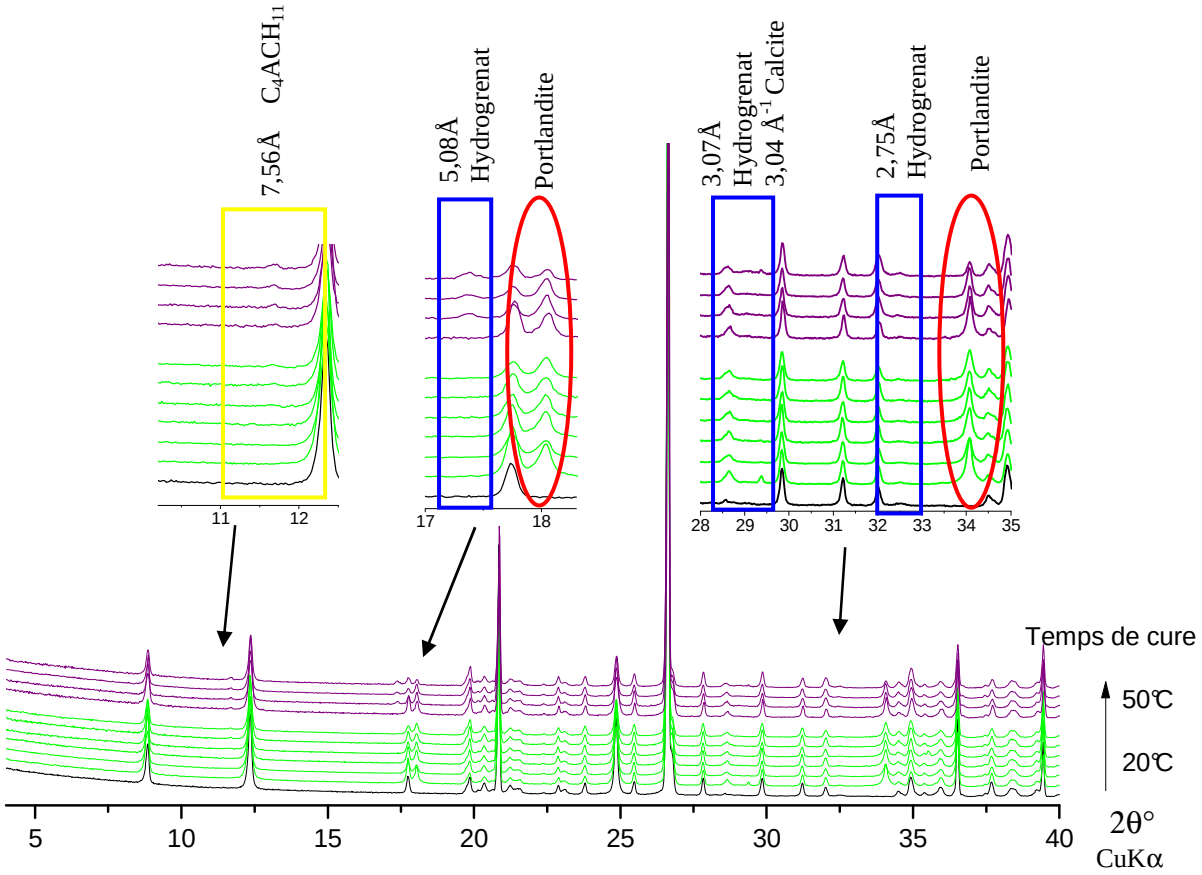


Figure 65 : Diffractogrammes du matériau Gouarec blanc (D-2 mm) traité à 6% de chaux

De bas en haut : Noir : brut ; Echéances 20°C : 1 heure, 3, 7, 28, 60 et 98 jours ;
Echéances à 50°C : 2, 15, 26 et 37 jours

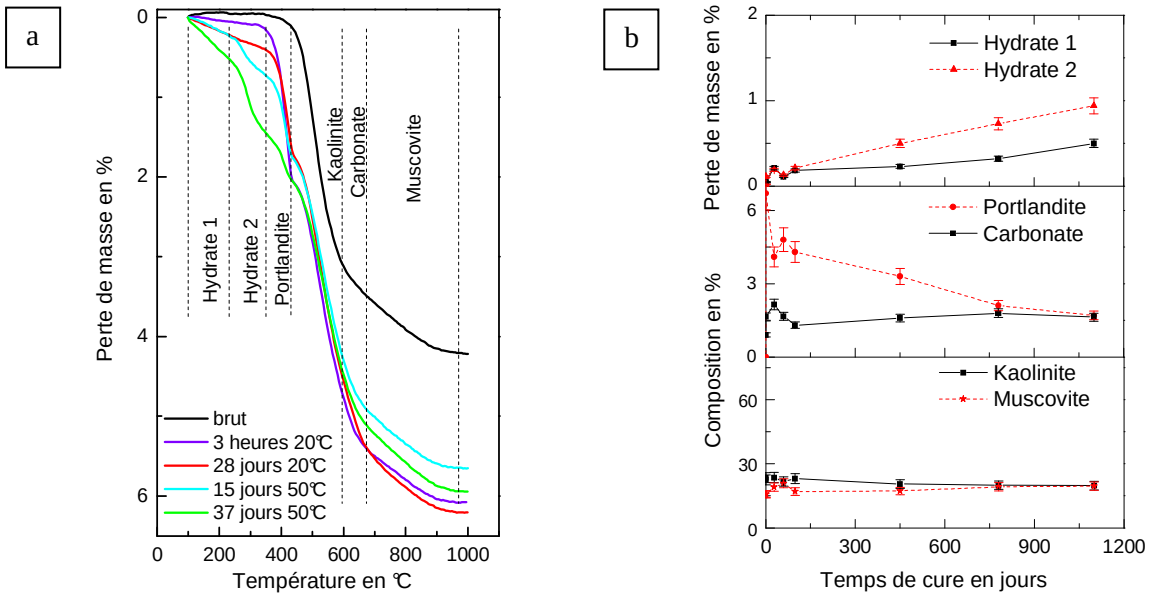


Figure 66 : Analyses thermogravimétriques de Gouarec blanc (D-2 mm) traité à 6% de chaux
(a) Suivi des pertes de masse et (b) suivi de la composition minéralogique en fonction du temps de cure

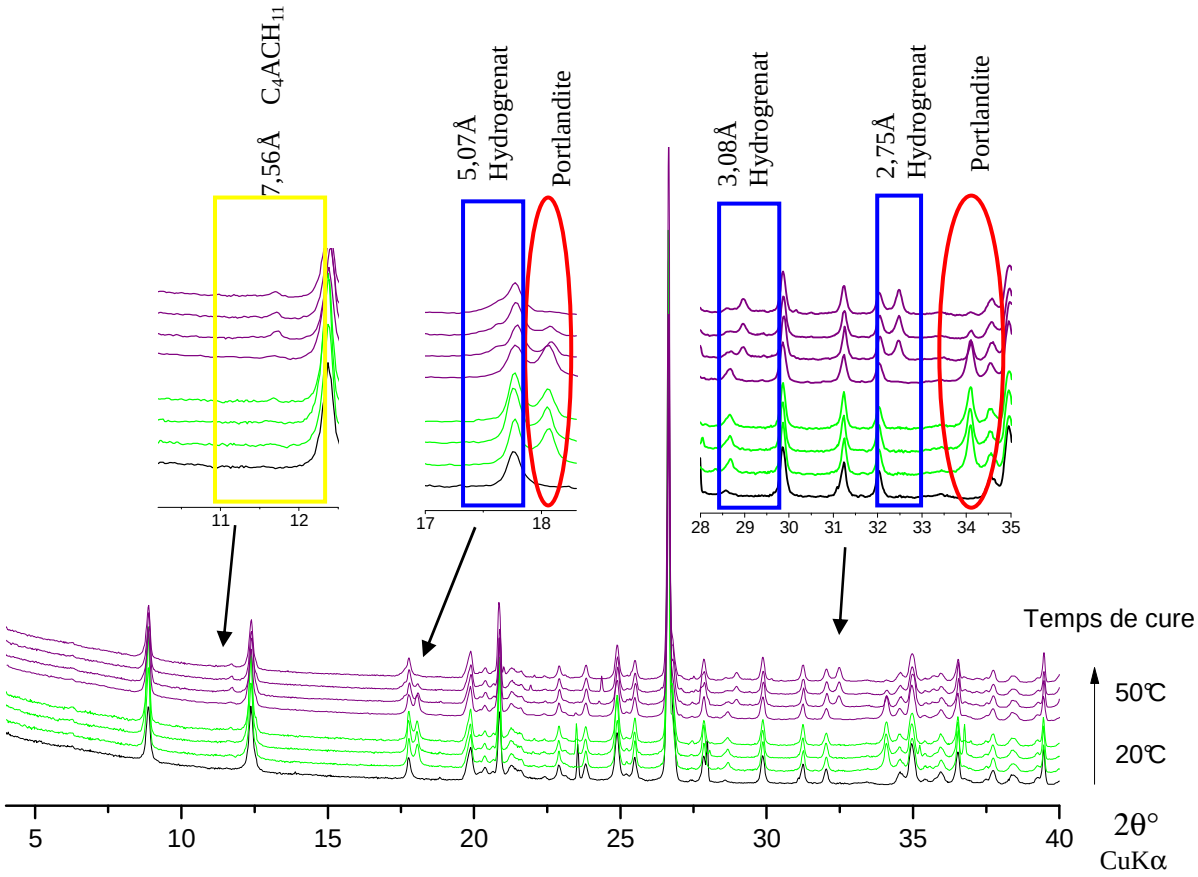


Figure 67 : Diffractogrammes du matériau Vigneux marron (G-2 mm) traité à 6% de chaux

De bas en haut : Noir : brut ; Echéances 20°C : 1 heure, 7 et 28 jours ; Echéances à 50°C : 2, 15, 26 et 37 jours

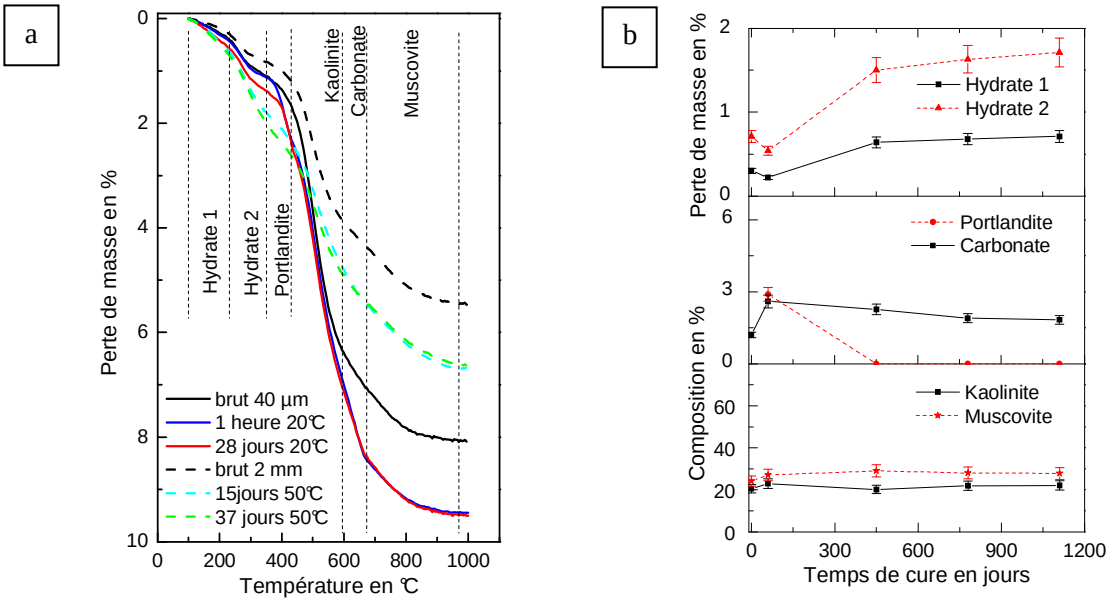


Figure 68 : Analyses thermogravimétriques de Vigneux marron (G-2 mm) traité à 6% de chaux
(a) Suivi des pertes de masse et (b) suivi de la composition minéralogique en fonction du temps de cure

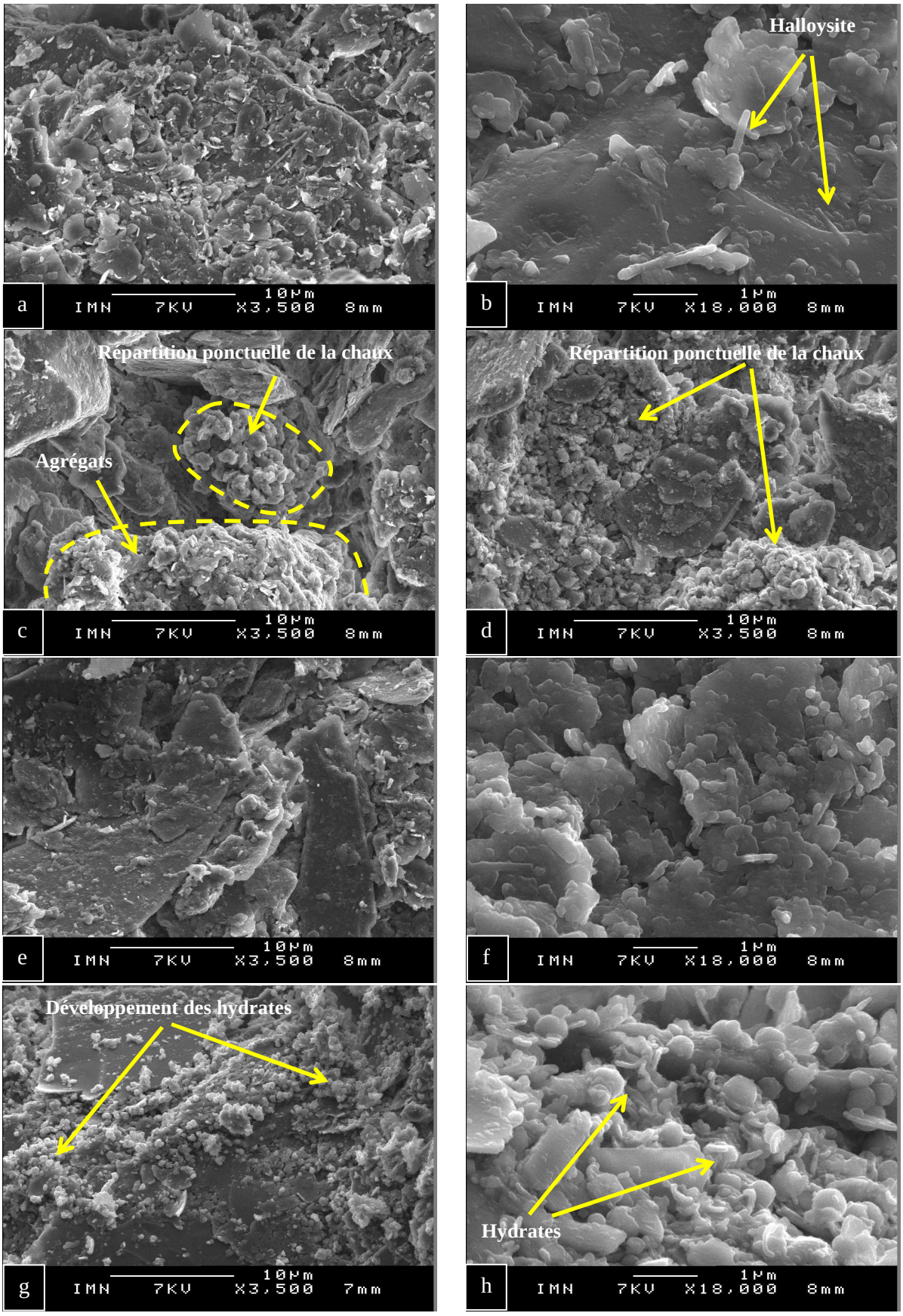


Figure 69 : Observation au microscope électronique à balayage du Vigneux marron non traitée (a et b) et traitée à la chaux 1 heure à 20°C (c et d), 28 jours à 20°C (e et f) et 37 jours 50°C (g, h).

Les observations en microscopique électronique à balayage ont été réalisées pour le matériau Vigneux marron (figure 69). Les particules de ce matériau présentent une granulométrie plus disparate et la distinction entre les particules de type kaolinite et de muscovite est plus délicate que dans le cas des observations des matériaux kaolinite Polwhite et MU247. Cette observation est à lier à l'effet composite des matériaux que nous annoncions en fin de chapitre II, expliquant les fortes interactions entre les deux minéraux. Les particules enroulées observées sur la figure 69b peuvent correspondre à de l'halloysite ($Al_2SiO_2O_5(OH)_4$ nH_2O) identifiée au chapitre I lors de la présentation des matériaux. Au bout d'une heure de traitement, la formation d'agrégats de particules est observée ainsi que des amas de chaux localisés ponctuellement dans l'échantillon (figures 69c-d). La présence de nouvelles phases à la surface de l'échantillon au bout de 28 jours de cure est délicate à affirmer, étant donné la présence naturelle de nombreuses petites particules en surface (figures 69e-f). Au bout de 37 jours de traitement à 50°C, l'observation de phases cimentaires de morphologie globulaire et fibreuse ne fait pas de doute (figures 69g-h).

Bilan : Caractérisation des altérites traitées à la chaux en comparaison des matériaux représentatif des pôles minéralogiques

La caractérisation minéralogique des trois types de matériaux, soit riche en kaolinite soit riche en muscovite, soit de composition intermédiaire entre ces deux pôles minéralogiques, est très proche. La chaux vive s'hydrate immédiatement pour former de la portlandite (en accord avec le dégagement de chaleur observé). La formation d'aluminates de calcium hydraté de type monocarboaluminate est observée pour des échéances de 28 jours ou plus à 20°C, et plus rapidement à 50°C. Le matériau MU247 forme des hydrates de type C-A-H en quantité plus importante que les autres matériaux. La formation d'aluminate de calcium hydraté de type hydrogrenat est observable pour les matériaux traités en cure à 50°C. Le matériau kaolinite Polwhite développe la plus grande quantité de ce type de phase (Hydrate 2). Ces deux phases présentent une forte stabilité et apparaissent logiquement en fin de transformation des hydrates.

Le développement de phases cimentaires apporte un gain de performance mécanique aux sols traités par modification de leur microstructure et gain de cohésion. Les diminutions progressives du gonflement des matériaux au cours du temps peuvent être attribuées au développement de ces hydrates faisant suite au phénomène immédiat de réduction des forces de répulsion entre particules. Nous allons évaluer les modifications macroscopiques des matériaux traités, d'une part de leur microstructure par détermination de leur distribution porale, et d'autre part des performances mécaniques par mesure de résistance à la compression simple.

2 Comportement mécanique des sols traités

Dans un premier temps, l'analyse bibliographique du comportement macroscopique et les modifications microstructurales de sols minéralogiquement proches des matériaux de notre étude sont discutées. Dans un second temps, l'évaluation des performances mécaniques des matériaux traités à la chaux et les modifications microstructurales seront présentées.

2.1. Comportement mécanique de sols traités à la chaux : Etat des connaissances

La microstructure est usuellement évaluée suivant la distribution porale des matériaux (Diamond et Kinter 1965 ; Romero et Simms 2008). Celle des matériaux traités à la chaux évolue de manière significative au cours de la période de cure. A court terme, le traitement des matériaux entraine une floculation des particules conduisant à une structure moins compacte, avec une augmentation du volume poral, notamment par l'apparition d'une macroporosité. A long terme, une diminution du volume poral est observée en réponse à une diminution des macropores supérieurs à 0,1 µm en faveur du développement de petits pores par précipitation de phases cimentaires (figure 70) (Arabi et Wild 1986 ; Choquette et al. 1987 ; Locat et al. 1990 ; Le Runigo et al. 2011).

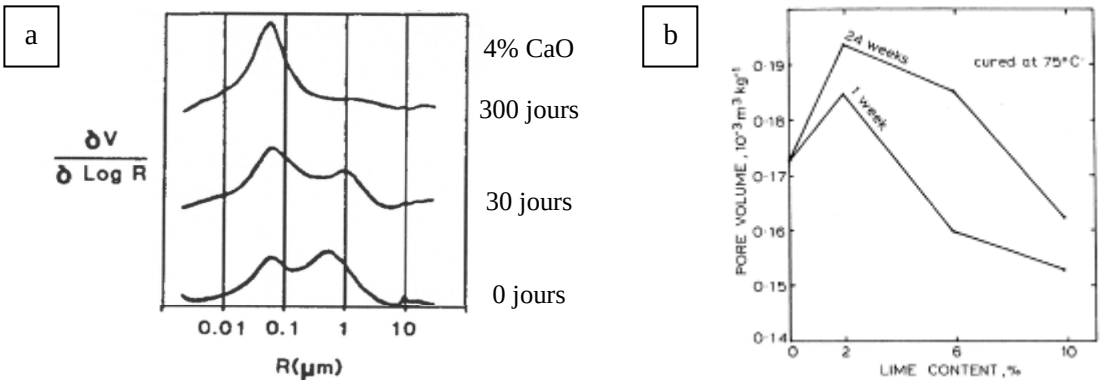
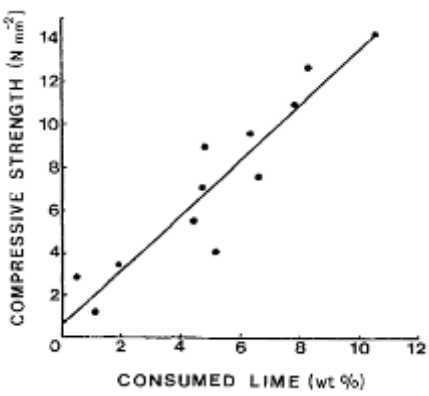


Figure 70 : Modification de la microstructure des matériaux suite à un traitement à la chaux (a) Distribution porale en fonction du temps de cure (Locat et al. 1990) ; (b) Volume poral en fonction du dosage en chaux pour deux temps de cure (Arabi et Wild 1986)

Les phases cimentaires modifiant la microstructure sont reliées de manière proportionnelle aux performances mécaniques qui sont aussi proportionnelles à la consommation de la chaux (figure 71) (Arabi et Wild 1986 ; Maubec 2010).

a



b

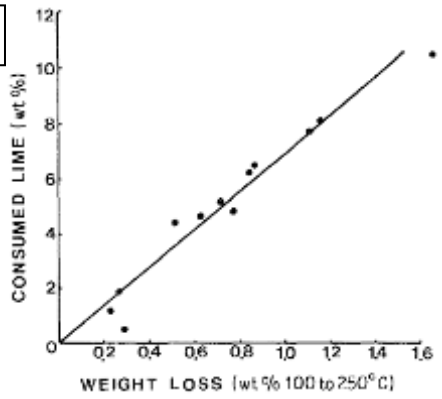


Figure 71 : Corrélation entre les performances mécaniques et la consommation de chaux (a) Relation entre les performances mécaniques et la consommation de chaux ; (b) Relation entre la consommation de chaux et le développement d'hydrates (Arabi et Wild 1986)

L'évolution des performances mécaniques dépend de la nature minéralogique des sols, de la teneur en chaux, de la durée et de la température de cure ou encore du mode de préparation des éprouvettes (Perret 1979 ; Brandl 1981 ; Little 1995). Un traitement à la chaux augmente, quoi qu'il en soit, la résistance à la compression d'un sol par rapport au matériau non traité.

Les argiles de type TOT, telles que les montmorillonites, présentent de meilleures performances à court terme que les argiles de type TO, comme les kaolinites, mais ces dernières atteignent des performances supérieures à long terme (figures 72a-b). Les performances atteintes pour des kaolinites sont de 400 à 900 kPa pour des traitements de 5-6% à 28 jours de cure à température ambiante (Arabi et Wild 1986 ; Locat et al. 1990 ; Maubec 2010).

Par ailleurs un matériau de type limon, riche en silice, présentera de meilleures performances que des argiles, montmorillonites ou kaolinites, en partie en raison de son squelette granulaire. Lors des traitements, une résistance de plusieurs MPa peut être atteinte en quelques jours (figure 72c) (Bell 1996 ; Ninov et Donchev 2008 ; Le Borgne 2010).

Ces modifications et gains de performance sont attribués dans les premières heures aux phénomènes d'échanges cationiques et de floculation mis en évidence dans la partie B de ce chapitre et à plus long terme au développement de phases cimentaires.

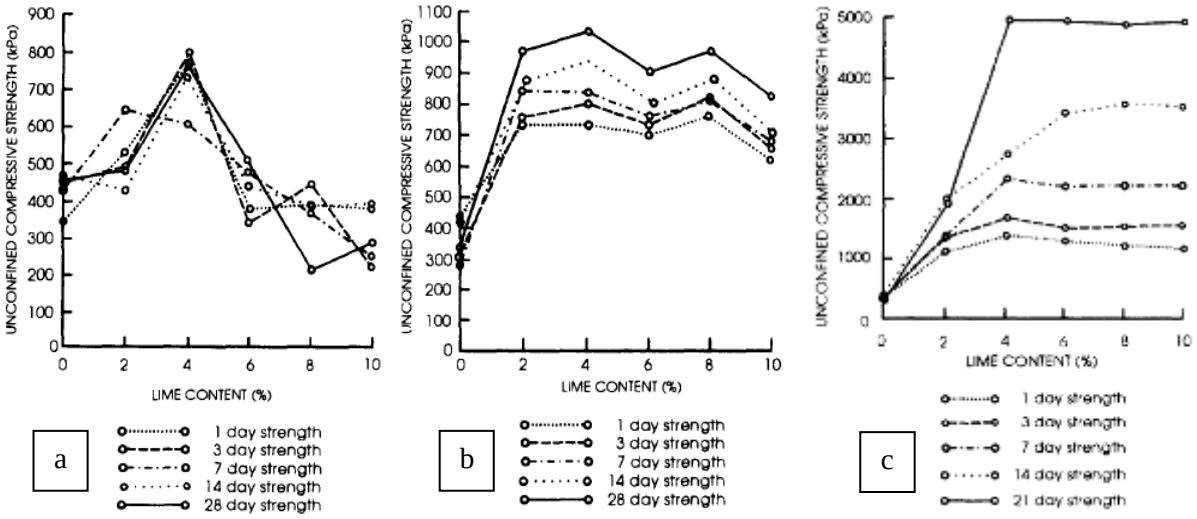


Figure 72 : Evolution de la résistance à la compression simple en fonction de la minéralogie, du temps de cure et du dosage en chaux
(a) montmorillonite ; (b) kaolinite ; (c) quartz (Bell, 1996)

Quelques références mentionnent les performances mécaniques de sols résultant de l'altération de micaschistes originaires du continent africain (Balogun cité par (Attoh-Okine 1995)) et du massif Armoricain (Cabane 2004). Dans le premier cas, les traitements à la chaux permettent d'atteindre à peine 500 kPa au bout de 7 jours de cure à température ambiante (figure 73a). Dans le second cas un traitement mixte avec 1% de chaux et 5% de ciment permet d'acquérir 1 MPa au bout de 90 jours de cure à température ambiante (figure 73b). Ces performances sont faibles en comparaison de celles des limons traditionnels.

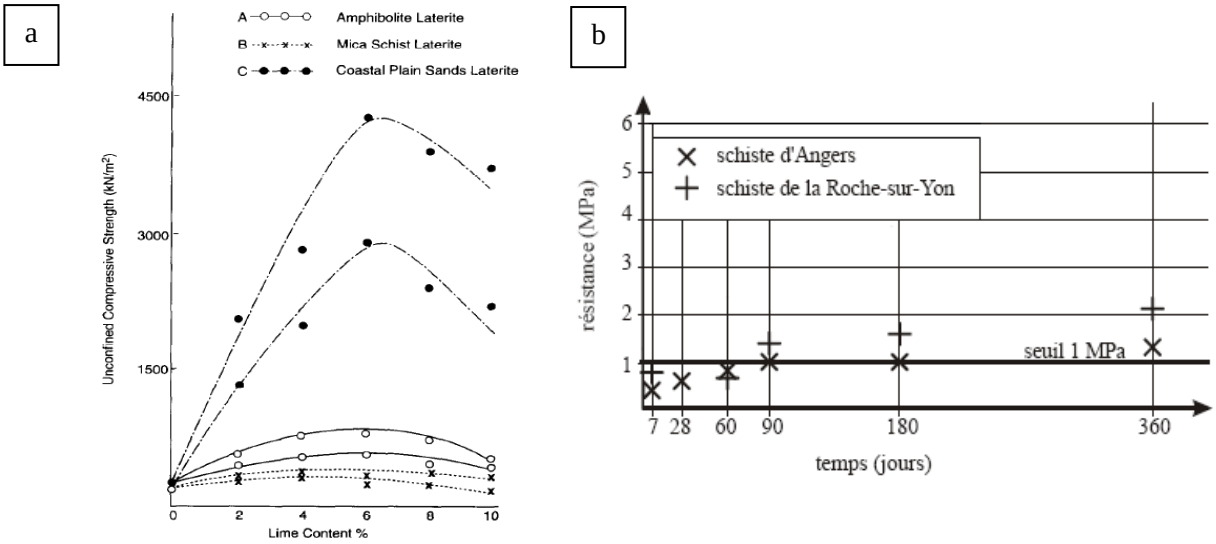


Figure 73 : Résistance à la compression simple d'altérites de micaschistes
(a) En fonction du dosage en chaux (Balogun cité par (Attoh-Okine 1995)) ; (b) En fonction du temps de cure (Cabane 2004)

Ainsi le traitement à la chaux des sols modifie la microstructure tout d'abord par un effet de floculation des particules entrainant l'ouverture d'une macroporosité puis par la précipitation des phases cimentaires dans les pores diminuant le volume poral. Les performances mécaniques des matériaux sont ainsi améliorées. Cependant les performances mécaniques des altérites de micaschistes sont faibles malgré les différents traitements et le temps de cure appliqués.

2.2. Evaluation des modifications macroscopiques des sols traités

Nous allons évaluer les performances mécaniques des sols traités en fonction du temps de cure par l'essai de résistance à la compression simple. Mais tout d'abord, nous allons caractériser l'évolution de la microstructure des matériaux au cours du traitement.

2.2.1. Evaluation des modifications microstructurales des matériaux traités

La caractérisation de la distribution porale a été menée sur deux matériaux : la kaolinite Polwhite (KP) et l'altérite Vigneux marron (G-2 mm et G- 40 µm). Ces échantillons ont été compactés dans des moules œdométriques à l'aide d'une mini-dame Proctor comme pour les essais de gonflement libre du chapitre II. Le traitement de l'altérite Vigneux marron a été mené sur la fraction inférieure à 40 µm pour la cure à 20°C et sur la fraction inférieure à 2 mm pour la cure à 50°C en raison d'une quantité de matériau limitée.

La kaolinite Polwhite (KP) brute présente une distribution monomodale avec une classe de pore principalement centrée sur 200 nm avec un léger épaulement à 1 µm (figure 74a). Au bout de 28 jours de traitement, la distribution porale présente une macroporosité entre 0,7 et 10 µm. Le pic de porosité centré à 200 nm est conservé avec une légère augmentation du volume poral entre 100 et 200 nm. La porosité inférieure à 100 nm n'est pas modifiée. Au bout de 37 jours de traitement à 50°C, on retrouve la macroporosité entre 7 et 0,7 µm légèrement diminuée. Le pic principal de porosité s'est décalé vers les plus petits pores et est centré autour de 70 nm. La porosité totale des matériaux augmente suite à un traitement à court terme de 28 jours de cure à 20°C, puis diminue pour une cure longue de 37 jours à 50°C (tableau 12).

Les matériaux Vigneux marron (G-40 µm) et (G-2 mm) bruts présentent une porosité bimodale centrée sur 3 µm et 600 nm (figure 74b-c). Le traitement à la chaux pour le matériau (G-40 µm) entraine une diminution du volume global de la porosité en fonction du temps de cure de 1 heure à 28 jours (tableau 12). La macroporosité à 3 µm diminue et la porosité autour de 600 nm se décale vers les plus petits pores, centrée autour de 200 nm, sans modification jusqu'à 28 jours de cure. Le traitement à la chaux pour le matériau (G-2 mm) à longue échéance confirme le décalage de la porosité centrée autour de 600 nm vers les petits pores jusqu'à 70 nm. En parallèle, on observe un décalage du pic à 3 µm vers une importante macroporosité.

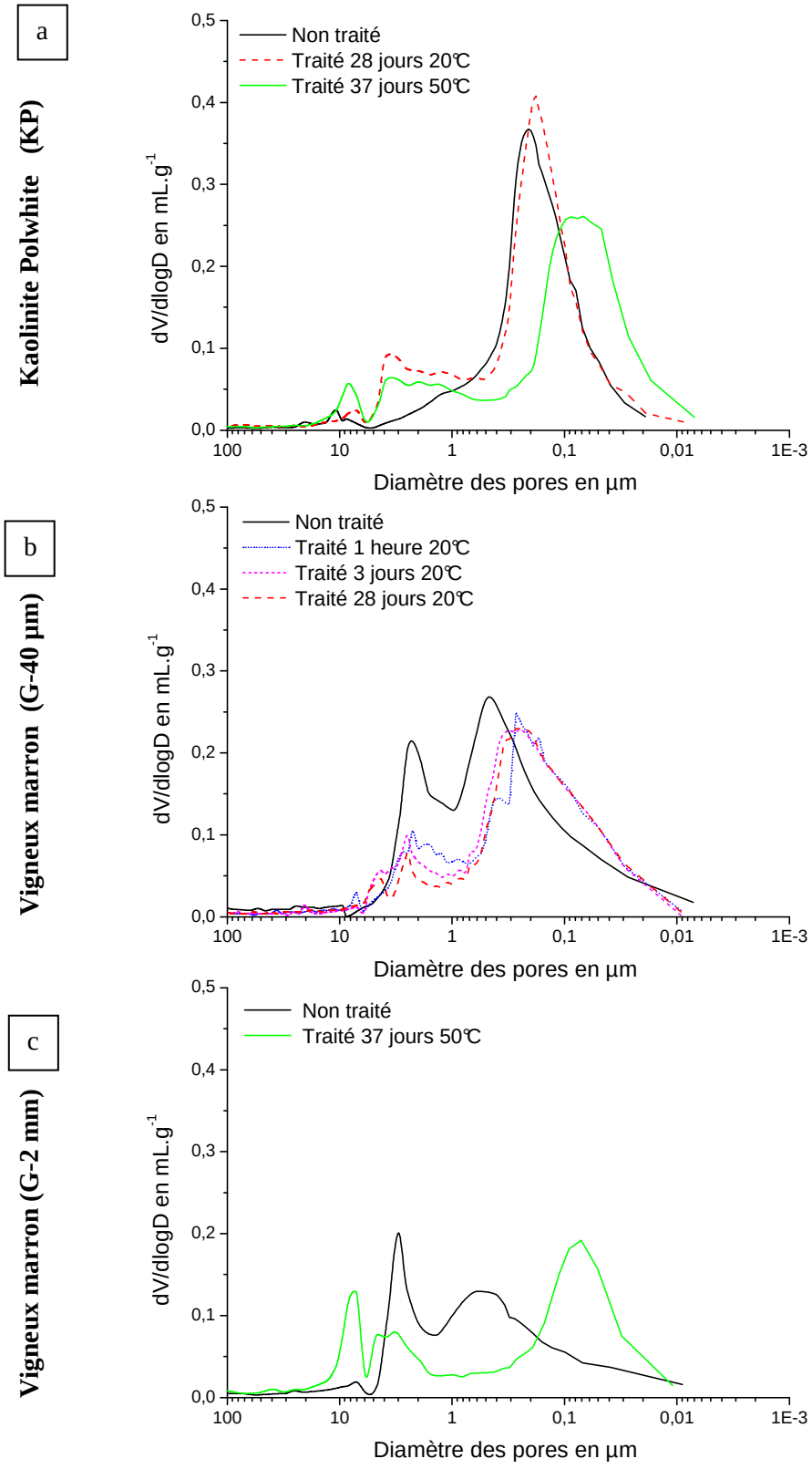


Figure 74 : Distribution porale en fonction du temps de cure de matériaux traités (a) kaolinite Polwhite (KP) ; (b) Vigneux marron (G-40 µm) ; (c) Vigneux marron (G-2 mm)

dV/dlogD : Dérivé du volume de mercure introduit par rapport au logarithme du diamètre d'entrée des pores en fonction du diamètre d'entrée des pores

Tableau 12 : Densité sèche, teneur en eau et porosité totale des éprouvettes traitées

Matériau	kaolinite Polwhite KP			Vigneux marron G-40 µm				G-2 mm	
	brut	Traité 28 jours 20°C	Traité 37 jours 50°C	brut	Traité 1 heure 20°C	Traité 3 jours 20°C	Traité 28 jours 20°C	brut	Traité 37 jours 50°C
ρd ($g.cm^{-3}$)	1,44	1,35	1,37	1,39	1,41	1,41	1,43	1,70	1,58
W_i (%)	24,1	26,8	26,7	27	25,3	25,6	26,6	15,8	19,5
W_f (%)	25,6	25,8	21,9	27	25,7	26,1	26,1	15,8	14,3
Porosité totale (%)	43,2	45,3	42,8	48,1	43,6	43,3	41,4	36,8	38,3

ρd : densité sèche en $g.cm^{-3}$ ± 0,2
W_i : teneur en eau initiale en % ± 0,5, W_f : teneur en eau finale en % ± 0,5.

Les modifications microstructurales observées pour les matériaux traités sont en accord avec les conclusions générales de la littérature c'est-à-dire une ouverture de la macroporosité et en parallèle la diminution du volume poral suite à la précipitation de phases cimentaires.

Nous allons maintenant évaluer les modifications en termes de performances mécaniques des matériaux traités à la chaux.

2.3. Evaluation des performances mécaniques des sols traités

2.3.1. Mise en œuvre de l'essai de résistance à la compression simple

Les matériaux sont préparés suivant le protocole présenté au paragraphe 3.2. du chapitre I afin d'atteindre les objectifs de compactage donnés dans le tableau 8 du chapitre I.

L'essai de résistance à la compression simple est réalisé à l'aide d'une presse dont la vitesse de déplacement est fixée à 1 mm/min. Un capteur de force permet de mesurer la résistance du matériau en fonction du déplacement. La résistance à la compression simple est définie à partir de la force à la rupture et des dimensions de l'éprouvette d'après l'équation 10.

$$Rc = \frac{F}{S} \text{ en MPa} \qquad \textbf{Équation 10}$$

Rc : résistance à la compression simple en MPa
F : Force à la rupture en N
S : Surface de la section de l'éprouvette en mm

2.3.2. Mesure de la résistance à la compression des sols traités

Le comportement du matériau kaolinite Polwhite (KP) a été extrait des travaux de thèse de Maubec (Maubec 2010) pour comparaison pour un traitement à 5% en chaux vive (figure 75a). Ce matériau présente une résistance de 400 kPa à l'état brut. Les performances du matériau traité atteignent une résistance de 1 MPa au bout de 360 jours.

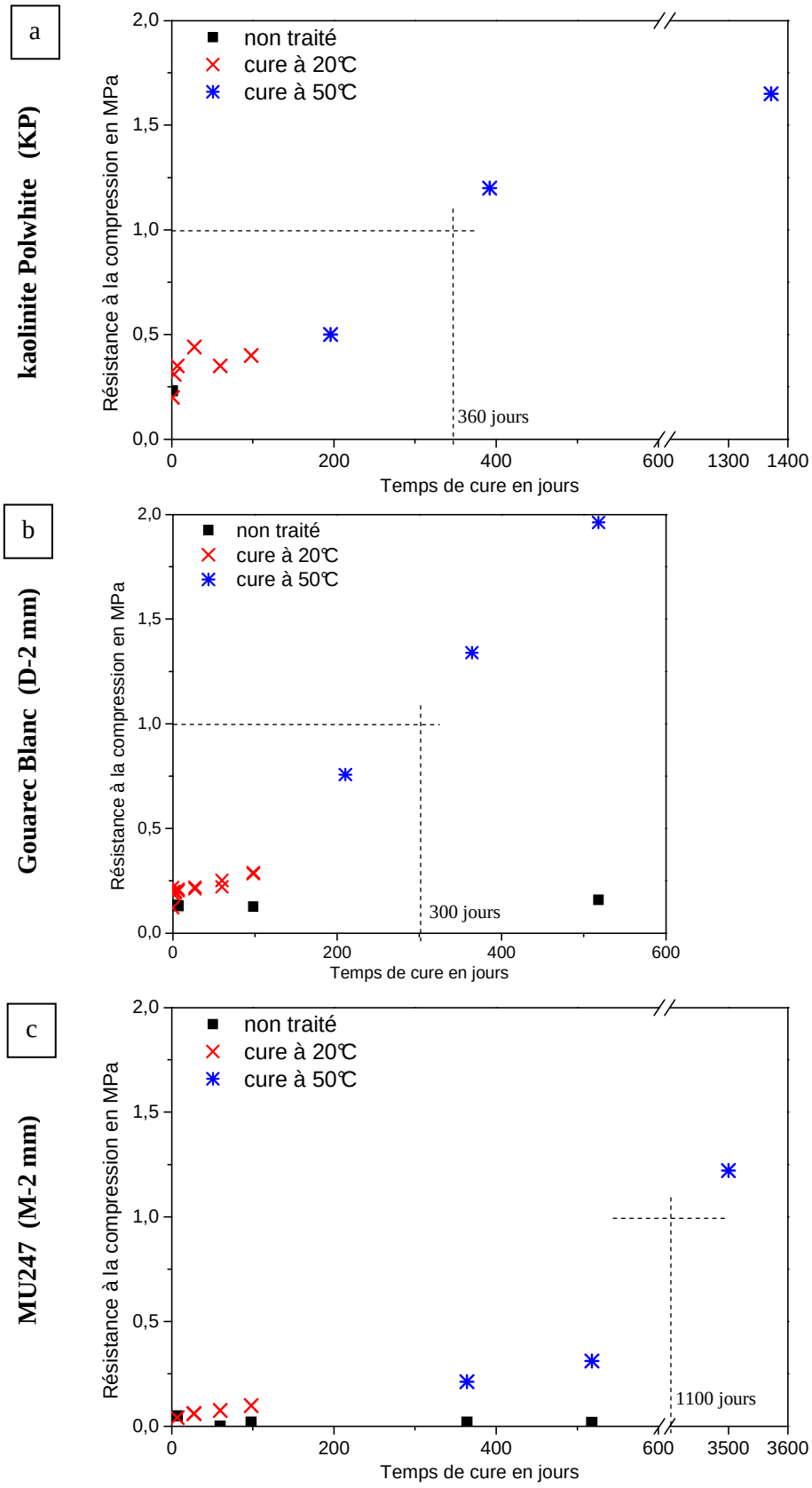


Figure 75 : Evolution de la résistance à la compression simple en fonction du temps de cure (a) kaolinite Polwhite (KP) (5% CaO) (Maubec 2010) ; (b) Gouarec blanc (D-2 mm) ; (c) MU247 (M-2 mm)

Le matériau Gouarec blanc (D-2 mm) a été choisi pour représenter le comportement des altérites traitées (figure 75b). Le matériau brut présente une résistance faible de 200 kPa. Cette résistance n'évolue pas au cours du temps, ni en fonction de la température. Un traitement à 6% de chaux permet d'améliorer la résistance à la compression pour atteindre une résistance de 1 MPa au bout de 300 jours (extrapolation par équivalence à l'aide de la cure à 50°C). Les performances de ce matériau sont en accord avec les références bibliographiques précédentes, rapportant de faibles valeurs de résistance pour les altérites traitées.

Le matériau MU247 (M-2 mm) brut présente une résistance très faible voir quasi-nulle (figure 75c). Ce matériau est très fragile et délicat à manipuler. Les éprouvettes, même traitées, ont dues être conservées 7 jours dans leurs trousses métalliques avant détroussage et poursuite de la cure. Les performances mécaniques des matériaux traités augmentent progressivement pour atteindre 200 kPa au bout de 37 jours de cure à 50°C.

De ces essais mécaniques, nous pouvons conclure que ces trois matériaux présentent de faibles, voire de très faibles propriétés mécaniques. Les altérites, que l'on classe comme des limons, avec un pourcentage de quartz compris entre 20% et 60%, ne présentent pas les performances usuellement rencontrées pour cette catégorie de sol. En dépit des mauvaises performances, une amélioration constante est cependant observée avec la durée de cure.

Bilan : Evaluation des modifications macroscopiques des matériaux traités

Une modification de la microstructure des matériaux se produit lors des traitements avec une tendance générale vers la diminution du volume porale des matériaux à long terme faisant suite au développement de phases cimentaires dans les pores. En parallèle, une macroporosité se développe suite à la floculation des particules et agrégats.

Une augmentation progressive des performances mécaniques des matériaux traités est observée en fonction du temps de cure et de la température de cure.

Les matériaux kaolinite Polwhite et altérites présentent de faibles performances. La résistance à la compression de 1 MPa est atteinte au bout d'environ 1 an. De plus mauvaises performances sont observées pour le matériau MU247 riche en muscovite. La résistance à la compression de 1MPa serait atteinte au bout de 3 ans (extrapolation)

3 Conclusion

L’étude de la réactivité des matériaux envers la chaux a mis en évidence de fortes similarités pour les matériaux étudiés : riche en kaolinite, riche en muscovite et les altérites. L’évolution des phases cimentaires au cours de la cure débute par la formation de portlandite, puis sa consommation est associée à la formation de phases de type aluminates de calcium, de nature carboaluminate et hydrogrenats. Ces observations ne sont pas étonnantes car ces phases cimentaires de type aluminate sont connues pour se développer plus rapidement que les phases de type silicate dans les ciments. Le matériau riche en kaolinite développe cependant plus de phases de type hydrogrenat à longue échéance, tandis que le matériau riche en muscovite forme rapidement des aluminates de calcium hydratés de type lamellaire. Les observations par microscopie ont également permis de mettre en évidence le développement de phases de type C-S-H.

Le développement de ces hydrates au sein des échantillons et notamment dans le réseau poral et entre les particules, comme on peut l’observer par microscopie, entraine une modification de la microstructure des matériaux. En effet, à court terme, la floculation augmente le volume poral tandis qu’au cours de la cure le volume poral diminue suite à la précipitation de phases cimentaires. Les propriétés mécaniques des matériaux traités sont également modifiées, avec un gain de performance progressif au cours de la cure. Cependant les altérites, c’est-à-dire des limons, n’atteignent le seuil de 1 MPa qu’au bout de plusieurs mois de traitement dans des conditions de cure protégée de toute arrivée d’eau pouvant perturber le système. Ces performances mécaniques sont très éloignées des fortes performances obtenues lors du traitement d’un limon classique.

Nous allons maintenant faire le bilan des travaux réalisés au cours de cette étude à travers un dernier chapitre. Les approches macroscopiques et microscopiques menées tout au long de ces travaux seront liées afin d'apporter des éléments de réponse aux interrogations annoncées dans l'introduction générale.

Chapitre IV

La réactivité des altérites lors des traitements

Au cours de ce chapitre de synthèse nous allons revenir sur les principales questions énoncées en introduction de cette étude, à la lumière des résultats obtenus. Ces matériaux déclarés inaptes au traitement peuvent-ils, en adaptant les paramètres de traitement, satisfaire les exigences géotechniques? Puisque les propriétés macroscopiques des matériaux résultent des interactions entre leurs constituants, pouvons-nous mettre en évidence ces interactions et leur nature chimique? Et pour terminer, les mécanismes réactionnels lors du traitement de ces sols peuvent-ils être mis en évidence et appréhendés afin de les optimiser?

La prise en compte de cette problématique, d'ordre géotechnique à l'échelle macroscopique, par une caractérisation d'ordre physico-chimique à l'échelle microscopique, fait la particularité de cette étude. En effet, les difficultés rencontrées lors de la valorisation de ces sols sur chantiers n'ayant pu être résolues de manière classique par des études purement géotechniques d'optimisation des formulations de traitement, il est apparu déterminant de coupler la caractérisation fine des matériaux et la compréhension des mécanismes physico-chimiques ayant cours lors des traitements de ces sols.

1 Les réglementations doivent-elles être adaptées afin de pouvoir valoriser les sols aujourd'hui considérés comme problématiques ?

L'objectif « zéro apport - zéro déchet » de matériaux lors des travaux de terrassement à l'horizon 2020 établi entre les représentant de l'Etat et les professionnels des terrassements pourra-t-il être atteint sans une adaptation spécifique des réglementations à la nature des sols? En effet de nombreux sols peuvent actuellement être utilisés lors de travaux de terrassement, mais une partie non négligeable ne respecte pas les exigences de stabilité volumique et de performance mécanique.

Dans cette étude, nous avons mis en évidence un comportement particulier de limons provenant du Nord-Ouest de la France issus d'une intense altération du massif Armoricain. La présence de micas de type muscovite dans ces sols est considérée a priori comme l'élément perturbateur au traitement. Dans cette étude, nous avons clairement démontré que les mauvais résultats aux essais d'aptitude étaient dus au comportement naturel des matériaux développant une forte sensibilité à l'eau par un effet composite des minéraux de kaolinite et de muscovite (figure 76).

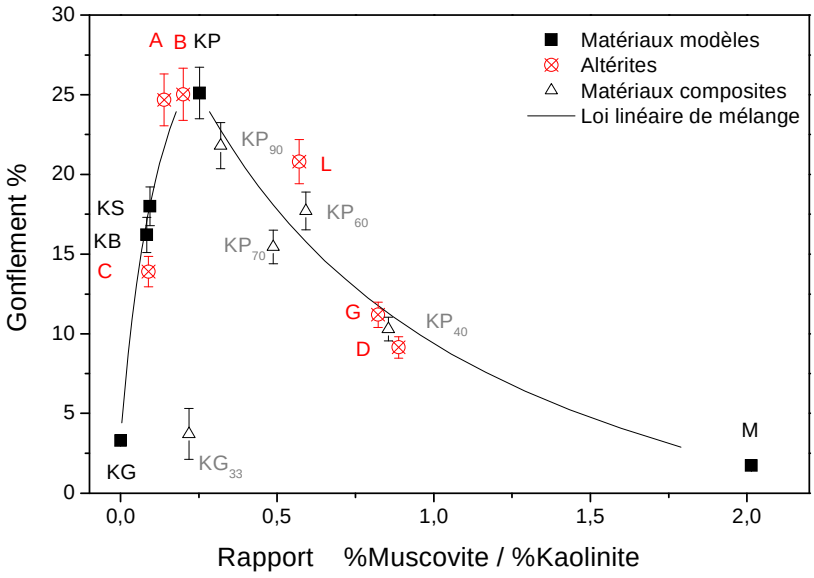


Figure 76 : Gonflement libre des matériaux naturels en fonction de leur composition minéralogique

Le traitement à la chaux de ces matériaux permet de réduire leur sensibilité à l'eau immédiatement puis progressivement au cours de la cure en retardant l'arrivée d'eau au contact du matériau. Les matériaux traités satisfont le critère de stabilité avec un gonflement inférieur à 5% au bout de quelques jours. La formulation du traitement appliquée dans cette étude n'a pas été optimisée et de meilleures performances peuvent certainement être obtenues avec un traitement mixte. En effet,

d’une part, la chaux stabilise la sensibilité à l’eau des matériaux et, d’autre part, le liant hydraulique permet le développement plus rapide de phases cimentaires. La formulation recommandée pour le traitement des sols fins de la catégorie A1 est un traitement mixte de 1% de chaux et 6% de liant hydraulique (GTS 2004).

Un écart à la procédure de l’essai d’aptitude normalisé et aux techniques usuelles de terrassement, comprenant notamment un temps de cure avant l’arrivée d’eau d’au moins une semaine, pourrait permettre la valorisation de ces matériaux. Une protection des matériaux traités afin d’éviter l’arrivée d’eau, par bâchage par exemple, pourrait être appliquée sur chantier.

Néanmoins, même si le paramètre de stabilité volumique des matériaux a été amélioré, leurs performances mécaniques sont toujours faibles, progressant au cours du temps. Les performances obtenues lors d’un traitement à la chaux sont faibles mais un traitement mixte, traitement plus fréquemment employé sur chantiers, pourrait encore accroître les performances mécaniques. Nous pouvons considérer que l’utilisation de ces sols traités en couche de forme, nécessitant de très bonnes performances mécaniques pour assurer la pérennité de la structure peut être compromise. Par contre, une utilisation de ces matériaux pour des structures ne nécessitant pas de propriétés mécaniques autres que leur tenue, comme pour des zones de remblai ou de déblai, permettrait la valorisation de ces sols.

Enfin, nous devons nous interroger sur la durabilité de ces performances en fonction des différentes influences extérieures, lixiviation, période de gel / dégel, végétalisation des structures…, étant donné la très forte sensibilité à l'eau des matériaux. Cette étude de durabilité des traitements des altérites est actuellement menée dans les travaux de thèse de Kévin Lemaire (IFSTTAR 2009-2012).

Afin de permettre la valorisation de ces matériaux, nous estimons nécessaire une révision de la norme de l’essai d’aptitude et de la procédure de traitement sur chantier pour ces sols particuliers. Cette remise en question de la pertinence de l'essai d'aptitude a déjà été soulevée dans le cas de la présence de composés chimiques (Le Borgne 2010). Afin de pouvoir opter exceptionnellement pour ces procédures de traitement, un critère supplémentaire lors de l’identification géotechnique de ces matériaux sera nécessaire afin de pouvoir différencier ces sols limoneux des autres limons.

La caractérisation géotechnique des sols est actuellement basée sur deux principaux paramètres : la distribution granulométrique et la quantité d’argile gonflante de type smectite par les indices d’argilosité et de plasticité. Les altérites sont confondues dans la catégorie A1 des sols fins avec des limons alluvionnaires, des limons éoliens, des sables fins ou encore des arènes peu plastiques. Ces matériaux, principalement constitués de quartz et de feldspath avec en une plus faible proportion d’argile et du calcaire, ne sont pas réputés comme problématiques lors des travaux de terrassement, ce qui a rendu particulièrement étonnant le comportement des altérites étudiées.

Nous pourrions envisager un critère supplémentaire permettant de différencier ce type de sol lors de l’identification géotechnique par un essai simple, applicable sur chantier comme au laboratoire.

Une particularité de ces sols au niveau du touché est leur aspect soyeux laissant une brillance sur les doigts après malaxage qui pourrait rendre compte rapidement et facilement de la présence de fins grains de muscovite dans les sols altérés et permettrait d'adapter en conséquence les traitements. Cependant avant de valider ce critère une étude de généralisation des résultats doit être envisagée.

Une autre possibilité est une généralisation de la caractérisation des sols par la méthode de diffraction des rayons X, permettant de réaliser, dans un temps court de mise en œuvre et de traitement des données, une identification automatique des principales phases minérales. Cette technique de caractérisation est envisageable pour les projets de terrassement par les sociétés de terrassement importantes et autres laboratoires d'expertise en géotechnique, mais plus contraignante pour les projets de terrassement de plus petite ampleur.

L'identification de l'effet composite engendré par les minéraux de kaolinite et de muscovite est une piste pour l'identification de l'origine des difficultés rencontrées dans de nombreux bassins sédimentaires en France où l'on note la présence de micas cette fois-ci considérés comme de l'illite. Il serait fort intéressant de réaliser des études afin de généraliser les conclusions de ces travaux pour des sols ayant une histoire géologique proche de ces matériaux (orogénèse, métamorphismes et altération) comme certaines zones du Massif Central, et des sols sédimentaires dont l'histoire géologique diffère mais présentant une composition minéralogique proche avec la présence de kaolinite et de mica.

2 Quelles liaisons et interactions assurent la cohésion des matériaux naturels et lors d'un traitement à la chaux ?

Les propriétés macroscopiques de sensibilité à l'eau et les performances mécaniques résultent des propriétés de cohésion des matériaux, d'ordre chimique d'une part et d'ordre physique d'autre part (contact entre grains et particules). Nous allons nous intéresser à l'origine de la cohésion chimique au sein des matériaux naturels et traités, par la description des différentes liaisons et interactions entre particules. Dans un premier temps, nous allons revenir sur la cohésion des matériaux naturels et le phénomène de matériau composite à l'origine de la sensibilité à l'eau des matériaux. Puis nous nous intéresserons aux modifications de ces interactions entre particules lors du traitement de ces matériaux.

Les principaux types de liaisons chimiques sont rencontrés dans les minéraux argileux.

Les fortes liaisons iono-covalentes permettent le développement des structures cristallines en feuillets des minéraux en associant une couche de tétraèdres de silicium à une ou deux couches d'octaèdres d'aluminium. Dans la même structure des minéraux argileux, nous allons retrouver des liaisons hydrogènes entre deux feuillets de kaolinite. Ces liaisons permettent de maintenir un empilement important des feuillets à pH naturel, tandis qu'à pH élevé, une dispersion des empilements peut-être observée (Maubec 2010). Dans le cas des minéraux de type muscovite, le maintien des empilements des feuillets résulte de liaisons de type électrostatique entre les cations de potassium et les tétraèdres de silicium des surfaces basales des particules. Ces forces sont favorisées par le bon accord stérique entre les cations de potassium et les cavités hexagonales formées par les tétraèdres de silicium. Nous pouvons nous demander si le pH influe de manière aussi importante sur ces liaisons électrostatiques que sur les liaisons hydrogènes. Les empilements vont-ils avoir tendance à se disperser comme dans le cas de la kaolinite ? Et que se passera-t-il pour les matériaux composites kaolinite / muscovite ?

Après avoir listé les différentes liaisons au sein de chaque minéral, nous allons revenir aux fortes interactions entre ces deux types de minéraux. La répartition différente et hétérogène des charges permanentes et des charges variables à la surface des minéraux va permettre le développement d'un phénomène composite, anti-synergétique, influencé par la morphologie typique des deux minéraux (figure 77).

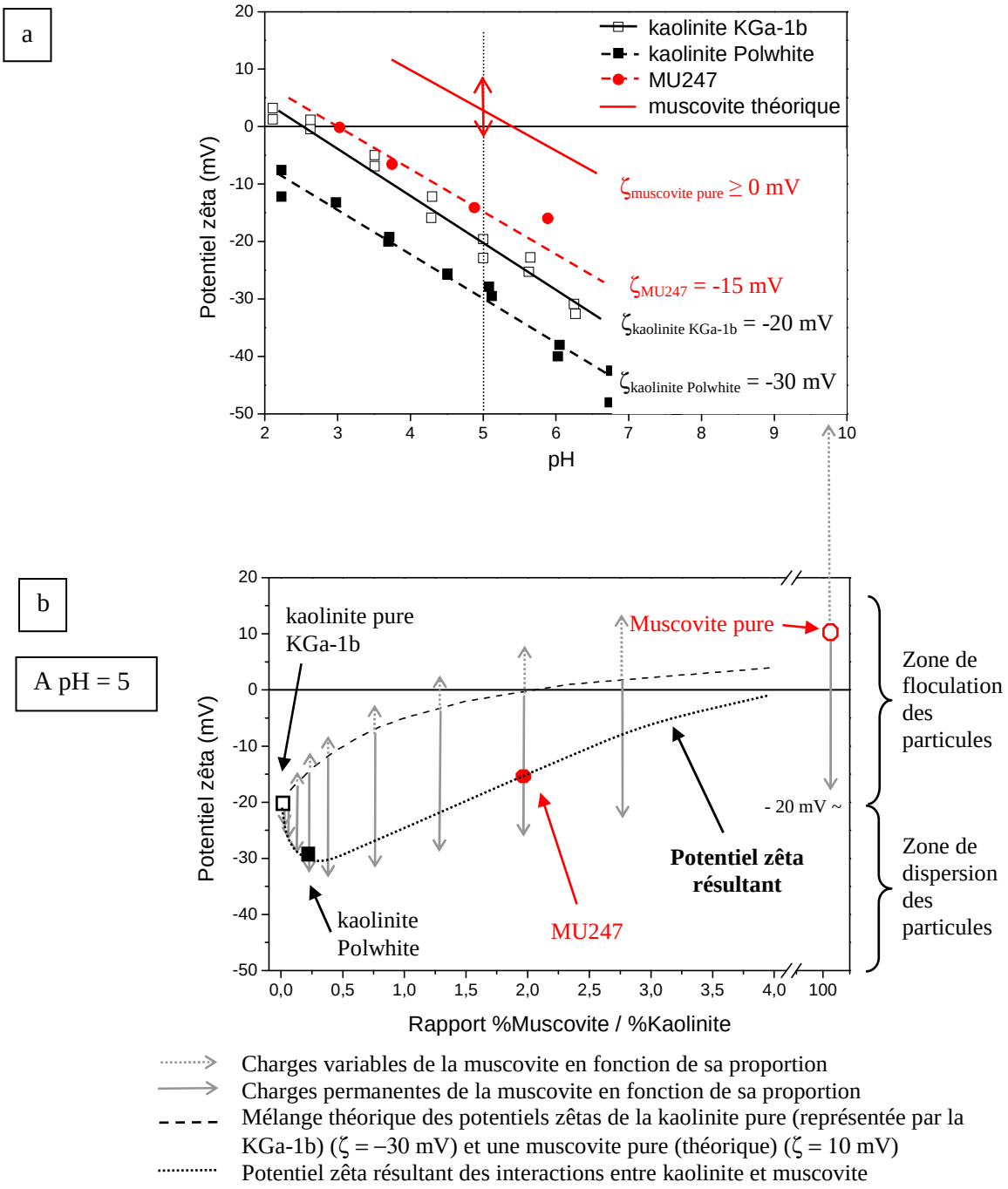


Figure 77 : Interprétation de l'évolution du potentiel zêta en fonction de la composition minéralogique

Au pH naturel des matériaux, environ 5, un matériau uniquement constitué de kaolinite (KGa-1b) présente un potentiel zêta de l'ordre de -20 mV tandis qu'un matériau uniquement constitué de muscovite va présenter un potentiel proche de zéro voir légèrement positif, exemple pris à +10 mV (cas théorique). Une suspension mélange de ces deux constituants ne va pas présenter un potentiel zêta résultant du mélange linéaire entre ces deux constituants représenté par la ligne en tirets figure 76b. Nous en avons l'exemple avec deux matériaux présentant une composition mixte entre la kaolinite et la muscovite, la kaolinite Polwhite (ζ = -30 mV) et le MU247 (ζ = -15 mV). En effet, étant donné la

morphologie et la répartition non homogène des charges à la surface des particules, le potentiel zêta du mélange évoluera suivant la ligne en pointillé représentée sur la figure 76. Pour une faible quantité de muscovite, les charges permanentes négatives vont prédominer, tandis qu'au-delà d'une certaine quantité, les charges variables positives à ce pH vont prendre de l'importance et contrebalancer les charges négatives.

Cette proposition d'interprétation des mesures de potentiel zêta permet de décrire une zone de floculation des particules entre ± 20mV et une zone de dispersion des particules pour des potentiels zêta plus grands en valeur absolue. Les altérites se positionnent dans la zone de dispersion des particules avec des rapports $\%_{massique}$ muscovite / $\%_{massique}$ kaolinite entre 0,2 et 1.

Le phénomène de floculation / dispersion des suspensions résulte de l'équilibre entre des forces attractives de type van der Waals et des forces répulsives résultant d'interactions de type ioniques. La distance séparant deux particules en suspension est au moins deux fois la longueur de Debye, inversement proportionnelle à la force ionique et à la valence des ions.

Sachant que les minéraux argileux présentent une forte anisotropie et une répartition hétérogène des charges, il serait intéressant de caractériser l'arrangement des minéraux, soit de type face-face ou côté-côté ou encore face-côté, pour les matériaux composites en fonction des quantités de muscovite et de kaolinite présentes dans les matériaux. En effet, l'interprétation des interactions proposée en fin de chapitre II ne rend pas compte de ce paramètre important.

Une seconde interrogation concernant cet aspect composite des matériaux restant en suspens est l'échelle à laquelle ce composite se forme. Le fait que nous n'ayons pas réussi à recréer cet effet par simple mélange d'une kaolinite et d'une muscovite au laboratoire, nous indique que cet effet composite est à une échelle inférieure à celle du millimètre. Les observations par microscopie électronique à balayage mettent en évidence cet effet composite pour des empilements de particules de l'ordre de la dizaine de micromètres, avec une distinction difficile des particules de muscovite des particules de kaolinite. La formation de ces empilements au cours de l'évolution géologique des sols est à l'origine des propriétés macroscopiques des matériaux. Les mesures en suspensions renseignent également sur des agrégats de diamètres inférieurs à quelques microns.

Après avoir défini la nature des différentes liaisons en jeu et les interactions entre particules pour les matériaux naturels, nous allons nous intéresser à la nature des liaisons induites lors de l'ajout de chaux dans les sols. La cohésion des matériaux va être modifiée par la formation de deux types de liaisons : des liaisons électrostatiques lors de l'adsorption du calcium en surface des particules et des liaisons fortes de type iono-covalent lors de la formation de phases cimentaires.

Les mesures de potentiel zêta réalisées avec différents électrolytes ont permis de mettre en évidence une forte modification des propriétés de surface des particules en suspension. Cette

modification peut être attribuée à différents mécanismes dépendant du pH des suspensions. En effet, même si les mesures de potentiel zêta réalisées à pH de 6-8 et pH 12 sont très proches, l'évolution de la distribution spatiale des particules est très différente avec l'observation à pH 12 d'une forte augmentation du diamètre hydrodynamique des particules, soit par une floculation des particules ou la précipitation de phase de dimensions plus importantes.

Le calcium en solution est présent majoritairement sous sa forme Ca^{2+} à pH de 6-8, tandis qu'à pH plus élevé la forme $CaOH^{+}$ domine. L'adsorption de ces cations permet un écrantage des charges négatives de surface et entraine la diminution du potentiel zêta jusqu'à son inversion. L'adsorption spécifique de ces ions comparée aux ions sodium et potassium, n'engendre pas les mêmes modifications d'interactions de surface. Peut-on imaginer que le calcium sous la forme $CaOH^{+}$ forme des complexes de sphères internes avec la surface tandis que le calcium sous la forme Ca^{2+} forme des complexes de sphères externes impliquant des différences de réactivité des particules les unes vis-à-vis des autres avec une forte floculation des particules lors de la formation de complexes internes et de liaisons hydrogènes entre particules et complexes ?

Les travaux de Konan sur la réactivité d'argiles en présence de calcium concluent en la formation de complexes externes avec des cations de Ca^{2+} (Konan, 2007). La chimie de spéciation du calcium n'est pas aussi complète que celle des ions métalliques de type cuivre ou cobalt qui est beaucoup plus discutée dans la littérature (James et Healy 1972 ; Larson et Pugh 1998). Notamment dans le cas du cobalt, la formation de complexes internes sur les surfaces basales de silicium et sur les surfaces basales d'aluminium de kaolinite est proposée (Ikhsan et al. 1999). La condensation de cobalt sur ces complexes pourrait entrainer la formation de $Co(OH)_2$ et ainsi expliquer l'évolution des potentiel zêta, par mesure non plus des potentiel zêta des minéraux argileux mais des groupements $Co(OH)_2$ (Jolivet 1994 ; Yukselen et Kaya 2003). L'analogie entre le calcium et ces cations métalliques pourrait nous renseigner sur la nature des complexes d'adsorption et du développement des précipités de portlandite $Ca(OH)_2$. En effet le calcium précipite sous forme de portlandite à des pH supérieurs à 12, mais l'adsorption de calcium débute dès un pH de 8-9. La formation de portlandite en solution ou à la surface des minéraux doit être prise en compte. Elle pourrait également expliquer l'augmentation de la taille des particules mesurée. Néanmoins, les analyses de la distribution des particules ne semblent pas indiquer la présence de deux populations de particules en suspension, une première qui correspondrait aux minéraux argileux et une seconde qui correspondrait à la précipitation de portlandite. Cependant la précipitation de portlandite à la surface n'est pas exclue, tout comme la précipitation de portlandite au cœur des agrégats ou encore de même gamme de taille que les minéraux argileux.

Une dernière possibilité expliquant les différences entre un traitement au chlorure de calcium et à la chaux serait la précipitation de phases cimentaires de type C-S-H ou C-A-H à la surface des minéraux. Ces phases présentent, à pH élevé, un potentiel zêta positif qui pourrait contrebalancer le potentiel négatif des particules.

La nature des liaisons dans les composés de type C-S-H fortement cohésives sont de type iono-covalent comme en attestent les simulations de pression entre deux feuillets de C-S-H en comparaison à deux feuillets de smectite en présence de calcium avec une grande différence de cohésion entre ces deux composés (Gmira et al. 2004 ; Jonsson et al. 2004 ; Pellenq et al. 2008). Etant donné les différences de morphologie entre les composés de type C-S-H, composés cristallisés à l'échelle de quelques nanomètres, et de type C-A-H et $Ca(OH)_2$, composés cristallisant sous un habitus de plaquettes hexagonales de structure lamellaire de plusieurs dizaines de nanomètres, nous pouvons penser que les forces de cohésion sont nettement plus importantes dans le cas des C-S-H que dans les deux autres phases. La portlandite n'est d'ailleurs pas connue comme une phase cimentaire qui améliore la cohésion des matériaux. Les phases aluminates développées dans les ciments à prise rapide permettent dans un premier temps un gain important des performances mécaniques puis dans un second temps lors de la conversion des phases lamellaires vers les phases cubiques une perte de performance est observée. Ces pertes sont dues en partie aux modifications microstructurales des matériaux par une augmentation de la porosité. Cependant lors de cette étude, nous observons une augmentation des performances mécaniques des matériaux au cours du temps, à l’aide des cures à température plus élevée, pour les matériaux présentant les phases C-A-H cubiques avec la présence de phases cimentaires de type C-S-H. Les phases C-S-H permettent-elles de contrer cet effet néfaste de la transformation des C-A-H lamellaires vers des C-A-H cubiques ? Les propriétés cohésives de ces différentes phases cimentaires ne sont pas aussi discutées que celles des C-S-H.

3 Quels sont les mécanismes réactionnels lors du traitement à la chaux des altérites ?

Après avoir détaillé les différentes liaisons chimiques mises en jeu dans les sols naturels et les matériaux traités, nous allons proposer une série de mécanismes réactionnels possibles lors du traitement des altérites et susceptibles de modifier la cohésion des matériaux.

Lors de l'addition de chaux vive (CaO) au matériau humide, la chaux va s'hydrater immédiatement et totalement pour former de la chaux hydratée, portlandite $Ca(OH)_2$. En effet la teneur en eau des matériaux, de l'ordre de 20-30%, est largement supérieure à la quantité d'eau nécessaire pour hydrater les quelques pourcents de chaux vive introduits. La portlandite est en équilibre avec les ions calcium et hydroxydes en solution. Nous avons observé à l'échelle macroscopique une spécificité du traitement à la chaux par rapport aux traitements aux chlorures de sodium, potassium et calcium, mais également par rapport aux hydroxydes de sodium et de potassium. Le traitement à la chaux réduit immédiatement la sensibilité à l'eau des matériaux. Nous avons discuté précédemment des différentes possibilités de réactivité des minéraux avec la chaux avec la formation de complexes de surface avec Ca^{2+}, $CaOH^{+}$, ou encore de la précipitation de portlandite $Ca(OH)_2$ ou de phases cimentaires de type C-S-H.

Nous pouvons nous demander si le calcium assure seul la cohésion entre particules avec un écrantage des charges négatives de surface, accompagné du développement de liaisons hydrogènes, ou bien si la précipitation de phases cimentaires de type C-S-H est à l'origine des modifications de la cohésion ?

Les mécanismes d'adsorption du calcium et de dissolution / précipitation des phases cimentaires sont liés. L'adsorption locale et immédiate de calcium à la surface des minéraux est suivie par la précipitation de phase cimentaire. Localement, la surconcentration en calcium et en hydroxydes peut créer des points de dissolution pouvant entrainer la précipitation locale de C-S-H. Nous n'avons pas mis en évidence dans nos travaux de zones de réactivité spécifique, bordure des particules ou surfaces basales. Des éléments de réponse pourraient être obtenus à partir de la caractérisation de l'arrangement des minéraux en comparaison avec les observations des matériaux non naturels. Une étude fine par microscopie électronique en transmission pourrait détecter les phases précipitées en surface des minéraux. De plus, l'évolution de ces phases cristallisées à très courte échelle peut être caractérisée et suivie par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire. Cette technique est particulièrement adaptée à ces systèmes, permettant de sonder les atomes en fonction de leur environnement chimique et de l'influence des premiers voisins.

Nous avons par ailleurs expérimenté la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes afin suivre l'évolution de phases

faiblement cristallisées comme le sont les phases cimentaires de type C-S-H. Malheureusement le temps d'acquisition nécessaire pour obtenir des données exploitables (signal / bruit) est trop long (de l'ordre de 4 heures) pour pouvoir suivre l'évolution de l'arrangement des particules et le développement de phases cimentaires. Il pourrait être intéressant de réaliser cette caractérisation avec un faisceau plus puissant au synchrotron, permettant une meilleure résolution et donc des temps d'acquisition plus courts.

Nous pouvons nous demander quelle serait la teneur en chaux optimale pour améliorer la cohésion des matériaux selon un critère quantitatif à atteindre lors des traitements ?

Tout d'abord dans cette étude, le critère adopté a été la sensibilité à l'eau. Mais dans un second temps la cohésion a été évaluée par les performances mécaniques seuils. Ainsi la notion de cohésion dépend des critères mécaniques que nous nous choisissons.

Concernant la quantité de chaux optimale, des éléments de réponse peuvent être obtenus à partir des essais de gonflement libre des matériaux en fonction de la concentration en chaux introduite. En effet dès une heure de traitement, la réduction du gonflement libre des matériaux est fortement dépendante de la quantité de chaux introduite, entre 2 et 10%. La présence de calcium en grande quantité permet une réduction plus importante de la sensibilité à l'eau des matériaux. Quelle serait la sensibilité à l'eau pour des traitements de l'ordre de 30 à 50% en chaux ? Pourrait-on obtenir une réduction totale de la sensibilité à l'eau dès la première heure de traitement ? De tels dosages en chaux ne sont néanmoins pas envisageables sur chantier où des teneurs de 3 à 6% d'agents de traitement sont généralement utilisés. Les mesures de réduction du gonflement libre à plus long terme, au bout de 28 jours, pour des dosages en chaux de 2, 6 et 10% permettent d'obtenir un résultat identique. Ainsi il n'est pas nécessaire d'employer des dosages en chaux très importants pour obtenir une bonne cohésion. Contrairement au court terme où la quantité de calcium est le facteur limitant, il semble qu'à long terme le facteur limitant soit la présence en solution de silicium et d'aluminium pour la précipitation de phases cimentaires. Le facteur limitant est donc la vitesse de dissolution des minéraux. L'étude de la dissolution des minéraux pour le matériau kaolinite Polwhite a été menée dans les travaux précédents (Maubec 2010). La vitesse de dissolution des minéraux semble fortement diminuer en présence de chaux, si on la compare à ce qui se passe en présence d'hydroxyde de sodium. Une explication possible est la formation d'une barrière de diffusion suite à l'adsorption ou à la précipitation de phases à la surface des minéraux.

En plus du gain de cohésion des matériaux obtenu dans les toutes premières heures de traitement, une cohésion plus forte se développe au cours du temps, que nous avons suivie par la mesure de la résistance à la compression. Des performances très différentes sont obtenues dans le cas des altérites présentant des performances proches de celles de la kaolinite et les performances du

matériau MU247. Or la caractérisation de ce matériau traité met bien en évidence le développement de phases cimentaires au moins aussi rapidement que pour les deux autres matériaux. La nature des phases cimentaires influe-t-elle sur la cohésion des matériaux ?

Des éléments de réponse ont été apportés dans la partie précédente avec la mise en évidence de structures différentes entre un C-S-H, un C-A-H lamellaire et un C-A-H de structure cubique. La nature des liaisons et leurs forces de cohésion, par conséquent, différeront. Nous avons pu montrer la formation successive de phases cimentaires au cours des traitements. Tout d'abord de la portlandite précipite immédiatement lors de l'introduction de la chaux. Ensuite dans les premiers instants nous avons la formation de complexe de surface et / ou de précipitation de C-S-H en surface des minéraux dont la quantité dépend de la quantité de silicium disponible. Dans le cas du matériau MU247, on observe la précipitation rapide de phases cimentaires de type C-A-H, favorisée par la dissolution importante des minéraux à pH extrême, mise en évidence au cours de cette étude.

Nous pouvons faire l'analogie avec l'hydratation des ciments où il est reconnu que ces phases de type C-A-H précipitent plus rapidement que les phases de type C-S-H. L'utilisation de différents adjuvants peut être employée pour retarder le développement de ces phases et favoriser ainsi la précipitation de C-S-H présentant de meilleures propriétés cohésives. Ne serait-il pas envisageable d'employer également des retardateurs de prise afin d'éviter la formation de ces phases consommatrices de calcium pour favoriser le développement de phases de type C-S-H ?

Dans le cas des altérites, la précipitation de phases cimentaires C-A-H lamellaires est également observée avec leur transformation vers des phases cimentaires C-A-H cubiques. La forte augmentation des performances mécaniques semble liée au développement de ces phases en association au développement des phases de type C-S-H d'après la caractérisation minéralogique menée par diffraction des rayons X et analyses thermiques. L'attribution des gains de performances à chaque type de phase n'est pas possible avec nos données. Des mesures par microcopie à force atomique (AFM) des forces d'interaction entre les minéraux et les différentes phases cimentaires pourraient apporter des éléments de réponse et permettre d'établir un ordre de cohésion en fonction de la nature des phases (Lesko et al. 2001).

Néanmoins nous avons pu mettre en évidence la formation de portlandite, de complexes de surface, de phases cimentaires de type C-A-H lamellaire évoluant vers une structure 3D, et le développement de C-S-H par microscopie électronique à balayage. Malgré le développement de toutes ces phases, les propriétés mécaniques des matériaux traités sont faibles en comparaison aux limons classiques. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Tout d'abord la formation d'une barrière à la surface des particules de kaolinite et de muscovite limite fortement leur dissolution et par conséquent

le développement de phases cimentaires. Une seconde hypothèse avancée dans les travaux de Cabane (Cabane 2004) résulte de la morphologie typique des muscovites, grandes plaquettes fines avec des plans de clivage facile sous une force mécanique. Le modèle propose la présence de muscovite entre les agrégats présentant des points de rupture facile en cas de contraintes mécaniques. Dans le cas du matériau MU247, constitué principalement de grandes plaquettes de muscovite, présentant une faible compacité, cette hypothèse de point de jonction fragile semble tout à fait envisageable pour expliquer les faibles performances mécaniques. Dans le cas des altérites étudiées nous ne mettons pas en évidence une telle microstructure puisque la structure composite entre les minéraux de kaolinite et de muscovite ne permet pas facilement leur distinction. De plus, le mode de préparation des matériaux a permis un mélange des matériaux et de la chaux plus homogène, ne mettant pas en évidence la formation d'agrégats telle qu'elle peut être schématisée par Cabane (Cabane 2004).

La discussion menée autour des mécanismes réactionnels lors du traitement des matériaux à la chaux soulève de nombreuses interrogations. Nous avons discuté de la spécificité du calcium par rapport aux autres cations en fonction des conditions de pH. Mais à long terme quelles modifications entrainent ces traitements avec les sels ou hydroxyde de sodium et de calcium ?

Les traitements aux sels, chlorure de sodium, chlorure de calcium et chlorure de potassium, sont inefficaces pour apporter un quelconque gain de cohésion aux matériaux. En revanche l'ajout de soude aux matériaux entraine une réactivité avec la précipitation de phases de type zéolite. Cette identification doit être confirmée puisque les conditions de synthèse ne sont pas les plus favorables à leur précipitation. Cependant la précipitation de phases de type zéolite est fréquemment rencontrée notamment dans les études de durabilité des barrières géologiques pour le stockage des déchets nucléaires. Des phases cimentaires de type Na-Ca-S-H peuvent également être rencontrées. Les traitements des sols à la potasse sont intriguant avec une forte réduction de la sensibilité à l'eau des matériaux au cours du temps. La caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux traités ne met pas en évidence la formation de phases cristallisées ou amorphes ni de modification des minéraux initiaux. Une caractérisation plus détaillée de ces matériaux est nécessaire afin d'identifier les modifications structurales et de réactivité des minéraux. Les données de la littérature concernant l'utilisation de potasse montrent une forte dissolution des minéraux argileux sans caractériser les produits résultants de cette altération.

4 Conclusion

La caractérisation des matériaux traités soulève de nombreuses questions et ouvre quelques pistes d'actions qui permettraient d'affiner la compréhension des mécanismes réactionnels lors des traitements. La modélisation de ces réactions pourrait certainement répondre à de nombreuses questions telles que : Qui des cations de calcium ou des phases C-S-H assurent la cohésion dans les tous premiers instants, ou encore quelle est la réactivité et la vitesse de dissolution des phases minérales initiales ?

Plusieurs pistes en vue de la valorisation de ces matériaux peuvent être investiguées. Tout d'abord une modification des paramètres de l'essai d'aptitude et de la mise en œuvre des matériaux sur chantiers permet au matériau de satisfaire le critère de stabilité en retardant de quelques jours l'arrivée d'eau au contact des matériaux. Une amélioration des performances mécaniques pourrait être obtenue en optimisant la formulation des agents de traitement avec un traitement mixte et l'ajout d'adjuvant retardateur de prise afin de favoriser le développement de phase cimentaires de type C-S-H, au détriment des phases de type C-A-H, avec de meilleures performances cohésives. On pourrait également envisager une accélération des mécanismes de transformation des C-A-H lamellaires vers des C-A-H cubiques permettant également un gain de performances mécaniques.

La discussion menée dans ce dernier chapitre ne concerne que les traitements des sols à l'aide d'un traitement à la chaux. Nous savons que sur chantier un traitement mixte sera préféré permettant d'améliorer plus rapidement les performances mécaniques par dissolution et précipitation des ciments. Le choix d'un traitement à la chaux permet de simplifier la problématique et de suivre les réactions spécifiques de chaux avec les minéraux. L'introduction de liant hydraulique ou de ciment entraine une multitude de sources de calcium. La déconvolution des interactions de chacune des phases minérales est une problématique ardue.

Conclusion générale

L'étude générale de ce travail de thèse se positionne dans la problématique actuelle du développement durable avec la valorisation des ressources naturelles lors de projets d'ouvrage. Il a été mis en évidence des difficultés rencontrées avec certains sols, et tout particulièrement les altérites du Nord-Ouest de la France considérés comme inapte à toute utilisation. L'originalité de ces travaux a été de concilier une approche multi-échelle afin d'apporter des éléments de réponse à la problématique de ces matériaux, en couplant une approche macroscopique par des études géotechniques avec une approche microscopique par la caractérisation physico-chimique des interactions entre minéraux.

Nous avons ainsi mis en évidence l'origine de la forte sensibilité à l'eau de ces altérites, propriété intrinsèque des matériaux, et non induite lors des traitements, point critique de ces sols. Un fort effet composite entre les minéraux de kaolinite et de muscovite résultant de l'évolution géologique des matériaux est à l'origine d'un effet répulsif entre particules. Un gonflement de type inter-agrégat et inter-particulaire se développe. L'intensité de cette répulsion dépend du rapport massique entre les deux minéraux, maximum pour quelques pourcents de muscovite associés à de la kaolinite (20% / 80%).

Cette propriété de sensibilité à l'eau de matériaux est modifiée lors de l'ajout de chaux au système. Le gonflement est réduit immédiatement jusqu'à 50% puis progressivement en fonction du temps de cure. Nous avons caractérisé cet effet immédiat comme étant une modification de la réactivité de surface des minéraux. La spécificité d'un traitement à la chaux en comparaison d'un traitement au chlorure de calcium, avec le même cation mais un pH différent, ou encore à un traitement à la soude, avec un cation différent mais un pH proche, a été clairement mise en évidence. Les modifications des propriétés de surface induites par la chaux ne sont pas reproductibles avec un autre traitement. L'effet concomitant de la nature du cation, calcium en l'occurrence, et d'un pH élevé, est indissociable afin d'obtenir une réduction des forces de surfaces entrainant une forte modification de l'arrangement des particules jusqu'à leur floculation. La modification des interactions entre particules apporte un gain de cohésion immédiat.

L'évolution minéralogique des matériaux traités a été caractérisée au cours de la cure. Le développement de phases cimentaires et la modification de la microstructure des matériaux entrainent une augmentation progressive de la cohésion des matériaux. Les performances mécaniques des altérites sont néanmoins faibles en comparaison aux exigences à satisfaire pour envisager leur utilisation en couche de forme.

Nous avons proposé au chapitre IV une piste principale permettant d'envisager la valorisation de ces matériaux sur chantiers par la prévention de l'arrivée d'eau au contact des matériaux dans les premiers de traitement. Cette procédure n'est actuellement pas envisageable sans une adaptation de la réglementation en cours. Une modification de la classification des sols actuelle est à envisager afin de rendre cette procédure automatique sur chantier afin de permettre une valorisation d'un plus grand nombre de matériaux dans l'avenir. En effet, elle ne permet pas de discerner ces altérites d'autres limons parfaitement aptes.

De la discussion menée au chapitre IV plusieurs axes de recherches se dégagent.

Tout d'abord la compréhension de l'effet composite, mis en évidence entre les particules de kaolinite et de muscovite à l'origine de la sensibilité à l'eau des matériaux, doit être approfondie avec notamment la détermination de la dimension de ce composite ainsi que de la nature des forces entre particules. Les différences d'affinités des minéraux envers l'eau, caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces, devra être pris en compte. Le suivi du phénomène de gonflement des matériaux par tomographie X permettrait de suivre l'évolution de la microstructure et du réseau poral de l'échantillon lors de l'arrivée de l'eau. En parallèle, une étude par microscopie électronique en transmission pourrait permettre une caractérisation fine des assemblages. Des mesures de forces entre minéraux par microscopie à force atomique en fonction de leur orientation (face-face, face-côté ou encore côté-côté) pourraient évaluer les interactions entres les particules. De plus en faisant varier la nature de la solution (pH et concentration en différents électrolytes) nous pourrions coupler ces mesures au comportement des minéraux en suspension.

Ensuite, la spécificité du calcium a été clairement mise en évidence au cours de cette étude en comparaison à d'autres cations. Néanmoins, la spéciation chimique de ce cation au cours du traitement est délicate à déterminer. L'environnement chimique du calcium pourrait être examiné par spectroscopie d'absorption X (XAS) au cours de la réactivité et dans les produits finaux. Cette caractérisation par spectroscopie d'absorption X laisse envisager le suivi de la réactivité des minéraux envers la chaux en mode dynamique des tous premiers instants à des temps plus long au cours des traitements. De même la diffusion des rayons X aux petits angles permettrait de suivre la formation de composés mal cristallisés, comme peuvent l'être les phases cimentaires, non détectable par diffraction des rayons X. Cette dernière technique laisse envisager aussi bien l'identification des phases cimentaires que le suivi de la taille de ces phases cimentaires au cours de leur développement.

Ces travaux de thèse contribuent à la caractérisation du traitement à la chaux de sols locaux, en envisageant l'extension de ces résultats à de nombreux sols, et permettent de dégager des points clés en suspens pour la compréhension des interactions à travers plusieurs axes de recherche.

Références Bibliographiques

Alkan, M., Demirbas, Ö., Dogan, M. (2005). "Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions." Microporous and Mesoporous Materials 83(1-3): 51-59.

Andersen, M. D., Jakobsen, H. J., Skibsted, J. (2003). "Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: A high-field Al^{27} and Si^{29} MAS NMR Investigation." Inorganic Chemistry 42(7): 2280-2287.

Appel, C., Ma, L. Q., Dean Rhue, R., Kennelly, E. (2003). "Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility." Geoderma 113(1-2): 77-93.

Arabi, M. et Wild, S. (1986). "Microstructural development in cured soil lime composites." Journal of Materials Science 21(2): 497-503.

Atesok, G., Somasundaran, P., Morgan, L.J. (1988). "Adsorption properties of Ca^{2+} on Na-kaolinite and its effect on flocculation using polyacrylamides." Colloids and Surfaces 32: 127-138.

Attoh-Okine, N. O. (1995). "Lime treatment of laterite soils and gravels - revisited." Construction and Building Materials 9(5): 283-287.

Bailey, S. W. (1984). Micas, Mineralogical Society of America.

Barbaroux, L. et Cavet, P. (1983). Notice explicative de la feuille Nord-sur-Erdre à 1/50 000, BRGM service géologie nationale.

Bauer, A., Velde, B., Berger, G. (1998). "Kaolinite transformation in high molar KOH solutions." Applied Geochemistry 13(5): 619-629.

Bell, F. G. (1996). "Lime stabilization of clay minerals and soils." Engineering Geology 42(4): 223-237.

Bergaya, F. et Lagaly, G. (2006). Chapter 1 General introduction : clays, clay minerals ans clay science. Handbook of clay science. F.Bergaya, G.Lagaly and B. K. G. Theng, Elsevier: 1-19.

Boulvais, P., Vallet, J. M., Esteoule-Choux, J., Fourcade, S., Martineau, F. (2000). "Origin of kaolinization in Brittany (NW France) with emphasis on deposits over granite: stable isotopes (O, H) constraints." Chemical Geology 168(3-4): 211-223.

Bowen, N. L. (1922). "The Reaction Principle in Petrogenesis." The Journal of Geology 30(3): 177-198.

Brady, P. V., Cygan, R. T., Nagy, K.L. (1996). "Molecular Controls on Kaolinite Surface Charge." Journal of Colloid and Interface Science 183(2): 356-364.

Brandl, H. (1981). Alteration of soil parameters by stabilization with lime. $10^{ème}$ Conférence Internationale sur la mécanique des sols et fondations, Stockholm, Suède.

Brigatti, M. F., Galan, E., Theng, B.K.G. (2006). Chapter 2 Structures and mineralogy of clay minerals. Handbook of clay science. F.Bergaya, B. K. G. Theng and G.Lagaly, Elsevier: 19-87.

Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." Journal of the American Chemical Society 60(2): 309-319.

Butt, H. J. et Kappl, M. (2010). Surface and interfacial forces, WILEY-VCH.

Cabane, N. (2004). Sols Traités à la Chaux et aux Liants Hydrauliques : Contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation. École nationale supérieure des mines (Saint-Etienne). Saint Etienne, Université Jean Monnet (Saint-Étienne). Thèse de doctorat: 189.

Carrado, K. A., Decarreau, A., Petit, S., Bergaya, F., Lagaly, G. (2006). Chapter 4 Synthetic clay minerals and purification of natural clays. Handbook of clay science. F.Bergaya, G.Lagaly and B. K. G. Theng, Elsevier: 115-140.

Cases, J.-M., Villiéras, F., Michot, L. (2000). "Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse.1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides." Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science 331(12): 763-773.

Chopier, C. (2007). Aptitude des sols au traitement _ Cas des Micaschistes sériciteux. Géosciences et Génie Civil – Parcours Hydro-Géo-Mécanique. Angers, Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées d'Angers. Master II 76.

Choquette, M., Bérubé, M.-A., Locat, J. (1987). "Mineralogical and microtextural changes associated with lime stabilization of marine clays from eastern Canada." Applied Clay Science 2(3): 215-232.

Chorover, J. et Sposito, G. (1995). "Surface charge characteristics of kaolinitic tropical soils." Geochimica et Cosmochimica Acta 59(5): 875-884.

Churchman, G. J. et Carr, R. M. (1975). "Definition and Nomenclature of Halloysites." Clays and Clay Minerals 23(5): 382-388.

Cogné, J. (1974). Le Massif Armoricain. Géologie de la france. Dion, J. Debelmas. 1: 105-161.

(Convention 2009). Convention d'engagement volontaire des acteurs de conception, réalisation et maintenance des infrastructures routières, voirie et espace urbain. Paris.

Cuisinier, O., Deneele, D., Gaillot, A-C. (2010). Influence du traitement à la chaux sur la résistance au cisaillement non drainée des argiles. MATERIAUX 2010, Nantes.

Dadet, P., Bois, P., Chautraine, J., Laville, P., Sagon, J-P. (1988). Notice explicative de la feuille Pontivy 1/50 000, BRGM service géologie nationale.

Damidot, D. et Glasser, F. P. (1993). "Thermodynamic investigation of the CaO-Al_2O_3-$CaSO_4$-K_2O-H_2O system at 25°C." Cement and Concrete Research 23(5): 1195-1204.

Day, R. W. (1992). "Swell versus saturation for compacted clay." Journal of Geotechnical Engineering-Asce 118(8): 1272-1278.

Delage, P., Audiguier, M., Cui, Y.J., Howat, M.D. (1996). "Microstructure of a compacted silt." Canadian Geotechnical Journal 33(1): 150-158.

Demolon, A. (1938). Principes d'agronomie : tome 1 : dynamique du sol. Paris, Dunod.

Derjaguin, B. et Landau, L. (1993). "Theorie of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged-particules in solutions of electrolytes " Progress in Surface Science 43(1-4): 30-59.

Dermatas, D. (1995). "Ettringite-Induced Swelling in Soils: State-of-the-Art." Applied Mechanics Reviews 48(10): 659-673.

Diamond, S. et Kinter, E. B. (1965). "Mechanisms of soil-lime stabilization." Highway Research Record 92: 93-102.

Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F. (2005). "Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 1. Literature review." Journal of Colloid and Interface Science 289(1): 139-147.

Duchaufour, P. (2001). Introduction à la science du sol. Sol, végétation, environnement. Paris, Dunod.

Galan, E (2006). Genesis of clay minerals. Handbook of Clay Science. F.Bergaya, B. K. G. Theng and G. Lagaly, Elsevier.

Eades, R. L. et Grim, R. E. (1960). "Reaction of hydrated lime with pure clay minerals in soil stabilization." Highway research Board 262: 51-63.

Elert, K., Sebastian, E., Valverde, I., Rodriguez-Navarro, C. (2008). "Alkaline treatment of clay minerals from the Alhambra Formation: Implications for the conservation of earthen architecture." Applied Clay Science 39(3-4): 122-132.

Esteoule-Choux, J. (1967). 1ère Thèse : Contribution à l'étude des argiles du massif Armoricain. Argiles et altérations et argiles des bassins sédimendaires tertiaires 2ème Thèse : Contribution à l'étude des Carbonates du Tertiaire Armoricain. Sciences naturelles. Rennes, Université de Rennes. Thèse d'état: 319.

Faucon, P., Delagrave, A., Petit, J-C., Richet, C., Marchand, J.M., Zanni, H. (1999). "Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio." Journal of Physical Chemistry B 103(37): 7796-7802.

Ferber, V. (2006). Déformations induites par l'humidification des sols fins compactés _ Apport d'un modèle de structure, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

Forges, A. R. D., Feller, C., Jamagne, M., Arrouays, D. (2008). "Perdus dans le triangle des textures." Etude et gestion des sols 15(2): 97-111.

Foster, M. D. (1954). Clays and clay minerals. Third national conference on clays and clay minerals, The rice institute Houston,Texas.

Ganor, J., Cama, J., Metz, V. (2003). "Surface protonation data of kaolinite reevaluation based on dissolution experiments." Journal of Colloid and Interface Science 264(1): 67-75.
Gaucher, E. C. et Blanc, P. (2006). "Cement/clay interactions - A review: Experiments, natural analogues, and modeling." Waste Management 26(7): 776-788.
Gelard, D. (2005). Identification et caractérisation de la cohésion interne du matériau terre dans ses conditions naturelles de conservation. Matériaux. Grenoble, Institut national polytechnique de Grenoble. Thèse de doctorat: 198.
Gmira, A., Zabat, M., pelleq, R., van Damme, H. (2004). "Microscopic physical basis of the poromechanical behavior of cement-based materials." Materials and Structures 37(1): 3-14.
GTS (2004). Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques (GTS) - Application à la réalisation des remblais et des couches de forme - Guide technique.
Guggenheim, S., Adams, J. M., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, V.A., Formoso, M.L.L., Galan, E., Kogure, T., Stanjek, H. (2006). "Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature." Clays and Clay Minerals 54(6): 761-772.
Hartmann, A., Buhl, J. C., van Breugel, K. (2007). "Structure and phase investigations on crystallization of 11 Ã tobermorite in lime sand pellets." Cement and Concrete Research 37(1): 21-31.
Herrington, T. M., Clarke, A. Q., Watts, J.C. (1992). "The surface charge of kaolin." Colloids and Surfaces 68(3): 161-169.
Hunter, R. J. (1993). Introduction to modern colloid science. oxford.
Ikhsan, J., Johnson, B. B., Wells, J.D. (1999). "A Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite." Journal of Colloid and Interface Science 217(2): 403-410.
Islam, A. M., Chowdhry, B. Z., Snowden, M.J. (1995). "Heteroaggregation in colloidal dispersions." Advances in Colloid and Interface Science 62(2-3): 109-136.
Israelachvili, J. N. (1985). Intermolecular and Surface Forces. London.
Itami, K. et Fujitani, H. (2004). Charge characteristics and related dispersion/flocculation behavior of soil colloids as the cause of turbidity. 3rd International Conference on Interfaces Against Pollutions, Germany, Elsevier Science Bv.
James, R. O. et Healy, T. W. (1972). "Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. I. Co(II) adsorption on SiO_2 and TiO_2 as model systems." Journal of Colloid and Interface Science 40(1): 42-52.
Jolivet, J.-P. (1994). De la solution à l'oxyde Condensation des cations en solution aqueuse Chimie de surface des oxyde. Paris.
Jonsson, B., Wennerstrom, H., Nonat, A., Cabane, B. (2004). "Onset of Cohesion in Cement Paste." Langmuir 20(16): 6702-6709.
Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B. (2005). "Halloysite clay minerals - A review." Clay Minerals 40(4): 383-426.
Jullien, M., Raynal, J., Kohler, E., Bildstein, O. (2005). "Réactivité physicochimique des argiles : outils pour l'évaluation de sureté." Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP 60(1): 107-120.
Khattab, A. (2002). Etude multi-échelle d'un sol plastique traité à la chaux. Centre de recherche sur la matière divisée. Orléans, Université d'Orléans. thèse de doctorat: 250.
Konan, K. L., Peyratout, C., Bonnet, J.P., Smith, A., Jacquet, A., Magnoux, P., Ayrault, P. (2007). "Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium." Journal of Colloid and Interface Science 307(1): 101-108.
Kriaa, A., Hamdi, N., Srasra, E. (2009). "Proton adsorption and acid-base properties of Tunisian illites in aqueous solution." Journal of Structural Chemistry 50(2): 273-287.
Lagaly, G. (1993). From clay mineral crystal to colloidal clay mineral dispersions. Coagulation and flocculation. Theory and Applications. B. Dobias. New york, Marcel Dekker: 427-494.
Lagaly, G. (2006). Chapter 5 Colloid Clay Science. Developments in Clay Science. G. lagaly, F. Bergaya and B. Theng, Elsevier. Volume 1: 141-245.
Langbein, D. (1974). Theory of Van der Waals attraction. S. T. i. M. Physics, Springer Berlin / Heidelberg. 72: 1-139.

Larson, I. et Pugh, R. J. (1998). "Coagulation of Quartz Particles in Aqueous Solutions of Copper(II)." Journal of Colloid and Interface Science 208(2): 399-404.
Le Borgne, T. (2010). Caracterisation et quantification des éléments perturbateurs de prise lors du traitement de sols. Mécanique -Génie civil. Nancy, Ecole natioanle supérieure de Géologie de Nancy. thèse de doctorat: 256.
Le Runigo, B., Ferber, V., Cui, Y.J., Cuisinier, O., Deneele, D. (2011). "Performance of lime-treated silty soil under long-term hydraulic conditions." Engineering Geology 118(1-2): 20-28.
Lecoq, X. (1993). Etude de l'hydratation à concentration controlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction, Bourgigne. Thèse de doctorat: 137.
Lesko, S., Lesniewska, E., Nonat, A., Mutin, J-C., Goudonnet, J-P. (2001). "Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion." Ultramicroscopy 86(1-2): 11-21.
Little (1995). Handbook for stabilization of pavement subgrades and base courses with lime. Arlington, National Lime Association.
Little, D., Herbert, B., Kunagalli, S. (2005). "Ettringite Formation in Lime-Treated Soils: Establishing Thermodynamic Foundations for Engineering Practice." Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board 1936(1): 51-59.
Locat, J., Berube, M. A., Choquette, M. (1990). "Laboratory investigations on the lime stabilization of sensitive clays - shear-strength development." Canadian Geotechnical Journal 27(3): 294-304.
Madsen, F. T. et Muller-Vonmoos, M. (1989). "The swelling behaviour of clays." Applied Clay Science 4(2): 143-156.
Magnan, J.-P. (1991). "Résistance au cisaillement." Techniques de l'ingénieur.
Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P. (2007). "The AFm phase in Portland cement." Cement and Concrete Research 37(2): 118-130.
Matschei, T., Lothenbach, B, Glasser, F.P. (2007). "Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al_2O_3-SiO_2-$CaSO_4$-$CaCO_3$-H_2O." Cement and Concrete Research 37(10): 1379-1410.
Maubec, N. (2010). Approche multi-échelle du traitement des sols à la chaux-Etude des interactions avec les argiles. Faculté des sciences et des techniques. Nantes, Université de Nantes. thèse de doctorat: 217.
Mielenz, R. C. et King, M. E. (1952). "Physical-chemical properties and engineering performane of clays." Clays and Clay Minerals: 196-254.
Muhunthan, B. (1991). "Liquid limit and surface area of clays." Geotechnique 41(1).
Muller-Vonmoos, M. et Loken, T. (1989). "The shearing behaviour of clays." Applied Clay Science 4(2): 125-141.
Ninov, J. et Donchev, I. (2008). "Lime stabilization of clay from the 'Mirkovo' deposit." Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 91(2): 487-490.
Nonat, A. (2004). "The structure and stoichiometry of C-S-H." Cement and Concrete Research 34(9): 1521-1528.
Nonat, A. (2008). L'hydratation des ciments. La durabilité des bétons. A. Vichot and J.-P. Ollivier, Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées (ENPC): 25-50.
Nosrati, A., Addai-Mensah, J., Skinner, W. (2009). "pH-mediated interfacial chemistry and particle interactions in aqueous muscovite dispersions." Chemical Engineering Journal 152(2-3): 406-414.
Nosrati, A., Addai-Mensah, J., Skinner, W. (2009). "Rheology of aging aqueous muscovite clay dispersions." Chemical Engineering Science 66(2): 119-127.
Palomino, A. M. et Santamarina, J. C. (2005). "Fabric map for kaolinite: Effects of pH and ionic concentration on behavior." Clays and Clay Minerals 53(3): 211-223.
Pashley, R. M. (1985). "Electromobility of mica particules dispersed in aqueous-solutions " Clays and Clay Minerals 33(3): 193-199.
Pedro, G. (1994). Les conditions de formation des constituants secondaires. Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol. M. Bonneau, B. Souchier and P. Duchaufour, Masson, Paris: 65-78.
Pellenq, R. J. M., Lequeux, N., van Damme, H. (2008). "Engineering the bonding scheme in C-S-H: The iono-covalent framework." Cement and Concrete Research 38(2): 159-174.

Perret, P. (1979). "Application pratique des nouvelles données expérimentales relatives à la stabilisation des sols fins par la chaux." Bulletin de liaison des Laboratoires Ponts et Chaussées(99): 110-118.
Powers, T. C. (1958). "Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste." Journal of the American Ceramic Society 41(1): 1-6.
Pruett, R. J. et Webb, H. L. (1993). "Sampling and analysis of KGa-1B well-crystallized kaolin source clay." Clays and Clay Minerals 41(4): 514-519.
Renaudin, G. (1998). I/Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : la bayerte, II/ Etude d'une famille d'hydroxyde doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFm (aluminates tétracalciques hydratés. Physique et chimie de la matière et des matériaux. Nancy, Henry Poincaré. thèse de doctorat: 266.
Richardson, I. G. (2008). "The calcium silicate hydrates." Cement and Concrete Research 38(2): 137-158.
Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S.Koval, P.V., Muller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D.R. (1998). "Nomenclature of the micas." Mineralogical Magazine 63(2): 267-279.
Rivas-Mercury, J. M., Pena, P., de Aza, A.H., Turillas, X. (2008). "Dehydration of $Ca_3Al_2(SiO_4)_y(OH)_{4\ (3-y)}$ ($0< y < 0.176$) studied by neutron thermodiffractometry." Journal of the European Ceramic Society 28(9): 1737-1748.
Romero, E. et Simms, P. (2008). "Microstructure Investigation in Unsaturated Soils: A Review with Special Attention to Contribution of Mercury Intrusion Porosimetry and Environmental Scanning Electron Microscopy." Geotechnical and Geological Engineering 26(6): 705-727.
Salles, F. (2006). Hydratation des argiles gonflantes : Séquence d'hydratation multi-échelle Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Pôle matière et nouveaux matériaux Physique-chimie des Matériaux. Cadarache, Paris VI Pierre et Marie Curie. Thèse de doctorat: 327.
Santamarina, J. C. (2003). Soil behavior at the microscale: Particle forces. Soil Behavior and Soft Ground Construction. J. T. Germaine, T. C. Sheahan and R. V. Whitman. New York, Amer Soc Civil Engineers: 25-56.
Schroth, B. K. et Sposito, G. (1997). "Surface charge properties of kaolinite." Clays and Clay Minerals 45(1): 85-91.
Scrivener, K. L. et Nonat, A. (2011). "Hydration of cementitious materials, present and future." Cement and Concrete Research 41(7): 651-665.
Sivapullaiah, P. V. et Manju, M. (2005). "Kaolinite-alkali interaction and effects on basic properties." Geotechnical and Geological Engineering 23(5): 601-614.
Skibsted, J. et Hall, C. (2008). "Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale." Cement and Concrete Research 38(2): 205-225.
Sridharan, A. et Gurtug, Y. (2004). "Swelling behaviour of compacted fine-grained soils." Engineering Geology 72(1-2): 9-18.
Sridharan, A. et Prakash, K. (2000). "Mechanisms controlling the undrained shear strength behaviour of clays." Canadian Geotechnical Journal 36(6): 1030-1038.
Sridharan, A., Rao, S. M., Murthi, N.S. (1988). "Liquid limit of kaolinitic soils." Geotechnique 38(2).
Sun, G. K., Young, J. F., Kirkpatrick, R.J. (2006). "The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples." Cement and Concrete Research 36(1): 18-29.
Suratman, I. (1985). Contribution à l'étude de la cinétique et de la stabilisation du gonflement des argiles. génie civil. Lyon, institut national des sciences appliquées de Lyon. thèse de doctorat : 254.
Tabani, P. (1999). Transfert hydrique dans des sols déformables. Nancy, INPL. Thèse de doctorat: 173.
Taubaso, C., Dos Santos Afonso, M., Torres Sanchez, R.M. (2004). "Modelling soil surface charge density using mineral composition." Geoderma 121(1-2): 123-133.
Taylor, H. F. W. (1986). "Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel." Journal of the American Ceramic Society 69(6): 464-467.

Tessier, D. (1984). Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux : hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessication et de la réhumectation. Paris, Institut national de la recherche agronomique, département de science du sol. Thèse de doctorat: 361.
Trautmann, F., Paris, F., Carn, A. (2000). Notice explicative de la feuille Rennes 1/50 000, BRGM service géologie nationale.
Tressler, R. E. et Williamson, W. O. (1964). "Particle arrangements and differential imbibition swelling in deformed or deposited kaolinite-illite clay." Clays and Clay Minerals 13(1): 399-410.
Turer, D. (2007). "Effect of heavy metal and alkali contamination on the swelling properties of kaolinite." Environmental Geology 52(3): 421-425.
Ukrainczyk, N., Matusinovic, T., Kurajica, S., Zimmermann, B., Sipusic, J. (2007). "Dehydration of a layered double hydroxides C_2AH_8." Thermochimica Acta 464(1-2): 7-15.
van Damme, H. (2002). L'eau et sa représentation. Mécanique des sols non saturés. O. Coussy and J.-M. Fleureau. Paris, Hermès-Lavoisier: 23-68.
van Olphen, H. (1977). A introduction to Clay Colloid Chemistry. New york, Wiley.
Vayssade, B. (1978). Contribution à l'étude du gonflement interparticulaire de sols argileux. Geologie. Paris, Pierre et Marie Curie Paris VI Ecole nationale supérieure des Mines de Paris thèse de doctorat : 134.
Vervey, E. J. et Overbeek, J. T. G. (1948). Theory of Stability of Lyophobic Colloids. New york, Elsevier.
Wahid, A. S., Gajo, A., Di Maggio, R. (2011). "Chemo-mechanical effects in kaolinite. Part II : exposed samples to chemical and phase analysis." Géotechnique 61(6): 449-457.
Wang, Y. H. et Siu, W. K. (2006). "Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. I. Surface charges and structural characterizations." Canadian Geotechnical Journal 43(6): 587-600.
Wang, Y. H. et Siu, W. K. (2006). "Structure characteristics and mechanical properties of kaolinite soils. II. Effects of structure on mechanical properties." Canadian Geotechnical Journal 43(6): 601-617.
Warkentin, B. P. et Yong, R. N. (1960). "Shear strength of montmorillonite and kaolinite related to interparticle forces." Clays and Clay Minerals 9(1): 210-218.
Washburn, E. W. (1921). "The Dynamics of Capillary Flow." Physical Review 17(3): 273.
Yigzaw, Z. (2009). Analyse des processus de retrait-gonflement des sols argileux en réponse à des sollicitations hydriques cycliques. Rôle de la microstructure. Génie civil. Paris, Mines Paristech. thèse de doctorat: 324.
Yigzaw, Z., Audiguier, M., Cojean, R. (2009). "Analyse du comportement d'un sol argileux sous sollicitations hydriques cycliques." Bulletin of Engineering Geology and the Environment 68(3): 421-436.
Yukselen, Y. et Kaya, A. (2003). "Zeta potential of kaolinite in the presence of alkali, alkaline earth and hydrolyzable metal ions." Water Air and Soil Pollution 145(1): 155-168.
Yukselen, Y. et Kaya, A. (2008). "Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils." Engineering Geology 102(1-2): 38-45.
Zbik, M. S. et Frost, R. L. (2009). "Micro-structure differences in kaolinite suspensions." Journal of Colloid and Interface Science 339(1): 110-116.
Zhao, H., Bhattacharjee, S., Chow, R., Wallace, D., Masliyah, J.H., Xu, Z. (2008). "Probing Surface Charge Potentials of Clay Basal Planes and Edges by Direct Force Measurements." Langmuir 24(22): 12899-12910.

NORMES

XP P94-010 (décembre 1996) : Sols : reconnaissance et essais - Glossaire géotechnique - Définitions - Notations - Symboles.

XP P94-011 (août 1999) : Sols : reconnaissance et essais - Description. Identification. Dénomination des sols - Terminologie. Éléments de classification.

XP P94-047 (décembre 1998) : Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur pondérale en matières organiques d'un matériau - Méthode par calcination.

NF P94-048 (version corrigée octobre 1996) : Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode du calcimètre.

NF P94-051 (mars 1993) : Sols : reconnaissance et essais - Détermination des limites d'Atterberg - Limite de liquidité à la coupelle - Limite de plasticité au rouleau.

NF P94-052-1 (novembre 1995) : Sols : reconnaissance et essais - Détermination des limites d'Atterberg - Partie 1 : limite de liquidité - Méthode du cône de pénétration.

NF P94-054 (octobre 1991) : Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la masse volumique des particules solides des sols - Méthode du pycnomètre à eau.

NF P94-056 (mars 1996) : Sols : reconnaissance et essais - Analyse granulométrique - Méthode par tamisage à sec après lavage.

NF P94-057 (mai 1992) : Sols : reconnaissance et essais - Analyse granulométrique des sols - Méthode par sédimentation.

NF P94-068 (octobre 1998) : Sols : reconnaissance et essais - Mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux - Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tâche.

NF P94-072 (Septembre 1995) : Sols : reconnaissance et essais - Essai scissométrique en laboratoire

NF P94-093 (octobre 1999) : Sols : reconnaissance et essais - Détermination des références de compactage d'un matériau - Essai Proctor normal. Essai Proctor modifié.

NF P94-100 (août 1999) : Sols : reconnaissance et essais - Matériaux traités à la chaux et / ou aux liants hydrauliques - Essai d'évaluation de l'aptitude d'un sol au traitement.

NF P11-300 (septembre 1992) : Exécution des terrassements - Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières.

NF X31-130 (décembre 1999) : Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles.

NFX 31-147 (juillet 1996) : Qualité des sols - Sols, sédiments - Mise en solution totale par attaque acide.

NF EN ISO 11885 (novembre 2009) : Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

Annexe I Méthodes de caractérisation

1 Préparation des matériaux pour caractérisations microstructurale, minéralogique et physico-chimique 168
2 Diffraction des rayons X 168
3 Analyses chimiques 169
4 Surface spécifique 169
5 Capacité d'échange cationique 169
6 Microscopie électronique à balayage 170
7 Microscopie électronique en transmission 170
8 Analyses thermogravimétriques 170
9 Porosimétrie par intrusion de mercure 172
10 Mesure des charges variables de surface 173
11 Mesure de potentiel zêta 174
11.1. Principes de la mesure du potentiel zêta 175
11.2. Protocole de préparation des suspensions 178
11.3. Protocole des mesures en fonction du pH 178
11.4. Protocole des mesures en fonction de la concentration en sels et hydroxydes 179
12 Spectroscopie par corrélation de photons 181

1 Préparation des matériaux pour caractérisations microstructurale, minéralogique et physico-chimique

Les matériaux en fin de cure ou après essais d'immersion sont échantillonnés afin de les caractériser d'un point de vue microstructural, minéralogique et physico-chimique. Les échantillons sont déshydratés par lyophilisation pendant une durée minimale de 48 heures afin de stopper les réactions chimiques en cours. Cette technique permet de sublimer l'eau par diminution de la pression jusqu'à 40 mbars à l'aide d'un système de pompe à vide associé à un piège à eau à -50°C. Les échantillons destinés à être réduits en poudre par broyage manuel dans un mortier en agate sont placés au congélateur (-20°C) au moins 48 heures avant lyophilisation. Les échantillons destinés à une étude microstructurale sont gelés par immersion dans un bain d'azote liquide durant 5 minutes pour éviter d'endommager la structure par formation de cristaux de glace (Delage et al. 1996). Les échantillons sont ensuite conservés dans des dessiccateurs sous vide après lyophilisation.

2 Diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X (DRX) est employée pour l'identification des principales phases cristallisées des sols. Un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance en géométrie Bragg Brentano est utilisé. Il est équipé d'une anticathode en cuivre (λ= 1,5418Å), d'un monochromateur Ge (111) et un détecteur Vantec en position 1-D est utilisé.

L'identification des phases est réalisée sur poudre. Les diffractogrammes sur poudre sont aquis pour des angles 2θ de 4 à 40°, avec un pas de 0,03° et un temps de mesure de 4s.

Une identification plus précise des minéraux argileux par lame orientée est réalisée par comparaison entre une lame naturelle, une lame saturée à l'éthylène glycol et une lame chauffée à 400°C et 550°C. Les lames orientées sont des dépôts de particules, normalement réalisés pour la fraction inférieure à 2 µm, en forçant leur orientation pour ne faire ressortir que les raies (00*l*). Dans cette étude, les lames orientées ont été réalisées pour les fractions inférieures à 40 µm en s'assurant de leur bonne orientation. La présence de minéraux dits gonflants peut ainsi être mise en évidence par un décalage des raies de diffraction vers les plus petits angles suite à l'insertion de molécules de glycol dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux. Les diffractogrammes sur lames orientées sont obtenus de 4 à 20° avec un pas de 0,03° et un temps de comptage par pas de 4s.

Numéro PDF des fiches références employées pour l'identification des phases minérales : Quartz : 01-070-3755 ; Kaolinite : 01-080-0885 ; Muscovite : 01-089-6216 ; Chlorite : 00-046-1323 ;

Portlandite : 01-076-0571 ; Calcite : 01-072-1937 ; Oxyde de calcium (chaux) : 00-037-1497 ; Rutile : 01-089-8304 ; Anatase : 00-021-1272 ; Orthoclase : 01-086-0439 ; Goethite ; 01-081-0464.

3 Analyses chimiques

Les analyses élémentaires permettent de déterminer la composition chimique des échantillons. Cette composition chimique est ensuite utilisée afin d'estimer la composition minéralogique massique pour les trois phases majoritaires kaolinite, muscovite et quartz (équations 11, 12 et 13). Les formulations théoriques de la muscovite et de la kaolinite sont utilisées. Les analyses sont réalisées par spectromètre d'émission optique couplé à un plasma inductif (ICP-OES). L'attaque acide totale des échantillons est réalisée selon la norme NFX 31-147. La fusion alcaline pour le silicium est obtenue à l'aide de tétraborate de lithium. La quantification des éléments est réalisée selon la norme NF EN ISO 11885.

muscovite : $K\ Al_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$; kaolinite : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; quartz : SiO_2

$$M_{muscovite} = 398 g.mol^{-1}\ ;\ M_{kaolinite} = 258 g.mol^{-1}\ ;\ M_{quartz} = 60 g.mol^{-1}$$

$$\%muscovite = 2 \times \%K_2O \times \frac{M_{muscovite}}{M_{K_2O}} \quad \textbf{Équation 11}$$

$$\%kaolinite = \left(\%Al_2O_3 - \frac{\%muscovite \times M_{Al_2O_3}}{M_{muscovite}} \right) \times \frac{M_{kaolinite}}{M_{Al_2O_3}} \quad \textbf{Équation 12}$$

$$\%quartz = \%SiO_2 - \frac{\%_{kaolinite} \times M_{SiO_2}}{M_{kaolinite}} - \frac{\%_{muscovite} \times M_{SiO_2}}{M_{muscovite}} \quad \textbf{Équation 13}$$

4 Surface spécifique

Les surfaces spécifiques des échantillons sont déterminées suivant la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) sur un appareil ASAP 2010 de Micromeritics, par adsorption d'azote sur poudres.

5 Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique correspond à la quantité de charges positives portées par les cations susceptibles d'être fixés, de façon réversible, sur les sites chargés négativement des particules. Elle est exprimée en cmol+/kg (centimoles de charges positives par kilogramme de sol).

La capacité d'échange cationique (CEC) des matériaux est déterminée suivant la méthode de METSON (NF X 31-130) (réalisation au laboratoire de l'INRA d'Arras) ou suivant la méthode basée sur l'adsorption de cobaltihexammine (NF X 31-130).

6 Microscopie électronique à balayage

La microstructure des matériaux est observée suivant deux méthodes:

- par fracturation des échantillons lyophilisés puis collage sur plot métallique à l'aide de laque d'argent. La conductivité est assurée par une double métallisation.
- par observation d'une coupe d'un morceau d'éprouvette imprégné par de la résine. Les blocs sont polis et métallisés au carbone.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à un détecteur à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), sont réalisées sur plusieurs microscopes. Le microscope JEOL JSM 5800LV (canon à électron : conventionnel filament Tungstène, tension d'accélération de 30 kV à 0,3 kV, résolution en électron secondaire à 30 kV de 3,5 nm) est employée pour l'analyse chimique des échantillons. Les microscopes JEOL JSM 6400F (canon à électron : émission de champ à cathode froide, tension d'accélération de 30 kV à 0,5 kV, résolution en électron secondaire à 30 kV de 1,5 nm) et JEOL JSM 7600F (canon à électron : émission de champ à cathode chaude, tension d'accélération de 30 kV à 0,1 kV, résolution en électron secondaire à 15 kV de 1 nm) sont employés en mode imagerie, le second pouvant coupler le mode imagerie et le mode analyse.

7 Microscopie électronique en transmission

Les observations par microscopie électronique en transmission (MET) couplée à des analyses de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) permettant d'observer des particules isolées sont réalisées à l'aide d'un microscope HITACHI 9000NAR avec une tension d'accélération de 300 kV et un système d'analyse de rayons X KEVEX Sigma^{TM} Quasar. Les particules mises en suspension dans l'eau ultrapure sont déposées sur une grille de cuivre à membrane carbone.

8 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sur un appareil Netzsch STA 449 F3, associant un spectromètre de masse permettant de suivre le départ de molécules d'eau et de dioxyde de carbone. Les analyses sont réalisées sous atmosphère d'argon. Le cycle d'analyse est le suivant : une montée jusqu'à 100°C à 5°C/min, un palier de 30 minutes à 100°C et une montée de la

température jusqu'à 1000°C à 5°C/min. Le palier à 100°C permet d'éliminer l'eau libre dans les échantillons et d'établir un point de référence pour le calcul des pertes de masse.

Le logiciel Netzsch Proteus est utilisé pour traiter les résultats.

Les courbes dérivées de l'analyse thermogravimétrique (DTG) permettent de découper en 6 plages de température le signal de perte de masse pour le matériau kaolinite Polwhite (figure 78a) et en 7 plages pour le matériau MU247 (figure 78b). Le décalage de la plage de température des carbonates avec insertion d'une plage « illite » pour le matériau MU247 est justifié par les analyses de gaz couplées à l'analyse thermique. Les altérites utiliseront les mêmes plages de mesure que celles de la kaolinite Polwhite.

A partir des pertes de masse, le pourcentage des différentes phases minéralogiques est déterminé selon les équations 14, 15, 16 et 17.

$$M_{portlandite} = 74\ g.mol^{-1}\ ;\ M_{carbonate} = 100\ g.mol^{-1}$$

$$M_{kaolinite} = 258\ g.mol^{-1}\ ;\ M_{muscovite} = 398\ g.mol^{-1}$$

Portlandite : $Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$

$$\%Portlandite = \%perte\ de\ masse \times \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}}$$ **Équation 14**

Carbonate : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

$$\%Carbonate = \%perte\ de\ masse \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}}$$ **Équation 15**

Kaolinite : $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$

$$\%Kaolinite = \%perte\ de\ masse \times \frac{M_{kaolinite}}{2M_{H_2O}}$$ **Équation 16**

Muscovite : $KAl_2(Si_3Al)O10(OH)_2 \rightarrow 3/2Al_2O_3 + 3SiO_2 + 1/2K_2O + H_2O$

$$\%\ Muscovite = \%perte \times \frac{M_{muscovite}}{M_{H_2O}}$$ **Équation 17**

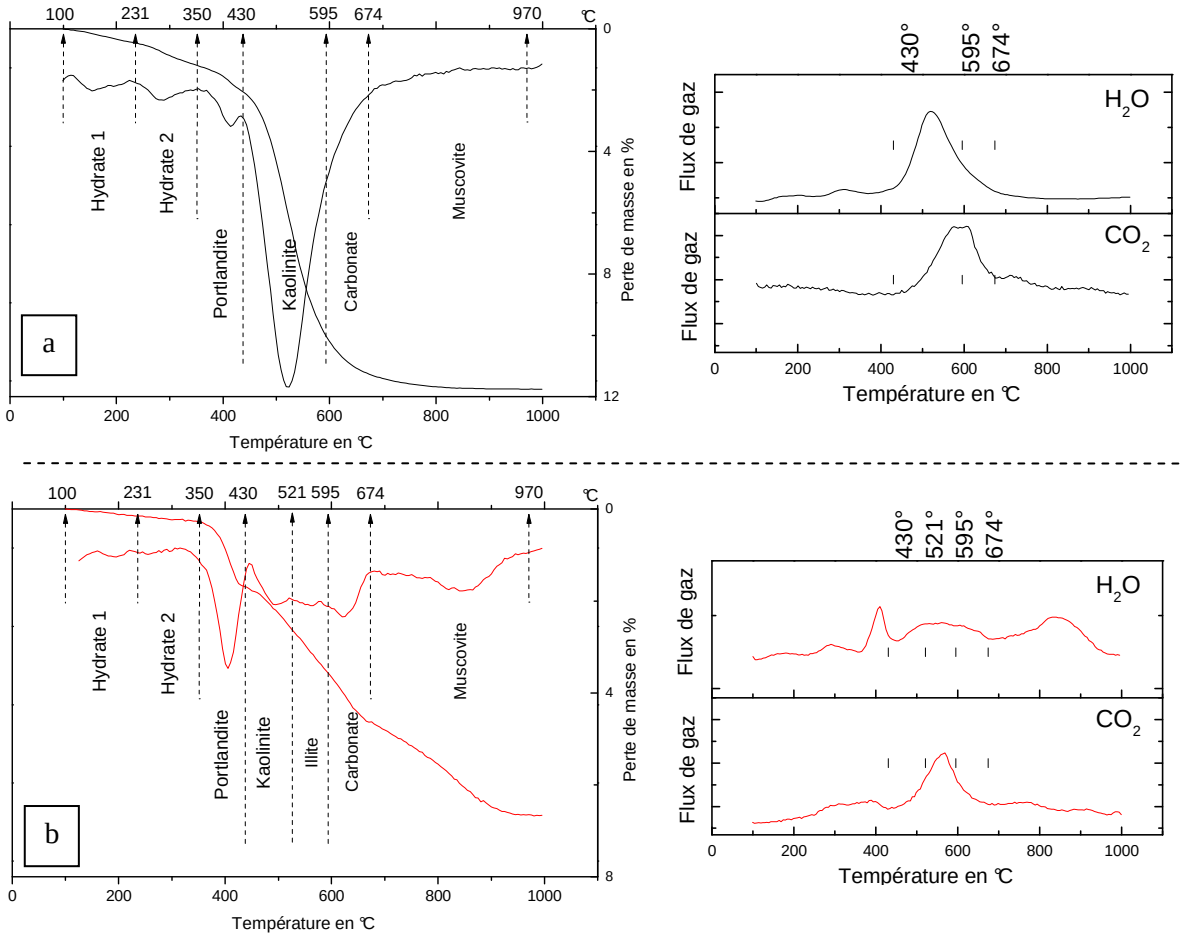


Figure 78 : Traitement des données d'analyses thermiques et de spectromètre de masse Exemple de courbes ATG / DTG permettant de délimiter les différentes pertes de masse couplées au suivi de l'émission des gaz. (a) kaolinite Polwhite traité 6% CaO 15 jours à 50°C; (b) MU247 traité 6 % CaO 3 jours à 20°C

Les deux pertes de masse associées aux hydrates (Hydrate 1 et Hydrate 2) sont conservées sous la forme de pourcentage massique, ces composés n'ayant pas de formule minéralogique déterminée. La perte de masse associée à l'illite est prise en compte dans le cas de la muscovite. Les pertes totales théoriques de la kaolinite sont de 13,9%, celles de la muscovite sont de 4,5%. Les pourcentages de kaolinite, muscovite et carbonate sont réévalués à 100% pour les matériaux traités constitués de 6% de chaux et de 94% de matériau brut.

9 Porosimétrie par intrusion de mercure

La microstructure des matériaux caractérisée via leur distribution porale est évaluée par des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure. Cette mesure consiste à forcer l'injection du mercure dans les pores du sol en augmentant progressivement la pression d'injection de façon à obtenir une description du réseau poral. Cette mesure ne prend en compte que la porosité ouverte, par

opposition à la porosité fermée non accessible. Elle définit un pore par son diamètre d'entrée et non son diamètre réel, ce qui induit une sous-estimation du volume poral total (figure 79).

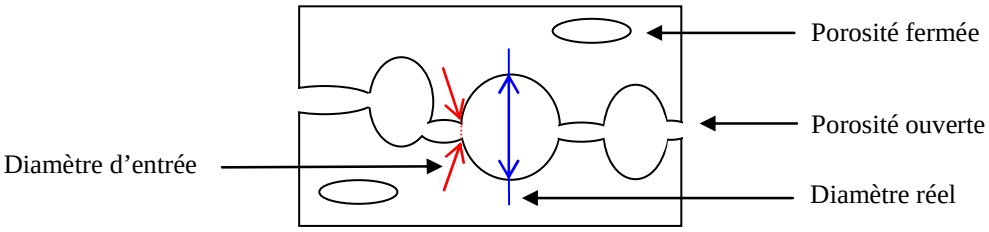


Figure 79 : Différents types de porosité

Le diamètre d'entrée des pores est relié à la pression d'injection selon la formule de Washburn (Washburn 1921) (équation 18) :

$$D = \frac{4 \times \sigma \times \cos(\theta)}{P} \quad \text{avec} \quad P(Pa) = P(Psia) \times 1{,}45 \cdot 10^{-4} \qquad \textbf{Équation 18}$$

D : Diamètre d'entrée du pore (m) ;
σ : Tension de surface mercure / air (0,48 N.m-1) ;
θ : Angle de contact du mercure avec le solide (140° pour les minéraux argileux) ;
P : Pression d'injection du mercure (Pa). (Unité Psia : pounds-force per square inch absolute).

Un porosimètre Micromeritics de type Autopore IV 9500 muni d'un module basse pression (50 psia) et d'un module haute pression (33000 psia) permettant de balayer la gamme de pore de 0,003 µm à 300 µm de diamètre a été utilisé. Les essais ont été réalisés soit par l'entreprise Micromeritics soit à l'Ecole des Mines de Nantes. Le changement de module basse pression / haute pression entraine un saut dans le signal représenté par une valeur quasi nulle vers 50 - 80 µm sans représentation physique réelle.

La technique BJH (méthode de Barrett, Joyner et Halenda) par adsorption / désorption d'azote permet de balayer la gamme de pores de 0,02 µm à 0,003 µm. Le dispositif utilisé est un ASAP 2010 de Micromeritics (Brunauer et al. 1938).

Les recommandations de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) pour définir les termes de macroporosité, mésoporosité et microporosité recouvrent respectivement les gammes de pores supérieures à 50 nm, entre 50 et 2 nm, et inférieures à 2 nm.

10 Mesure des charges variables de surface

Les charges variables de surface, notées σ_0 en C/m², peuvent être déterminées à partir de titrations acido-basique (équation 19). Une concentration volumique des matériaux de 200 g.L^{-1}, 4g

dans 20 ml de solution, est utilisée. Un temps de repos de 4 jours après l'ajout des solutions d'acide et de base est respecté, puis un délai de 3 heures après l'ajout de l'électrolyte. La mesure du pH des blancs permet de déterminer la concentration en H^+ et OH^- introduite. La mesure du pH des suspensions permet de déterminer la concentration en H^+ et OH^- à l'équilibre.

$$\sigma_0 = (F/A)\left(\{MOH_2^+\} - \{MO^-\}\right) \text{ en } C.m^{-2}$$
$$\text{avec } A = SS \times m/V \text{ et } \{MOH_2^+\} = C_A - [H+] \text{ et } \{MO^-\} = C_B - [OH^-]$$

Équation 19

$\{MOH_2^+\}$ ou $\{MOH^-\}$: Quantité de H^+ et OH^- adsorbés par les particules ;

C_A et $[H^+]$: Concentration en H^+ introduit et à l'équilibre en $mol.L^{-1}$;
C_B et $[OH^-]$: Concentration en OH^- introduit et à l'équilibre en $mol.L^{-1}$;
F : Constante de Faraday 96500 $C.mol^{-1}$;
A : Surface par unité de volume des particules en $m^2.L^{-1}$;
SS : Surface spécifique en $m^2.g^{-1}$;
m : masse du matériau sec en g ;
V : volume de la solution en L.

Le pH de charge nulle est déterminé par le point d'intersection entre les courbes de titrations acido-basique à plusieurs concentrations d'électrolytes (exemple figure 80 de la kaolinite KGa-1b avec KCl à 0,18 et 0,26 $mol.L^{-1}$).

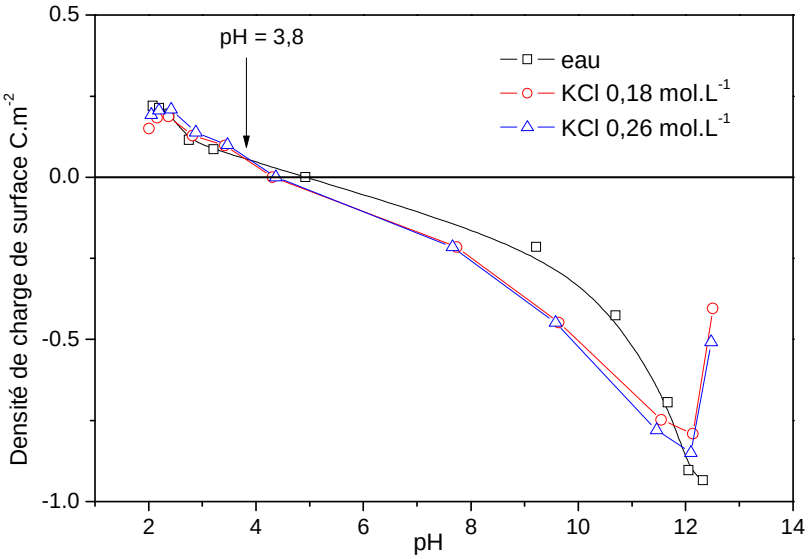


Figure 80 : Courbes de titration acido-basique de la kaolinite KGa-1b avec différentes concentration en KCl

11 Mesure de potentiel zêta

Les mesures de potentiel zêta de suspensions sont réalisées à l'aide du dispositif Zêtasizer Nano ZS de Malvern couplé à un titrateur automatique (figure 81).

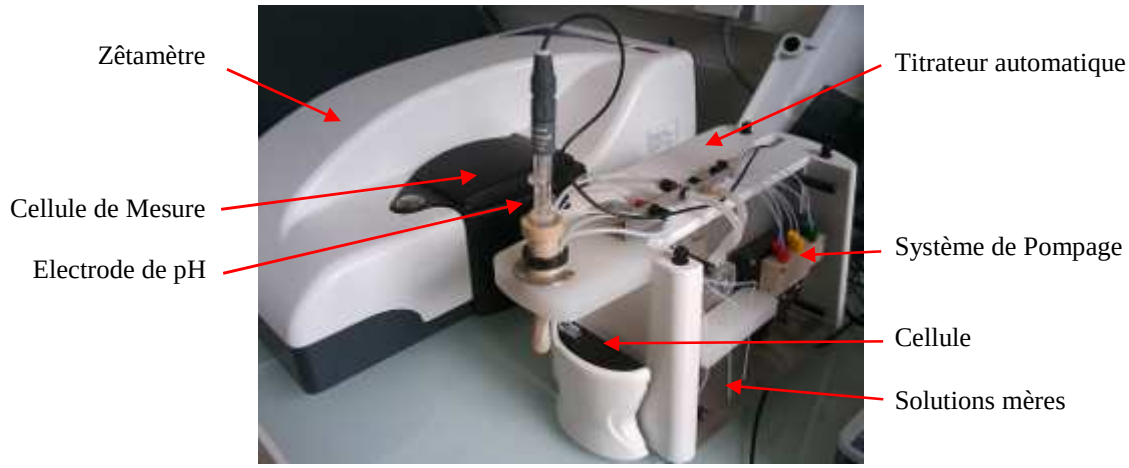


Figure 81 : Dispositif de mesure du Zêtasizer Nano ZS

11.1. Principes de la mesure du potentiel zêta

Lorsque des particules polarisables d'un fluide sont soumises à un champ électrique, deux phénomènes se produisent simultanément : l'électrophorèse et l'électro-osmose :

- L'électrophorèse peut être définie comme le mouvement des particules chargées, relativement au liquide, sous l'influence d'un champ électrique, les particules chargées positivement se déplacent vers l'anode, et inversement, les particules chargées négativement vers la cathode (figure 82a). La particule entraine une partie de son cortège ionique avec elle. La séparation correspond au plan de cisaillement dont le potentiel est dit potentiel zêta (figure 82a) (définition dans les paragraphes suivants).
- A l'inverse l'électro-osmose correspond à un mouvement du liquide relatif à une surface stationnaire chargée sous l'influence d'un champ électrique. Les parois du capillaire se chargent négativement en présence d'eau (dépendant du matériau exemple quartz ou polycarbonate) entrainant un écoulement des cations compensateurs sur les parois, compensé par un mouvement inverse du fluide en son centre. Ces deux mouvements s'annulent au niveau de deux plans dits stationnaires (figure 82b).

Les mesures de potentiel zêta sont basées sur la diffusion de la lumière par interaction d'un laser et des particules chargées électriquement. Une particule immobile peut être représentée comme une source de lumière ponctuelle donnant une onde stationnaire. Une particule en mouvement diffuse la lumière avec un effet Doppler.

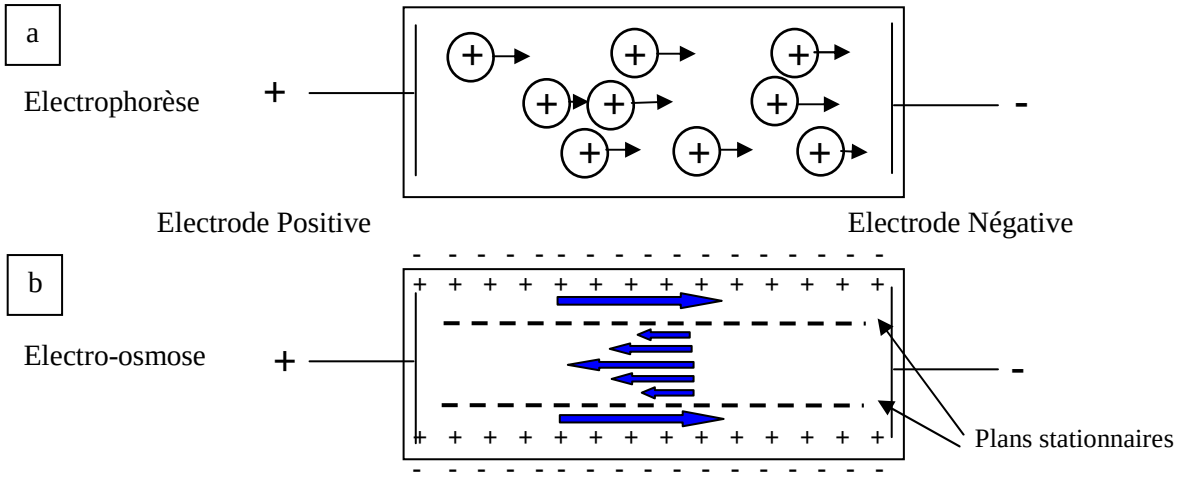


Figure 82 : Principe de l'électrophorèse et de l'électro-osmose
Mouvement des particules et du fluide sous l'application d'un champ électrique

Le principe de mesure du dispositif de Zêtasizer Nano ZS de Malvern couple deux étapes de mesures afin de déterminer la mobilité électro-phorétique des particules. Une première phase dite FFR (Fast Field Reversal) alterne de manière rapide le courant appliqué afin de mesurer en n'importe quel point la mobilité. En effet, le mouvement électrophorétique est très rapide de l'ordre de la microseconde par rapport au mouvement électro-osmotique de l'ordre de la centaine de millisecondes. Cette première phase permet de déterminer de manière précise la mobilité par décalage de phase entre le faisceau diffusé et le faisceau de référence. La seconde phase dite SFR (Slow Field Reversal) consiste en une seule période d'inversion du courant permettant de définir la résolution du potentiel de manière précise.

Le potentiel zêta est déterminé par la formule de Henri à partir de la mobilité électro-phorétique des particules, notée μ (équation 20).

$$\mu = \frac{V}{E} = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{3\eta} \times f(\kappa a)$$

Équation 20

V : vitesse de déplacement en m.s-1;
E : champ électrique appliqué en V.m-1 ;
ε : permittivité du milieu liquide en F.m-1 ; $\varepsilon 0$: permittivité du vide (8,854.10-12 C^2.J-1.m-1) ;
η : viscosité du fluide en Pa.s ;
$f(\kappa a)$: facteur correctif de Henry avec κ : longueur de Debye en m et a : rayon de la particule en m

Le facteur f(κa) dépend de l'épaisseur de la double couche (κ) par rapport à forme de la particule (a) :

- si κ << a alors f(κa) = 1,5 $\mu = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta}$ (formule de Smoluchowski)
- si κ >> a alors f(κa) = 1 $\mu = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{3\eta}$ (formule de Huckel)

L'hypothèse de la formule de Smoluchowski sera utilisée dans cette étude étant donné les grandes dimensions des particules allant jusqu'au micromètre.

Le modèle de la triple couche électrique comportant une couche de Stern divisée en deux et une couche diffuse permet de situer le plan de cisaillement dans la couche diffuse proche de la couche de Stern (figure 83a).

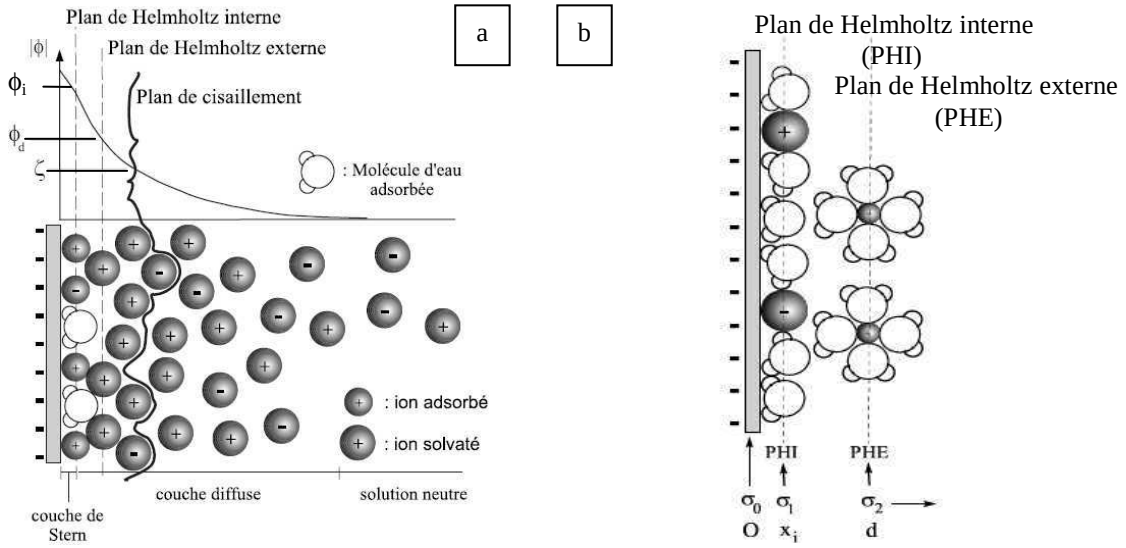


Figure 83 : Une représentation du modèle de la triple couche
(a) Modélisation de la triple couche – positionnement du plan de cisaillement ;(b) Détail de la couche de Stern avec les plans de Helmholtz interne et externe. (Figures d'après Henocq 2005)

La couche de Stern est divisée en deux parties avec le plan de Helmholtz interne (PHI) et le plan de Helmholtz externe (PHE) (figure 83b). Le potentiel au niveau du plan PHI, noté ϕ_i, est déterminé par des ions partiellement ou totalement déshydratés présentant une forte affinité avec la surface et qui forment des complexes de sphère interne. Le potentiel au niveau du plan PHE, noté ϕ_d, est déterminé par des ions hydratés qui sont attirés de manière électrostatique en formant des complexes de sphère externe.

La couche dite diffuse (ou de Gouy) comprend des ions ayant de plus faibles interactions avec la surface. L'équilibre chimique avec la solution porale est retrouvé en s'éloignant des particules.

L'épaisseur de la couche diffuse, nommée longueur de Debye κ^{-1} en m, est un paramètre caractéristique permettant d'évaluer le comportement de la particule dans un milieu donné (équation 21).

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i \rho_i^{\infty} e^2 z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 kT}} \quad \text{en m}^{-1}$$

Équation 21

z_i : charge de l'ion i ;
ρ_i^{∞} : concentration de l'ion i au cœur de l'électrolyte (en nombre d'ions par m^3) ;
ε : permittivité du milieu liquide en $F.m^{-1}$; ε_0 : permittivité du vide ($8{,}854.10^{-12}$ $C^2.J^{-1}.m^{-1}$) ;
k : constante de Boltzmann $1{,}381\ 10^{-23}$ $J.K^{-1}$;
e : charge de l'électron $-1{,}60\ 10^{-19}$ C ;
T : température en K.

11.2. Protocole de préparation des suspensions

Les suspensions ont été préparées par une mise en suspension des matériaux dans l'eau ultrapure. Les suspensions des kaolinites modèles ont été initialement évaluées pour leur granulométrie totale, dispersion suffisante des particules pour satisfaire la mesure de leur taille moyenne, avec une concentration en solide d'environ $2\ 10^{-4}$ $g.cm^3$. Les suspensions des altérites et du matériau MU247 ont été obtenues par le prélèvement de la fraction inférieure à 0,5 µm selon la loi de Stockes (équation 22) étant donné la granulométrie naturelle des matériaux supérieures aux limites de mesure.

Les suspensions utilisées pour le suivi du potentiel zêta et des tailles des particules lors du traitement avec les solutions salines et les solutions d'hydroxydes ont toutes été obtenues par le prélèvement de la fraction inférieure à 0,5 µm selon la loi de Stockes.

$$v = \frac{2\,r^2\,g\,\Delta(\rho)}{9\,\eta} \text{ en m.s}^{-1}$$

Équation 22

v: vitesse de chute en $m.s^{-1}$;
r : rayon de la sphère en m ;
g : accélération en $m.s^{-2}$;
$\Delta(\rho)$: différence de masse volumique entre les particules et le fluide en $kg.m^{-3}$;
η : viscosité du fluide en Pa.s.

11.3. Protocole des mesures en fonction du pH

Le protocole mis en place pour la mesure du potentiel zêta en fonction du pH à l'aide des solutions d'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH a découpé la gamme de pH en deux : une première mesure du pH naturel d'environ 5 à un pH de 2 et une seconde mesure du pH naturel d'environ 5 à un pH de 12.

En effet, après ajout d'acide chlorhydrique ou de soude, afin d'atteindre un pH de 2 ou de 12, des mesures préliminaires de potentiel zêta ont mis en évidence un effet de dissolution des minéraux de type muscovite (figures 84). A pH acide la solubilisation d'éléments métalliques tels que l'aluminium ou le fer entraine la précipitation à des pH supérieurs d'hydroxydes d'aluminium ou de fer (Nosrati et al. 2009). Le potentiel zêta mesuré est par conséquent celui des précipités et non de la surface des minéraux (Jolivet 1994).

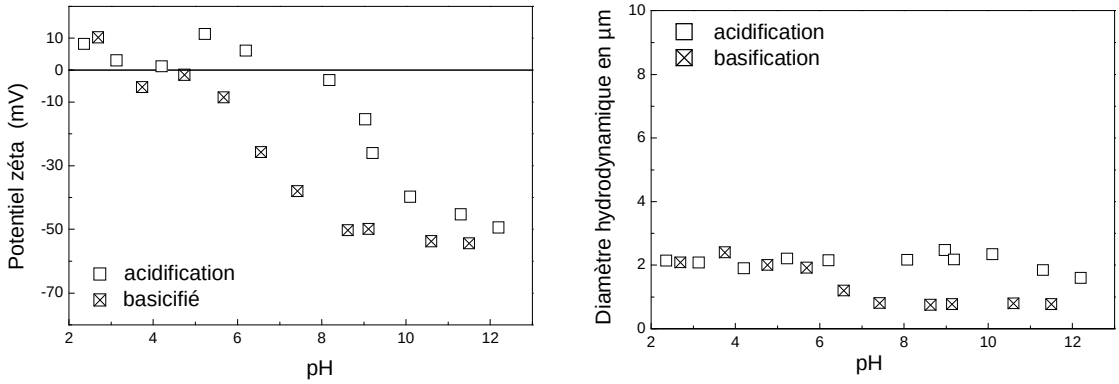


Figure 84 : Mesure du potentiel zêta et du diamètre hydrodynamique d'une suspension de MU247 (M-0,5 µm) en fonction du protocole

11.4. Protocole des mesures en fonction de la concentration en sels et hydroxydes

Les solutions salines de NaCl, KCl et $CaCl_2$ et les solutions d'hydroxyde NaOH, KOH ont été préparées à une concentration de 3 $mol.L^{-1}$ avec de l'eau ultrapure. La solution de chaux $Ca(OH)_2$ a été préparée par dissolution de chaux vive permettant une concentration en $[Ca^{2+}]$ maximale de 2,1 $mmol.L^{-1}$ dépendante du produit de solubilité de la portlandite.

La gamme de concentration en électrolyte balayée va de 0 à 1 $mol.L^{-1}$, excepté pour la solution de $Ca(OH)_2$ avec un maximum de 1,05 $mmol.L^{-1}$. La concentration des électrolytes est déduite à partir de la conductivité du système à l'équilibre (équation 23).

$$\sigma = \sum_{Z_i} \lambda_i [X_i] \qquad \textbf{Équation 23}$$

σ : conductivité en $S.m^2$;
λ_i : conductivité molaire ionique de l'espèce i en $S.m^2.mol^{-1}$ (tableau 13) ;
X_i : concentration en espèce X_i en $mol.L^{-1}$

X_i	λ_i en mS.m².mol^{-1}
OH^-	19,9
Cl^-	7,63
Na^+	5,01
K^+	7,35
Ca^{2+}	1,19

Tableau 13 : Conductivité molaire ionique à 25°C

Exemple : solubilité de KCl : $C_{KCl} = [K^+] + [Cl^-]$ $\quad C_{KCl} = \dfrac{(\sigma_t - \sigma_{t0})}{(\lambda_{K^+} + \lambda_{Cl^-}) \times 10}$

Exemple : solubilité de $CaCl_2$: $C_{CaCl2} = [Ca^{2+}] + 2[Cl^-]$ $\quad C_{CaCl_2} = \dfrac{(\sigma_t - \sigma_{t0})}{(\lambda_{Ca^{2+}} + 2\lambda_{Cl^-}) \times 10}$

σ_t : conductivité au temps t en fonction de l'ajout de solution saline en S.cm^{-1} ;
σ_{t0} : conductivité initiale de la suspension en S.cm^{-1}

La déduction de la concentration en électrolyte à partir de la conductivité à l'équilibre a été préférée au calcul de la concentration par calcul de l'incrément de solution mère introduite connaissant sa concentration. La comparaison des deux méthodes est présentée figure 85. Les suspensions naturelles présentent une conductivité initiale non nulle (facteur pris en compte dans le cas du calcul des concentrations par σ_{t0}).

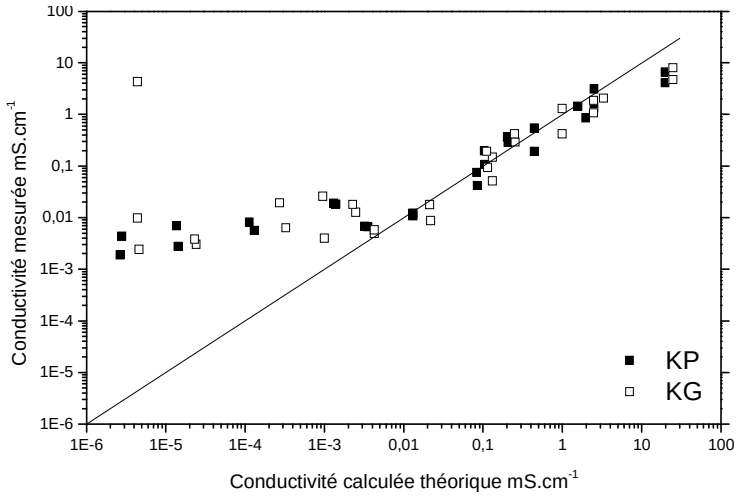


Figure 85 : Relation entre la conductivité théorique introduite et la conductivité mesurée dans la cellule de potentiel zêta pour les suspensions de kaolinite Polwhite (KP) et la kaolinite KGa-1b (KG)

12 Spectroscopie par corrélation de photons

La taille moyenne des particules est mesurée par spectroscopie par corrélation de photons (PCS) ou diffusion dynamique de la lumière. Le mouvement brownien des particules est mesuré en fonction du temps. La technique est basée sur le déplacement à une vitesse plus élevée des petites particules par rapport aux plus grosses particules. La diffusion des particules cause des fluctuations rapides de l'intensité de la lumière diffractée. Les petites particules diffusent la lumière de manière isotrope tandis que les grosses particules la diffusent de manière anisotrope, l'ensemble permettant d'obtenir une courbe d'auto-corrélation (figure 86).

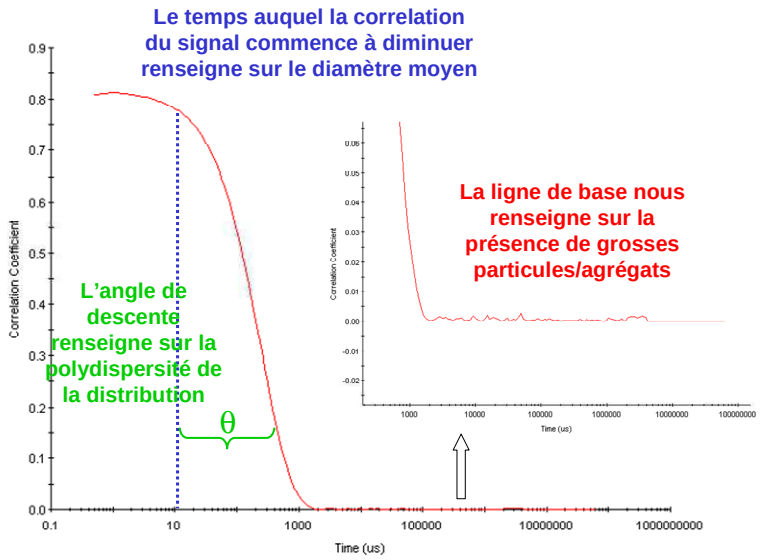


Figure 86 : Exemple de courbe de fonction d'autocorrélation (Malvern instrument Ltd)

La méthode des cumulants permet d'affiner la courbe d'auto-correlation par un polynôme donnant accès au diamètre hydrodynamique des particules, dit Z-average. Ce résultat n'est exploitable dans l'absolu que si l'échantillon ne contient qu'une seule espèce et s'il est monodispersé (critère entre 0 et 1). L'indice de polydispersité dans nos mesures est proche de 1 indiquant une mauvaise qualité de stabilité des suspensions. Cependant ces mesures permettent de suivre l'évolution de la stabilité des particules en fonction de la concentration en électrolyte. La tendance globale, plutôt que les valeurs seules, est à prendre en compte.

Annexe II Table de classification des minéraux argileux

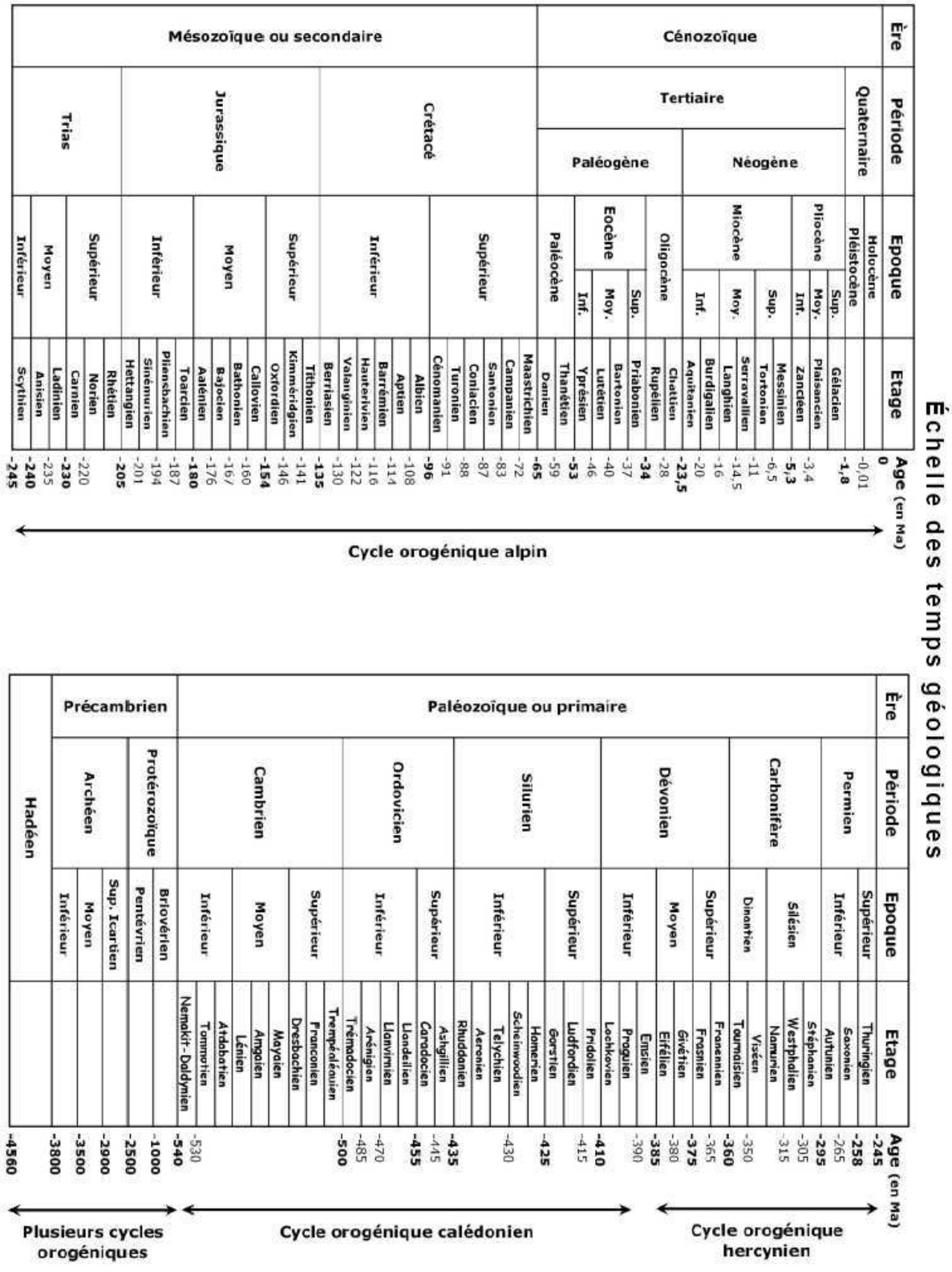
Table 1.2. Classification of planar hydrous phyllosilicates

Interlayer material[a]	Group	Octahedral character[b]	Species
1:1 Clay minerals			
None or H_2O only, $\xi \sim 0$	Serpentine-kaolin	Tri	Amesite, berthierine, brindleyite, cronstedtite, fraipontite, kellyite, lizardite, nepouite
		Di	Dickite, halloysite (planar), kaolinite, nacrite
		Di-tri	Odinite
2:1 Clay minerals			
None, $\xi \sim 0$	Talc-pyrophyllite	Tri	Kerolite, pimelite, talc, willemsite
		Di	Ferripyrophyllite, pyrophyllite
Hydrated exchangeable cations, $\xi \sim 0.2$–0.6	Smectite	Tri	Hectorite, saponite, sauconite, stevensite, swinefordite
		Di	Beidellite, montmorillonite, nontronite, volkonskoite
Hydrated exchangeable cations, $\xi \sim 0.6$–0.9	Vermiculite	Tri	Trioctahedral vermiculite
		Di	Dioctahedral vermiculite
Non-hydrated monovalent cations, $\xi \sim 0.6$–1.0	True (flexible) mica	Tri	Biotite, lepidolite, phlogopite, etc.
		Di	Celadonite, illite, glauconite, muscovite, paragonite, etc.
Non-hydrated divalent cations, $\xi \sim 1.8$–2.0	Brittle mica	Tri	Anandite, bityite, clintonite, kinoshitalite
		Di	Margarite
Hydroxide sheet, ξ variable	Chlorite	Tri	Baileychlore, chamosite, clinochlore, nimite, pennantite
		Di	Donbassite
		Di-tri	Cookeite, sudoite
Regularly interstratified 2:1 clay minerals			
ξ Variable		Tri	Aliettite, corrensite, hydrobiotite, kulkeite
		Di	Rectorite, tosudite

Source: Adapted from Martin et al. (1991).
[a] ξ = net layer charge per formula unit.
[b] tri = trioctahedral, di = dioctahedral.

(Bergaya et Lagaly 2006)

Annexe III Echelle géologique



http://lithotheque-svt.ac-rennes.fr/echelle/echelle.htm

RESUMÉ et MOTS CLÉS

Étude multi-échelle de la réactivité des altérites lors du traitement à la chaux

De nos jours le développement durable et les mesures de protection pour l'environnement se développent avec des conséquences importantes pour la gestion des ressources naturelles. Les aménagements du territoire, et particulièrement les travaux de terrassements, sont directement concernés par ces nouvelles directives avec un objectif de « zéro apport-zéro déchet » de matériaux. Cependant les sols naturels, et notamment les sols argileux, ne satisfont pas les critères géotechniques. Plusieurs chantiers de terrassements dans le Nord-Ouest de la France rencontrent des difficultés avec des sols fins résultants de l'altération de sédiments du massif Armoricain ne satisfaisant pas les exigences mécaniques et de stabilité, même traités classiquement avec de la chaux et / ou des liants hydrauliques.

L'approche multi-échelle mise en œuvre dans ce travail nous a mené à caractériser la forte sensibilité à l'eau de ces matériaux, propriété critique pour la réalisation de déblais notamment. Un effet composite entre les minéraux de kaolinite et de muscovite à l'origine de cette sensibilité à l'eau a été mis en évidence par l'étude des interactions en suspension de ces deux minéraux. Les gains de cohésion des matériaux développés lors de leur traitement à la chaux permettent d'envisager leur valorisation sur chantier en respectant quelques précautions. La discussion de la nature des différentes forces de cohésion dans les matériaux naturels et traités permet de proposer plusieurs hypothèses pour expliquer l'évolution particulière des performances mécaniques de ces matériaux par rapport aux sols développant classiquement de bonnes performances.

Mots-clés : altérite, kaolinite, muscovite, gonflement, aptitude au traitement, traitement à la chaux, cohésion, réactivité de surface

Multi-scale study of highly weathered soils reactivity versus lime treatment

Nowadays interest of environment protection and sustainable development is growing up, leading to improve natural resources management. Land settlement, and more precisely earthworks, is directly concerned with this new policy in order to limit using of external materials with an objective of « no adding - no waste ». Nevertheless, some crude soils as soft clays or clayed silt do not satisfy geotechnics criteria for a safe use. Several earthworks on North West of France have met difficulties with fine grained soils from high weathering sediment from Armorica massif. These soils do not check mechanical and swelling requirements even if they are treated with different common mixtures of lime and/or hydraulic binders.

The multi-scale characterisation performed during this study allows us to understand the high water sensibility of these materials which is their main critical property. A composite effect between kaolinite and muscovite minerals responsible for their water sensibility is evidenced at macroscopic scale. It has been confirmed by clay minerals interactions in colloidal suspension. Improvements of soil cohesion obtained by lime treatment allow us to envisage their use on earthwork site if some cautions are taken. Discussions about different strength cohesion nature for crude and treated soils underline several hypotheses for explaining peculiar mechanical properties development compared with classical sustainable materials.

Key-words: highly weathered soil, kaolinite, muscovite, swelling, soil suitability for treatment, lime stabilisation, cohesion, surface reactivity