



**HAL**  
open science

# Les argiles dans le génie civil : pathologies et propriétés remarquables

Myriam Duc

► **To cite this version:**

Myriam Duc. Les argiles dans le génie civil : pathologies et propriétés remarquables. Matériaux. Université Paris Est - Marne-la-Vallée, 2020. tel-03089797

**HAL Id: tel-03089797**

**<https://theses.hal.science/tel-03089797v1>**

Submitted on 28 Dec 2020

**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.

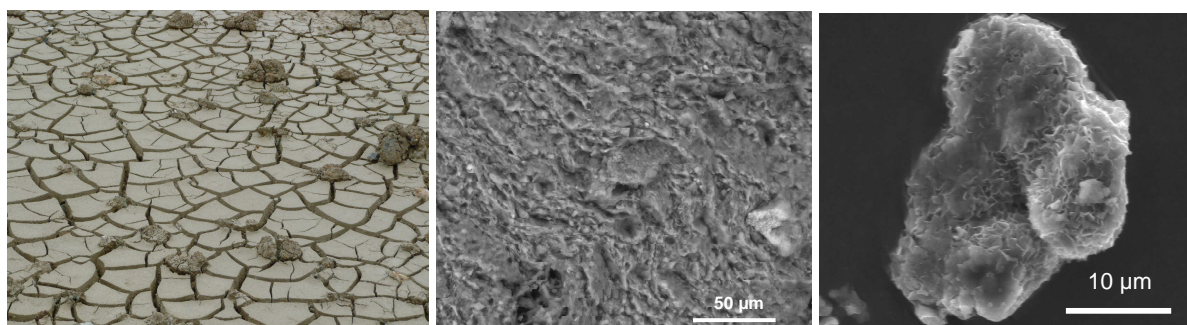
**Université Paris Est**  
**Spécialité : sciences des matériaux**

***HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES***

présentée par

**Myriam DUC**

***Les argiles dans le génie civil :  
pathologies et propriétés remarquables***



**Soutenue le 14 octobre 2020**

**Devant le jury composé de :**

<b><i>Mme. Nathalie Fagel</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Rapporteur</i></b>
<b><i>Mme. Catherine Davy</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Rapporteur</i></b>
<b><i>M. Frédéric Villieras</i></b>	<b><i>Directeur de recherche</i></b>	<b><i>Rapporteur</i></b>
<b><i>M. Olivier Cuisinier</i></b>	<b><i>Maitre de conférences</i></b>	<b><i>Examineur</i></b>
<b><i>Mme Nadia Saiyouri</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Examineur</i></b>
<b><i>M. Eric Ferrage</i></b>	<b><i>Directeur de recherche</i></b>	<b><i>Examineur</i></b>
<b><i>Mme. Anne Pantet</i></b>	<b><i>Professeur</i></b>	<b><i>Examineur</i></b>

# Remerciements

Je remercie tous les membres de mon laboratoire qui ont accompagné le développement de mes recherches et ont alimenté mes sujets de recherche en lien avec le génie civil, domaine-étranger à ma formation initiale-

Merci tout particulièrement à Philippe Mestat, Philippe Reiffsteck, Jeanne-Sylvine Guédon et Christophe Chevalier qui ont contribué au montage de mon activité autour de la physico-chimique au sein de la division MSRGI du LCPC puis du département GERS de l'IFSTTAR et enfin du laboratoire SRO de l'UGE.

J'ai une pensée pour les doctorants avec qui j'ai pu échanger au cours des quelques années que nous avons partagées. Ce sont des rencontres riches en émotions et leur réussite est aussi la mienne. C'est grâce à eux que je peux vous présenter ce manuscrit car ce travail est le résultat d'un travail d'équipe.

Je tiens à remercier également Yu Jun Cui (Laboratoire Navier) pour ses conseils sur la manière de rédiger une HDR et le « groupe de rédaction d'HDR » pour son aide lors du lancement de la rédaction de ce manuscrit.

Enfin je remercie spécialement Jeanne-Sylvine Guédon qui m'a aidée à constituer un jury adapté à mon profil et qui a consacré du temps à la relecture de ce mémoire d'HDR. Beaucoup de temps passé à relire des phrases souvent trop longues (!). Je la remercie pour son aide et ses conseils judicieux.

Enfin, je dédie ce mémoire à mes parents qui me suivent encore et toujours à travers mes projets tant professionnels que personnels.

# Sommaire

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>2</b>
<b>DEFINITIONS.....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION - ARGILES : AMIES OU ENNEMIES DANS LE GENIE CIVIL. CONTEXTE, ENJEUX ET OBJETS D'APPLICATION .....</b>	<b>6</b>
<b>1 CHAPITRE 1. IDENTIFIER/QUANTIFIER LES PHASES DANS UN GEOMATERIAU : QUELQUES ELEMENTS ISSUS DE LA PRATIQUE.....</b>	<b>13</b>
1.1 INTRODUCTION .....	13
1.2 CLASSIFICATION DES ARGILES .....	15
1.3 DISCUSSION AUTOUR DES METHODES DE QUANTIFICATION DES ARGILES .....	23
<b>2 CHAPITRE 2 - RETRAIT-GONFLEMENT DES SOLS ARGILEUX : LIENS ENTRE MICROSTRUCTURE ET PROPRIETES MECANIQUES/HYDRIQUES.....</b>	<b>44</b>
2.1 ORIGINE ET GESTION DE L'ALEA RETRAIT-GONFLEMENT.....	46
2.2 CARACTERISATION EN LABORATOIRE DE LA SENSIBILITE D'UN SOL AU RETRAIT ET GONFLEMENT : CLASSIFICATION ET METHODOLOGIE.....	52
2.3 QUELQUES ELEMENTS DE MICROSTRUCTURE DES SOLS POUR EXPLIQUER LE COMPORTEMENT DES SOLS AU COURS DE L'HUMIDIFICATION/SECHAGE. ....	61
2.4 INFLUENCE DU REMANIEMENT DES SOLS, DE LEUR TENEUR EN CARBONATES, DE LA DENSITE DES SOLS ET DES CYCLES HUMIDE/SEC SUR L'AMPLITUDE DU RETRAIT/GONFLEMENT D'UN SOL .....	71
2.4.1 EFFET DU REMANIEMENT DU SOL ET DE LA TENEUR EN CARBONATES .....	72
2.4.2 EFFET DES CYCLES D'HUMIDIFICATION/SECHAGE .....	77
2.4.3 EFFET DE LA DENSITE DES SOLS .....	79
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES DU CHAPITRE 2 .....	82
<b>3 CHAPITRE 3 - PROPRIETES AUX INTERFACES SOLIDE/LIQUIDE : APPLICATION AU CAS DES ARGILES .....</b>	<b>83</b>
3.1 CHARGE DE SURFACE DES ARGILES ET INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES .....	85
3.1.1 LES DIFFERENTS TYPES DE SURFACE SUR LES PARTICULES ARGILEUSES.....	85
3.1.2 CHARGE DE SURFACE PERMANENTE NEGATIVE DES ARGILES SUR LES FACES BASALES.....	86
3.1.3 CHARGE DE SURFACE VARIABLE AVEC LE PH SUR LES FACES LATERALES.....	88
3.1.4 DISCUSSION AUTOUR DE LA COURBE DE CHARGE DE SURFACE D'UNE MONTMORILLONITE .....	90
3.1.5 EFFET DU SECHAGE DES ARGILES SUR LA MESURE DE LA CHARGE DE SURFACE .....	94
3.2 ADSORPTION DE SURFACE : APPLICATION DANS LE CADRE DES MESURES DE VALEUR DE BLEU (MB) ET DE CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (CEC) UTILISEES POUR CLASSER LES SOLS .....	101
3.2.1 IMPACT DE LA CHARGE DE L'ARGILE SUR LA MESURE DE LA VALEUR DE BLEU .....	104
3.2.2 IMPACT DE LA NATURE DES CATIONS ECHANGEABLES SUR L'ETAT D'AGREGATION DES MOLECULES DE BLEU DE METHYLENE A LA SURFACE DE L'ARGILE. ....	106
3.3 INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES ENTRE PARTICULES : APPLICATION DANS LE DOMAINE DE L'EROSION DES OUVRAGES EN TERRE.....	108
3.4 ENERGIE DE SURFACE DES ARGILES .....	118

<b><u>4 CHAPITRE 4. REACTIVITE DES ARGILES EN MILIEU ALCALIN (CHAUX, CIMENT, SOLUTION ALCALINE): IMPACT SUR LA MICROSTRUCTURE ET LES PROPRIETES MACROSCOPIQUES</u></b> .....	<b>122</b>
<b>4.1 REACTIVITE DES ARGILES EN MILIEU ALCALIN : ACTIVATION DES ARGILES POUR LA FABRICATION DE MATERIAUX ALCALI-ACTIVES</b> .....	<b>128</b>
<b>4.2 INTERACTION SOL-CHAUX / SOL-CIMENT DANS UN SOL COMPACTE</b> .....	<b>142</b>
4.2.1 COMPARAISON DES EFFETS DES AJOUTS DE CIMENT ET/OU DE CHAUX A L'ECHELLE MICRO .....	142
4.2.2 AJOUTS DE CIMENT ET/OU DE CHAUX DANS LES SOLS ARGILEUX OU LIMONEUX : COUPLAGE DE L'ECHELLE MICRO ET MACRO .....	146
<b>4.3 EFFET DES ARGILES SUR LES MELANGES AUTOPLAÇANT SOL/CIMENT - METHODE DU DEEP SOIL MIXING OU TRENCH MIXING</b> .....	<b>156</b>
<b><u>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</u></b> .....	<b>172</b>
<b><u>REFERENCES</u></b> .....	<b>177</b>
<b><u>ANNEXE 1. PRINCIPALES UTILISATIONS DES ARGILES</u></b> .....	<b>188</b>
<b><u>ANNEXE 2. DIFFRACTION DE RAYONS X</u></b> .....	<b>190</b>
<b><u>ANNEXE 3: LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE</u></b> .....	<b>195</b>
<b><u>ANNEXE 4. ASPECT ENERGETIQUE DES SURFACES</u></b> .....	<b>196</b>
<b><u>ANNEXE 3. REFLEXION SUR LA DURABILITE DU MATERIAU SOIL MIXING DANS LES DIGUES DE LOIRE POUR UNE CONTRIBUTION A L'EVALUATION D'UN RISQUE DE RUPTURE</u></b> .....	<b>199</b>

# Définitions

Le terme '**argile**' peut avoir plusieurs significations.

Dans ce mémoire, nous utiliserons le terme '**argiles**' pour désigner des 'matériaux argileux' c'est-à-dire des matériaux dont les composantes majeures sont des 'minéraux argileux'.

Le terme de '**minéraux argileux**' sera utilisé pour parler d'un matériau pur composé d'une seule phase cristalline de type alumino-silicate.

Enfin, nous emploierons le terme de '**fraction argileuse**' pour parler de la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$  contenue dans un sol meuble. Cette fraction est généralement appelée 'argile' par abus de langage par les géotechniciens, qui sont plus sensibles à la taille des particules qu'à leur composition.

# Introduction - Argiles : amies ou ennemies dans le génie civil. Contexte, enjeux et objets d'application

Les minéraux argileux sont des alumino-silicates abondants dans les sols de surface de notre planète. Produits de l'altération mécanique et chimique de roches composées de micas et de feldspaths, les minéraux argileux se forment en place (gisement primaire) ou s'accumulent dans les gisements secondaires après un transport par le vent ou par les cours d'eau.

Principaux composants des matériaux fins dans les sols ou les sédiments, ils peuvent s'organiser, se compacter puis se déshydrater pour former des roches argileuses telles que les marnes largement répandues en France dans les bassins sédimentaires (les marnes sont au sens géologique des solutions solides entre un pôle argileux et un pôle calcaire). Ils forment également l'argilite étudiée en France de manière approfondie pour un éventuel stockage des déchets nucléaires en zone géologique profonde.

Les minéraux argileux sont généralement d'origine naturelle mais leur synthèse est également possible cependant leur production sert généralement les besoins de la recherche. La synthèse de minéraux argileux purs avec des propriétés contrôlées reste délicate et limitée à certaines argiles. Par exemple, l'hectorite  $Mg_{(3-x)}Li_xSi_4O_{10}(OH)_2(x/n)Cat^{n+}$  a des propriétés gélifiantes cependant les gisements naturels d'hectorite sont rares. Les recherches pour fabriquer industriellement cette argile a donné naissance à la laponite (utilisée dans l'alimentaire) et la cloisite (utilisée par exemple dans des nanocomposites argile/polymère).

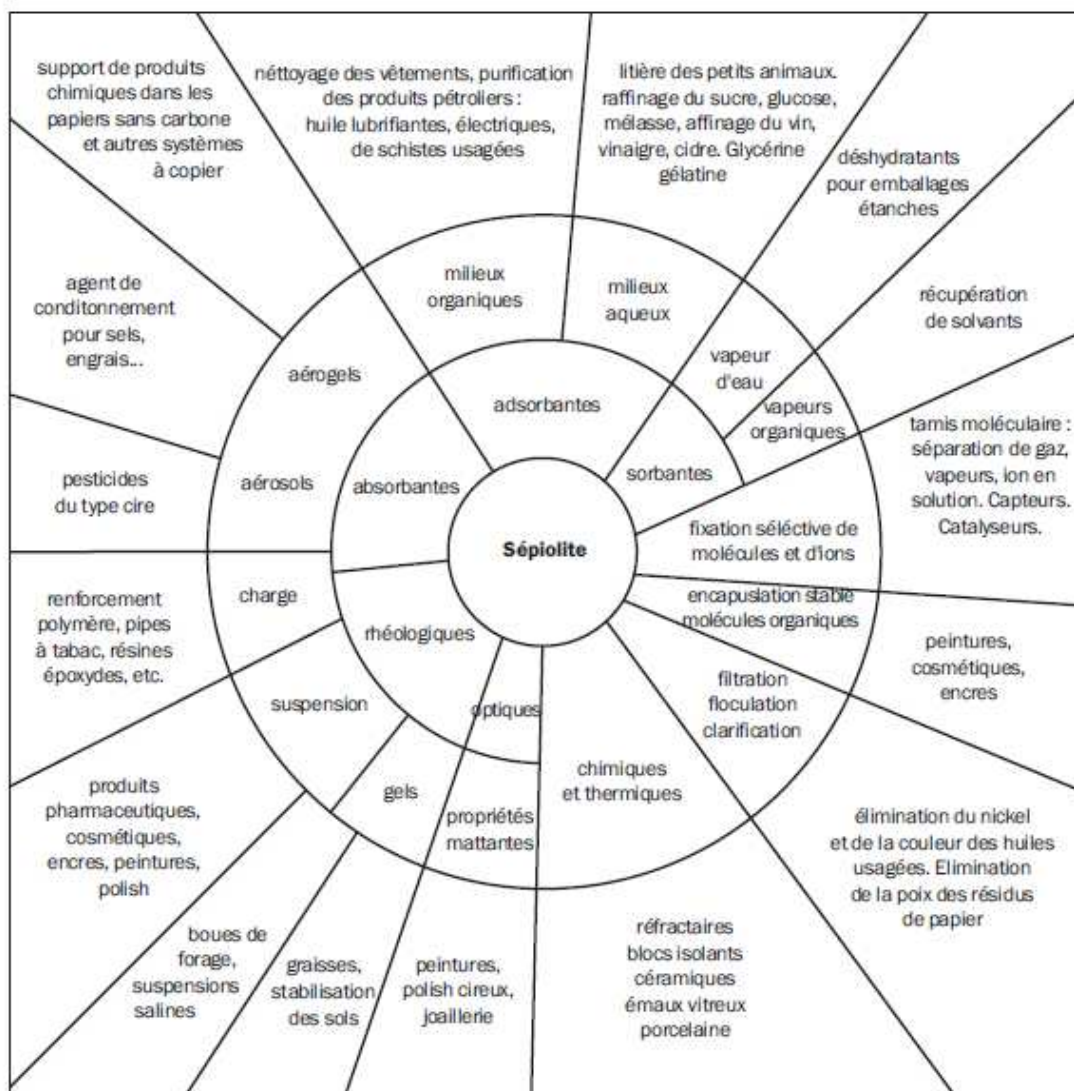
Par ailleurs, la composition chimique et la structure minéralogique des argiles sont variées voire évolutives au cours du temps sous l'effet de leur environnement. Cela rend « unique » chaque minéral argileux naturels et plus encore chaque matériau argileux assimilé à un sol fin. Ces sols se composent généralement d'un ou plusieurs minéraux argileux et d'autres phases minérales secondaires comme le quartz (polymorphe de la silice avec la cristobalite ou la tridymite...), les feldspaths (microcline, albite et orthoclase), des carbonates (calcite, magnésite et dolomite), du gypse voire de la pyrite et des oxydes de fer (goethite ou hématite...) ou des oxydes de titane. Ces derniers se présentent le plus souvent sous forme d'anatase associée presque systématiquement aux gisements de kaolin. La détection de rutilite ou de brookite - deux polymorphes de l'anatase - est a priori plus rare. Cette composition des sols fins couvre une grande partie des sols argileux en France et que l'on rencontre en géotechnique. Enfin, l'« unicité » de chaque minéral argileux rend complexe l'identification ou la quantification des matériaux argileux, et plus largement leur caractérisation de leurs propriétés.

Utilisées dans un grand nombre d'applications (voir **Annexe 1**), les matériaux et minéraux argileux représentent un enjeu important du point de vue industriel. On les rencontre quasiment partout à l'image de la **Figure 1** qui répertorie les usages de la sépiolite (argile avec une structure en ruban composée de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique avec une couche octaédrique supplémentaire dans l'espace interfeuille soit une structure TOT-O).

Les argiles (selon leur nature) sont utilisées pour leurs propriétés d'adsorption (adsorption de l'eau, d'espèces ioniques ou de molécules organiques) compte tenu de leur petite taille et de leur grande surface spécifique. Ces propriétés sont particulièrement importantes dans le domaine cosmétique ou pharmaceutique ou dans le domaine médical (propriétés antibactériennes). Elles possèdent également des propriétés rhéologiques (thixotropie et capacité à former des gels), des propriétés optiques (agent de blanchiment par exemple), antiagglomérant ainsi qu'une capacité à gonfler assurant une faible perméabilité et une capacité à changer de consistance au cours du séchage puis de leur cuisson.

Les argiles naturelles (essentiellement le talc, le kaolin (kaolinite), les smectites (bentonite, montmorillonite), la sépiolite/ palygorskite, l'argile verte (illite), la vermiculite) sont utilisées en tant que matières premières pour la fabrication de nombreux matériaux (céramiques et matériaux réfractaires, caoutchouc, plastique, géopolymère, ciment (clinker)...), comme adsorbants, catalyseurs (raffinage du pétrole) ou support de catalyseur, comme excipient en pharmaceutique ou comme charge minérale inerte dans les peintures ou le papier, comme constituant du pigment bleu maya (mélange d'attapulgite et de feuille d'indigotier), comme agent de traitement de surface (papier),...

Les argiles avec leurs ‘cations échangeables’ sont des alliés incontournables dans le domaine de l’agronomie. Observées et étudiées par les agronomes ou les pédologues, elles sont le ‘garde manger’ des plantes (Rudmin et al. 2019) car elles participent à la formation des complexes argilo-humiques avec l’humus du sol (matière organique dégradable). Elles fournissent non seulement une réserve de minéraux fondamentaux pour la croissance des végétaux mais également une réserve d’eau. Aussi en agriculture, la montmorillonite est appréciée à bonne quantité pour limiter l’irrigation artificielle car elle augmente la réserve en eau utile des sols. On l’utilise pour amender des sols trop secs (sablonneux) à raison de 500 g de bentonite /m<sup>2</sup> chaque année.



**Figure 1.** Tableau mis à jour des principales utilisations des sépiolites dans le domaine industriel par Robertson en 1957, actualisées en 1972 par Ratureau ([https://www.lasim.org/images/doc\\_gratuite/sepiolite-palygorskite.pdf](https://www.lasim.org/images/doc_gratuite/sepiolite-palygorskite.pdf))

Des utilisations plus innovantes des argiles se développent à l’heure actuelle pour répondre aux nouveaux besoins et aux grands enjeux sociétaux de demain. Il s’agit de la synthèse de nanocomposites argile/polymère (essentiellement des polymères industriels) pour assurer un renforcement mécanique ou une amélioration des propriétés thermiques, de nanocomposites à base de bentonite ou de sépiolite pour le stockage d’énergie à l’aide d’électrode de batterie (Alonso-Domínguez et al., 2018), la production d’électrolyte à base d’argile toujours dans le domaine de l’énergie (<https://chargedevs.com/newswire/liquid-or-solid-state-clay-electrolyte-offers-the-best-features-of-both/>), le développement de nouveaux catalyseurs ou des supports de catalyseur à l’aide de processus d’activation, d’intercalation ou de fonctionnalisation de surface (Frost et al, 2004, Bindu Sharmila et al. 2014). Dans le domaine médical, les argiles vertes (illites)



ont également montré des propriétés antibactériennes intéressantes à comprendre et exploiter (Williams et al. 2008). Elles peuvent également contribuer à la réduction du réchauffement climatique en servant d'adsorbant solide du CO<sub>2</sub> (Horri et al., 2019). En définitive, les argiles recèlent un potentiel encore non exploités.

Dans le domaine du génie civil et de la construction, le champ d'utilisation des argiles est vaste tant leurs propriétés sont intéressantes et leur disponibilité quasi illimitée. Les argiles sont utilisées pour leurs propriétés remarquables:

- Comme matière première pour des matériaux de construction: brique, tuile ou matériau terre crue pour la construction, source d'alumine et de silice dans la fabrication par calcination du clinker, de la fibre de verre, de liant géopolymérique et de pouzzolane (ces derniers sont des alternatives au ciment portland), dans la fabrication du plâtre, de granules pour revêtements de toiture (kaolinite)...
- Pour sa rhéologie (thixotropie): les montmorillonites (bentonites) sont utilisées pour la réalisation d'ouvrages de travaux publics principalement le creusement des tunnels par tunneliers à pression de boue et l'exécution des excavations dites à parois moulées. En raison de sa rhéologie, la bentonite a un comportement thixotrope. En effet, de petites quantités de bentonite en solution aqueuse forment un mélange visqueux, dont la viscosité baisse lorsque l'effort mécanique qui lui est appliqué augmente. Aussi, elle est capable de laisser sa place rapidement et facilement aux bétons coulés au niveau des parois. Les montmorillonites (bentonite) servent également aux préparations des fluides de forage pour la tenue des parois et l'évacuation des matières forées (forages d'eau, forages géothermiques, forages pétroliers ou d'extraction du gaz).
- Produit d'étanchéification grâce à ses propriétés de gonflement ce qui induit une faible perméabilité. Les bentonites sont utilisées pour former des bouchons de scellement des galeries et des puits en contact avec les aquifères encaissant. Ce matériau sert d'obturateur d'urgence lorsqu'un forage traverse accidentellement le plancher d'un aquifère et que des pertes d'eau importantes (potentiellement polluantes pour les nappes) ont lieu dans les terrains sous-jacents. Les montmorillonites (bentonites) sont utilisées comme matériaux d'imperméabilisation des bassins pour retenir l'eau (notamment avec le développement et la commercialisation de géosynthétiques bentonitiques). Les argiles gonflantes se retrouvent dans la construction de digues ou les cœurs de barrage (noyau recouvert d'enrochement), ou bien en produit d'injection pour combler les vides souterrains (ex. : carrières de Paris). Il s'agit dans ce cas de coulis de ciment et de bentonite (pouvant atteindre 10%). Enfin, l'emploi des argiles gonflantes (bentonite) est très étudié pour le remplissage des galeries des dépôts souterrains de déchets radioactifs de haute activité. La faible perméabilité à l'eau et la forte sorption des radionucléides à la surface des minéraux argileux en font un matériau de choix pour le confinement des déchets radioactifs. Parallèlement à la technologie des barrières perméables réactives (BPR) positionnées sur le trajet d'un panache de pollution dans le sol, les bentonites en mélange avec le sol (technique du *tranch mixing*) peuvent être utilisées comme produit de scellement pour assurer une barrière physique contre un écoulement d'eau.

La vermiculite possède quant à elle des propriétés d'expansion sous l'effet de la chaleur (exfoliation), et est principalement utilisée pour ses propriétés d'isolation et de faible densité. On la retrouve comme additif pour l'ignifugation de plâtres, mortiers, bétons mais également comme substrats pour les terres de culture ou en hydroponie. La palygorskite a été utilisée comme additive au mortier de chaux avec du métakaolin pour la restauration de mortier sur des monuments anciens (Andrejkovičová et al. 2013). Enfin, les billes d'argile expansée sont couramment utilisées comme granulats légers (bétons légers et végétalisation) ou comme isolants (mélangée à du ciment pour former des dalles de plancher), ou comme matériau drainant.

Ce ne sont que quelques utilisations des argiles dans le domaine du génie civil. Cependant de par leurs propriétés remarquables exploitées dans de nombreuses applications industrielles, les argiles (et notamment les argiles gonflantes) sont à l'origine également de nombreux désordres. En effet, les matériaux argileux, sensibles aux variations hydriques, peuvent causer des désordres tant au niveau des constructions bâties sur sols argileux que des infrastructures de type remblais, des couches bitumineuses ou des bétons incorporant des sables argileux.

Comprendre et remédier aux pathologies initiées par les argiles dans le génie civil constituent le fil conducteur dans la plupart des études que je vais présenter dans ce mémoire. Mon approche des problèmes

engendrés par les argiles reste assez ‘naturaliste’ car elle est basée sur l’observation des phénomènes avec une approche expérimentale à plusieurs échelles des matériaux. La difficulté réside dans leur complexité avec des matériaux polydispersés et polyphasiques. Je tente d’expliquer la cause des phénomènes observés à partir des données recueillies dans la littérature, des notions fondamentales souvent interdisciplinaires en physico-chimie des matériaux, des surfaces et des solutions.

**Mon ambition est à terme de comprendre de quelle manière la physico chimie (les liaisons entre particules et leur réactivité), la minéralogie (la nature des particules) et leur microstructure (leur organisation) gouverne le comportement macroscopique (mécanique ou hydraulique) des sols ou roches argileuses.**

Mes recherches m’ont permis ainsi de développer/appliquer un certain nombre d’outils ou méthodes expérimentales communs à l’étude des thèmes présentés ci-après et développés chacun dans le cadre d’une ou plusieurs thèses. Ces thèmes abordés dans le présent mémoire d’HDR sont :

- **Thème risque et construction** : impact de la sécheresse sur les sols argileux sous les fondations de constructions (thèse de L. Makki)
- **Thème risque naturel** : érosion/dispersion dans les digues construites en terre (thèses de TL Pham, I. Haghighi et M. De Baeque)
- **Thème renforcement des sols** : sols traités à la chaux et/ou au ciment dans les terrassements (thèses de Y. Wang, Z. Ying), valorisation des sols urbains en technique routière (thèse de K. Bellagh), formulation et durabilité du matériau deep soil mixing (thèse de A. Maachi)
- **Thème économie des ressources** : qualification des sables argileux dans les couches de roulement à base de liants bitumineux (thèse de C. W. Chen)
- **Thème valorisation des déchets et lutte contre le changement climatique** : optimisation des précurseurs argileux des géopolymères comme liant alternatif au ciment portland (thèse de B. Luzu)
- **Thème de la valorisation des déchets** dans le domaine de la construction en terre crue : stabilisation par ajout de surfactants des matériaux argileux (swelling inhibitor) (thèse de L. Masson).

Les développements réalisés ont porté sur la physico-chimie, la minéralogie et la microstructure des matériaux argileux et ils ont été obtenus dans le cadre de projets de recherche pour remédier aux pathologies engendrés par les argiles, améliorer les performances ou allonger leur durabilité des matériaux à base d’argile. La compréhension du comportement à l’échelle microscopique et de la réactivité des géomatériaux sont les clés pour résoudre les problèmes rencontrés tant dans le domaine du traitement des sols (terrassement) que du stockage des déchets ou de la tenue dans le temps des ouvrages en terre de type digues (construction ou renforcement) ou de la construction en terre crue. Les techniques d’analyses en physico-chimie sont utilisées pour comprendre les phénomènes à l’échelle microstructurale et expliquer les conséquences de ces derniers à l’échelle macroscopique, notamment les comportements mécaniques, hydriques voire thermiques qui peuvent apparaître comme atypiques. Si un grand nombre de cas s’expliquent de manière simple en faisant appel par exemple à la mécanique des sols, certains cas diffèrent des comportements classiques et demandent alors d’approfondir la connaissance du matériau testé. Cette **approche micro-macro** réalisée en collaboration avec des géotechniciens permet de proposer des solutions efficaces et applicables pour résoudre les problèmes rencontrés, tout en **prenant en compte les contraintes techniques, économiques voire le contexte normatif et réglementaire**.

En effet, si ce travail de recherche puise dans les acquis de la recherche fondamentale, ses objectifs finaux restent profondément appliqués. L’approche utilisée se doit de demeurer proche de la pratique en considérant autant que possible des **matériaux argileux ‘réels’** avec toute leur complexité (mélange de plusieurs minéraux avec potentiellement de la matière organique, minéraux plus ou moins dégradés avec des défauts de structure, une hétérogénéité de composition, voire des polluants...). L’absence de contrôle total des caractéristiques de ces matériaux est un frein à l’étude de leur comportement contrairement à l’étude plus traditionnelle de **systèmes ‘modèles’** avec un matériau ‘pur’ (voire synthétisé). L’approche développée privilégie donc l’étude des ‘vrais’ matériaux à problème. Néanmoins, des matériaux naturels les plus purs possibles et les plus proches en termes de caractéristiques des matériaux naturels étudiés sont choisis en parallèle pour réaliser des études paramétriques. L’une des difficultés que l’on rencontre à vouloir croiser

mécanique/géotechnique et physico-chimie est l'échelle à laquelle se situe l'étude. Si les études en physico-chimie nécessitent quelques grammes voire milligrammes, ces derniers doivent être représentatifs d'un sol prélevé qui peut représenter plusieurs tonnes. Un travail important de préparation d'homogénéisation et de sous-échantillonnage est alors nécessaire et indispensable pour produire des résultats significatifs. Une étude statistique sur un jeu de prélèvements est une autre solution à envisager mais elle demande de multiplier les essais qui peuvent être longs à mettre en œuvre pour certains. Toujours est-il que si les essais physico-chimiques nécessitent peu de matériau, les essais d'identification géotechnique (limite d'Atterberg, test Proctor...) sont de leur côté des essais gourmands en matériaux, tout comme les essais de caractérisation physique (comme la granulométrie / sédimentométrie), les essais mécaniques, hydriques ou de durabilité (avec la préparation d'éprouvettes avec au minimum 100 g de matériau auquel s'ajoute les quantités de matériaux nécessaires pour répéter les essais). Chaque essai exige en effet la mise en œuvre de sa reproductibilité pour obtenir une moyenne et un écart-type garantissant la justesse des résultats obtenus. Généralement, une quantité de l'ordre de 250 kg de matériaux argileux naturels jusqu'à 1-1,5 tonne est nécessaire lorsqu'il s'agit de sol naturel avec une granulométrie allant jusqu'à 20 mm. Or, la taille des éprouvettes de même que les prises d'essais (et donc les quantités de matériau) augmentent en fonction du  $D_{max}$  du matériau testé. D'autre part, certains phénomènes dépendent de la taille de l'éprouvette testée ce qui oblige à tester des éprouvettes de grande taille. C'est le cas notamment du développement de la fissuration hydrique (qui dépend des gradients de teneur en eau dans les éprouvettes) ou des paramètres mécaniques comme la résistance en compression variable selon l'élançement de l'éprouvette ou sa forme (carrée ou cylindrique). La gestion de ces grandes quantités de matériau peut ainsi introduire un biais dans les études et le lien avec la caractérisation microstructurale n'est possible que si la préparation des matériaux est réalisée de manière très soignée pour obtenir une homogénéité quasi parfaite.

De plus, force est de constater qu'aucune carrière de matériau ne permet de fournir un matériau argileux constitué à 100% par un seul minéral argileux (excepté pour certains kaolins très purs) ce qui complexifie un peu plus les études paramétriques réalisées sur les sols artificiels recomposés. Généralement, on a recours alors à la synthèse de matériaux aux propriétés contrôlées mais dans ce cas, seules certaines argiles sont obtenues avec des quantités limitées (soit quelques grammes), ce qui est incompatible avec les essais mécaniques sur éprouvettes centimétriques. D'autres part, cette synthèse nécessite un certain savoir faire et une maîtrise du processus de fabrication avec des équipements adéquats. Aussi, la synthèse d'argile n'a pas été envisagée au cours de mon travail de laboratoire. Les recherches présentées dans ce mémoire ont donc été menées en faisant un compromis entre la « représentativité » du matériau par rapport au cas réel et la « pureté » du matériau nécessaire pour comprendre les phénomènes.

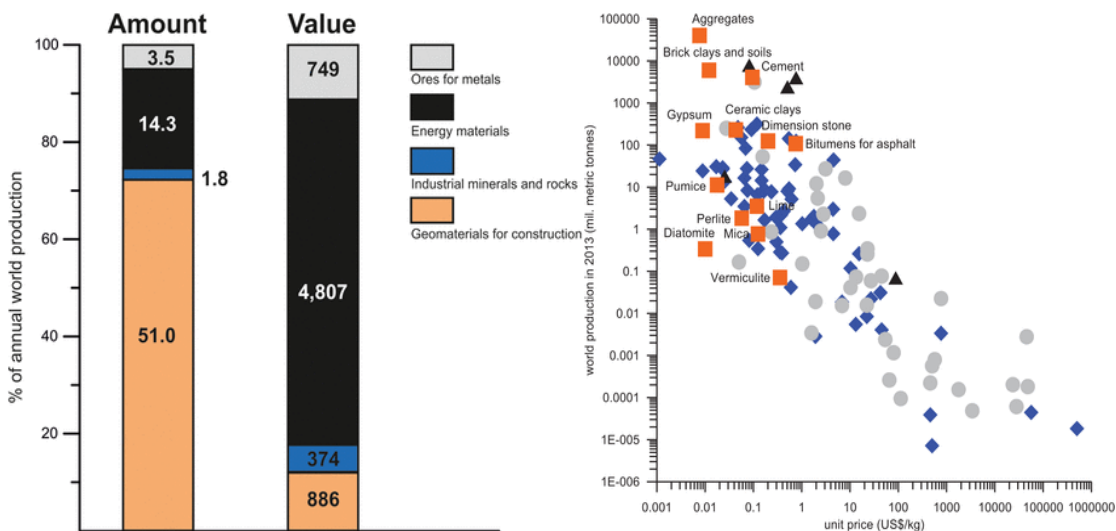
La recherche de matériau brut de carrière a par ailleurs été privilégiée pour éviter les artefacts de mesure qui pourraient provenir d'une préparation industrielle des argiles qui sont généralement extraites par sédimentation (étape de lavage du matériau) puis séchées par exemple à l'aide de four selon un procédé de séchage flash à haute température. D'autres méthodes de séchage sont utilisées et toutes n'ont pas forcément le même effet sur l'état de surface des minéraux argileux et donc leur réactivité. L'objectif est d'obtenir au final un matériau en grande quantité sous forme de poudre sèche avec une certaine granulométrie sans modification de ses propriétés de surface. Or le séchage (comme je vais le montrer dans la suite de ce mémoire) peut modifier durablement les propriétés de surface du matériau voire ses caractéristiques en masse comme par exemple sa capacité à se ré-hydrater.

Finalement, la démarche multi-échelle adoptée sur les géomatériaux tente de corréler les études in situ des matériaux grâce à une instrumentation adaptée (mesure sur site, chantiers...), la réalisation d'essais en laboratoire sur les matériaux « réels » du site et enfin l'utilisation de matériau de référence (les plus purs possible) pour comprendre les phénomènes à partir d'essais paramétriques. On cherche à établir des comportements type ou bien une échelle de dégradation, de durabilité des géomatériaux complexes sous l'effet de sollicitations réalistes telles qu'observées sur sites. Ces tests de durabilité posent cependant de manière récurrente la question de savoir s'il est possible ou non d'accélérer ces tests en augmentant par exemple la température, sans pour autant modifier le chemin thermodynamique de dégradation. Cela conduit généralement à procéder à des essais non seulement gourmands en matériau mais également en temps avec des séries de mesures s'étalant sur 1 à 3 ans voire plus.

Enfin, contrairement au domaine des cimentiers ou des granulats, le sol en géotechnique doit être considéré tel quel. La géotechnique (ou le domaine des risques naturels) n'a pas vocation à « **fabriquer du matériau** »

à l'échelle industrielle avec des propriétés définies réglementairement et contrôlées pour un usage donné. Cet aspect oriente fortement la manière dont les recherches qui ont trait au sol en géotechnique, sont menées.

Le géotechnicien va tenir compte de la reconnaissance des sites (la nature des sols et leur comportement sont mis en évidence en laboratoire) et définir s'il doit être renforcé par des techniques d'ingénierie pour assurer sa portance (application de traitement de sol superficiel sous les chaussées, mise en place d'inclusions, de pieux...). Outre le sol, la construction elle-même devra potentiellement être adaptée (action sur les fondations, modification du dimensionnement, renforcement et rigidification...). De plus, il est important de garder à l'esprit que les quantités de matériau sont le plus souvent gigantesques dans le cadre des opérations gérées par les géotechniciens et que l'on ne peut pas envisager de substituer le sol par un autre matériau. Les sols peuvent cependant être excavés lors de creusement ce qui oblige à les déplacer, de la même manière que les sols des friches industrielles qui demandent un traitement de dépollution ou un lieu de stockage adapté. Des matériaux extérieurs au chantier tels que des granulats naturels ou des granulats alternatifs (déchets) peuvent être apportés depuis des carrières locales ou des plateformes, dans un rayon de moins de 30 km. Pour des distances supérieures, les transports pénalisent fortement les chantiers. La rentabilité est en effet recherchée et le coût du matériau a une importance capitale pour équilibrer les comptes du chantier. Or, tant que des ressources naturelles seront disponibles en France, les matériaux « nobles » seront préférés au détriment des déchets ou granulats alternatifs locaux qui sont généralement plus chers compte tenu de leur stockage en plateforme et de leur traitement (concassage, tri et préparation). En prime, ces matériaux ont une connotation négative. C'est seulement sous l'impulsion de la réglementation que ces obstacles seront surmontés et qu'une véritable économie des ressources s'opèrera. En cela, le département de la Seine et Marne a initié une nouvelle démarche en imposant l'utilisation de granulats alternatifs dans les chantiers dont elle est le maître d'ouvrage et en demandant à ce que l'usage des granulats naturels soit justifié (information issue des réunions du Conseil Stratégique de la Seine et Marne en 2019-2020 auxquelles j'ai participé dans le groupe de travail spécifique aux déchets du BTP).



**Figure 2. a) Proportion relative entre la quantité et la valeur des matières premières extraites de la Terre au cours des dernières années (basée sur les données 2013 et / ou 2012), b) Relation entre la valeur unitaire et la production annuelle de matières premières minérales (■ = matériaux de construction, ◆ minéraux industriels et roches, ▲ = matières premières énergétiques, ● minerais métalliques) (Přikryl et al. 2016).**

En conclusion, les matériaux du génie civil sont souvent à faible valeur ajoutée compte tenu des quantités utilisées (Figure 2) et cela limite les traitements ou les modifications que l'on peut imaginer leur apporter. Si l'élaboration à la tonne est trop chère, même si le process (issu de travaux de recherche) donne des résultats tout à fait probants, il sera difficile de faire passer une telle avancée. Il faut tenir compte de cet état de fait pour conduire des travaux de recherche et rendre applicable la solution développée. Il s'agit de trouver la

**solution à moindre coût, techniquement applicable, environnementalement et réglementairement compatible.** C'est une forte contrainte qui réduit considérablement le champ d'action en recherche néanmoins le contexte et pressions évoluant au cours du temps, des solutions non envisageables il y a 10 ans, le deviennent de nos jours. Pour exemple, les amines en tant qu'inhibiteurs de la prise en eau des argiles gonflantes sont des molécules qui agissent de manière très efficace et durablement sur le retrait gonflement, cependant leur fort pouvoir toxique est un frein dans des utilisations comme matériau de construction de type brique de terre crue qui vont se retrouver au contact des humains. De plus, ces produits peuvent coûter plusieurs centaines d'euros le gramme, coût incompatible avec la quantité de terre à traiter pour construire par exemple un bâtiment

En tenant compte de tous les éléments précédemment développés, ce mémoire est une contribution à l'étude du comportement des matériaux argileux (ou plus largement des sols fins) en lien avec les thématiques « risques naturels », « économie de ressources » et « renforcement des sols ». Les axes de recherche communs développés au travers de ces thèmes et qui constituent les différentes parties de ce mémoire, sont :

- **La minéralogie des argiles** (identification et quantification des minéraux argileux dans les sols ou les roches argileuses, connaissance de la minéralogie complexe des sols urbains contenant des argiles mais également des déchets...). En tant qu'utilisateur des techniques et outils développés dans le domaine de la minéralogie (application par ex. de la méthode Rietveld couplée à la diffraction de rayons X), mon approche consiste à prendre en main ces outils/méthodes et à cerner leurs limites et le degré de confiance que l'on peut leur prêter (recherche d'un compromis entre efficacité en termes de temps/coût de mise en œuvre et enjeux liés à l'identification/quantification des argiles),
- **Les propriétés de gonflement-retrait des matériaux argileux.** Il s'agit d'établir des liens entre la minéralogie / microstructure (porosité) des sols en présence d'eau et les propriétés mécaniques ou les paramètres géotechniques usuels. Un intérêt particulier est porté au phénomène de retrait lors du séchage et au comportement des sols naturels (notamment les marnes) dont la microstructure est dans un état « intact » (sol non remanié comme lors d'un compactage).
- **Les propriétés de surface des argiles.** La description de ces propriétés, notamment de la charge de surface, permet d'expliquer les phénomènes de gonflement des argiles ou de dispersion des particules fines dans un fluide (en relation avec le phénomène d'érosion) et de comprendre les changements affectant la surface des particules lors du séchage. Ces propriétés permettent également de décrire l'adsorption de polluants présents dans les sols urbains ou de molécules de bleu de méthylène utilisé couramment en géotechnique. Via l'énergie de surface, ces propriétés permettent de comprendre l'origine des problèmes d'adhérence à l'interface bitume/argile/granulat ou l'action des surfactants jouant le rôle d'inhibiteur de gonflement.
- **La réactivité des argiles** dans les mélanges sol/ciment (impact des argiles sur l'hydratation des liants hydrauliques), dans les mélanges sol/chaux (action par échange d'ions et par réaction pouzzolanique) et comme précurseurs de la géopolymérisation (avec une activation mécano-chimique du précurseur argileux). Cette réactivité va ensuite gouverner la durabilité des matériaux soumis à des sollicitations climatiques et/ou anthropiques (lessivage, dissolution, néoformation...).

# 1 Chapitre 1. Identifier/quantifier les phases dans un géomatériau : quelques éléments issus de la pratique

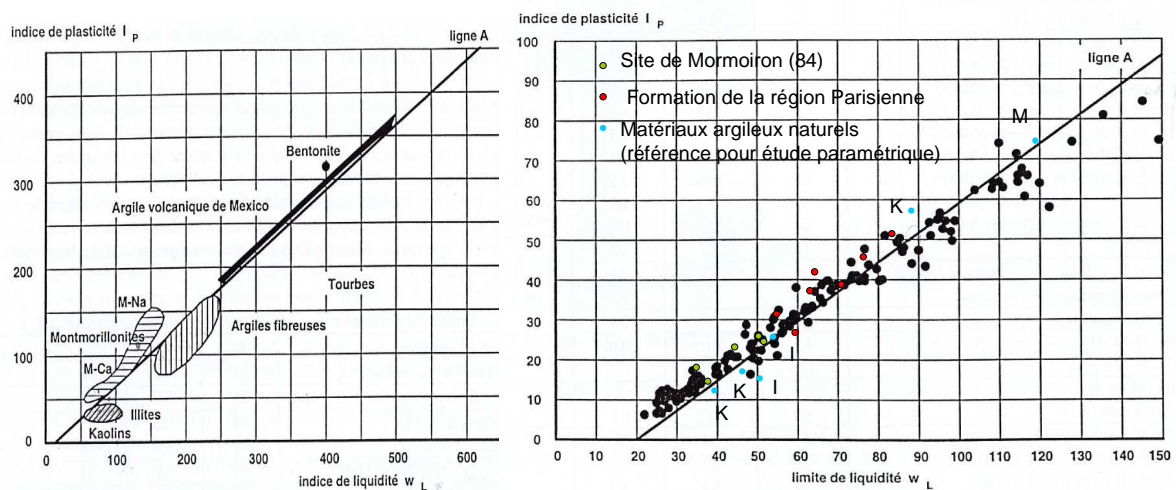
## 1.1 Introduction

L'une des questions récurrentes en géotechnique tourne autour de la détection de la présence dans les sols de certains minéraux potentiellement perturbateurs. [Goodman \(1980\)](#) identifie un certain nombre d'entre eux répertoriés dans le **Tableau 1**. Ces phases ou éléments sont susceptibles de créer des problèmes en génie civil. Non seulement sont concernées certaines argiles mais également des minéraux solubles ou réactifs comme les composés à base de soufre.

**Tableau 1. Minéraux susceptibles de créer des problèmes en génie civil ([Goodman, 1980](#)).**

Minéraux	Comportement à problème
Calcite, dolomite, gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), halite NaCl, sylvite KCl ...	<b>Solubilité au contact de l'eau</b> : risque naturel engendré par la formation de cavité dont le ciel peut s'effondrer ou bien entraîner le tassement du sol meuble sus-jacent. J'ai pu aborder la dissolution du gypse ( <a href="#">Reiffsteck et al., 2019</a> ) ou la dissolution des carbonates dans un sol compacté ( <a href="#">Duc, 2018</a> ) au cours d'expertise portant sur leur potentiel impact.
Marcassite (polymorphe de la pyrite $\text{FeS}_2$ ), pyrrhotite (espèce minérale composée de sulfure de fer, de formule $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , $0 < x < 0,20$ ) nontronite (smectite riche en fer), micas riches en fer...	Leur <b>instabilité</b> est source de problème avec une dégradation essentiellement par oxydo-réduction. Pyrrhotite, pyrite et autres sulfures, marcassite... peuvent en effet produire de l'acide sulfurique en condition oxydante. Par exemple, la pyrite se transforme en anhydrite puis en gypse en présence de carbonate ce qui peut causer l'éclatement des matériaux lors de la croissance cristalline des cristaux néoformés, comme observé dans les argilites de Bures ( <a href="#">Wei et al., 2017</a> ) ou bien le gonflement dans les sols de type schiste-carton ( <a href="#">Monjoie et Schroeder, 2007</a> ). Ces minéraux peuvent après altération également être sources de sulfates. Or la <b>réaction sulfatique interne</b> affecte l'intégrité des structures en bétons. C'est le problème du plâtre (gypse) dans les déchets de démolition devant servir de granulats alternatifs ou de la pyrite oxydée dans les sols mélangés au ciment.
	
<p><b>Exemple</b> : Suite à un petit forage géothermique dans le jardin d'un particulier à Lochwiller (Bas-Rhin), des eaux de nappes profondes ont été mises en contact avec une couche supérieure d'anhydrite, qui se transforme en gypse ce qui entraîne un gonflement (augmentation volumique de 60% de l'anhydrite au cours de sa transformation) et un soulèvement de sol.</p>	
Argiles (plus particulièrement la montmorillonite), talc, chlorite, micas, graphite, ou plus rare la molybdenite...	Leur faible coefficient de frottement peut générer des risques naturels avec des problèmes de stabilité de pente.
Montmorillonite et smectite, anhydrite vermiculite, chaux vive $\text{CaO}$ ...	Leur gonflement entraîne la déformation des sols de fondation et la sollicitation des structures jusqu'à leur rupture ( <a href="#">ARGIC, 2009</a> ; <a href="#">ARGIC 2, 2015</a> )
Opale (famille de silice hydratée de formule $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ dont fait partie la cristobalite ou la tridymite), calcédoine (quartz microcristallin) et certains quartz repérables au microscope optique, verre volcanique, zéolites, micas,...	Ces minéraux réagissent avec le ciment portland. Parmi les pathologies des bétons, on trouve en effet l' <b>alcali réaction</b> qui génère le gonflement interne d'une structure comme par exemple les barrages qui sont pour beaucoup atteints de cette pathologie lente et dégradante (les caractéristiques des granulats utilisés en sont la cause).

Or, au cours des études avant construction d'un ouvrage, la **reconnaissance géologique du site** dans le cadre des missions géotechniques<sup>1</sup> qui permettent d'assurer un dimensionnement adapté de l'ouvrage envisagé (*eurocode 7 geotechnical design/ <https://www.eurocode1.com/fr/eurocode7.html>, NF EN 1997-2*) n'impose pas la réalisation de diffractogrammes de rayons X pour déterminer la minéralogie des matériaux du site. Cette technique est généralement réservée au cas les plus problématiques ou lors des litiges. De plus, lorsque l'on consulte les cartes géologiques (description de la couche de sol à environ 1 m de profondeur), on ne rencontre que peu de données minéralogiques, au mieux certaines caractéristiques géotechniques comme la valeur de bleu de méthylène Vbs (meq de bleu adsorbé /100g de sol, NF P 94 068, 1998 - notée MB en g/kg, NF EN 933-9, 2013 dans le domaine des granulats), ou encore l'indice de plasticité  $I_p$  (NF P 94 051, 1993) qui sont tous deux des indicateurs indirects de la minéralogie des sols (voir **Figure 3**). Or, c'est sur cette base que les cartes d'aléas retrait/gonflement des sols du BRGM ont été élaborées (<http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/alea-retrait-gonflement-des-argiles#/>). Notez que le contexte est tout autre dans le domaine des granulats qui sont des matériaux « élaborés » pour lequel il existe un panel de normes permettant de juger du contexte géologique des carrières et sites d'extraction. Les normes granulats actuelles imposent une étude pétrographique des granulats avant leur incorporation dans le béton et l'étude pétrographique cite la diffraction de rayons X comme une méthode d'identification de la nature minéralogique des granulats.



**Figure 3. a) Disposition des grandes classes de sols dans le diagramme de Casagrande (Casagrande, 1932 ; Olivari, 1980). La ligne 'A' a pour équation  $I_p = 0.75 (w_L - 20)$ . b) Position de quelques sols argileux français (Magnan et Youssefian, 1989) et en couleurs des matériaux argileux étudiés dans ce mémoire. M : matériau montmorillonitique, I matériau illitique, et K : kaolins.**

Si on en revient au cas des sols et de l'exemple de la cartographie de l'aléas retrait/gonflement, le non recours systématique à la diffraction de rayons X pour des raisons de coût et d'équipement demandant un personnel qualifié pour la réalisation et l'exploitation des résultats, explique en partie que seulement un tiers des sinistres enregistrés suite à des périodes de sécheresse soit en « zone rouge » c'est-à-dire en aléa « fort » de retrait/gonflement des sols (Arbizzini et al. 2009). Mais d'autres éléments contribuent également à rendre cette cartographie inexactes comme :

- l'échelle des cartes élaborées (au 1/50 000<sup>e</sup>) inadaptée à la taille des parcelles de construction,
- la non prise en compte de l'hétérogénéité des sols à l'échelle locale et des formations superficielles (colluvions, remblai d'apport...),
- et la prise en compte dans l'élaboration des cartes de la position des bâtis sinistrés (dont les dégâts ne sont pas toujours imputables à la sécheresse mais souvent à des malfaçons).

<sup>1</sup> Norme NF P 94-500 : missions d'études géotechniques préalables (étude de site G1 ES, étude des Principes Généraux de Construction G1 PGC), Les missions d'études géotechniques de conception (étude d'avant-projet G2 AVP, étude de projet G2 PRO et étude G2 DCE/ACT), Les missions étude et suivi géotechniques d'exécution (G3), de supervision géotechnique d'exécution (G4) sont réalisées dans l'ordre successif.

Ces cartes « informatives » sont néanmoins utilisées pour la mise en place de plan de prévention des risques naturels (PPRN) dans les communes, ce qui implique une adaptation des constructions et de leur fondation (et donc un surcout pour les futures constructions). Ces plans imposent en effet un certain nombre de mesures constructives devant être suivies pour pouvoir prétendre à un remboursement ultérieur en cas de sinistre dans le cadre du système d'indemnisation CATNAT (Catastrophes Naturelles). Pour ne pas être soumis au plan de prévention des risques dus au retrait/gonflement, il est possible de prouver par des prélèvements suivis d'analyses en laboratoire, notamment par diffraction de rayons X, la présence ou l'absence d'argiles dites « gonflantes ». Il est dommage cependant que cette démarche ne soit pas réalisée en amont et les données obtenues capitalisées pour une amélioration de la cartographie de l'aléa retrait/gonflement. Outre le problème d'appartenance des données à régler, ces dernières demandent en général le choix d'un format commun pour être regroupées, d'un organisme qui mobilise des personnels pour les implémenter dans une base de données, entretenir cette base puis exploiter les données. Le fait que les données puissent être plus ou moins fiables et sensibles peut également poser problèmes.

Si l'utilisation de la DRX n'est donc pas systématique dans le cadre des études géotechniques, ces dernières font appel plus classiquement aux indicateurs géotechniques comme l'indice de plasticité IP ou la valeur de bleu Vbs. [Chen \(2016\)](#) au cours de sa thèse a montré cependant que plusieurs mélanges d'argiles peuvent avoir la même Vbs avec néanmoins au final, des propriétés macroscopiques très différentes. L'objectif de cette thèse était alors d'étendre la gamme des sables argileux utilisables dans les couches de roulement bitumineuse. Jusqu'à présent, la réglementation impose en effet une valeur limite de Vbs pour qualifier un sable comme adapté à un usage donné et l'idée dans cette thèse était plutôt de discriminer les sables argileux en fonction de la nature minéralogique des argiles présentes. Cette démarche innovante que nous avons proposée pour étendre la gamme des sables utilisables en vue de limiter le gaspillage des ressources minérales demande par contre de savoir bien identifier et quantifier les argiles dans un matériau. Le présent chapitre présente les observations que nous avons réalisées au cours de cette étude. Pour cela, j'ai adopté le point de vue d'un utilisateur des méthodes d'identification et de quantification des argiles, en traitant en particulier de leur incertitude. Il s'agit d'éléments recueillis en pratiquant la DRX dans un contexte de recherches appliquées et adaptées aux problématiques de la géotechnique (et plus largement du génie civil). Le développement de nouveaux outils n'était pas le but en soit de cette recherche mais bien le test et la maîtrise des outils à disposition (en relation avec la DRX), outils qui restent incontournables pour résoudre les problèmes rencontrés.

## 1.2 Classification des argiles

La minéralogie des argiles ([Bergaya et Lagaly, 2006](#)) est largement étudiée depuis de nombreuses années et continue d'intéresser les chercheurs notamment la minéralogie des argiles interstratifiées ([Neumann et al, 2011](#), [Moore et Reynolds, 1989](#) ; [Lanson, 2005](#) ; [Inoue, 1989](#), [Caner 2011](#)). Il existe en effet différentes types d'argiles selon une classification basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet argileux.

On distingue ainsi 3 groupes :

- **Les minéraux à  $d = 7 \text{ \AA}$  (TO ou 1 :1)** - Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique (T) siliceuse et d'une couche octaédrique (O) alumineuse ou magnésienne. Les couches liées par des liaisons hydrogène ont une distance fixe.
- **Les minéraux (TOT ou 2 :1)** - Le feuillet fortement ou faiblement chargé est constitué de deux couches T tétraédriques siliceuses avec substitutions isomorphiques et d'une couche octaédrique alumineuse (ou magnésienne, ferreuse...) pouvant également être substituée. La distance interfeuillet est soit fixe, soit variable et des cations compensateurs de la charge sont présents dans l'interfeuillet soit K, soit Ca ou Na...respectivement.
- **Les minéraux à  $d=14 \text{ \AA}$  (TOTO' ou 2 :1 :1)** - Le feuillet est constitué par une alternance de structures TOT et d'une couche octaédrique supplémentaire O' dans l'espace interfeuillet. Cette couche est de nature gibbsitique [Al(OH)] ou brucitique [Mg(OH)]. Cette couche ne partage pas de sommets (liaisons ioniques) avec les couches tétraédriques des feuillets 2:1 qui l'entourent mais neutralise les charges du feuillet en question.



Les travaux de l'A.I.P.E.A. (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (Bailey 1980 citant les travaux de Brindley et MacKenzie depuis les années 1960) et plus tard ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à la classification du **Tableau 2** qui repose sur l'utilisation des critères : type de feuillet, charge globale du feuillet et nature des cations interfoliaires.

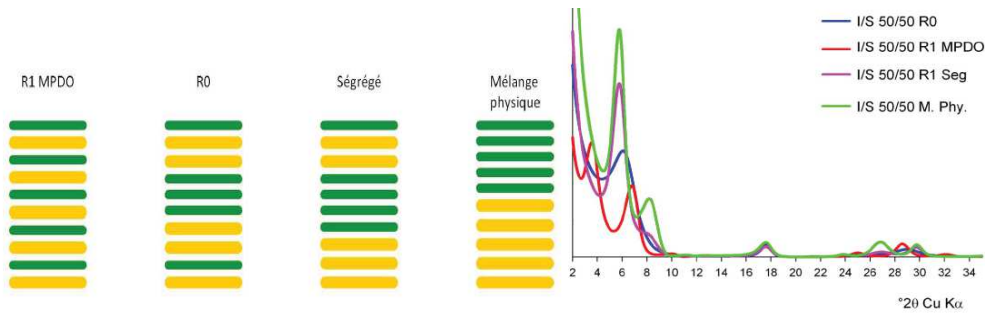
**Tableau 2. Identification des principaux minéraux argileux (CE : cations échangeables) – en jaune : les minéraux les plus couramment rencontrés dans les sols de fondations géotechniques étudiés dans ce manuscrit.**

\* chrysolite ou *amiante blanc* (groupe des serpentines). L'antigorite est une autre serpentine utilisée en sculpture et joaillerie.

Charge (x) Moles / demi-maille	dioctaédrique	trioctaédrique
<b>FEUILLET 1:1 ou TO</b>		
0	Kaolinite $Al_2 Si_2 (O_5) (OH)_4$ Dickite, Nacrite, Halloysite	Serpentine $Mg_3 Si_2 (O_5) (OH)_4$ Antigorite, Chrysolite*, Berthierine
<b>FEUILLET 2:1 ou TOT</b>		
0	Pyrophyllite $Al_2 Si_4 (O_{10}) (OH)_2$	Talc $Mg_3 Si_4 (O_{10}) (OH)_2$
<b>SMECTITES</b>		
0,2 à 0,6	substitutions octaédriques	
	montmorillonite $(Al_{2-x}Mg_x) Si_4(O_{10})(OH)_2(CE)_x$	Hectorite - Stevensite $(Mg_{3-x}Li_x)Si_4(O_{10})(OH)_2(CE)_x$
substitutions tétraédriques		
	Beidellite (forme Al) $Al_2 (Si_{4-x}Al_x) (O_{10}) (OH)_2(CE)_x$ Nontronite (forme Fe) Vermiculite (di-octa)	Saponite $Mg_3(Si_{4-x}Al_x) (O_{10})(OH)_2(CE)_x$
<b>MICAS</b>		
0,6 à 0,9	Illite $(Al_{1,75}R_x) Si_{3,5} Al_{0,5} (O_{10})(OH)_2K_{0,75}$	Vermiculite tri-octa $(MgFe_3)(Si_{4-x}Al_x) (O_{10})(OH)_2Mg_x$
1	Muscovite $Al_2(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2K$	Phlogopite $Mg_3(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2(K)$
	glaucosite $(Al_{2-x}Fe^{3+}.Fe^{2+}.Mg_x)(Si_{3,75}Al_{0,25})(O_{10})(OH)_2K$ paragonite : CEC Na glaucosite	Lépidolite Biotite $(Mg,Fe)^{2+}_3(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2(K)$
2	margarite : CEC Ca	clintonite : CEC Ca
<b>FEUILLET 2:1:1 ( ou TOTO')</b>		
X	Donbassite, Cookeite, Sudoite	Chlorite $Fe,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$
		Chamosite, Nimitte, Chlinochlore
<b>Feuillet 2 :1 en ruban</b>		
	Sépiolite $Si_{12} Mg_8 O_{30} (OH)_4 (OH,H^+)_4, 8H_2O$ Palygorskite $Si_8 Mg_5 O_{20} (OH)_2 (OH,H^+)_4, 4H_2O$ Attapulgite	

S'ajoutent les **minéraux interstratifiés (Figure 4)** qui résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes du **Tableau 2**. Or, des difficultés apparaissent généralement pour différencier une argile strictement pure d'une argile contenant moins de 5% de feuillets de type différent. Le déplacement des pics et l'élargissement en raison de l'inter-stratification sont si petits que des précautions particulières doivent être prises pour distinguer les effets de la présence d'interstratifiés des irrégularités liées à d'autres facteurs. Outre l'inter-stratification, on rencontre le **polytypisme** au sein des argiles. Cette propriété relative à l'empilement des feuillets peut poser problème lors des analyses minéralogiques. Dans la pratique, un traitement pour introduire des complexes d'intercalation a longtemps été utilisé pour différencier les minéraux du groupe des kaolinites et des chlorites, et identifier les différents membres du groupe de la kaolinite comme la dickite et l'halloysite (Wada, 1961; Wada, 1965; Wada et Yamada, 1968; Range et autres, 1968; Calvert, 1984 cités par le site web de l'USGS<sup>2</sup>). Cette méthode a été modifiée par Churchman et al. (1984), et utilise le formamide (toxique) pour distinguer la kaolinite de l'halloysite.

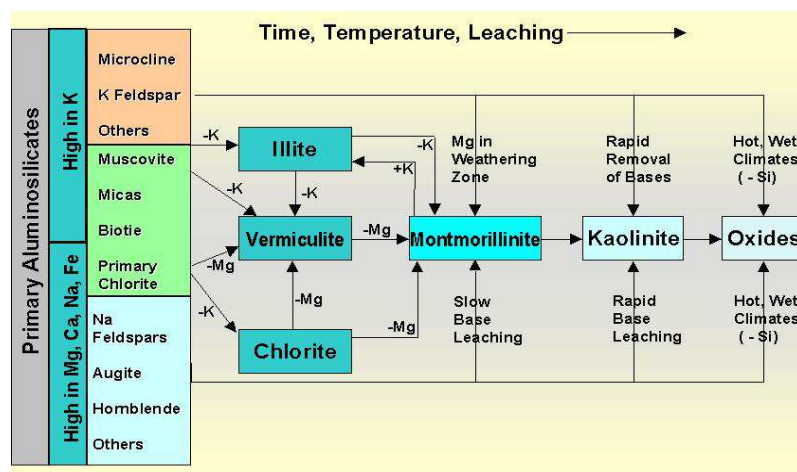
<sup>2</sup> <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/methods/intercal.htm>



**Figure 4. Différentes possibilités d'empilement des feuillets pour un interstratifié illite/smectite 50/50 et diffractogramme de rayons X sur lames orientées (naturelles) correspondant (Caner, 2011)**

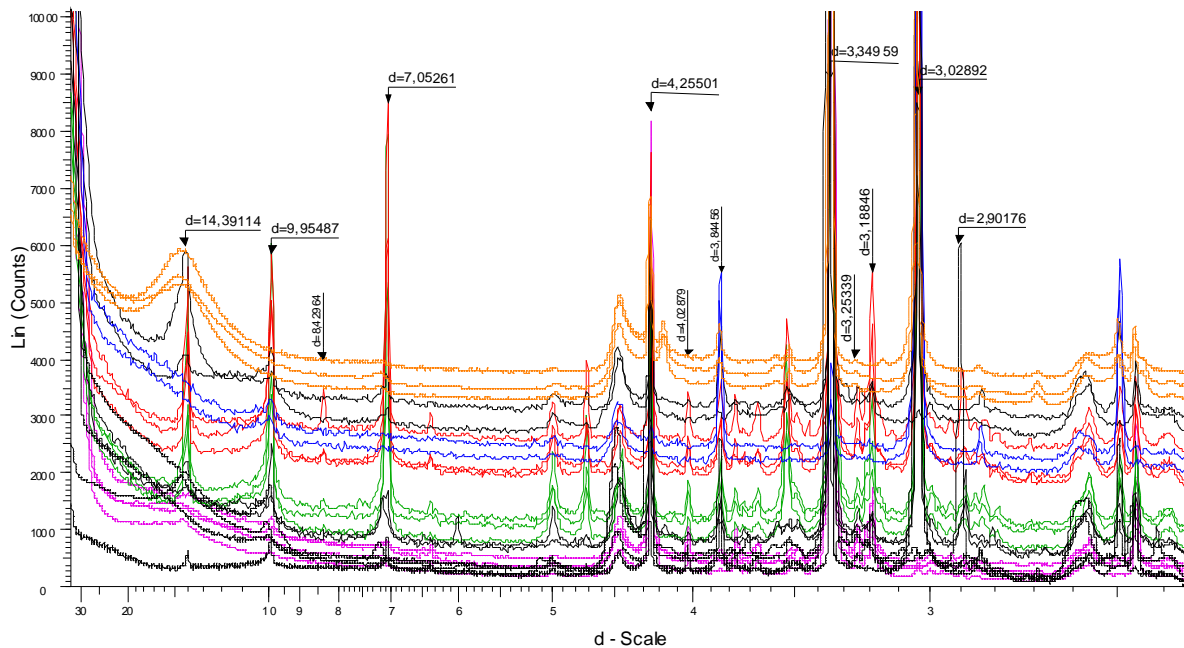
Polytypisme et interstratification ne sont que deux exemples parmi d'autres qui montrent la complexité des argiles ce qui rend leur identification et leur quantification d'autant plus difficile. Cette complexité des argiles demande une expertise d'autant plus grande si on veut distinguer de manière précise les différents types d'argile à l'intérieur d'une même famille. Si on interroge une base de données minéralogiques en tapant par exemple 'kaolinite', ce ne sont pas moins de 16 fiches minéralogiques qui sont proposées. Elles correspondent toutes à des kaolinites, chacune avec des spécificités en termes de taille et surface spécifique, d'agencement entre feuillets (polytypisme), de degré d'interstratification, de cristallographie (variation du nombre de substitution en position octa ou tétra, variation de la composition chimique des cations compensateurs, variation des cations substitutifs...), de nombre de défauts cristallins ou de taux de cristallinité.

De plus, l'identification des argiles demande non seulement des connaissances en science des matériaux (cristallographie), mais également en physique (pour appréhender les interactions rayonnement/matière et l'instrumentation utilisée en diffraction de rayons X) et en géologie. En effet, l'identification d'un échantillon est souvent difficile et conduit souvent à des erreurs si son lieu d'extraction n'est pas connu, de même que la géologie ou l'histoire du site ainsi que les étapes auxquelles il a été soumis pré- ou post-extraction (mode d'extraction et contamination, séchage, conservation...). En effet, il ne faut pas oublier que les argiles proviennent de la dégradation physique (sous l'effet du vent, de l'eau, du gel ou de la précipitation de sel) ou de la dégradation chimique de roches mères par les eaux de surface (Wilson, 1999). La dégradation se produit plus spécifiquement sous l'effet de l'hydrolyse (pour les silicates) et la dissolution (pour les roches carbonatées et le gypse) lorsque les roches sont soumises aux sollicitations climatiques. La **Figure 5** montre par exemple le processus de dégradation à partir de roches mères usuelles de type aluminosilicates et les phases résiduelles 'argileuses' qui en résultent. Bien connaître ses processus permet de caractériser le contexte d'évolution des argiles et de savoir quelles phases peuvent potentiellement apparaître ou coexister de manière « naturelle » ensemble. Par contre, il en va autrement très souvent lorsque le sol a subi l'influence des activités humaines.

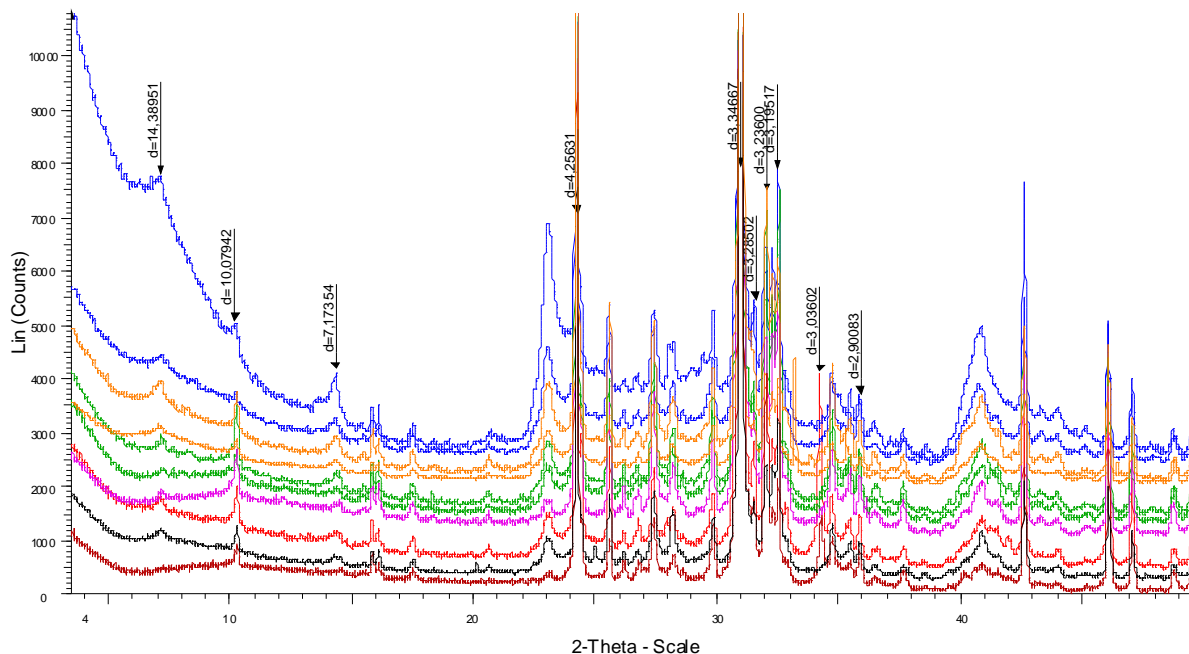


**Figure 5. Conditions de formation de différentes argiles et des oxydes de Fe/Al (Buckman and Brady 1969 cités par <http://faculty.plattsburgh.edu/robert.fuller/370%20files/week6mineralogy/clayformation.htm>)**

Malgré cette grande variabilité des minéraux dans les sols et leur variabilité en termes d'état de dégradation, les sols sur lesquels j'ai pu travailler montrent contre toute attente de nombreuses similitudes. Il s'agit pour l'essentiel de sols argileux de sites de construction (sols de fondations ou matériaux de remblais en terrassement) dont les diffractogrammes sont présentés sur les **Figure 6 et Figure 7**.



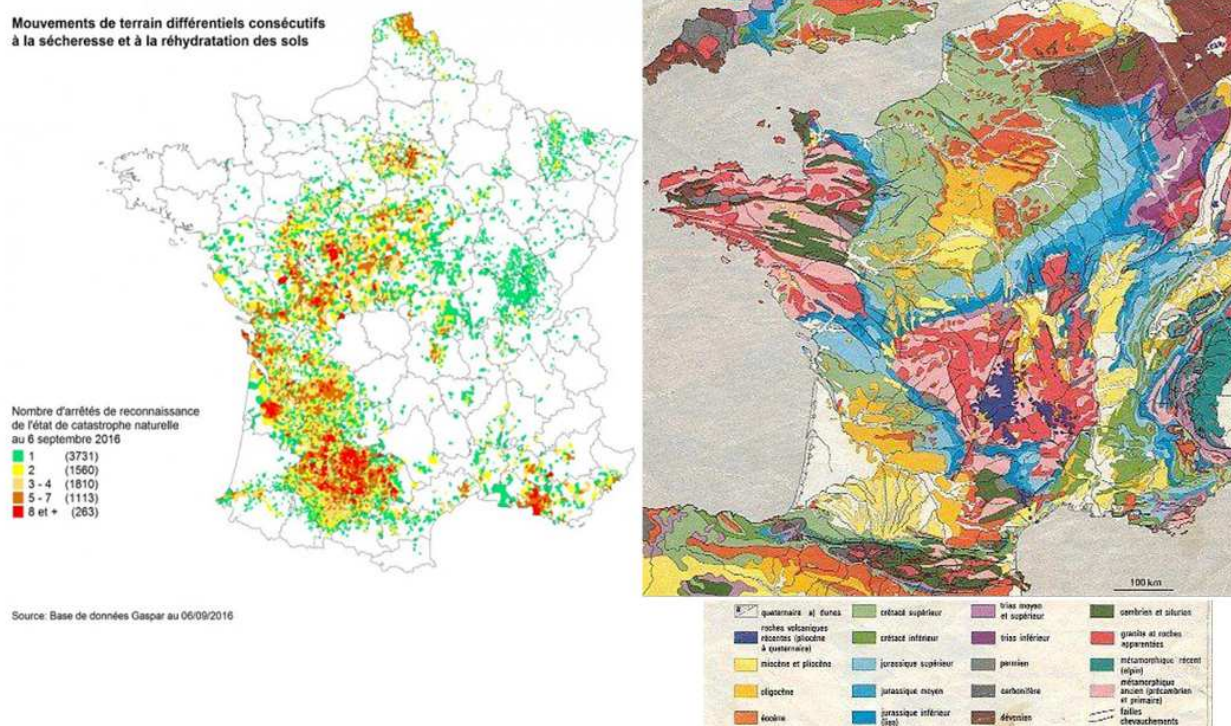
**Figure 6.** Exemple de diffractogrammes obtenus sur une large variété de sols argileux naturels prélevés en France et ayant fait l'objet d'une étude géotechnique. Chaque courbe en noire correspond à un site où une seule mesure a été réalisée et les courbes rouge, bleu, vert, et rose correspondent pour chaque couleur à un site (plusieurs prélèvements sur site)



**Figure 7.** Exemple des 7 sols prélevés sur les digues en terre compactée sur la Loire sur plusieurs sites distants de plusieurs kilomètres (chaque site correspond à une couleur et plusieurs prélèvements à des profondeurs différentes sont représentés avec la même couleur). Le matériau servant à la construction des digues étant local, on peut en déduire une origine commune à ces matériaux plus ou moins sableux.

Ces sols apparaissent avec des similitudes en termes de composition car ils sont issus pour l'essentiel de bassins sédimentaires ou de plaines situés en France et soumis à des conditions climatiques qui sont

similaires à l'échelle des grandes zones climatiques planétaires. De manière logique, ce sont dans ces bassins et ces zones riches en argiles (bassin parisien et bassin aquitain, plaine de la Limagne, plaine des Flandres et dans la région d'Aix en Provence) que l'on recense les dégâts les plus nombreux occasionnés par le tassement différentiel des argiles sous les maisons individuelles comme le montre la **Figure 8**.



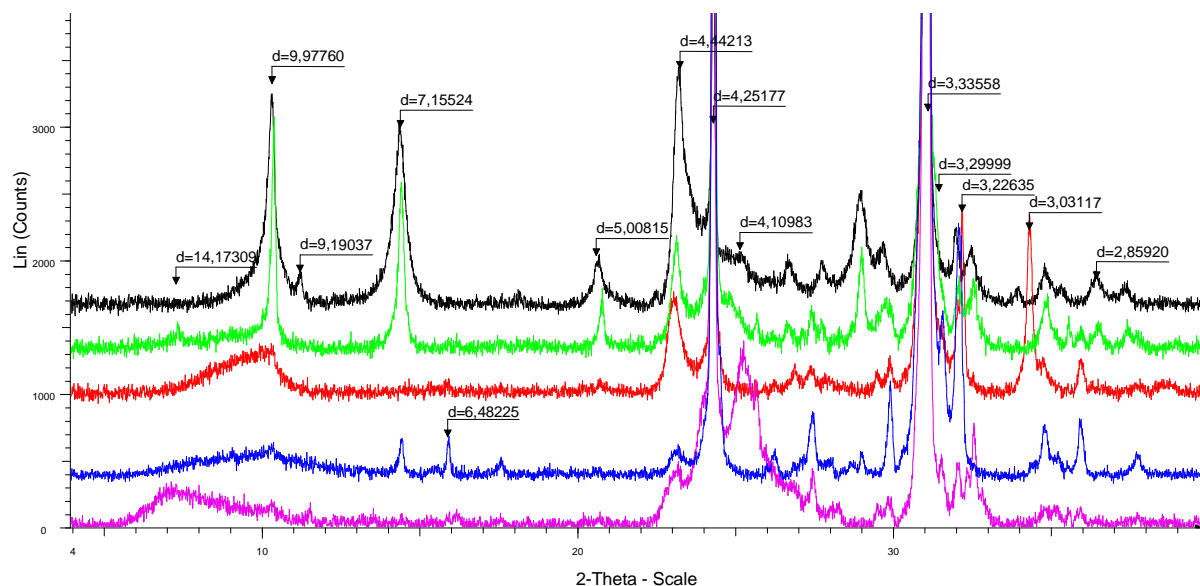
**Figure 8. Carte des arrêts CATNAT concernant l'aléa retrait-gonflement suite à des périodes de sécheresse (mise à jour de 2016 - [http://www.georisques.gouv.fr/nature-du-phenomene#desc\\_phen](http://www.georisques.gouv.fr/nature-du-phenomene#desc_phen)) et carte géologique de France avec la position des grands bassins sédimentaires (parisien et aquitain) repérables grâce à la couleur jaune et verte. Ces bassins sont riches en formations argileuses.**

Si on regarde d'un peu plus près la composition minéralogique des sols des **Figure 6** et **Figure 7** qui ont des granularités variables (sols plus ou moins sableux/limoneux), on observe en quantité variable de la kaolinite  $d = 7 \text{ \AA}$ , de l'illite/muscovite  $d = 10 \text{ \AA}$  (nous ne dissociérons pas ces deux minéraux), de la montmorillonite  $d \sim 14 \text{ \AA}$ , de la chlorite  $d = 14$  et  $7 \text{ \AA}$  voire de la vermiculite  $d = 12 \text{ \AA}$ . Ces phases sont accompagnées généralement de quartz  $d = 3.34 \text{ \AA}$ , calcite  $d = 3.03 \text{ \AA}$ , dolomite  $d = 2.89 \text{ \AA}$ , feldspaths Na ou K (plus rarement Ca)  $d = 3.18-3.35 \text{ \AA}$ , d'oxydes de fer (goethite/hématite) ou titane (anatase) et ponctuellement de pyrite  $\text{FeS}_2$  et/ou de gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

L'illite/muscovite<sup>3</sup> (associée aux feldspaths K) est une phase argileuse que l'on retrouve dans la plupart des cas et on peut la considérer comme une phase argileuse « représentative » des sols argileux présents dans les grands bassins en France. Kaolinite et montmorillonite ne sont généralement pas aussi répandus ou présents en quantité plus faible. Or, la kaolinite quoique « techniquement » pratique pour réaliser des études paramétriques en géotechnique, le comportement de ce type d'argile ne doit pas être considéré comme représentatif du comportement « type » d'un sol en France. Le choix de la kaolinite ne paraît pas opportun à moins de se trouver en région Grand Ouest (Bretagne) où la kaolinite est beaucoup plus répandue compte tenu d'une géologie différente. Or force est de constater que l'illite/muscovite est peu répandue dans les études géotechniques ou du moins moins répandue que la kaolinite (ou la montmorillonite dans le cas des études portant sur les sols gonflants).

<sup>3</sup> L'illite et la muscovite sont considérées dans ce rapport comme deux argiles (voir Tableau 3) de structure similaire mais avec une charge permanente négative plus faible pour l'illite.

Rappelons à ce niveau la **définition du terme « sol »** car ce terme peut prêter à confusion selon le domaine d'étude auquel on appartient. Les sols de surface (de 0 à 0,5-1 m) riches en matières organiques sont largement étudiés par les agronomes du point de vue environnemental et agronomique. Les sols plus profonds ou sous-sol sont le domaine des géologues (mine, carrière, forage...). A la croisée des deux zones d'étude précédentes, on trouve la pédologie qui étudie les sols jusqu'à 2-6 m de profondeur, au dessus du socle rocheux constitué de la roche mère. Le sol considéré par les géotechniciens et sur lesquels porte mon étude ne tient pas compte de la couche de surface. Cette dernière est en effet mise de côté car elle est riche en matières organiques qui sont des substances perturbatrices pour la prise cimentaire (selon la norme sur les propriétés chimiques des granulats [NF EN 1744-1+A1, 2014](#)) ou lors de la construction de remblai. En règle générale, un sol doit avoir une teneur en matière organique inférieure à 3%, pour pouvoir être valorisé en remblai sans étude spécifique. Ainsi, le « sol » considéré par les géotechniciens va de 50-80 cm de profondeur jusqu'à 8-10 m voire plus. Il s'agit de la zone où vont se trouver les fondations des structures de surface (bâtiments, chaussées...). Ces fondations peuvent être superficielles ou profondes selon le projet de construction considérée. Ces sols « semi-profonds » présentent des spécificités. Outre leur faible taux de matières organiques (excepté les sols organiques comme les tourbes...), ils sont peu soumis à l'altération de surface et aux contraintes climatiques contrairement à des sols plus superficiels. Cela explique en partie la similitude entre les diffractogrammes des sols des **Figure 6 et Figure 7**. Dans une couche plus superficielle, les argiles peuvent présenter une cristallinité plus faible et une propension plus grande à se trouver sous forme d'interstratifiés. Globalement les diffractogrammes sont plus difficiles à interpréter comme le montre la **Figure 9**.



**Figure 9. Exemple de diffractogrammes obtenus sur des sols prélevés dans la partie la plus superficielle du sol mais au-delà de la couche riche en matière organique (au-delà de 50-80 cm de profondeur). Sol de la région du grand Ouest Français (autour de Nantes) devant servir à la construction en terre crue (rouge : sol lieu rouge, noir : sol 44chat, bleu : sol lieu sable, vert : sol sarz, rose : sol noce)**

Dans ce contexte d'étude géotechnique, pousser l'identification des phases argileuses au-delà de l'identification des grandes classes d'argiles n'est souvent pas requis. La recherche de la présence d'argiles gonflantes (par exemple la montmorillonite) reste la requête la plus fréquente car sa présence modifie généralement la perception du site. Sa présence va conditionner le dimensionnement des structures et des mesures devront généralement être prises pour anticiper les effets des variations volumiques de ces argiles.

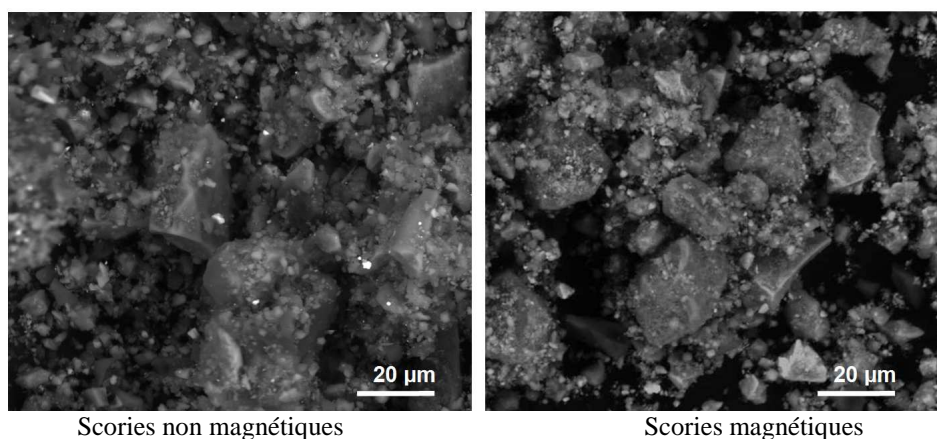
Outre les sols « naturels », les **sols urbains** sont des entités complexes qu'il est nécessaire de mieux appréhender en géotechnique. En effet, les villes se construisent ou se reconstruisent sur elles-mêmes et les sols urbains rencontrés en géotechnique lors du creusement de tunnel, d'excavation pour des parkings ou la mise en place de fondations profondes de bâtiments ont des caractéristiques encore mal connues. Leur étude

rejoint celle des archéologues qui traquent les traces des activités humaines dans les différentes strates de terres qui se superposent.

La composition chimique et minéralogique de deux sols urbains issus de sites de la région Parisienne (proche du périphérique à Ivry sur Seine et sur un ancien site industriel à Boulogne Billancourt) a été étudiée par Bellagh (2017). Ces sols ont été prélevés hors des zones considérées comme des friches industrielles mais ils présentent cependant une faible quantité de polluants (d'origine anthropique ou naturelle selon le fond géochimique du site). Ces éléments sont un héritage de la longue histoire de la métropole parisienne qui repose sur environ 5-6 mètres de remblais mis en place sur plusieurs siècles pour mettre la ville hors d'atteinte des crues de la Seine. Pour connaître et comprendre le comportement des sols urbains, il faut donc remonter dans le temps et les archives pour trouver traces des actions humaines relatives à chaque période du développement urbain. En plus des cartes géologiques, la consultation des bases de données BASIAS<sup>4</sup> ou de la BSS<sup>5</sup> (mises en ligne pour une consultation publique par le BRGM), la connaissance de la composition minéralogique de déchets miniers ou industriels (voir la base de données Ofrir<sup>6</sup>) ou de la composition des effluents qui ont pu contaminer les sols et réagir avec les minéraux en présence, s'avèrent nécessaires pour guider la recherche des phases minérales potentiellement présentes dans un sol urbain.

Or, bien que leurs histoires soient très différentes, les deux sols urbains étudiés par Bellagh (2017) présentent contre toute attente des caractéristiques communes comme leur classe géotechnique (C1B5, C1A1) ou leur granulométrie (Duc et al., 2019 a). Ces sols se composent de sol naturel (sol in situ et terres d'apport dont la minéralogie peut contraster fortement avec le sol support naturel), d'artefacts de type déchets de démolition (notamment le plâtre utilisé comme cloison dans les bâtiments) et de composés organiques.

Après analyse chimique des composantes des sols collectées à l'aide d'un essai de tri (innovant pour les sols mais utilisé pour les granulats) et des différentes fractions granulométriques de ces sols (Lenoir et al., 2018), la Figure 11 décrit les caractéristiques minéralogiques d'un des 2 sols étudiés par Bellagh (2017). Ces sols généralement riches en polluants, il est important de rechercher les éventuelles phases porteuses de ces polluants (polluants adsorbés à la surface des particules de sol, co-précipités ou sous forme de composant massif concassé). Or, aucune phase minérale détectée ne porte en elle de manière « explicite » un élément polluant de type élément lourd (Pb, Hg, Ni, Cd...). Même en concentrant les analyses sur les fractions les plus fines du sol (souvent les plus polluées dans un sol naturel ou des sédiments), on ne détecte pas de composés cristallins à base de polluants. Néanmoins, la microscopie électronique à balayage couplée aux analyses chimiques élémentaires par EDX permet d'isoler des grains avec une forte rétrodiffusion des électrons (particules blanches sur la Figure 10) ce qui indique la présence de particules riches en éléments lourds (essentiellement Ti ou Fe).

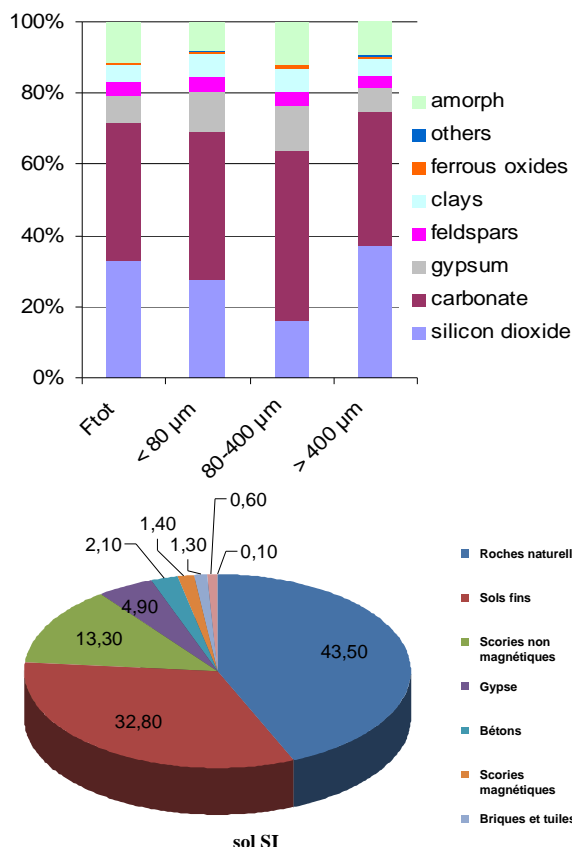


**Figure 10. Observation des scories dans le sol urbain SI à l'aide du microscope électronique à balayage environnemental (mode électrons rétrodiffusés)...**

<sup>4</sup> <http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/inventaire-historique-des-sites-industriels-et-activites-de-service-basias/#/>

<sup>5</sup> <http://infoterre.brgm.fr/page/banque-sol-bss>

<sup>6</sup> <http://ofrir.lcpc.fr/>



	SI Ru	SI X1	SI Rc	SI Rb	SI G	SI SF	SI SNF
Rwp	7.75	5.24	6.31	5.79	7.42	2.37	4.37
Quartz	29.31	20.87	37.65	36.23	0.63	4.97	19.08
Calcite	65.06	41.02	40.73	0.83	12.14	2.48	6.11
Dolomite	2.88	12.78	0.92	0.80	4.95		2.17
Gypsum	0.57	4.89	0.18	1.08	78.79	1.90	1.94
Microcline	0.16	3.07	1.96	1.47	0.67		0.71
Albite	0.58	1.68	3.20	2.65		4.09	3.52
Orthoclase	0.26	1.84	2.80	3.13	0.17		
Anorthite							10.29
Illite/Musc.	0.41	3.90	0.07	0.69			0.94
Chlorite		0.23	0.03				1.52
Magnetite	0.04	0.02	0.01	0.02		15.33	
Hematite	0.01	0.04	0.03	2.04	0.18	2.51	0.42
Wustite	0.72	2.31	1.43	1.34	0.62	3.04	
Cristobalite		1.86		6.30	0.77	0.65	
Tridymite			2.12	12.27		1.37	
Mullite			0.24	8.54		2.81	5.00
Lepidocrocite						1.11	
Ghelenite							0.44
Bassanite		3.36					
Anhydrite					1.09		
Amphibol (Riebeckite)							0.67
Goethite						12.24	
Augite				2.42		5.64	
Portlandite			0.12				
Vaterite			2.18				
Ettringite			0.61				
Amorph	0.00	2.11	5.71	20.19	0.00	41.86	47.21

Figure 11. Quantification des phases dans un sol urbain (Sol d'Ivry sur Seine) (Bellagh, 2017) par la méthode Rietveld. Composition des fractions granulométriques à gauche et composition des fractions collectées au cours d'un essai de tri manuel: Ru : roche naturelle, X1 sol fin motté, Rc mortier et béton, G gypse, Rb brique et tuiles, SF scories magnétiques, SNF scories non magnétiques. La quantité d'amorphe a été calculée à partir du taux de cristallinité (correspondant au rapport des aires des pics des phases cristallines et de l'aire sous la ligne de base – Annexe 2).

En contre partie, il est facile de détecter les phases sulfatées qui sont également considérées comme des polluants du sol notamment en géotechnique (voir **Tableau 1**) compte tenu de leur forte teneur et leur présence quasi-systématique dans tous les sols urbains en Europe. La détection et la quantification de gypse, d'anhydrite ou de bassanite est primordiale pour anticiper les problèmes qui peuvent survenir une fois mélangées avec du ciment ou introduites dans des remblais. Leur quantité est limitée par la réglementation environnementale pour éviter une contamination des nappes par ces composés très solubles, lorsque le sol urbain doit être réutilisé sur un autre chantier. Il est limité également par la réglementation géotechnique même si aucune teneur maximale n'est clairement établie pour cette dernière (ce qui est tout à fait surprenant). Au-delà de 2-3% de gypse, un impact sur la prise cimentaire est cependant attendu.

Enfin, une attention particulière a été portée à la nature de la « matière organique » présente dans les sols urbains prélevés entre 1 et 5 mètres c'est-à-dire au-delà de la zone où se trouve généralement la matière organique « active » dans le sens de dégradable au cours du temps et donc néfaste pour les activités du génie civil. Le carbone organique détecté par analyseur carbone/soufre se concentre dans des résidus de type scories non magnétiques. Ces dernières une fois extraites du sol grâce à l'étape de tri visuel et manuel mise en place se caractérisent par des diffractogrammes avec une large « bosse » caractéristique d'un amorphe. Les quantités d'amorphe et de matière organique coïncident assez bien dans ce cas. Cependant, restait à identifier la nature de ce carbone organique : il a finalement été associé à des « imbrulés » et non par des composés de type substances humiques. Or, à l'heure actuelle, les imbrulés ne sont pas distingués (ou distinguables) de la matière organique dégradable nocive en génie civil. Les imbrulés de leur côté semblent peu impactant sur les propriétés mécaniques des sols urbains. Ces observations ont permis de produire une note dans le but de faire évoluer les normes permettant d'évaluer la matière organique des sols. Cette mesure se base actuellement sur la perte au feu à 450-550°C que l'on associe à la calcination de la matière organique

sans tenir compte des autres phases pouvant perdre de l'eau dans cette gamme de température comme le gypse. Les imbrulés de leur côté ne présentent pas de perte d'eau mais ils entraînent le déclassement des sols compte tenu de fortes valeurs de  $C_{org}$  lixivié et dont la mesure est réclamée par les normes environnementales. L'ensemble de ces considérations sur les sols urbains devraient à terme déboucher sur une nouvelle classification au sein du GTR pour ces sols ou plus spécifiquement les matériaux en mélange (fraction des terres dont le recyclage est le plus faible et où la progression la plus forte est attendue).

### 1.3 Discussion autour des méthodes de quantification des argiles

Dans le cadre des études de sols réalisées en géotechnique, une simple identification des principaux minéraux est souvent requise mais désormais une quantification, voire une quantification précise des phases minérales est possible non seulement dans les sols, mais également dans les granulats naturels ou artificiels, les déchets ou les bétons.

Or, si l'ordre de grandeur des quantités de phases en présence est recherché, on peut estimer qu'une erreur de l'ordre de 5% sur les quantités est acceptable. En effet, aucune norme ou réglementation en géotechnique n'est basée à l'heure actuelle sur des quantités évaluées à partir de la diffraction de rayons X car les erreurs sur les quantités peuvent être importantes selon la méthode utilisée et la qualification des personnels qui appliquent ces méthodes. Malgré cela, je voudrais attirer l'attention sur la littérature ou les rapports de recherche qui proposent très souvent des compositions minéralogiques précises au pourcent avec 1 chiffre derrière la virgule. L'exactitude des valeurs fournies est donc fortement questionnable d'autant que la méthode utilisée pour quantifier n'est généralement pas spécifiée dans les textes. Les barres d'erreur sur les mesures sont tout bonnement oubliées.

Cependant, une erreur peut être parfaitement consentie si un compromis est trouvé entre la qualité de la mesure quantitative et le temps/investissement passé pour obtenir cette mesure. Pour réaliser des prestations rapides sans faire appel à un développement ou une action de recherche, la méthode Rietveld s'est rapidement imposée ces dernières années. Si cette méthode est rapide, elle n'est pas infaillible et il faut s'interroger pour savoir si les pourcentages trouvés (en fonction du niveau de pratique de l'opérateur) représentent effectivement des grandeurs physiques réelles. Pour preuve, la Reynolds cup depuis 2002 (<http://www.clays.org/reynolds.html>) continue d'attirer à l'heure actuelle des équipes qui s'affrontent pour identifier et quantifier au plus juste les phases qui composent un échantillon inconnu. Les équipes font appel à différentes techniques (**Figure 12**) et les 3 équipes en tête de la 9<sup>ème</sup> édition en 2018 de ce challenge ont utilisé majoritairement à la diffraction de rayon X comme 97% des participants (soient 80 équipes). Or même les résultats de ces équipes victorieuses présentent des écarts par rapport à la réalité.

**Figure 12. Quelques techniques expérimentales utilisées lors de la Reynolds cup (2<sup>ème</sup> édition)**

Technique principale de quantification (>97%)	Autres techniques	Techniques complémentaires
<p>XRD:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Méthode basée sur l'étude d'un seul pic (Single peak methods) (21.0%)</b> : Matrix flushing, NEWMOD RIR ICDD-PDF</li> <li>• <b>Méthode base sur l'étude de l'ensemble du diffractogramme (Whole pattern techniques) (19.5%)</b>: Arquant, Fullpat, Hillier, Quanta, Rancourt and Dang, RockJock, X-LS Mineral</li> <li>• <b>Methode Rietveld (57.0%)</b>: AutoQuan/BGMN, Fullprof, GSAS, HighScore Plus, Jade, Maud (free), Quanta, RIQAS, SIROQUANT, Topas (Bruker)</li> <li>• <b>Estimation (2.5%)</b></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Technique infra rouge (IR)</li> <li>• FT-IR</li> <li>• Spectroscopie Raman</li> <li>• Microscopie électronique SEM/TEM</li> <li>• Spectroscopie Mossbauer</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Analyses chimiques <ul style="list-style-type: none"> <li>- XRF</li> <li>- ICP</li> <li>- activation neutronique</li> </ul> </li> <li>• FT-IR</li> <li>• VNIR reflectance</li> <li>• Analyses thermiques DTA-TGA-DSC</li> <li>• Microscopies électroniques <ul style="list-style-type: none"> <li>- SEM- EDX</li> <li>- TEM-EDX</li> </ul> </li> <li>• Chimie minérale</li> <li>• CEC</li> <li>• Dosage des carbonates</li> <li>• Surface spécifique</li> <li>• microscopie optique</li> <li>• pétrographie</li> <li>• spectroscopie Mossbauer</li> <li>• chromatographie ionique</li> </ul>



Ces équipes ont utilisé :

- 1<sup>ère</sup> équipe : la DRX sur lames orientées et sur poudre (avec spray dryer) avec ajustement du diffractogramme global de poudre à partir de diffractogramme de phases pures (+ la méthode des RIR pour Reference Intensity Ratio) couplé à l'analyse chimique (pour assurer une validation),
- 2<sup>ème</sup> équipe : la DRX sur lames orientées et sur poudre (avec broyeur McCrone dans l'alcool) + DRX sur poudre (avec ou sans corindon pour le dosage des amorphes). Ajustement du diffractogramme global avec la méthode Rietveld (code profex/BGMN) + SEM /EDX (validation),
- 3<sup>ème</sup> équipe : la DRX sur poudre (avec broyeur McCrone dans l'alcool) avec ou sans corindon + analyse FTIR. Ajustement du diffractogramme global avec la méthode Rietveld (code profex/BGMN) + CEC + TOC (carbone organique total) et TIC (carbone inorganique total).

La pratique pour obtenir des mesures quantitatives dans le cadre des travaux de thèse de [Chen \(2016\)](#) s'inspirent fortement de celle des équipes victorieuses à la Reynolds Cup tout en tenant compte des contraintes matérielles d'équipements à disposition à l'IFSTTAR. À l'instar de [Zhou et al. \(2018\)](#), plusieurs méthodes de quantification ont été comparées par [Chen \(2016\)](#) à la fois sur des sables argileux de carrières inconnus et sur des mélanges de sable siliceux propre, auquel est ajoutée une quantité de matériau argileux constitué majoritairement d'un minéral argileux pur.

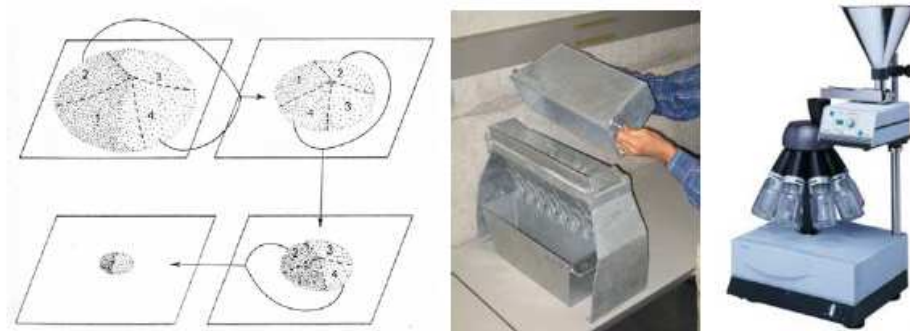
Parmi les résultats marquant, l'analyse sur les sables argileux fabriqués artificiellement a mis en évidence une limite de la technique de quantification des argiles. En effet, la norme impose pour qu'un sable soit qualifié pour un usage en couche de roulement bitumineuse (norme [NF P 18-545](#)) que la valeur de bleu MB (mesure globale d'adsorption de la molécule de bleu de méthylène par les surfaces des minéraux présents) soit inférieure à 2 g/kg. Or, un mélange de sable propre avec seulement 0.5% de montmorillonite entraîne un dépassement de ce seuil et par diffraction de rayons X, il est impossible d'identifier et encore moins de quantifier cette faible fraction de montmorillonite car on se trouve en dessous du seuil de détection de l'appareil. Cette détection est d'autant plus difficile que l'argile de l'échantillon se perd facilement par envol des poussières lors du sous échantillonnage, concassage, tamisage et enfin par effet électrostatique sur les parois des sachets ou des pots contenant l'échantillon en fin de préparation. Cette étape de préparation avant les analyses par DRX est par conséquent une étape particulièrement importante dans le processus de quantification et je me suis tout particulièrement intéressée à cette dernière.

La procédure de préparation des échantillons commence par une collecte d'échantillon sur site (pour les matériaux naturels). Un soin tout particulier doit être porté au prélèvement car il est nécessaire de travailler sur une quantité représentative d'échantillon. C'est également le cas par exemple pour réaliser des essais environnementaux pour déterminer la teneur en polluant d'un sol. Si les consignes ne sont pas respectées, les mesures quantitatives ultérieures, quoique de très bonne qualité, seront inutilisables ou sont seulement valables localement, et non représentatives de tout un massif ou un gisement. Deux options s'offrent à l'opérateur : multiplier les points de prélèvement de petites quantités puis réaliser une étude statistique ou bien procéder au prélèvement d'une quantité souvent importante puis à l'homogénéisation du prélèvement. Cette dernière procédure est préconisée lorsque l'étude de la minéralogie par diffraction de rayons X est réalisée parallèlement à une étude géotechnique qui demande entre 500 kg et 1,5 tonne de matériau en général.

La préparation couvre non seulement l'échantillonnage mais également le sous-échantillonnage après homogénéisation. En fonction du  $D_{max}$  du matériau, on procèdera conjointement au concassage (avec par exemple un concasseur à mâchoire et/ou un broyeur à billes qui permettent non seulement de réduire la taille des échantillons mais également d'homogénéiser les matériaux) puis au sous-échantillonnage du matériau. Cette étape est réalisée avec un diviseur d'échantillon rotatif plutôt qu'avec des quarteurs manuels ou avec la méthode des tas illustrée sur la **Figure 13**. On prendra soin de réduire la perte des fines par envol par capotage et gestion des problèmes électrostatiques par vaporisation de l'échantillon. Des échantillons de 1g à 1 kg selon les essais prévus sont obtenus au final par sous-échantillonne et recombinaison (mélange de sous échantillons de différentes masses).

Cette étape de préparation peut prendre plusieurs mois lorsque l'on part d'une tonne de matériau. En effet, il faut compter le temps de séchage des échantillons, un séchage « doux » étant requis pour ne pas détériorer

les phases sensibles à la température. Compte tenu de l'impact du séchage sur les mesures de surface comme la valeur de bleu (ce point sera discuté ultérieurement), le matériau sera testé si possible sans séchage au préalable, ou au pire après un séchage sous air ou à 40°C. La masse prélevée pour réaliser les essais sera ensuite corrigée de manière systématique de la teneur en eau résiduelle de l'échantillon (une mesure de teneur en eau à 105°C est réalisée sur un sous-échantillon qui sera jeté par la suite). De la même manière, on préférera des matériaux bruts de carrière afin de gérer le mode de séchage des matériaux avant analyse et ne pas subir l'effet d'un processus industriel. En effet, un séchage flash à haute température pendant quelques minutes est souvent appliqué aux argiles commercialisées sous forme de poudre. Cet effet du séchage peut être impactant car la température peut entraîner (tout comme l'échauffement lors d'un broyage énergétique avec des billes de tungstène) la transformation des phases sensibles à la température c'est-à-dire une déshydratation, décomposition ou une amorphisation.



**Figure 13. Différents équipements pour réaliser le sous-échantillonnage : division manuelle sur la table (ou en tas pour des quantités importantes), quartier manuel (division en deux sous échantillons) et diviseur d'échantillon rotatif (appliqué pour des échantillons à granulométrie < 2 et au plus 5 mm).**

Concernant les moyens d'analyse et comme pour les participants de la Reynolds cup, la diffraction de rayons X reste une technique incontournable pour quantifier les phases minérales. Les principales argiles sont caractérisées à partir de leur diffractogramme sur poudre et sur lames orientées. Les lames orientées permettent de différencier les argiles dont les pics sur le diffractogramme poudre sont positionnés aux mêmes angles de diffraction. On utilise dans notre cas le logiciel EVA (de chez Bruker) couplé à la base de données ICDD Pdf 2 pour analyser les **diffractogrammes poudres** et on affine l'identification des argiles avec l'exploitation des **lames orientées**. Le diffractomètre utilisé dans notre cas est un D8 Advance dont les caractéristiques sont données dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3. Caractéristiques du diffractomètre D8 Advance installé à l'UGE/IFSTTAR de Marne la Vallée**

Anode	CoK $\alpha$
Production des RX incidents	Conditions appliquées : 35 kV 40 mA
Configuration	$\theta-\theta$ (anode et détecteur se déplacent alors que le porte échantillon reste fixe)
Porte échantillon	Spinner avec rotation du porte échantillon à 30 tr/min pour les poudres ou les lames orientées (pour diminuer l'orientation préférentielle)
Monochromateur	absent
Détecteur	Lynx eye (détecteur rapide 1D avec une ouverture de 3°)
Fente de Soller	2.5°
Fente de divergence	0.3°
Fente de réception (Receiving Slit)	0.15°
Fente	Fente-couteau pour réduire la diffusion par l'air (notamment aux bas angles)
Filtre	Filtre Fer pour la raie K $\beta$ (la composante K $\alpha_2$ corrigée avec EVA)
Gamme de 2 $\theta$ analysée	3-70° 2 $\theta$ – zone étendue jusqu'à 80° 2 $\theta$ pour observer la raie (060) sur les argiles. Cette raie donne des informations complémentaires sur la nature des argiles et sur l'orientation préférentielle
Conditions d'analyse : pas de mesure et temps d'acquisition.	Acquisition pour de la quantification : pas de 0.01° 2 $\theta$ et 1s/ pas (soit 2h30 sur la gamme d'angle analysé)

### **Identification à partir des diffractogrammes sur poudre** (Brindley, 1980 ; Moore et Reynolds, 1989).

L'échantillon doit être réduit en poudre avec une granulométrie fine puis déposé dans un porte-échantillon de manière à avoir une surface la plus plane possible. La préparation doit cependant remédier au problème d'orientation préférentielle (OP) des argiles lors du remplissage des porte-échantillons. Les argiles se présentent en effet sous forme de feuillets ou d'agrégats de feuillets. L'orientation préférentielle entraîne dans ce cas une augmentation de l'intensité des pics associés aux plans d'orientation (001) des argiles sur les diffractogrammes poudres (Lippman, 1970 cité par Brindley, 1980). Cette orientation est considérée comme une source majeure d'erreur lors de la quantification des argiles (Srodon et al. 2001) et on cherchera à la minimiser en utilisant un **protocole de remplissage du porte échantillon adapté** (par exemple en changeant le porte échantillon par le fond ou par le coté) ou en utilisant un **spray dryer** permettant d'obtenir des grains avec des formes sphériques (**Figure 14**). Cette technique consiste à sécher une suspension d'argile dispersée sous un jet d'air avec ajout de liant de type cellulose-acétate, polystyrène, polyvinyl-alcohol ou bien sans ajout de liant mais dans ce cas avec un chauffage. Typiquement, le diamètre moyen des granules obtenues après séchage est d'environ 50 µm. La disposition des composants à l'intérieur des granules sphériques étant aléatoire, cela permet d'éliminer l'orientation préférentielle des argiles en feuillets.

On obtient alors une bonne reproductibilité des diffractogrammes sur poudres préparées à l'aide du spray drier et la quantification est obtenue sans qu'il soit généralement nécessaire de corriger l'OP. Les inconvénients liés à cette méthode de séchage par pulvérisation sont malheureusement la production de poussière (nécessité de protéger les manipulateurs), la perte d'une partie du matériau lors du séchage (c'est un problème lorsque les quantités sont très faibles), et la possibilité de modification des minéraux sensibles aux changements de phase sous l'effet de la température utilisée lors du séchage, soit environ 170°C pendant quelques secondes ou plus comme par exemple 300°C. Cela dépend bien évidemment du matériel utilisé. Bien que cela ne pose pas de problème pour l'argile ou les principaux minéraux formant les roches les plus communes dans les sols, les transformations de phase peuvent se produire pour des roches telles que le gypse qui en se déshydratant peut former de la bassanite.

Notez que cette méthode du spray dryer est en cours d'adaptation au laboratoire pour préparer des précurseurs pour la géopolymérisation ou des pouzzolanes (projet Calmispray).



**Figure 14. (a) Exemple de kaolinite conditionnée avec la méthode de séchage par pulvérisation (Hiller, 2002).**

**(b) Appareil de séchage par pulvérisation ou "Spray dryer" de laboratoire (exemple chez Buchi**

<http://www.buchi.com/en/products/spray-drying-and-encapsulation/mini-spray-dryer-b-290>)

**Description schématique d'un appareil : A = Solution ou suspension devant être séchée, B = gaz à introduire dans le nébulisateur ou atomiseur, 1= flux de gaz, 2 = système de chauffage du gaz, 3 = solution ou suspension introduit sous forme de spray, 4 =chambre de séchage, 5=conduite entre la chambre de séchage et le cyclone, 6 = système de cyclone pour récupérer la poudre micronisée, 7=sortie du gaz de séchage, 8 = récipient pour collecter le produit.**

D'autres méthodes par lyophilisation du matériau en suspension, par ajout au mélange d'une poudre de verre ou de plastique permettent d'aboutir également à des formes irrégulières d'agrégats. Dans la pratique, les poudres peuvent également être micronisées par broyage avec un broyeur adapté comme le broyeur à rouleau

de type Micronizing Mill de chez McCrone<sup>7</sup>. Dans le cadre de nos études, nous avons utilisé un broyeur planétaire PM100 (Retsch) à billes de carbure de tungstène, en l'absence de broyeur à rouleau. Ce type de broyeur n'est généralement pas recommandé car il peut entraîner l'amorphisation de l'échantillon. Cette capacité à amorphiser a été utilisée à notre avantage dans le cadre de la thèse de Luzu (2019) afin de produire des matériaux précurseurs amorphes pour la géopolymérisation.

Pour éviter ce phénomène, un broyage progressif au broyeur planétaire par périodes de 30-40s entrecoupées de pause de 10-20s suivi d'un tamisage est appliqué et ce jusqu'à obtenir une poudre à 80 µm voire 32 µm. Là encore, certains auteurs (Kleeberg, 2008) préconisent de travailler avec une taille de grains plus petite (< 20 µm voire <5µm) sous réserve d'avoir le matériel adéquat pour tamiser. Cette taille de grain a de l'importance puisque sa diminution limite l'élargissement des pics relié à la rugosité de la surface du porte échantillon rempli.

La méthode de remplissage du porte échantillon est enfin une étape clé lorsque les poudres sont sujettes à l'orientation préférentielle. Dans notre cas, les poudres sont déposées par chargement frontal par pluviation (dépôt en faisant passer l'échantillon au travers d'un tamis de maille plus grande que le  $D_{max}$  de la poudre) puis la surface de l'échantillon peu dense est « coupée » habilement à l'aide d'une fine lame de rasoir positionnée parallèlement à la surface du porte échantillon. L'OP est diminuée mais non supprimée totalement par cette méthode.

### **Analyse des lames orientées** (Thiry et al. 2013; Voinovitch, 1971).

Les lames orientées sont réalisées après dispersion du sol dans de l'eau ultra pure UHQ suivie d'une centrifugation (lavage pour éliminer les sels et disperser les particules après leur hydratation). Une étape de décarbonatation progressive avec HCl jusqu'à obtenir un pH de 5 stable est alors appliquée suivie de lavages par centrifugation pour retrouver un pH neutre. Enfin, la fraction < 2µm est habituellement récoltée par siphonage des 2 premiers centimètres de la suspension après 1h40 de sédimentation. Une extraction de la fraction fine peut également être exécutée par siphonage depuis la surface de la suspension fraîchement agitée. Cette méthode évite une sédimentation sélective des argiles car certaines argiles dont les illites/muscovites fortement chargées sont souvent difficiles à disperser ce qui entraînent leur rapide sédimentation. Ces argiles restent sous forme d'agrégats de grande taille et leur quantité dans la fraction < 2µm récoltée par décantation puis siphonage peut être sous-estimée par rapport à la quantité réelle d'illite/muscovite dans l'échantillon.

Les autres traitements (élimination des oxy/hydroxydes de fer avec un traitement au dithionate de sodium et de la matière organique avec un traitement au peroxyde d'hydrogène à 2%) ne sont généralement réalisées que si ces composés sont présents en grande quantité. Or, dans les sols de fondation rencontrés en géotechnique, la matière organique (hormis dans les sols urbains) est très faible voire inexistante. On trouve également des traitements optionnels par homo-ionisation de l'argile mais ces traitements ne sont réservés que dans de rares cas lorsque l'étude de la minéralogie d'un sol se veut poussée. On trouve parmi ces traitements une saturation à l'aide d'une solution concentrée en cations de type  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ , voire  $Li^+$ . Le lithium  $Li^+$  est utilisé pour différencier par exemple une montmorillonite d'une beidellite dans le test Hofmann-Klemen modifié par Schultz (1969) cité par le site web de l'USGS<sup>8</sup>. Une saturation au  $Ca^{2+}$  permet également de discriminer la montmorillonite de la vermiculite.

Enfin, une fois les suspensions d'argiles extraites et traitées puis déposées sur des lamelles de verre, elles sont soit séchées à l'air, soit traitées à l'éthylène glycol (EG) dans un dessiccateur fermé placé à 55°C pendant une nuit ou calcinées à 550°C pendant 2 h. Notez qu'il est parfois nécessaire de recourir à un dépôt d'EG liquide sur la lamelle de verre pour déclencher le gonflement de certaines vermiculites qui ne réagissent pas en présence d'EG sous forme vapeur.

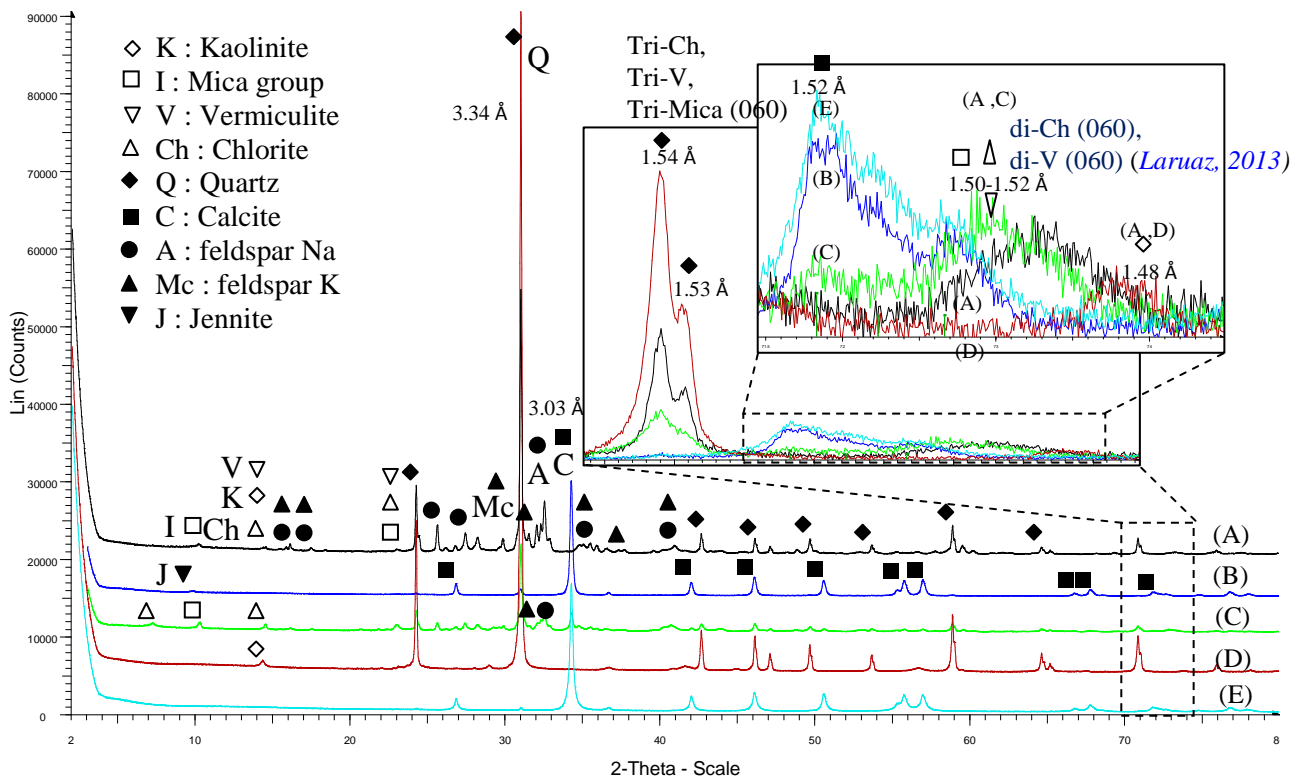
Finalement, en consultant l'ouvrage de référence rédigé par Brindley (1980), il est possible de différencier les argiles de structure TO, TOT et TOTO' ainsi que la présence d'argiles interstratifiés à partir de la position

<sup>7</sup>([https://www.mccronemicroscopes.com/store/products.asp?category\\_id=23/](https://www.mccronemicroscopes.com/store/products.asp?category_id=23/) / <http://www.cementscience.com/2013/01/sample-preparation-for-quantitative-x-ray-diffraction-xrdrietveld.html>).

<sup>8</sup> <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/methods/lisatura.htm>

des pics sur les diffractogrammes sur lames orientées. L'identification des argiles à partir de ces dernières restent cependant une étape délicate lorsque les pics ne se comportent pas selon les règles classiques qui sont répertoriées dans les chartes logiques telles que celles proposées par Laruaz et al. (2013). C'est d'autant plus vrai que les cations présents naturellement dans le sol peuvent impacter la position des pics.

L'enregistrement des raies 060 (voir Figure 15) sont également intéressantes pour valider l'identification de la nature des argiles cependant la présence de quartz et de calcite, souvent en grande quantité ainsi que d'autres minéraux dans les sols analysés, perturbent l'identification des pics associés aux argiles. Cette mesure doit donc être réalisée sur la fraction argileuse extraite et analysée sous forme de poudre. Cet essai rallonge d'autant le nombre d'essai à réaliser pour confirmer l'identification des phases.



**Figure 15. Diffractogramme poudre (32µm) de 5 échantillons de sable (A à E) et en insert, zone aux grands angles où apparaissent les raies (060) (Chen, 2016)**

En conclusion, l'identification des phases reste une étape délicate et certaines phases altérées, mal cristallisées, sous forme d'interstratifiés sont parfois difficilement identifiables. Compte tenu de l'unicité de chaque minéral de par sa composition chimique et ses défauts, cette étape peut être incomplète ce qui ne permet pas d'aborder la quantification notamment à l'aide des méthodes Rietveld qui demandent à ce que la structure cristallographique des minéraux présents soit rentrée dans les calculs. De plus, force est de constater que s'il existe une multitude de fiches minéralogiques correspondant par exemple à l'illite, on ne dispose que de 2 ou 3 description de structure minéralogique au niveau des bases de données communément accessibles à un utilisateur lambda, non spécialiste de la minéralogie des argiles. Cela suggère que toutes les illites/muscovites doivent être décrites de la même manière dans les calculs Rietveld. Cependant, les données accessibles se multiplient grâce aux travaux de recherche en cours et à la compilation des données dans des bases telles que la « Crystallography Open Database » ou COD (<http://www.crystallography.net/cod/>). Cette disponibilité des structures minéralogiques simplifie le travail de quantification pour les non minéralogistes. Notez que l'application des méthodes Rietveld est également un bon moyen de vérifier que l'identification des phases dans un matériau est complète ou non, ce qui se traduit par un fit de l'ensemble des pics (ou du moins de la majorité des pics). L'utilisation de techniques d'analyses complémentaires comme la pétrographie pour les phases de taille de grains > à 30 µm ou la microscopie électronique à balayage couplée à un EDS pour les grains plus petits, permet également de valider la présence ou non de certains minéraux (par exemple la présence d'argiles fibreuses comme la palygorskite ou tubulaires comme l'halloysite).

## Quantification des phases minérales

Pour tester les méthodes de quantification, plusieurs méthodes ont été appliquées sur 5 sables argileux naturels par [Chen \(2016\)](#) au cours de sa thèse. La composition minéralogique de ces sables naturels étant inconnue, cela n'a pas permis malheureusement de calculer l'écart à la réalité donnée par chaque méthode de quantification appliquée. Ces méthodes détaillées dans [Duc \(2014\)](#) sont :

- **une méthode semi-quantitative** appliquée depuis longtemps à l'UGE/IFSTTAR et dans de nombreux laboratoires. Elle est basée sur l'utilisation de coefficients MIF donnés dans notre cas par [Holzapffel \(1985\)](#) (MIF pour Mineral Intensity Factor, nom donné par [Moore and Reynolds, 1989](#)). Les valeurs de MIF varient non seulement selon la largeur à mi-hauteur du pic considéré (par exemple pour la kaolinite, le MIF varie de 0.5 pour un pic fin à 1 pour un large pic selon [Holzapffel, 1985](#)) mais également selon l'auteur (MIF donnés par [Biscaye, 1965](#) ; [Hay et al., 1991](#) ; [Schultz, 1964](#)). On applique cette méthode sur le diffractogramme obtenu sur la lame orientée après un traitement à l'éthylène glycol, ce qui permet d'estimer les quantités de phases argileuses dans la fraction < 2 µm par la formule suivante :

$$X (\%) = \frac{I_x \times MIF_x}{\sum_{i=\text{toutes les argiles}} I_i \times MIF_i} 100$$

avec X une phase argileuse du mélange,  $I_x$  l'intensité du faisceau diffracté par X c'est-à-dire l'aire du pic de diffraction de la phase X dans la gamme de 2 theta de 3° à 22° et  $MIF_x$  le facteur d'intensité associé à l'argile X.

Couplée à un essai de sédimentométrie cette mesure permet de remonter à la quantité de phase argileuse dans le matériau, avec une estimation de 5% en 5%. Or, le test de sédimentométrie est imparfait en l'absence d'une bonne dispersion des agrégats argileux. La comparaison de cet essai avec séchage préalable ([NF P94-057](#)) ou sans séchage préalable de la prise d'essai ([XP CEN ISO/TS 17892-4](#)) a montré sur des sables argileux que la mesure de la fraction < 2 µm associée aux argiles est bel et bien perfectible et variable. Le mode opératoire sans séchage préalable du matériau doit en principe permettre de maximiser la dispersion des argiles cependant rien ne permet d'affirmer que la dispersion est réellement optimale. Des argiles (minéralogiquement parlant) peuvent être présentes sous forme d'agrégats dans la fraction > 2 µm d'où on propose d'utiliser dans les calculs également la fraction < 63µm pour obtenir une estimation haute de la fraction argileuse. Par ailleurs, il est courant de rencontrer des phases de natures différentes de celles des minéraux argileux dans la fraction < 2 µm. Dans ce cas la fraction < 2 µm surestime la quantité de minéraux argileux dans le matériau testé. L'utilisation de la granulométrie laser par voie liquide est semblable à proscrire à cause de l'étape de dispersion nécessaire avant les mesures. Même en utilisant des dispersants, en passant aux ultra son ou en agitant longtemps la suspension, la dispersion peut rester imparfaite. De plus, les calculs associés à la granulométrie laser considèrent des particules sphériques, ce qui est rarement le cas des particules et agrégats argileux.

- **la méthode des RIR (Reference Intensity Ratio)** est une méthode basée sur l'analyse des pics majeurs de chaque phase présente (méthode à un pic), appliquée sur les diffractogrammes des poudres mélangées avec 50% de corindon (nous utilisons du corindon  $Al_2O_3$  à 1 µm de chez Alpha Aesar avec une pureté > 99%). Notez que cet ajout favorise en même temps la désorientation des particules argileuses. Les valeurs de RIR utilisées dans ce travail proviennent de la base de données ICDD Pdf 2. Les quantités de toutes les phases présentes dans l'échantillon peuvent être déterminées à l'aide de cette méthode sous réserve de la présence d'un RIR tabulé. Or, ce paramètre est absent des bases de données pour la plupart des argiles. Seuls les RIR de 10 000 phases sont connus sur environ 170000 phases répertoriées. Aussi, nous avons choisi en première approximation comme valeur de RIR dans les calculs réalisés, les valeurs précédentes de MIF. Notez que les RIR peuvent également être déterminés au préalable en utilisant des minéraux argileux purs mis en suspension et séchés à l'aide d'un spray dryer ([Hillier, 1999 ; 2000](#)). Dans ce cas, lors de l'application de la méthode des RIR, il faudra utiliser la même méthode de préparation de l'échantillon à caractériser sous peine d'introduire une erreur importante.

L'application de cette méthode requiert l'évaluation de l'aire du pic majeur du corindon  $I_{cor}$  et de l'aire du pic majeur  $I(hkl)_i$  de chaque phase i présente sur le diffractogramme du mélange corindon/échantillon. Ces

valeurs sont ensuite introduites dans la formule suivante pour calculer la concentration  $C_q$  d'une des phases  $q$  du mélange :

$$C_q = C_{\text{corindon}} \frac{RIR_{\text{corindon}}}{RIR_q} \frac{I_q}{I_{\text{cor}}} \text{ puis } C'_q (\%) = \frac{C_q}{\sum_i C_i} \times 100$$

Au final, sans étude préalable, une grande incertitude demeure sur les quantités d'argiles calculées avec la méthode des RIR mais également sur les quantités de feldspaths (une erreur de plus de 50% n'est pas rare). Par contre, elle est en mesure de donner une bonne approximation des quantités de carbonates ou de quartz.

- **la méthode Rietveld** appliquée sur le diffractogramme poudre avec ou sans ajout de corindon). Un ajout de 50% de corindon a été utilisé par [Chen \(2016\)](#) mais un ajout de 10-20% est plutôt recommandé. Le logiciel TOPAS (Bruker) et la base de données des structures associées à TOPAS ainsi que les structures accessibles de la base de données COD (<http://www.crystallography.net/cod/>) ont également été utilisés. La méthode Rietveld permet d'**affiner la structure d'un minéral** (détermination des paramètres structuraux pour chaque phase présente dans l'échantillon comme les paramètres de maille, le taux de cristallinité, la position des atomes dans la maille...) et de faire une **analyse quantitative des différents minéraux présents** (évaluation de la quantité ou fraction massique  $W$  de chaque phase identifiée dans le matériau, quantité liée au facteur d'échelle  $S$ ). D'autres paramètres sont également affinés comme le bruit de fond ou la forme des pics (fonction Gaussienne ou Lorentzienne, ajustement du coefficient  $\eta$  dans le cas d'une pseudo-Voigt) avec la possibilité d'utiliser une fonction mathématique pour décrire la forme du pied des pics (coefficients de Caglioti à ajuster). Pour une analyse quantitative, la fraction massique recherchée s'exprime en fonction du facteur d'échelle  $S$  des différentes phases par la

relation :  $W_\phi = \frac{S_\phi(ZMV)_\phi}{\sum_{p=1}^N S_p(ZMV)_p}$ . Le problème se ramène alors à un calcul de facteur d'échelle  $S_\phi$  qui

seront calculés à partir de la minimisation (au sens des moindres carrés pondérés) de la fonction suivante

$$Rpw = \sum_i w_i \cdot (Y_i - Y_{ci}(\beta))^2$$

avec  $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots)$  le jeu de paramètres à optimiser et où  $Y_i$  et  $Y_{ci}$  sont respectivement l'intensité observée et calculée,  $w_i$  est le poids associé à l'intensité  $y_i$ .

A partir d'un modèle structural, chaque contribution  $Y_{ci}$  est obtenue par la sommation des différentes contributions de Bragg et du fond continu :

$$Y_{ci} = Y_{bi} + \underbrace{\sum_{\phi=1}^N S_\phi}_{\text{Pour toutes les phases de l'échantillon}} \underbrace{\sum_k M_{\phi k} \cdot Lp_{\phi k} \cdot P_{\phi k} \cdot A \cdot |F_{\phi k}|^2 \cdot G_{i\phi k} D_k E_k}_{\text{Pour toutes les réflexions contribuant à la mesure du point i}}$$

La qualité du fit est donné par le paramètre  $Rwp$  (**residual-weighted pattern**) que l'on cherche à minimiser mais l'observation visuelle des différences entre diffractogrammes simulés et diffractogrammes expérimentaux reste également un bon indicateur lorsque les  $Rwp$  sont proches.

- **Une méthode dite « minéralo-chimique »** a été développée et appliquée dans le cadre des travaux de thèse de [Chen \(2016\)](#). Cette méthode demande une identification par DRX des phases cristallines (et une hypothèse sur la nature de l'amorphe s'il est présent). Un premier jeu de paramètre quantitatif doit être fourni par une ou plusieurs méthodes (au choix). Ils constituent les valeurs initiales de notre système à optimiser. La méthode minéralo-chimique sert soit à valider le jeu de paramètres trouvés par la méthode Rietveld, soit à affiner les valeurs du jeu de paramètres quantitatifs initiaux. C'est une démarche somme toute assez courante développée initialement pour la fluorescence X et appliquée en géologie, cependant,

tous les laboratoires ne l'utilisent pas de manière systématique compte tenu du nombre d'essais à réaliser. C'est pourtant une méthode qui couple la DRX et la chimie qui a été appliquée par l'équipe gagnante de la Reynolds cup en 2018.

La méthode « minéralo-chimique » qui est proposée consiste à obtenir un jeu de pourcentage de minéraux qui permettent de simuler simultanément les résultats obtenus par plusieurs techniques:

- **L'analyse chimique élémentaire par ICP/OES** du matériau testé après sa mise en solution par attaque acide ou fusion alcaline avec  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pour le dosage de Si). La somme des pourcentages de chaque élément dosé, ajoutée à la perte au feu à  $1100^\circ\text{C}$  trouvée par ATD/ATG doit être proche de 100%. La différence par rapport à 100% vient généralement soit de l'oubli de la contribution du soufre (non dosé par ICP/OES mais il l'est grâce à un analyseur carbone/soufre) ou bien d'une solubilisation partielle de Si.
- **L'analyse thermique par ATG/ATG**. On mesure la perte d'eau entre  $230$  et  $1000^\circ\text{C}$  notée  $\text{H}_2\text{OHT}$  et la perte de masse par libération de  $\text{CO}_2$  autour de  $850^\circ\text{C}$  notée  $\text{CO}_2$ ,
- **L'analyse de la fraction granulométrique**  $< 2\ \mu\text{m}$  par sédimentométrie (fraction associée aux minéraux argileux) et de la fraction  $< 63\ \mu\text{m}$  (ou  $80\ \mu\text{m}$ ) (fraction associée aux minéraux argileux + feldspaths),
- La mesure de la **capacité d'échange cationique ou CEC** en appliquant la méthode à la cobaltihexamine (NF X31-130, 1999). Cette mesure fait référence à la charge permanente des argiles de type illite et montmorillonite, la kaolinite étant considérée comme une argile à charge permanente nulle. Cette charge provenant des substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin des argiles, elle nous aide à affiner la formule stœchiométrique des argiles en présence. Ces formules stœchiométriques doivent suivre un certain nombre de règles comme l'électroneutralité des feuillettes qui est obtenue à l'aide des cations compensateurs. Une des difficultés avec les argiles est d'identifier quelle part de cations est associée au réseau cristallin des phases minérales présentes, quels cations sont des cations compensateurs de la charge permanente des argiles et quels cations sont présents comme des « polluants » adsorbés superficiellement (cations libres dans l'eau de pores). Pour éliminer la contribution de ces derniers, un lavage des matériaux avant dissolution et analyse chimique devrait être réalisé. Dans la pratique, on évalue la CEC
  - soit en utilisant le nombre substitutions supposées présentes dans le réseau cristallographique des montmorillonites,
  - soit en estimant le nombre d'ions potassium échangeables par rapport aux ions potassium présents dans les illites/muscovites (en première approximation, un ratio de 1/10 est choisi),
  - soit en utilisant les valeurs min et max de CEC associées à chaque type de minéraux argileux, valeurs que l'on trouve dans la littérature soit 0-5 pour une kaolinite, 10-30 pour une illite/muscovite et 70-120 pour une montmorillonite.

La démarche appliquée dans la méthode minéralo-chimique est schématisée sur un diagramme en **Annexe 2**. Pour trouver les quantités des phases présentes qui permettent d'ajuster au plus près les mesures chimiques, de CEC et les mesures thermiques, une simple feuille de calcul excel est utilisée. Un exemple est donné également en **Annexe 2**).

Les résultats obtenus par **Chen (2016)** sur 4 sables naturels de compositions minéralogique inconnue sont donnés dans **le Tableau 4 et Tableau 5**. Ces tableaux montrent que globalement il est possible de trouver un jeu de paramètres qui ajustent 'au mieux' les valeurs expérimentales issues des analyses DRX et des analyses complémentaires introduites dans la méthode minéralo-chimique. Cependant, des différences persistent et un ajustement parfait est rare (mais possible). Au final, cette méthode permet de déterminer et valider les ordres de grandeur des quantités de phases minérales présentes dans l'échantillon.



**Tableau 4. Quantification par la méthode minéralo-chimique (Chen, 2016).**

Les minéraux avec un pourcentage < 0.5% sont assimilés à des « traces » et ceux < 1% sont jugés « présents ».

Feld. K	Argile(%)				Autres minéraux (%)				Autres
	Kao.	Mica group	Montm. or V	Chl.	Calcite	Quartz	Feld. K	Feld. Na	
Sable A	0.2	2	7	0.35	1.15 <sup>a</sup>	32.05	27	30	0.2 (D) 0.05 (A)
Sable B	0.1		2 (V)		90	4.6			1.20 (D) 2 (J) 0.03 (A)
Sable C		3	12 (V)	3	7	26.5	26	20	2 (D) 0.50 (A)
Sable D	11	0.3			0.05 <sup>a</sup>	88.5			0.12 (A)
Sable E	0.8	1	0.3(V)		97	0.9			0.03 (A)

<sup>a</sup> minéraux ajoutés dans les calculs pour introduire la présence de certains éléments,  
V vermiculite, D dolomite, A anatase, J jennite

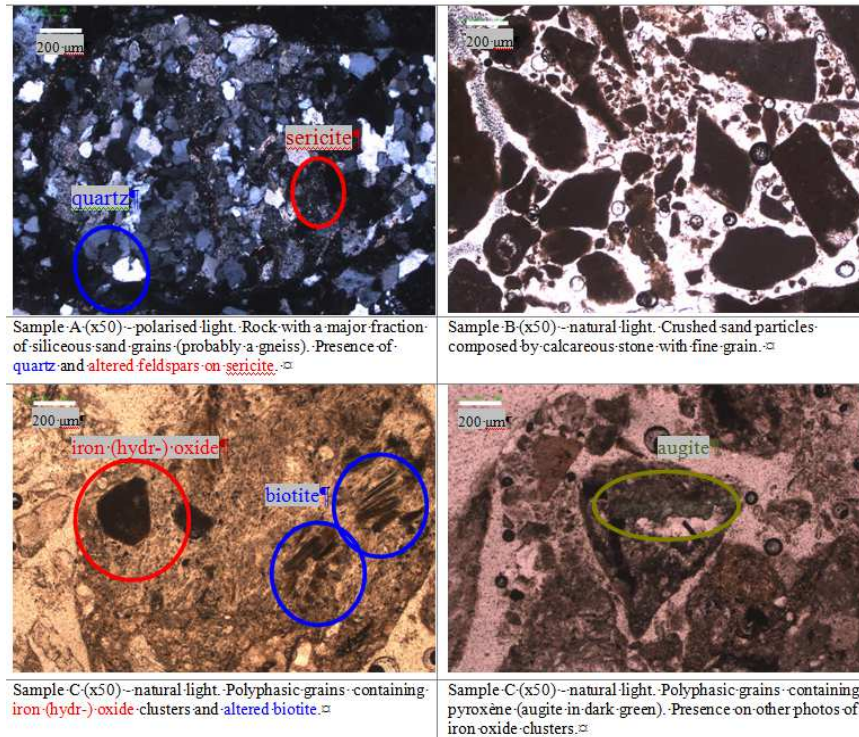
**Tableau 5. Comparaison des valeurs expérimentales obtenues par analyses thermiques, analyses chimiques et de CEC avec les valeurs calculées à partir des quantités de minéraux évaluer en utilisant la méthode minéralo-chimique (Chen, 2016)**

Item	Sable A		Sable B		Sable C		Sable D		Sable E		
	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	
Analyse Chimique(%)	Si	33.24	35.10	2.79	2.75	25.70	29.39	41.31	43.84	0.81	0.86
	Al	8.20	7.67	0.23	0.26	8.14	6.91	2.15	2.31	0.23	0.32
	Ti	0.03	0.03	0.01	0.02	0.29	0.30	0.06	0.07	0.01	0.02
	Fe	1.26	0.14	0.29	0.01	3.54	0.05	0.12	0.07	0.12	0.00
	Ca	0.47	0.46	38.74	36.72	3.52	2.80	0.02	0.02	39.05	38.71
	Mg	0.13	0.13	0.41	0.35	1.53	0.96	0.01	0.01	0.12	0.11
	Na	2.78	2.91	0.02	0.00	2.03	1.75	0.01	0.00	0.03	0.00
	K	3.92	3.98	0.05	0.00	4.08	3.88	0.02	0.03	0.08	0.07
Analyse thermique (%)	H <sub>2</sub> OHT +CO <sub>2</sub>	1.34	1.04	40.66	40.39	5.63	4.80	1.77	1.57	42.58	42.83
CEC (meq/100g)	cations	2.16	2.23	1.59	2.50	8.10	76.90	0.90	0.92	0.51	0.24

Dans le **Tableau 5** comme dans de nombreux matériaux siliceux (sables ou sols riches en quartz ou aluminosilicate), on remarque de manière récurrente que le fer est toujours présent avec des quantités assez importantes (plusieurs %) mais il est souvent difficile d'identifier en DRX une phase porteuse spécifique au fer comme un oxyde.

Par contre, les observations au microscope électronique à balayage MEB couplées à l'EDX permettent de reconnaître des faciès d'argile ou des impuretés constituées d'éléments lourds comme le fer grâce au mode électrons rétrodiffusés (BSE) et les analyses pétrographiques permettent également d'identifier la présence de phases porteuses du fer. Notez que l'introduction dans le calcul chimique de 1-2 % de goéthite/hématite par exemple (observées en pétrographie dans l'échantillon de sable C sur la **Figure 16** mais non détectées par DRX car en trop faible quantité), permet d'ajuster les quantités de fer de l'ordre de 3.5%. La présence d'hedenbergite CaFe<sup>II</sup>(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (pyroxène riche en fer) est également suspectée dans l'échantillon C. La présence d'augite (Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Ca,Mg,Fe,Ti,Al)<sub>2</sub> ou de diopside CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, des aluminosilicates de type clinopyroxène qui contiennent respectivement du fer et du Mg, sont également des phases dont la présence pourrait être compatible avec la géologie des sites de prélèvement des sables.

Connaitre la géologie des sites permet dans le cas présent de proposer des phases potentiellement présentes. Cela montre l'importance de connaître le site de prélèvement, sa géologie et son histoire pour cette phase d'identification.



**Figure 16. Lame mince observée en pétrographie (sericite : fragments fins de mica (muscovite ou paragonite) et minéral commun d'altération de l'orthose ou plagioclase) (Chen 2016)**

Maintenant si on tente de valider les résultats obtenus sur les sables argileux naturels A à E par la méthode Rietveld en les introduisant tels quels dans la fiche de calcul excel utilisée par la méthode minéralo-chimique, on note dans le **Tableau 6** un nombre important d'écarts par rapport aux mesures expérimentales chimiques, thermiques et de CEC. Ces écarts sont plus importants que lorsque la méthode minéralo-chimique est appliquée dans le **Tableau 5**.

Cependant, contre toute attente, les quantités de Si et Al calculées à partir des quantités de minéraux donnés par la méthode Rietveld sont tout à fait acceptables ce qui tend à valider en première approximation les valeurs trouvées par la méthode Rietveld. Cette quantification est acceptable dans le cadre d'études géotechnique qui ne demandent pas de comparer ces valeurs à des seuils réglementaires de qualification des matériaux pour un usage.

**Tableau 6. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées d'analyse thermiques, chimiques et de CEC lorsque les quantités de minéraux trouvées par la méthode Rietveld sont entrées dans la feuille de calcul excel de la méthode minéralo-chimique.**

	Item	Sable A		Sable B		Sable C		Sable D		Sable E	
		Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
Analyse Chimique (%)	Si	33.24	34.93	2.79	2.01	25.70	29.02	41.31	43.43	0.81	0.28
	Al	8.20	6.70	0.23	0.00	8.14	7.98	2.15	2.29	0.23	0.00
	Ti	0.03	0.02	0.01	0.02	0.29	0.30	0.06	0.69	0.01	0.00
	Fe	1.26	0.58	0.29	0.00	3.54	0.02	0.12	0.05	0.12	0.00
	Ca	0.47	0.80	38.74	38.38	3.52	3.40	0.02	0.00	39.05	39.67
	Mg	0.13	0.17	0.41	0.00	1.53	1.46	0.01	0.00	0.12	0.10
	Na	2.78	3.00	0.02	0.00	2.03	1.84	0.01	0.00	0.03	0.00
	K	3.92	0.03	0.05	0.00	4.08	3.62	0.02	0.00	0.08	0.00
Analyse thermique (%)	H <sub>2</sub> OHT + CO <sub>2</sub>	1.34	1.43	40.66	41.8	5.63	5.16	1.77	1.54	42.58	43.72
CEC (meq/100g)	cations	2.16	2.40-5.25 *	1.59	0	8.10	1-2.18*	0.90	0.33-1.67*	0.51	0

\*valeur min / max en tenant compte de la gamme de valeur de la littérature pour des minéraux argileux purs

Cependant, les méthodes Rietveld ont des inconvénients malgré leurs avantages indéniables:

- il s'agit d'une **analyse «simple» et «rapide»** car une seule analyse DRX, avec ou sans corindon ajouté, est nécessaire sur un échantillon broyé finement (soit 32  $\mu\text{m}$  dans notre cas)
- il est nécessaire **d'utiliser une méthode de remplissage adaptée des porte-échantillons** pour limiter l'orientation préférentielle qui est cependant prise en compte dans une certaine mesure lors des calculs d'ajustement du diffractogramme expérimental grâce à un paramètre d'ajustement pour chaque phase sensible à l'orientation.
- Il est nécessaire d'identifier précisément toutes les phases présentes dans l'échantillon analysé et de trouver la structure cristallographique des phases dans une base de données ou bien il faut créer la fiche de la structure à partir des données cristallographiques sur des matériaux de référence. Ce travail amont est hors de portée du simple utilisateur de la méthode Rietveld
- **il est nécessaire que les pics sur les diffractogrammes poudre associés aux phases à doser soient détectables.** C'est un réel problème pour les phases faiblement représentées (quantité < 1%) comme certaines argiles dans certains sables argileux que nous avons testés. La limite de détection des phases minérales est d'autant plus mauvaise que les matériaux sont mal cristallisés. C'est un point particulièrement important car si des argiles avec de grandes surfaces spécifiques, potentiellement sensibles à l'eau et sujettes à absorber des polluants, sont présentes en faible quantité, elles sont non détectables par DRX mais elles peuvent néanmoins contrôler les propriétés de surface du matériau. Or la mesure de la quantité de bleu de méthylène adsorbable par le matériau est le test qui gouverne l'acceptabilité technique des granulats pour un usage donné. Pour remédier à ce problème et rendre les argiles plus « visibles » en DRX, la caractérisation de la fraction < 63  $\mu\text{m}$  extraite par tamisage à sec ou bien la fraction < 2  $\mu\text{m}$  extraite par sédimentation est sans doute nécessaire parallèlement à celle du matériau dans sa globalité. Ce travail allonge cependant le temps d'analyse mais reste une option à envisager (Jozanikohan et al., 2016)
- Il est nécessaire de **limiter au maximum le nombre de paramètres à ajuster** : ne pas toucher au coefficient d'adsorption (à quelques rares exceptions), aux positions des sites, et ne toucher qu'en dernier recours au « strain ». Par contre, on laisse systématiquement libre à ajuster le paramètre d'orientation préférentielle pour les phases sujettes à ce phénomène, et on limite la taille des cristallites selon la nature des phases et la largeur à mi hauteur des pics associés à ces phases (5 à 20 pour les argiles, ou de 20 à 100 pour les feldspaths par exemple en augmentant la taille de cristallite avec la diminution de la largeur à mi hauteur). Etant donné le nombre important de phases qui coexistent généralement dans un géomatériau, et que pour chaque phase, le nombre de paramètres à ajuster peut être important, on arrive à pas moins de 217 paramètres ajustables pour 19 phases en présence (Kleeberg, 2015). Autant dire que toute courbe est ajustable avec autant de paramètres laissés libres.

Enfin, plusieurs jeux de données peuvent « fitter » les données expérimentales d'un diffractogramme d'où la **nécessité de valider les pourcentages trouvés par la méthode Rietveld avec les analyses chimiques élémentaires obtenues sur le matériau analysé.** Le paramètre noté Rwp est utilisé dans la méthode Rietveld pour juger de la qualité du fit. Ce paramètre doit être le plus faible possible pour un fit de qualité. Or, les résultats que Chen (2016) a obtenus, ont montré que les pourcentages qui sont validés par les analyses chimiques, n'étaient pas toujours ceux qui présentent le Rwp le plus faible. L'analyse chimique permet de départager plusieurs jeux de paramètres qui sont proches.

### **Comparaison des différentes méthodes de quantification des phases minérales**

Si on compare maintenant dans le **Tableau 7** les quantités d'argiles trouvées par les différentes méthodes testées, une assez grande variabilité apparaît au niveau des quantités évaluées compte tenu des faibles teneurs en argiles. Les tableaux complets de quantification avec les phases secondaires sont donnés en **Annexe 2**.

**Tableau 7. Comparaison des quantités de minéraux argileux dans les 5 échantillons de sables argileux naturels : application des méthodes RIR, semi quantification, Rietveld et de la méthode minéralo- chimique.**

Materiau	méthode:	Minéraux argileux %			
		Kao.	Mica group	Vermiculite	Chl.
Sable A	RIR	1.7	3.5	M	1.3
	Semi	0.25 <sup>a</sup> -1.6 <sup>b</sup>	0.7-4.7	2.85-19.2	0.06-0.4
	Rietveld	1.8	5.7	M	1.8
	Chem.	0.2	2	7	0.35
Sable B	RIR	M	//	M*	//
	Semi	0.02-0.15	//	0.8-5.8	//
	Rietveld	M	//	M*	//
	Chem.	0.15	//	2	//
Sable C	RIR	//	14.5	M	13.4
	Semi	//	0.45-1.4	9.9-26.1	0.4-0.9
	Rietveld	//	24.2	8.07 (Cor.)	//
	Chem.	//	3	12 (V)	3 (Chl.)
Sable D	RIR	10.3	M	//	//
	Semi	10-16.45	0.15-0.3	//	//
	Rietveld	11.1	M	//	//
	Chem.	11	0.3	//	//
Sable E	RIR	M	M	M	//
	Semi	2.05-7.6	3.7-13.6	1.6-6.05	//
	Rietveld	M	M	M	//
	Chem.	0.8	1	0.3	//

Chl : chlorite, Cor. : corrensite (phase interstratifiée vermiculite-smectite) M phase manquante par rapport à l'identification sur les lames orientées. \*phase argileuse mal cristallisée identifiée comme de la vermiculite dans les méthodes RIR et minéralo-chimique <sup>a</sup> en tenant compte de la fraction  $f < 2 \mu\text{m}$  et <sup>b</sup> en tenant compte de  $f < 63 \mu\text{m}$

Notez que l'exercice est également difficile lorsqu'une phase argileuse à tester est presque pure et que l'on doit doser de faibles quantités de phases secondaires (argileuses ou non). La structure (ou composition) de l'argile majoritaire va alors jouer un rôle prépondérant tant sur les résultats de la méthode Rietveld que sur ceux de la méthode minéralo-chimique. Le **Tableau 8** illustre ce propos.

**Tableau 8. Illustration de l'impact de la variabilité de la composition stoechiométrique des argiles sur la quantification des phases minérales dans la montmorillonite Mr**

Mesures ICP Calculs excel					quantification			
Si	25.69	28.96	28.74	25.87	quartz	1.5	2.25	2.25
Al	11.3	11.60	10.09	11.63	Calcite/dolomite	0.25	0.5	0.5
Ti	0.16	0.15	0.15	0.15	Chlorite ?	--	1	1
Fe	3.58	2.57	3.35	3.42	Kaolinite ?	5	--	--
Ca	2.10	1.65	2.04	2.08	Montmorillonite	84.85	94	94
Mg	4.83	2.18	4.42	4.51	illite	8	1	1
Na	0.08	0.1	0.11	0.11	Feldspath K (microcline)	--	1	1
K	1.65	1.01	1.43	1.45	anatase	0.25	0.25	0.25
CEC 10-3	1.033	1.15	1.58	1.61	SMECTITES substitutions octaédriques Montmorillonite (Al <sub>2-x</sub> Mg <sub>x</sub> )Si <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (CE) <sub>x</sub> 0,2 à 0,6 (charge par maille limitée)			
PF	19.16	--	--	--	(Al <sub>2-0.5</sub> Mg <sub>0.3</sub> Fe <sub>0.2</sub> )Si <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (CE) <sub>0.5</sub> CE=Ca <sub>0.18</sub> Na <sub>0.02</sub> K <sub>0.05</sub>			
H <sub>2</sub> O HT+CO <sub>2</sub>	4.77	5.24	4.66	4.76	Al <sub>2-0.5</sub> Mg <sub>0.55</sub> Fe <sub>0.25</sub> (Si <sub>4</sub> )(OH) <sub>2</sub> (CE) <sub>0.5</sub> CE=Na <sub>0.02</sub> K <sub>0.13</sub> Mg <sub>0.15</sub> Ca <sub>0.2</sub>			
Réduction des argiles/carbonates mais alors augmentation Si et pas assez de Ca (mais possible Ca libre)					Al <sub>2-0.5-0.8</sub> Mg <sub>0.55</sub> Fe <sub>0.25</sub> (Si <sub>4-0.5</sub> Al <sub>0.5</sub> )(OH) <sub>2</sub> (CE) <sub>1.3</sub> CE=Na <sub>0.02</sub> K <sub>0.13</sub> Mg <sub>0.15</sub> Ca <sub>0.2</sub> Substitution tétra >> manque 0.8 de CE et max CE = 0.6			

Trois formules stœchiométriques différentes pour une montmorillonite sont testées afin d'approcher au mieux les 25.7% de Si dans l'échantillon (mesure chimique) tout en essayant d'ajuster les pourcentages de quartz, feldspaths et autres argiles présentes. La variation de la formule stœchiométrique de la montmorillonite impacte fortement le calcul des concentrations en éléments chimiques et donc la quantification des phases dans le matériau. La quantité de montmorillonite peut ainsi varier de 85 à 94 %. Cependant, rapidement les possibilités d'ajustement se réduisent étant donné la gamme restreinte du nombre de substitution acceptable dans une argile de ce type (substitution imposée en position tétra et/ou octa dont le nombre est variable avec une compensation par ajout de cations échangeables en nombre équivalent).

Dans le cas d'un géomatériau avec des teneurs en phases minérales argileuses loin de la limite de détection de l'appareil et **en l'absence de phases amorphes (de natures inconnues), organiques ou interstratifiées**, on obtient généralement un ajustement assez satisfaisant lorsque l'on introduit les données Rietveld dans la feuille de calcul de la méthode minéralo-chimique. Les valeurs de silicium et d'aluminium restent difficiles à ajuster car elles dépendent l'une de l'autre. L'augmentation des argiles ou des feldspaths fait augmenter l'aluminium (et H<sub>2</sub>OHT dans le cas des argiles) et baisser le quartz, et vice et versa. Lorsqu'il faut augmenter ou baisser conjointement aluminium et silicium, il faut en tout état de cause introduire des phases autres que les aluminosilicates et les teneurs en carbonates sont limitées par les mesures d'analyse thermique, et les teneurs en Mg et Ca.

En présence d'amorphes et d'interstratifiés, l'utilisation de la méthode minéralo-chimique est plus compliquée. Elle demande de faire une hypothèse sur la nature chimique de l'amorphe. L'exemple des sols de surface destinés à la construction en terre crue dans le **Tableau 9a** (correspondant aux diffractogrammes de la **Figure 9**) est une bonne illustration avec la présence d'amorphe dans le sol 44CHAT.

**Tableau 9a. Composition minéralogique de sols de la région Grand Ouest en France (autour de Nantes). Sols destinées à la construction en terre crue (technique de la bauge). MO matière organique, interst. : argiles interstratifiées, Rietv : méthode Rietveld, Chim. Opt : méthode minéralo-chimique permettant d'optimiser la quantification des phases.**

Phases	Sol 44CHAT			Sol NOCE		
	Rietv.	Rietv. avec amorphe <sup>2</sup>	Chim. Opt.	Rietv. avec MO	Rietv. avec interst.	Chim. Opt. avec MO et interst.
<b>Kaolinite dosée par ATD/ATG</b>	34,4 max			<b>Non détecté</b>		
<b>Rwp</b>	<b>7,87</b>	--	--	<b>8,40</b>	--	--
<b>Degré de cristallinité (voir annexe 2)</b>	<b>88,10</b>	--	--	<b>90,96</b>	--	--
Quartz	<b>19,25</b>	16,96	11,35	<b>54,42</b>	49,51	59.8
Cristobalite	<b>0</b>	0	0	<b>8,40</b>	7,64	
Dolomite	<b>0,15</b>	0,13	0,6	<b>0</b>	0,00	0
Microcline	<b>0,44</b>	0,39	2,78	<b>7,23</b>	6,58	6.23
Illite	<b>2,87</b>	2,53	3,32	<b>0,18</b>	0,16	7.83
Muscovite	<b>32,6</b>	28,72	33,7	<b>8,65</b>	7,87	--
Albite	<b>2,26</b>	1,99	7,12	<b>9,02</b>	8,21	5.02
Kaolinite	<b>27,48</b>	24,21	26,48	<b>0,01</b>	0,01	0.1
pyrophyllite	<b>14,96</b>	13,18	11,96	<b>12,01</b>	10,93	12.01
Chlorite	<b>0</b>	0	0	<b>0,06</b>	0	2.5
Autres phases		<b>11,9% Silice<sup>1</sup></b>		<b>9,04% MO<sup>4</sup></b>	<b>9,04 % Illite chlorite<sup>3</sup></b>	<b>5 % Illite chlorite 5% MO</b>
Phases ajoutées pour expliquer la présence d'éléments chimiques			1,1 Anatase <sup>2</sup> 1,7 Goethite <sup>2</sup> 0,1 Calcite			0.5 Anatase <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Amorphe associé à de la silice à hauteur de (100%- degré de cristallinité), <sup>2</sup> addition de goethite et anatase non détectées par DRX,

<sup>3</sup> approximation de la quantité d'interstratifiés en ajoutant un pic pour fitter la large bosse au bas angle (comme pour traiter un amorphe). <sup>4</sup> MO : matière organique dont la teneur est estimée à (100% - degré de cristallinité).

On associe dans ce cas l'amorphe à de la silice étant donné que la large bosse d'amorphe sur le diffractogramme est centrée autour de  $d = 3.34 \text{ \AA}$ , pic majeure du quartz. Cependant, le fait d'associer tout l'amorphe à de la silice nous éloigne des valeurs expérimentales mesurées. Finalement, les pourcentages de phases minérales optimisés par la méthode minéralo-chimique sont assez proches de ceux donnés directement par l'analyse Rietveld et la nature de l'amorphe reste une inconnue dont on a pratiquement fait abstraction dans ce cas.

Dans le sol NOCE, un interstratifié identifié comme de l'illite-chlorite est présent de même que de la matière organique. En effet, sans effectuer d'analyse de matière organique, on suspecte sa présence compte tenu d'une forte valeur de CEC et de perte d'eau haute température (**Tableau 9b**). Aussi, les paramètres directement fournis par l'analyse Rietveld ou après optimisation de la méthode minéralo-chimique ne peuvent pas être validés par la chimie et aucun jeu de paramètres quantitatifs sur les minéraux détectés ne permet l'ajustement. L'ajustement d'une CEC de forte valeur demanderait une augmentation de la quantité d'argile ce qui permettrait d'expliquer les quantités importantes de perte d'eau haute température, cependant la quantité d'Al calculée dépasse largement la valeur trouvée expérimentalement (idem pour une augmentation de l'illite/muscovite corrélée à une augmentation de la quantité de K). La présence d'un pic exothermique en analyse thermique différentielle ATD vient renforcer l'idée de la présence de matière organique dont la valeur de CEC est estimée entre 150 et 300 meq/100g ([https://fr.wikipedia.org/wiki/Capacit%C3%A9\\_d%27%C3%A9change\\_cationique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Capacit%C3%A9_d%27%C3%A9change_cationique)) et une perte de masse entre 230 et 1000°C de l'ordre de 45% (Lemee, 2004). En tenant compte de ces données sur la matière organique, il est de la présence d'un interstratifié, il est possible de produire des valeurs calculées qui se rapprochent des valeurs mesurées de CEC et H2OHT comme le montre le **Tableau 9b**.

Cet exemple d'analyse d'un sol de surface montre qu'il est possible de poursuivre le développement de la méthode minéralo-chimique en introduisant des composés amorphes, organiques ou des composés interstratifiés et d'estimer des quantités de minéraux (sous réserve cependant de faire certaines hypothèses).

**Tableau 9b de composition chimique /propriétés des sols calculées à partir de la composition minéralogique. MO matière organique, interst. : argiles interstratifiées, Rietv : méthode Rietveld, Chim. Opt : méthode minéralo-chimique permettant d'optimiser la quantification des phases.**

		Sol 44CHAT <sup>1</sup>				Sol NOCE			
	Item	Mes.	Calc. Riet	Calc Riet avec amorphe <sup>2</sup>	Cal Chim Opt	Mes.	Calc. Riet avec 9.04% interst illite/chlorite 50/50	Calc. Riet avec 9.04% de MO ***	Cal Chim Opt avec MO et interst
Analyse Chimique (%)	Si	24,6 25,4*	27,8	30,3	25,9	35,6 36,4*	38,63	36,52	37,56
	Al	15,4	15,3	13,5	15,7	2,95	5,77	4,82	4,65
	Ti	0,67	0,00	0,00	0,66	0,35	0,00	0,00	0,30
	Fe	1,24	0,13	0,09	1,19**	1,62	1,93	0,13	1,00
	Ca	0,06	0,00	0,00	0,04	0,66	0,00	0,00	0,40
	Mg	0,16	0,04	0,04	0,17	0,28	0,23	0,05	0,20
	Na	0,64	0,27	0,17	0,62	0,36	0,72	0,79	0,44
	K	2,50	3,97	3,06	3,94	1,09	1,87	1,68	1,45
Analyse thermique (%)	H <sub>2</sub> O HT	6,01	5,98	5,44	5,96	3,29	1,25	5,07	3,28
	CO <sub>2</sub> carbonate	0,07	0,06	0,07	0,35	0	0	0	0,43
CEC (meq/100g)	cations	8,1	4-12,5	3,4-10,5	4-12,4	23,9	1,3-4,2	14,4 -29,6	8,3-17,6
Granulo.	< 2µm %	46,8	74,9	44,5	75,4	18,2	28,1	21	22,5
	< 50µm %	99,9	97,4	83,05	96,7	100	100	91,6	93,5

\* valeur de Si en ajoutant à  $[Si]_{\text{mesuré}}$ , la différence  $LOI - \sum [X_i]$  (LOI perte au feu entre 25 et 1000°C).

\*\*Illite porteuse de Fer (voire Mg) :  $(Al_{1,75}Fe_{0,25})Si_{3,5}Al_{0,5}(O_{10})(OH)_2K_{0,75}$  et Muscovite :  $Al_2(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2K$

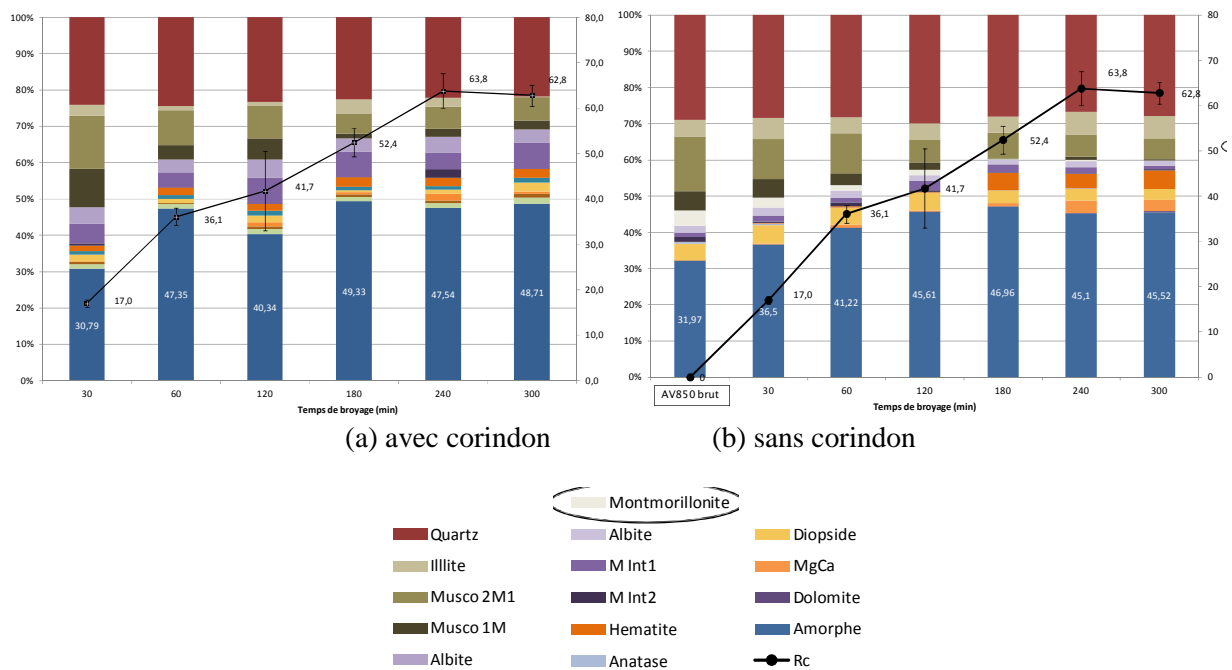
\*\*\* MO : on introduit dans le calcul de la CEC la contribution de la MO en prenant comme valeur min et max 150 -300 meq/100g ([https://fr.wikipedia.org/wiki/Capacit%C3%A9\\_d%27%C3%A9change\\_cationique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Capacit%C3%A9_d%27%C3%A9change_cationique)) et on estime que la MO a une perte de masse de l'ordre de 45% en ATG entre 230 à 1000°C (Lemee, 2004).

**Dans cette dernière partie, passons en revue quelques applications de la « minéralogie quantitative » pour résoudre des problèmes concrets rencontrés dans le génie civil.**

L'identification et la quantification des phases minérales argileuses (notamment la présence d'argiles gonflantes) est généralement nécessaire pour définir la sensibilité d'un sol de fondation au phénomène de retrait gonflement qui est abordé dans le chapitre qui suit. En effet, la présence d'argiles gonflantes peut entraîner des tassements différentiels pouvant engendrer des désordres sur les bâtiments. Cette mesure associée à l'utilisation de la diffraction de rayons X est cependant couramment remplacée dans les recommandations par une mesure globale de la valeur de bleu du sol (mesure indirecte de la minéralogie du sol). Nous reviendrons sur cet aspect dans le chapitre qui suit et qui est consacré au retrait gonflement des sols argileux.

Quant aux sols urbains (Figure 11) dont nous avons discutés dans le présent chapitre, leur minéralogie permet de mieux connaître la nature de ces matériaux complexes, qui renferment une quantité importante de déchets. Les recenser permet d'établir l'origine ou l'histoire du sol, ou des activités qui se sont succédées comme par exemple la métallurgie du début du siècle. En effet, l'utilisation de bas fourneaux est à l'origine de phases minéralogiques typiques au niveau des déchets si on les compare aux laitiers de hauts fourneaux actuellement produits. L'évolution de ces phases rapportées ou anthropiques (pouvant impacter les propriétés du sol sur le long terme ou la qualité des eaux) sont des éléments à prendre en compte. La minéralogie permet également de mettre en évidence la présence de phases minérales porteuses dans leur réseau cristallin de polluants potentiels. Quoique les taux de polluants demeurent importants, aucune phase de ce type n'a été mise en évidence par DRX par Bellagh (2017). Les polluants sont majoritairement sous forme adsorbés en surface des minéraux ou en quantité suffisamment faible dans les minéraux pour ne pas être décelés par diffraction de rayons X, ou tout simplement à l'état de trace (colloïdes et particules fines) comme bon nombre d'oxyde de fer dans les sols. La limite de la diffraction des rayons X est alors atteinte.

La minéralogie quantitative permet également d'optimiser l'activation des argiles utilisées en tant que source d'alumino-silicate pour former des pouzzolanes ou un géopolymère



**Figure 17. Quantification des phases à l'aide de la méthode Rietveld dans des précurseurs argileux utilisés pour fabriquer des géopolymères. Evolution de la résistance en compression (échelle de droite) avec le taux d'amorphe estimé à l'aide d'un ajout de corindon (a) ou à partir du degré de cristallinité (b).**

M : microcline, MgCa : carbonate mixte de magnésium et de calcium

La quantification du taux d'amorphe dans le matériau via la méthode Rietveld est un outil précieux pour suivre l'activation des argiles. Dans le cadre de la thèse de [Luzu \(2019\)](#), l'argile verte de Romainville issue des travaux d'excavation du Grand Paris a été activée thermiquement à 850°C suivi d'une activation mécano-chimique (broyage) dont la durée imposée varie entre 30 à 300 minutes. La **Figure 17** met en évidence l'évolution « relative » de la composition minéralogique des argiles selon le mode d'activation. La même méthode d'ajustement des diffractogrammes dans la méthode Rietveld a été appliquée mais les pourcentages trouvés n'ont pas été validés par la méthode minéralo-chimique.

Notez également que les **quantités d'amorphe** trouvées en utilisant le calcul du degré de cristallinité et l'emploi d'un ajout de corindon sont assez proches. Le degré de cristallinité peut être donc être considéré comme un bon indicateur du taux d'amorphe. Dans un cas, un ajout de 15% de corindon (spike) a été introduit dans l'échantillon poudre à quantifier associé à une ligne de base polynomiale lors de l'ajustement du diffractogramme et dans l'autre cas, un polynôme de degré 1 est utilisé comme ligne de base pour calculer le degré de cristallinité. Ce dernier correspond au ratio entre les aires des pics associés aux phases cristallines et l'aire du ou des pics associés à l'amorphe c'est-à-dire l'aire sous la ligne de base. En suivant le taux d'amorphe relié à la capacité du matériau à se dissoudre en milieu alcalin, on cherche à expliquer l'évolution des résistances en compression (ou Rc). Les propriétés mécaniques sont en effet au cœur de la plupart des études géotechnique ou plus largement du génie civil. Les Rc sont mesurées sur la **Figure 17** sur le géopolymère curé pendant 48h. Enfin, ce process d'activation des argiles à base d'illite a fait l'objet d'un dépôt de brevet (action en cours) et la diffraction de rayons X a été mentionnée comme moyen pour vérifier les spécificités du matériau activé.

Enfin, dans le cadre de ce mémoire, **la minéralogie et la quantification des phases cimentaires** ne seront pas abordés en détail car il s'agit d'un sujet à part entière de recherche. Ce sujet fait l'objet d'une littérature abondante. Notez que sous la pression des cimentiers qui utilisent la méthode Rietveld pour une analyse en continu de la qualité de la poudre de clinker anhydre (mélange d'argile et de calcaire calciné à 1450°C) sortant de leur chaîne de production, les structures des phases cimentaires ont été établies depuis longtemps. De notre côté, ce sont les pâtes cimentaires en cours de durcissement ou bien durcies puis vieilles dans certaines conditions qui nous intéressent. Les environnements classiques de vieillissement, soit les classes d'exposition, sont décrites dans l'approche performantielle des bétons afin d'estimer généralement leur durabilité ([Baroghel Bouny, 2005](#)). Notez que l'évolution des bétons enterrés, comme c'est le cas d'une fondation rencontrée en géotechnique, est un sujet assez peu abordé si on compare à la vaste littérature portant sur la durabilité des structures aériennes beaucoup plus exposées aux sollicitations climatiques.

Les pathologies qui dégradent les propriétés mécaniques des bétons dans le temps avec une possibilité à terme de rupture sont :

- **l'alcali réaction** (non abordé dans ce mémoire) dont les effets sont observés via la pétrographie ou la microscopie électronique à balayage (les gels d'alcali sont souvent amorphes ce qui et la **diffusion des ions chlorure** qui peuvent former des sels de Friedel (chloroaluminates de calcium hydratés ou  $C_3A.CaCl_2.10H_2O$ ) ou s'adsorber sur les feuillettes de CSH
- **la réaction sulfatique interne** est reliée quant à elle à la formation d'ettringite secondaire  $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$  (et autres phases sulfatées) lorsque le matériau est au contact d'une eau sulfatée (eau de nappe pour les fondations) ou que le matériau contient des phases sulfatées en excès (présence de gypse dans les granulats par exemple) ou des sulfures à évolution lente (la pyrite dans les sols peut par exemple lentement se transformer en gypse en présence de calcite -[Wei et al., 2017](#))
- enfin **la carbonatation** est un phénomène en soit plutôt positif lorsqu'elle diminue la porosité par précipitation de calcite  $CaCO_3$  dans les pores mais elle entraîne également une diminution néfaste du pH du milieu cimentaire qui peut entraîner la corrosion des armatures noyées dans les structures renforcés. La présence de calcite (et autre polymorphe comme la vatérite qui apparaît souvent dans les pâtes cimentaires au contact de microorganismes) est un bon indicateur de la carbonatation. L'analyse thermique par ATD/ATG (plutôt que par diffraction de rayons X) permet généralement de doser les phases carbonatées dans les bétons de même que la teneur en portlandite  $Ca(OH)_2$  qui assure le maintien d'un pH alcalin élevé dans le béton (ce qui assure la passivation des armatures métalliques).



L'objectif principal des études sur les pâtes cimentaires, mortiers ou bétons est non seulement de comprendre le mécanisme d'hydratation qui opère avec la formation de plusieurs phases au cours du durcissement mais également de relier l'évolution des propriétés mécaniques à l'évolution des phases minérales en présence. Or non seulement la minéralogie va jouer un rôle sur les propriétés mécaniques développées mais également la porosité du matériau. Or, la variété des composants dans un béton à base de liant hydraulique en fait un matériau complexe. Les nombreuses études portant sur le ciment CEM I portland classique et pouvant être jugé potentiellement comme « simple » (clinker > 90% avec ajout de gypse) montrent déjà une certaine complexité (Bur, 2012), complexité qui augmente dans les ciments spéciaux. Or, en géotechnique en France, l'utilisation de ciments CEM III aux laitiers (avec 15% de clinker) est habituellement préconisée dans les **bétons de fondation** (constitués de 30% de ciment mélangé à des granulats) ou dans le **deep soil mixing** (10-12% de ciment mélangé au sol en place). Le processus d'hydratation de ces ciments spéciaux est différent de celui des liants Portland, comme nous le verrons dans le chapitre 4 portant sur la « Réactivité des argiles ». Dans le cadre des traitements aux liants hydrauliques des plateformes de chaussées, ce sont les liants de type CEM II qui sont très souvent utilisés (Bellagh, 2017) avec une quantité de l'ordre de 5% (ajout parfois couplé à un ajout de chaux de l'ordre de 1-2%).

Bahafid (2017) au cours de sa thèse a abordé de son côté le comportement d'un ciment class G HSR (High sulphate resistance) utilisé pour le scellement des tubes dans les puits géothermiques. Sa composition anhydre donnée par diffraction de rayons X couplée à la méthode Rietveld montre une teneur élevée en alite C3S ou silicate tricalcique  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (soit 57% alors que la gamme habituelle est de 35 à 65 %) et en aluminoferrite tétracalcique C4AF de formule  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  (soit 15.3% alors que la gamme habituelle est de 5 à 15 %). La composition du ciment class G étudié contient également 22.8% de bélite C2S ou silicate dicalcique  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_5$  (gamme habituelle de 10-40 %) et de 1.33% de célite C3A ou aluminat tricalcique  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (gamme habituelle de 0-15 %) avec 0.87% de périclase MgO, 0.85% de gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , avec des traces de calcite, aragonite et vaterite. L'étude de Bahafid (2017) a consisté ensuite à mettre en évidence l'effet de la température sur la prise cimentaire au vu de l'application géothermique visée. En effet, ce paramètre  $T^\circ\text{C}$  modifie les paramètres thermodynamiques qui contrôlent la dissolution/précipitation des phases cimentaires, processus à l'origine de la prise (durcissement) du liant. Pour ce faire, la diffraction de rayons X couplée à la méthode Rietveld a permis d'établir le diagramme d'assemblage des phases de la matrice cimentaire au cours de la prise : la prise est stoppée par lyophilisation ou bien échange eau-acétone avant analyse. Sont identifiées des phases toujours anhydres (ces phases sont en cours d'hydratation), de la portlandite, et des phases amorphes telles que les hydrates cimentaires de type CSH et CASH dont la structure feuilletée présente des similitudes avec celle des argiles. La forme cristalline des CSH est rare, telle que la jennite  $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , la tobermorite ( $11\text{Å}$   $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $14\text{Å}$   $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) et la thaumassite  $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  formée surtout pendant l'attaque sulfatique. On peut trouver de l'hydrogarnet (grenat hydraté) et l'hydrotalcite comme forme cristalline des CASH. De plus, la composition des hydrates CSH varie avec un rapport Ca/Si ou CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S) de 1.2 à 2.3 (Richardson, 1999). Notez que les compositions usuelles des CSH ou CASH dans les liants alcaliactivés (à base de minéraux tels que les laitiers, différents du clinker) peuvent descendre à des Ca/Si inférieurs à 1.2 (Myers et al., 2015). Or, les propriétés mécaniques sont supposées évoluer avec ce taux. Cela explique en partie la perte de résistance enregistrée au cours du temps sur des structures cimentaires soumises à un lessivage par les eaux de nappes dans un sol.

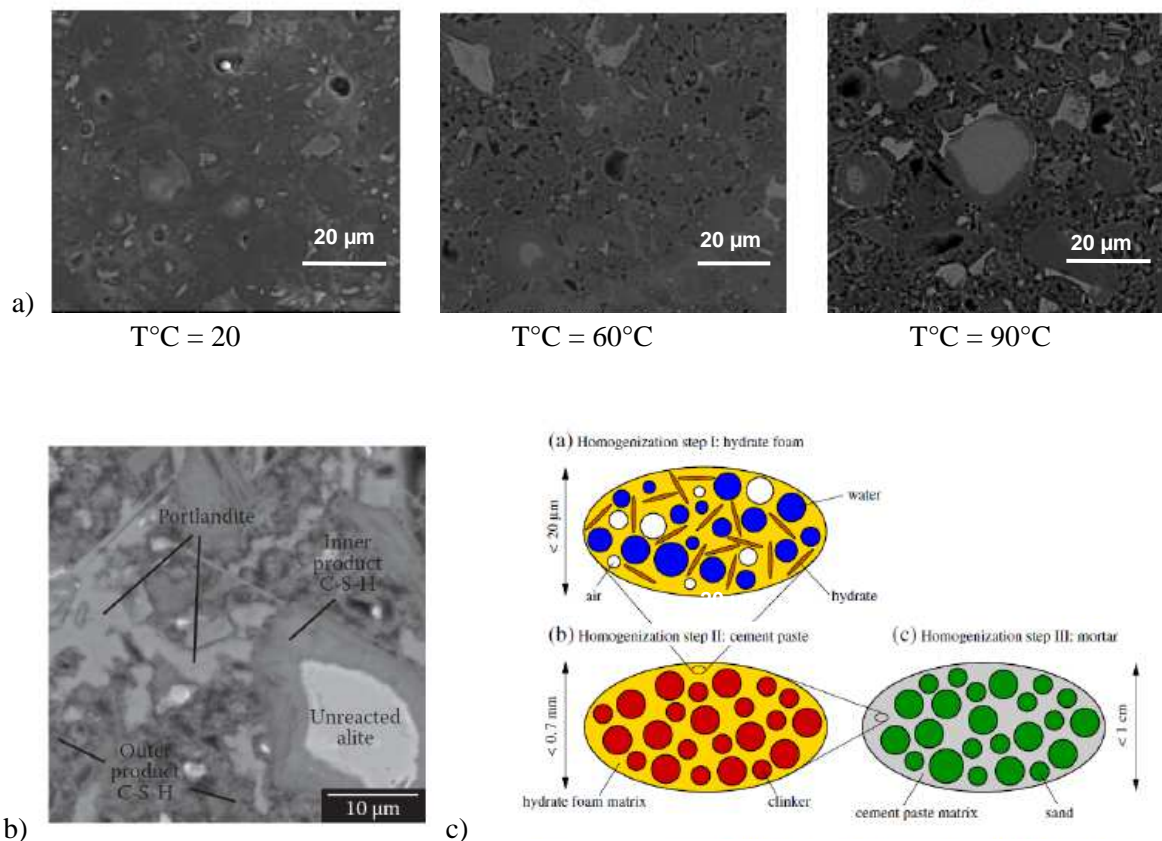
Pour quantifier les phases au cours de la prise (Tableau 10), Bahafid (2017) a utilisé avec succès la méthode Rietveld appliquée aux diffractogrammes poudre couplée à l'analyse thermique par ATG/ATD et des équations de conservations de la matière utilisant les analyses chimiques élémentaires par ICP/OES. Des équations sont en effet établies pour chaque élément chimique initialement présent dans le ciment anhydre puis cet élément est réparti dans les différentes phases identifiées en DRX au cours de la prise hydraulique à différentes températures. La résolution du système de n équations pour n éléments chimiques permet d'évaluer les quantités de chaque phase présente. Au final Les calculs minéralogiques quantitatifs couplés à des mesures de porosités, permettent de montrer que deux types de CSH coexistent dans la pâte hydratée et leur fraction volumique évolue avec la température de cure du ciment. On distingue des CSH de haute densité autour des particules de ciment qui s'hydratent et des CSH de basse densité entre ces dernières. Expérimentalement, les propriétés mécaniques de la matrice cimentaire chute lorsque la température

augmente, ce que l'on corrèle non seulement avec l'augmentation des pores capillaires mais également avec l'évolution des propriétés (c'est-à-dire la densité) et des quantités des deux types de CSH présents.

**Tableau 10. Quantification des phases à partir de la méthode Rietveld couplé à l'ATD ATG et des équations de conservation de la matière sur les pâtes cimentaires curées à différentes températures (Bahafid, 2017)**

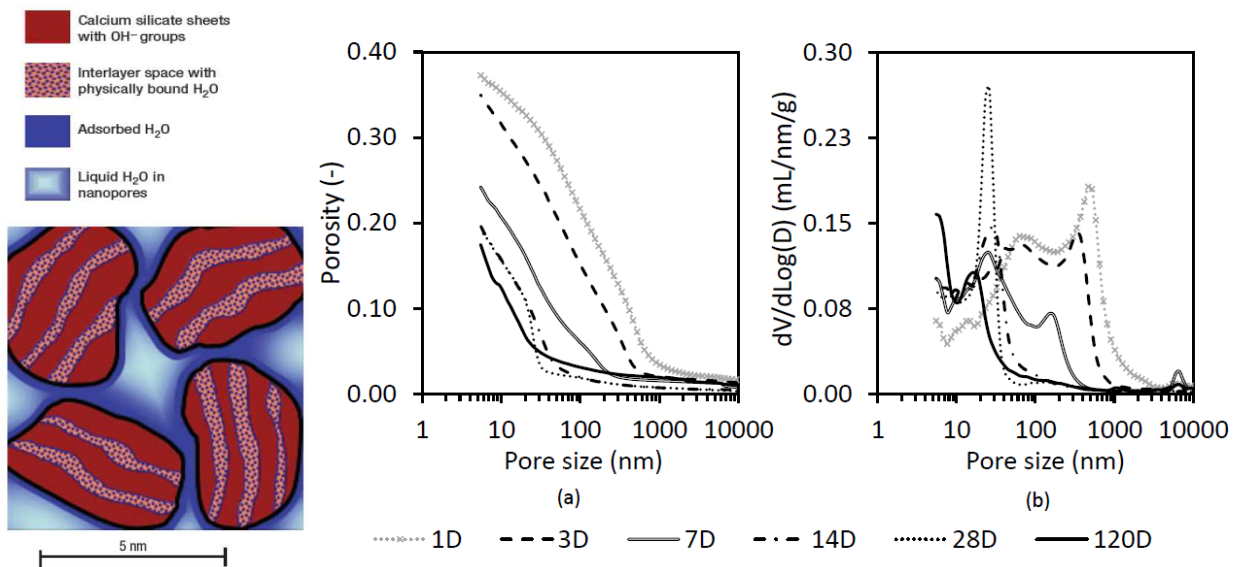
Temperature (°C)	7	20	40	60	90
C-S-H	42.84	46.12	49.44	47.44	45.65
Portlandite	17.63	19.89	20.63	21.20	22.75
Etringite	1.77	0.15	1.08	0.00	0.00
Afm	1.37	3.65	2.25	1.77	2.83
Si-Fe-Hydrogarnet	7.86	9.88	9.34	7.90	7.44
C <sub>3</sub> S	7.02	4.17	4.73	3.96	3.17
C <sub>2</sub> S	13.25	9.56	5.04	7.11	7.49
C <sub>3</sub> A	0.81	0.28	0.52	1.05	0.55
C <sub>4</sub> AF	7.66	5.45	5.80	7.22	7.58

Enfin, sous réserve de mesurer les propriétés mécaniques des différentes phases constitutives du matériau cimentaire observé sur la **Figure 18** (par exemple par nano-indentation), il est possible d'estimer ensuite les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique en utilisant des méthodes d'homogénéisation. Ce type d'approche montre de quelle manière la minéralogie quantitative peut être utilisée pour approcher les propriétés mécaniques d'un matériau à l'échelle macroscopique, propriétés au cœur des préoccupations du génie civil.



**Figure 18. a) Observation au MEB environnemental en mode électrons rétrodiffusés de pâtes de ciment durcies, découpées et polies (4 mois de cure immergée à  $T^{\circ}\text{C} = 20, 60$  ou  $90^{\circ}\text{C}$ ) image x 1300 / barre de  $50 \mu\text{m}$**   
**b) Observation similaire par Scrivener et al. (2016) de deux types de CSH dans une pâte cimentaire hydratée**  
**c) Représentation du volume élémentaire représentatif d'une pâte de cimentaire avec 3 niveaux de description pour les méthodes d'homogénéisation en micromécanique (Pichler, 2011, 2013)**

La connaissance de la minéralogie des pâtes cimentaires est également utilisée pour étudier le cas des sols argileux traités à la chaux ou traités au ciment (sol traité compacté avec peu d'eau), ainsi que le cas des sols traités à l'aide de la méthode du *tranch mixing* ou *deep soil mixing* (mélange autoplaçant de sol et de ciment avec une quantité d'eau permettant de se positionner au début de la zone d'ouvrabilité). Dans tous les cas, la formation d'hydrates cimentaires est attendue. Cependant contrairement aux bétons hydrauliques classiques, ces pratiques du génie civil mettent en jeu un ajout de ciment ou de chaux de 2 à 12% au maximum (contre 20-30%). Etant donnée la nature amorphe des hydrates cimentaires formés, il est extrêmement compliqué de détecter la présence du ciment ou des hydrates dans les sols traités. Nous sommes là encore limités par le seuil de détection de la diffraction de rayons X, par la difficulté à caractériser des amorphes en DRX et par le fait que les argiles sont des perturbateurs de prise cimentaire. Rappelons que les sables introduits dans un mortier sont « propres » c'est-à-dire sans argiles. Il existe cependant un moyen détourné via la porosité mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure (PIM), de suivre l'évolution de la minéralogie d'un sol traité à la chaux ou au ciment au cours de la cure (prise). En effet, dans certains sols traités à la chaux ou au ciment tout comme dans les pâtes cimentaires pures (**Figure 19b**), la précipitation de nouvelles phases dans les pores du sol engendre une modification du réseau poreux notamment dans la gamme des nanopores et des micropores. La porosité existante peut disparaître, ou du moins la taille des pores peut diminuer par remplissage alors qu'une nouvelle famille de pores de taille nanométrique peut apparaître, ces pores correspondant à des espaces entre « particules » ou « agrégats » d'hydrates néoformés tels que schématisés par **Mikhail et al. (1966)** sur la **Figure 19a**. D'autres exemples seront donnés dans le chapitre 4 traitant de la réactivité des argiles dans les sols traités à la chaux ou dans les mélanges sol/ciment réalisés à l'aide de la méthode du *tranch mixing* (ou *deep soil mixing*).



**Figure 19.** (a) Schéma des globules de CSH d'après des observations SANS et SAXS (diffusion de neutrons ou de rayons X aux petits angles) (**Mikhail et al., 1966**), (b) Courbe de porosité  $n$  reliée au volume cumulé de mercure introduit dans le matériau et courbe d'intrusion différentielle ou distribution de taille de pores. Ces courbes sont obtenues sur un ciment de classe G curé à 20°C pendant une durée de 1 à 120 jours (**Bahafid, 2017**).

## Conclusions et perspectives du Chapitre 1

L'application des méthodes de quantification dans le cadre de ce mémoire montre qu'il existe une incertitude sur les quantités de phases minérales présentes dans un géomatériau quelle que soit la méthode utilisée pour les quantifier. De plus, l'incertitude des mesures quantitatives est trop souvent oubliée dans la littérature laissant croire à tort à une parfaite maîtrise du processus de quantification des phases dans des géomatériaux complexes.

Malgré ses défauts ou ses limites, la diffraction de rayons X reste la technique la plus utilisée pour quantifier les phases mais elle requiert une certaine maîtrise notamment en ce qui concerne la quantification des argiles (comme les interstratifiés par exemple). Une attention particulière doit être portée aux étapes de préparation soit l'échantillonnage, séchage, broyage, tamisage, sous-échantillonnage et remplissage des porte-échantillons ainsi qu'au protocole de préparation des lames orientées.

La validation des quantités fournies par la DRX couplée à l'analyse Rietveld devrait être appliquée systématiquement en faisant appel à des techniques complémentaires. On note que ces techniques jugées comme complémentaires à la DRX sont utilisées par certains auteurs pour identifier voire quantifier les minéraux argileux de manière directe ou indirecte (*Hubert, 2008*) telles les analyses thermiques (ATD/ ATG, DSC...), la capacité d'échange cationique CEC (*Pentrák, 2012*), l'adsorption de gaz (*Bentahar, 2010*), l'analyse d'image par microscopie électronique à transmission en utilisant la distribution de taille de particule (*Shah et al. 2007*) ou la densité des particules (*Fornes et al. 2001*), les techniques de spectroscopie infrarouge (FTIR) (*Bagampadde, 2007*), etc....

L'analyse chimique par ICP/OES (ou par fluorescence X non utilisée au cours des travaux présentés dans ce mémoire) qui donne la composition chimique élémentaire du matériau peut être utilisée pour quantifier les phases minérales si la nature des phases et la composition chimique de chaque phase minérale qui compose le mélange sont connues avec précision (la DRX est donc requise). C'est cette approche que nous avons utilisée pour proposer une méthode minéralo-chimique de validation/affinement des compositions minéralogiques fournies par la méthode Rietveld. Pour cela, nous utilisons une formule stoechiométrique « standard » de chaque phase et nous nous laissons la possibilité de faire varier la composition chimique des phases, notamment celles des argiles afin d'ajuster les mesures de CEC, les mesures thermiques par ATG/ATD et les mesures chimiques par ICP/OES obtenues après dissolution du matériau étudié. Cette approche est cependant limitée en présence de matière organique (impactant la CEC), d'amorphe dont la composition est inconnue ou d'interstratifiés. Sous réserve de faire certaines hypothèses, les exemples que nous avons décrits montrent que la méthode minéralo-chimique permet cependant de valider les jeux de paramètres quantitatifs les plus probables.

En termes de perspectives, mes objectifs seront de:

- approfondir ma connaissance de la diffraction de rayons X et des paramètres qui gouvernent la forme des pics de diffraction des argiles puis compléter les structures à introduire dans la méthode Rietveld et en particulier celles des interstratifiés ou des argiles gonflantes. Il s'agit d'effectuer un travail de veille bibliographique afin de collecter ces données dans la littérature. Une attention particulière devra être portée aux interstratifiés que je ne maîtrise pas à l'heure actuelle. La prise en main logiciels couplés BGMN et PROFEX doit être envisagée au vue des résultats obtenus par deux des trois gagnants de la Reynolds Cup 2018.
- créer ma propre base de données des diffractogrammes de phases argileuses quasi « pures » (évaluation des coefficients RIR ou MIF). Le développement d'un spray dryer de laboratoire pouvant être couplé à un four de calcination (projet calmispray en cours) devrait permettre de réduire les problèmes d'orientation préférentielle. L'acquisition d'un broyeur McCrone à la place du broyeur planétaire à billes de carbure de tungstène actuellement utilisé, serait un plus permettant de s'affranchir de toute détérioration des matériaux au cours du broyage
- enfin, automatiser les calculs réalisés actuellement manuellement dans un fichier excel associé à la méthode minéralo-chimique. Cela requière un développement numérique.

## 2 Chapitre 2 - Retrait-gonflement des sols argileux : liens entre microstructure et propriétés mécaniques/hydriques

La littérature concernant le phénomène de retrait gonflement des sols est particulièrement abondante tant du point de vue géotechnique que dans le domaine de la physico-chimie des argiles ([http://www.georisques.gouv.fr/nature-du-phenomene#desc\\_phen](http://www.georisques.gouv.fr/nature-du-phenomene#desc_phen)). Une synthèse bibliographique rédigée dans le cadre du projet « Alea Retrait Gonflement et Incidence sur les Constructions » ou « ARGIC » (Audiguier et al., 2007) rassemble les bases pour bien comprendre ce phénomène qui met en jeu des argiles et l'eau du milieu environnant, de même qu'un certain nombre d'articles/livres de synthèse (Anderson et al, 2010).

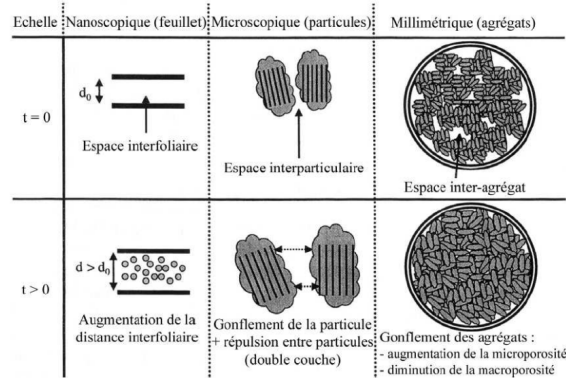
Compte tenu de leur structure minéralogique et de leur charge permanente négative compensée par des cations du milieu environnant, les argiles dites « gonflantes » ont la capacité d'absorber de l'eau et de se déformer (augmentation possible de plus de 100% de leur volume). Ce **gonflement qualifié de « cristallin »** se produit entre les feuillets argileux et la distance interfeuillelet des argiles dites gonflantes (ou smectite) varie, par exemple entre  $d = 10$  et  $17\text{\AA}$  pour une montmorillonite. Ce phénomène est amplifié par le **gonflement « osmotique »** qui opère pour uniformiser les concentrations en ions dans les différents compartiments poreux du sol. En effet, pour compenser l'afflux de cations dans l'espace interfeuillelet pour compenser la charge négative des argiles, de l'eau par phénomène osmotique va pénétrer entre les feuillets argileux. Reste un gonflement par adsorption et capillarité de l'eau mettant en jeu les particules argileuses micrométriques et les agrégats de particules dont l'agencement forme une microstructure poreuse. Il s'agit alors d'un **gonflement inter-particulaire** qui peut toucher toutes les argiles, même non gonflantes.

Ces processus d'hydratation des argiles puis de gonflement se traduisent à l'échelle macroscopique par un changement de consistance avec la teneur en eau. Les matériaux argileux passent ainsi d'un état dur et cassant lorsqu'ils sont secs, à un état plastique et malléable à partir d'une certaine teneur en eau. Les limites d'Atterberg  $w_p$  et  $w_L$  définissent alors les quantités d'eau qui permettent d'atteindre ces changements de consistance.

Si le phénomène de gonflement lors de l'humidification des sols semble « simple » de prime abord, ce phénomène s'avère assez complexe à l'échelle de la microstructure d'un sol. En effet, il peut se produire en **phase vapeur ou au contact d'eau liquide** à partir d'un état sec ou humide ce qui entraîne l'apparition de gradient plus ou moins fort à partir de la surface des sols ou des échantillons. Notez qu'en géotechnique ou dans le domaine des fondations, ce sont les interactions avec l'eau liquide (avec la pluviométrie) qui sont généralement considérées et non pas les interactions avec la phase vapeur (excepté pour les sols les plus superficiels). Le retrait quant à lui est souvent considéré comme le pendant du gonflement alors qu'il ne se produit qu'en présence d'air plus ou moins humide. Retrait et gonflement sont des phénomènes complexes également car ils mettent en jeu différents types d'eau que l'on peut caractériser par l'énergie (par exemple thermique) nécessaire pour les extraire. On rencontre **l'eau interfeuillelet** fortement liée aux cations interfoliaires ou à la surface de l'argile, **l'eau chimie-sorbée** formant des groupements hydroxyles réactifs sur les surfaces latérales des feuillets argileux, **l'eau physi-sorbée** dans la double couche autour des particules argileuses qui possèdent une charge et **l'eau gravitaire** libre de circuler. Ces différents types d'eau sont indissociables des différents types de pores présents dans le sol allant d'une taille nanométrique à plurimicrométrique voire millimétrique (espace interfeuillelet, pore lenticulaire ou intra-particulaire, inter-particulaire ou intra-agrégats, et pore inter-agrégats voire inter-cluster – le terme cluster renvoie à une motte ou un bloc de sol). Une description précise de la microstructure (organisation) des particules du sol est alors nécessaire pour bien comprendre le processus de gonflement et de retrait et leur impact sur les propriétés des sols. On trouve ainsi dans la littérature un certain nombre de descriptions schématisées de la structure porale telle que proposée sur la **Figure 20**. Nous y reviendront plus loin.

La description des étapes du processus d'humidification et de séchage diffèrent en fonction de la **présence d'eau liquide** dans les pores ou au contact d'une phase **vapeur d'eau**. Au contact d'eau liquide, les échantillons de sol par remontée capillaire ou immersion vont jusqu'à la saturation des pores (voire au-delà lorsque débute la dispersion), avec la présence de forts gradients de teneur en eau et d'une cinétique particulière d'intrusion de l'eau liquide. On se réfère alors au domaine des sols non saturés. Quant à l'étape

de séchage, il produit le drainage des sols en sub-surface mais ce dernier est généralement restreint en profondeur avec l'installation d'un profil de teneur en eau dans les sols en fonction de  $z$ . Un séchage complet du sol n'est jamais atteint hormis au contact de la surface ou en présence d'une forte fissuration qui permet à l'air de pénétrer profondément. Le sol peut ensuite se ressaturer sous l'effet d'un nouvel apport d'eau de surface. L'eau progresse dans le sol compte tenu des effets de succion matricielle et osmotique.



**Figure 20. Le gonflement des sols argileux : vue schématique d'un processus qui opère à plusieurs échelles**

**En présence de vapeur d'eau** telle qu'imposée lors de l'acquisition d'isotherme d'adsorption d'eau, on distingue à faible hygrométrie une eau adsorbée couche par couche sur les particules argileuses (ou plus exactement dans les espaces interfeuillet) voire une eau de condensation capillaire entre les particules/agrégats argileux (condensation de l'eau aux points de contact). La cinétique lente imposée permet de limiter les gradients et d'atteindre le quasi-équilibre à chaque point de mesure de l'isotherme. On assiste ensuite au remplissage des pores autour de 60% d'humidité relative (HR) mais la saturation ou sursaturation (avec dispersion du sol) telle qu'en présence d'eau liquide n'est généralement pas atteinte. La description d'un tel comportement est important dans le cadre de la construction en terre crue où le matériau terre une fois sec est soumis à des cycles humide/sec en phase vapeur sans contact avec de l'eau liquide dont les effets sont plus bien plus destructurants.

En cela, les deux processus d'humidification, en phase vapeur et au contact d'eau liquide, divergent. Quant au séchage, il se fait par évaporation de l'eau via la surface du sol au contact de l'air lorsqu'il s'agit de brique de terre crue ou de sol proche de la surface (d'autres processus de séchage peuvent bien entendu être imposés de manière artificielle en laboratoire). En contrôlant l'hygrométrie de l'air, il est possible de réduire les gradients d'humidité dans les échantillons de sol et d'atteindre un certain état d'équilibre à chaque instant, ce qui donne au final une cinétique de séchage très lente. Ce paramètre est par ailleurs déterminant dans l'apparition de la fissuration. A l'inverse en présence d'eau liquide, il n'est pas possible de maîtriser la cinétique d'intrusion de l'eau et donc les gradients.

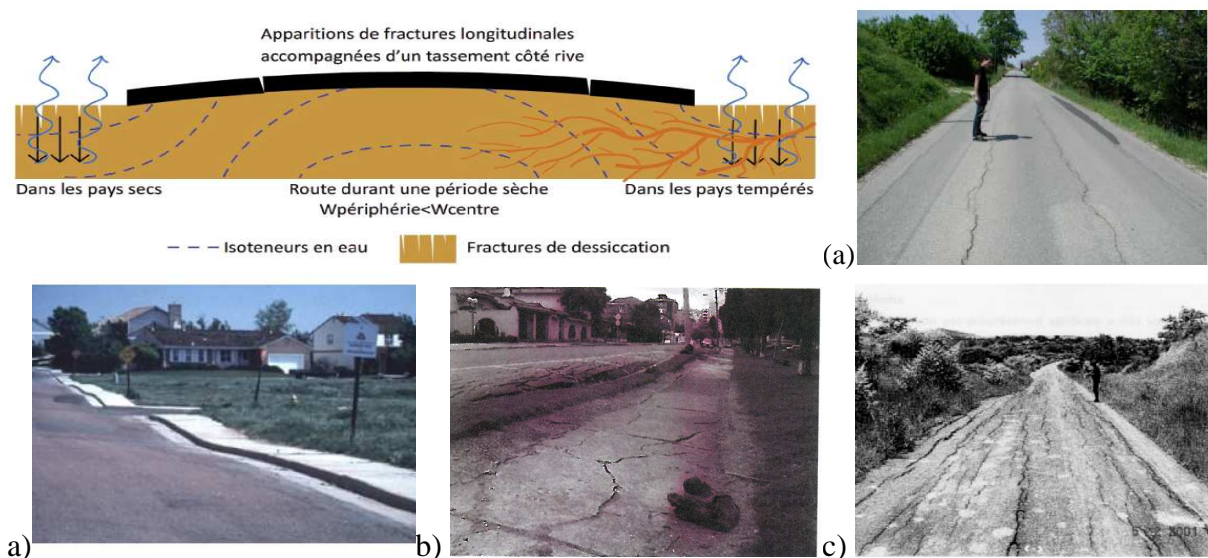
En conclusion, ces premiers éléments montrent la complexité des phénomènes de retrait et que les processus d'hydratation et de déshydratation peuvent varier en fonction des conditions et des gradients. Microstructure des sols, type de pores et type d'eau, processus de séchage ou d'humidification seront discutés au fur et à mesure dans ce chapitre et le chapitre suivant traitant plus spécifiquement de la charge de surface des argiles et de son rôle. Le présent chapitre va commencer par une présentation des résultats opérationnels obtenus dans le projet ARGIC/ARGIC2 puis les déformations des matériaux soumis à des variations hydriques seront mises en regard de la microstructure et de la minéralogie des sols étudiés, avec un focus particulier sur le processus de séchage. De plus, ce sont les comportements en présence d'eau liquide (tels que dans les sols sous les fondations) qui seront essentiellement décrits dans ce mémoire. L'étude des comportements en phase vapeur est en cours dans le cadre de la thèse de L. Masson sur la terre crue

## 2.1 Origine et gestion de l'aléa retrait-gonflement

Le gonflement des sols dont il est question dans ce chapitre est de nature « hydrique » et plus exactement « **hydrique/chimique** » lié aux particules argileuses mais on rencontre également dans les sols :

- un gonflement « **chimique** » comme en présence de chaux CaO ou d'anhydrite CaSO<sub>4</sub> qui s'hydratent pour donner de la portlandite (chaux éteinte) et du gypse respectivement,
- un gonflement « **mécanique** » par décompression d'un matériau initialement chargé du poids des terres avant son extraction du sol, ou bien compte tenu de sa pression de pré-consolidation  $\sigma'_p$ . En effet, lorsque le chargement actuel du sol est inférieur au chargement maximal du sol à un moment donné de son histoire géologique (déchargement par altération/érosion/lessivage, changement d'état des contraintes lors d'une excavation, ou du creusement d'un tunnel), alors ce sol peut gonfler de lui-même. Initialement à l'équilibre, les sols gonflants en place et sous contrainte ne présentent pas de variations volumiques. Pour cela, il faut qu'un déséquilibre au niveau des contraintes mécaniques ou un déséquilibre hydrique survienne. Ce déséquilibre peut également provenir d'une variation de nappe ou d'une opération de drainage des couches superficielles. Dans ce cas, on a affaire à un gonflement « **hydrique/mécanique** ». En effet, la variation du niveau de la nappe modifie le champ de pression interstitielle  $u$  et influence l'état de contrainte ce qui induit des variations de volume dans le milieu. Ce phénomène se produit en présence ou non d'argile.

Si le phénomène de gonflement « **hydrique/chimique** » est largement décrit dans la littérature avec la présence de multiples classifications des sols gonflants, le phénomène de retrait (que l'on pourrait croire à tort comme le « symétrique » du gonflement) est beaucoup moins abordé. Pourtant ce phénomène qui touche plus particulièrement les zones tempérées est à l'origine de la majorité des dégâts sur les maisons individuelles en période de sécheresse en France, alors que le phénomène de gonflement génère de la sinistralité plutôt dans les régions sèches autour des tropiques (ou dans la région méditerranéenne en France). Dans un cas comme dans l'autre, c'est la répétition de cycles climatiques humides/secs qui sont à l'origine d'une « fatigue » du matériau et par la suite des désordres sur les structures (fissuration des maisons ou des chaussées - **Figure 21**).



**Figure 21.** Observation de pathologies sur les chaussées, se manifestant par de la fissuration longitudinale. Exemple à a) Mormoiron (France), b) USA (Tuller et al. 2004), c) Bogota, d) Madagascar. En France, les dégâts observés sur des routes départementales arborées sont souvent réduits lorsque les arbres sont abattus le long des routes (arrêt du pompage de l'eau par les racines).

Pour mieux comprendre les origines du phénomène de retrait/gonflement et donc diagnostiquer si un sol est potentiellement à problème, puis gérer les conséquences possibles en anticipant les effets lors de la mise en

place de fondation ou de la réparation des structures endommagées positionnées sur ces sols (objectif de réduction de la pathologie), il faut tenir compte :

- non seulement de la minéralogie des sols (présence d'argiles gonflantes) soit la géologie
- mais également de l'état hydrique « habituel » des sols géotechniques dans la région concernée (état sec en région désertique et état humide en climat tempéré)
- et du climat de cette région (pluviométrie, températures maximales, durée des périodes sèches...).

Notez que la géologie et le climat vont de pair pour expliquer la présence de certaines argiles (**Figure 22**).

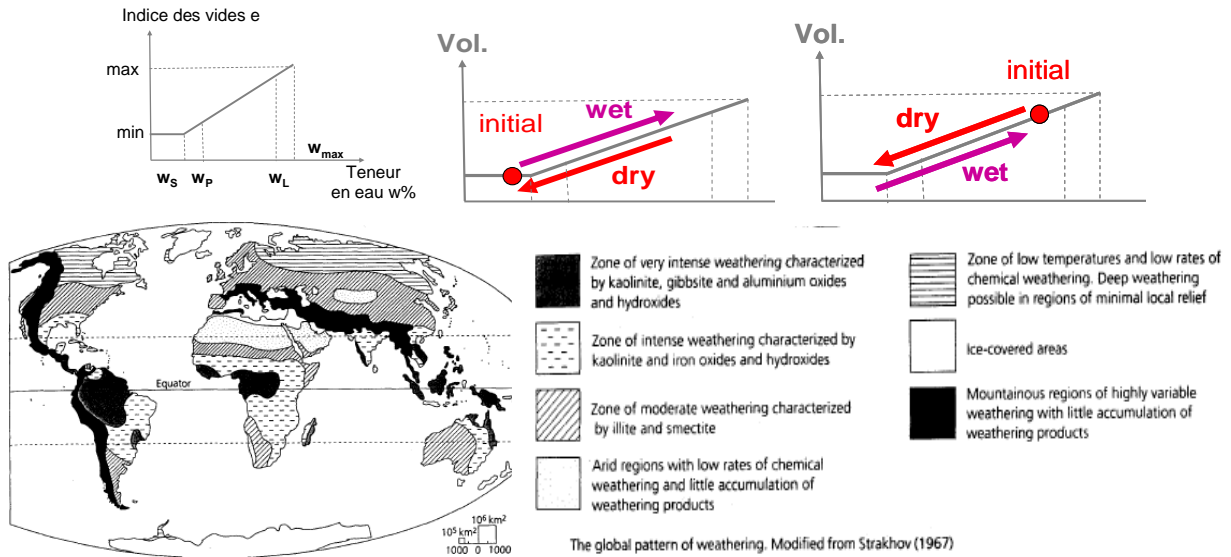
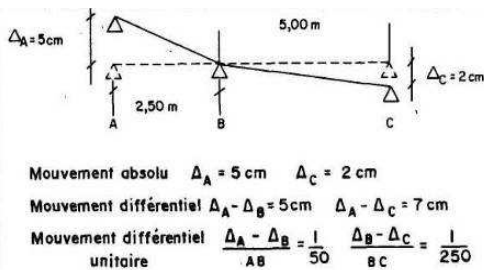
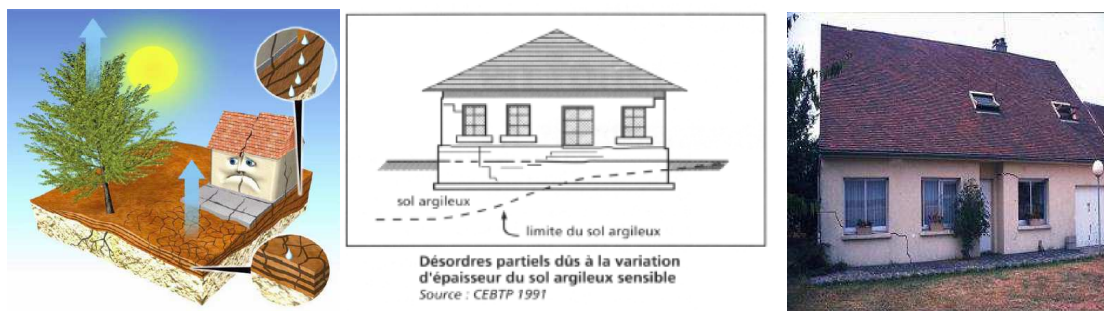


Figure 22. a) Variation d'indice des vides (variation volumique) avec la variation de teneur en eau des sols entre la teneur en eau maximum du sol  $w_{max}$  et  $w_s$  (ou  $w_r$ ) la limite de retrait. Origine des pathologies : gonflement des sols en zone aride et retrait des sols en zone tempérée. b) Variabilité de la nature des sols argileux en fonction du degré d'altération imposé par le climat.



deformation	Damages
1/1000	Plaster cracks
1/600	Development of the cracking of the structures
1/500	The limit from which a crack is no longer acceptable in a building
1/300	Possible cracks in the bearing walls (murs porteurs) on the footing
1/250	Possible cracks in the bearing walls on strip footing. Perte de portance des poutres entre poteaux sur semelle isolée
1/150	Important cracking in bearing walls and filling walls. Serious structural damages leading to general instability of the building.

Figure 23. Schématisation du phénomène de tassements différentiels sous une maison individuelle entraînant la fissuration des murs et de la structure. Tableau de correspondant de la déformation imposé à une fondation et des dommages qui s'en suivent (Mouroux et al., 1988)



En effet, durant une période de sécheresse, le front d'assèchement du sol va progresser en dessous des fondations des maisons ou d'une chaussée, créant un gradient hydrique d'un point à l'autre de la fondation. Des tassements différentiels, tassements d'intensité variable en fonction de la teneur en eau du sol, vont par conséquent être générés en présence d'argile à forte sensibilité au retrait-gonflement. Cette différence de tassement sera accentuée par la variabilité de la nature et des épaisseurs des couches d'argile sous la structure. La semelle de fondation de la maison ou la structure de la chaussée sont capables de se déformer dans une certaine mesure pour accompagner ces tassements différentiels mais à partir d'un certain delta de tassement, la fissuration de la structure se produit pour relâcher les contraintes (**Figure 21 et Figure 23**).

Or, les périodes récentes de déficit hydrique (1976, 1989-1991, 1996-1997, 2003 voire 2017, 2018, 2019) ont mis en évidence une vulnérabilité croissante des constructions individuelles d'autant plus que la reconnaissance systématique des sols avant travaux pour une maison individuelle n'est obligatoire que depuis peu. Depuis la vague de sécheresse des années 1989-91, le phénomène de retrait-gonflement a été intégré au régime des catastrophes naturelles mis en place par la loi du 13 juillet 1982 (régime CATNAT). En l'espace de dix ans, ce risque naturel est devenu en France le deuxième poste d'indemnisation derrière les inondations et le montant total des remboursements effectués à ce titre était évalué à la fin de l'année 2002 par la Caisse Centrale de Réassurance à environ 3,3 milliards d'euros, ce qui correspond à plusieurs centaines de milliers de maisons sinistrées sur l'ensemble de la France depuis 1989. Les événements caniculaires survenus en 2003 ont encore accentué ce phénomène, puisque plus de 7000 communes ont été touchées, réparties dans 75 départements et plus de 2600 d'entre elles ont été reconnues en état de catastrophe naturelle vis-à-vis du retrait-gonflement des argiles.

Certaines régions ont été plus particulièrement touchées et ceci en étroite relation avec la nature géologique des sols support. C'est le cas en particulier de la plaine des Flandres, de la partie sud et est du bassin de Paris, du fossé de la Limagne, de la région d'Apt et surtout de l'ensemble des coteaux molassiques du Sud-Ouest, entre Agen et Toulouse (**Figure 8**). Les événements survenus en 2003 ont confirmé à l'époque la nécessité de développer les connaissances scientifiques et techniques concernant la « **sécheresse géotechnique** », à la fois pour mieux caractériser le phénomène et faciliter la reconnaissance de conditions climatiques exceptionnelles de nature à déclencher des sinistres, et pour mieux en prévenir les conséquences.

La **sécheresse géotechnique** (contrairement à la sécheresse météorologique ou agronomique<sup>9</sup>) considère des variations de teneurs en eau w% dans les différentes couches du sol superficiel jusqu'à une profondeur où aucun effet (déformation) n'est observé. Cette profondeur est liée à la nature du sol et au climat de la région. En fait, la profondeur du sol affectée par les variations de w% est assez peu connue. Un front de dessiccation de 1-3 m peut être atteint dans les régions du Nord de la France selon les observations sur le site expérimental de Merville (Projet ANR ARGIC) et jusqu'à 7-10 mètres dans le Sud de la France sur le site Mormoiron (Site instrumenté par le BRGM). La connaissance de cette profondeur de sol affecté par un épisode de sécheresse permet de distinguer une sécheresse « normale » qui ne doit pas endommager les structures bien conçues d'un phénomène « anormal » qui pourrait déclencher une indemnisation en cas d'apparition de dégradation. La profondeur « normale » doit servir en principe à définir la profondeur d'ancrage des fondations d'une maison.

Si les profondeurs de mise hors gel des fondations superficielles des maisons ne sont pas toujours respectées (50-90cm selon les régions), l'ancrage encore plus en profondeur des fondations pour s'affranchir des problèmes de retrait-gonflement implique un surcoût indéniable surtout si des micropieux sont préconisés. D'où la question : vaut-il mieux réparer ou bien renforcer initialement les structures. Généralement, le simple fait de mettre en place un sous-sol total enterré ou bien de construire un second étage résout une grande partie des problèmes liés au retrait-gonflement. Cela permet non seulement de gagner de l'espace de vie mais également d'enfoncer les fondations jusqu'à une couche de sol potentiellement non soumise à des variations hydriques dans le premier cas ou d'augmenter le poids de la construction dans le second cas (ce qui grâce à la charge supplémentaire permet potentiellement de dépasser la pression de gonflement du sol). Notez cependant que si le gonflement d'un sol peut être maîtrisé en appliquant une charge, le retrait ne peut être empêché mécaniquement.

---

<sup>9</sup> **Sécheresse agronomique** : en relation avec la teneur en eau de la couche superficielle des sols qui affecte les plantes : la sécheresse signifie un manque d'eau empêchant une plante de se développer normalement. Elle se caractérise par une teneur en eau du sol en deçà du point de flétrissement. **Sécheresse météorologique** : en relation avec un manque de précipitations couplé à des températures élevées en été (sécheresse en été mais aussi en hiver).

Notez également que les actions pour prévenir les sinistres liés au retrait-gonflement des sols en France concernent essentiellement la structure et pas ou peu le sol support. On préconise une adaptation du mode constructif allant du simple respect des recommandations stipulées dans les DTU<sup>10</sup> à la mise en place de chaînages supplémentaires pour rigidifier la construction (chaînages verticaux, horizontaux aux angles et autour des ouvertures). Notez qu'une structure simple comme la « MISS » ou « maison instrumentée soumise à des sollicitations » représentée sur la **Figure 24** construite dans le cadre du projet ANR ARGIC a parfaitement résisté à une sollicitation de type tassement différentiel si aucune malfaçon n'est introduite lors de l'exécution des travaux (la structure sur terre plein posée sur des fondations sur vérins a résisté même en l'absence de contact entre les vérins et la semelle de fondation sous la moitié de la maison). Outre une rigidification, on peut également rendre plus flexible la structure pour éviter la fissuration (mesure rarement appliquée en France) ou utiliser des fondations spéciales (micropieux, plots dont le nombre et la profondeur d'ancrage sont à définir, semelle continue épaisse de type demi-moule à gaufre...).



Règles pour le calcul des fondations superficielles	DTU 13.12	DTUP 11-711
Travaux de bâtiment, ouvrage en maçonnerie de petits éléments - parois et murs partie 2 : règles de calcul et dispositions constructives minimales	DTU 20.1	NF P10-202-2
Règles BAEL 91 révisées 99. Règles techniques de conception et de calcul des ouvrages et constructions en béton armé suivant la méthode des états limites.	DTU P18-702	
Travaux de fondations profondes pour le bâtiment - Partie 1 : Cahier des clauses techniques	DTU 13.2	NF P11-212-1
Bases de calcul des constructions. Charges d'exploitation des bâtiments.		NF P06-001

**Figure 24.** a) Chaînage métallique verticaux et horizontaux au niveau de la dalle plancher au dessus des 3 rangées de parpaings de la fondation sur semelle filante en béton de la MISS - (b) Maison instrumentée soumise à des sollicitations (MISS) construite au CER de Rouen (projet ANR ARGIC) et c) Micro pieux pour ancrer en profondeur les fondations d'une maison individuelle. Tableau des règles de construction et DTU pour les constructions individuelles.

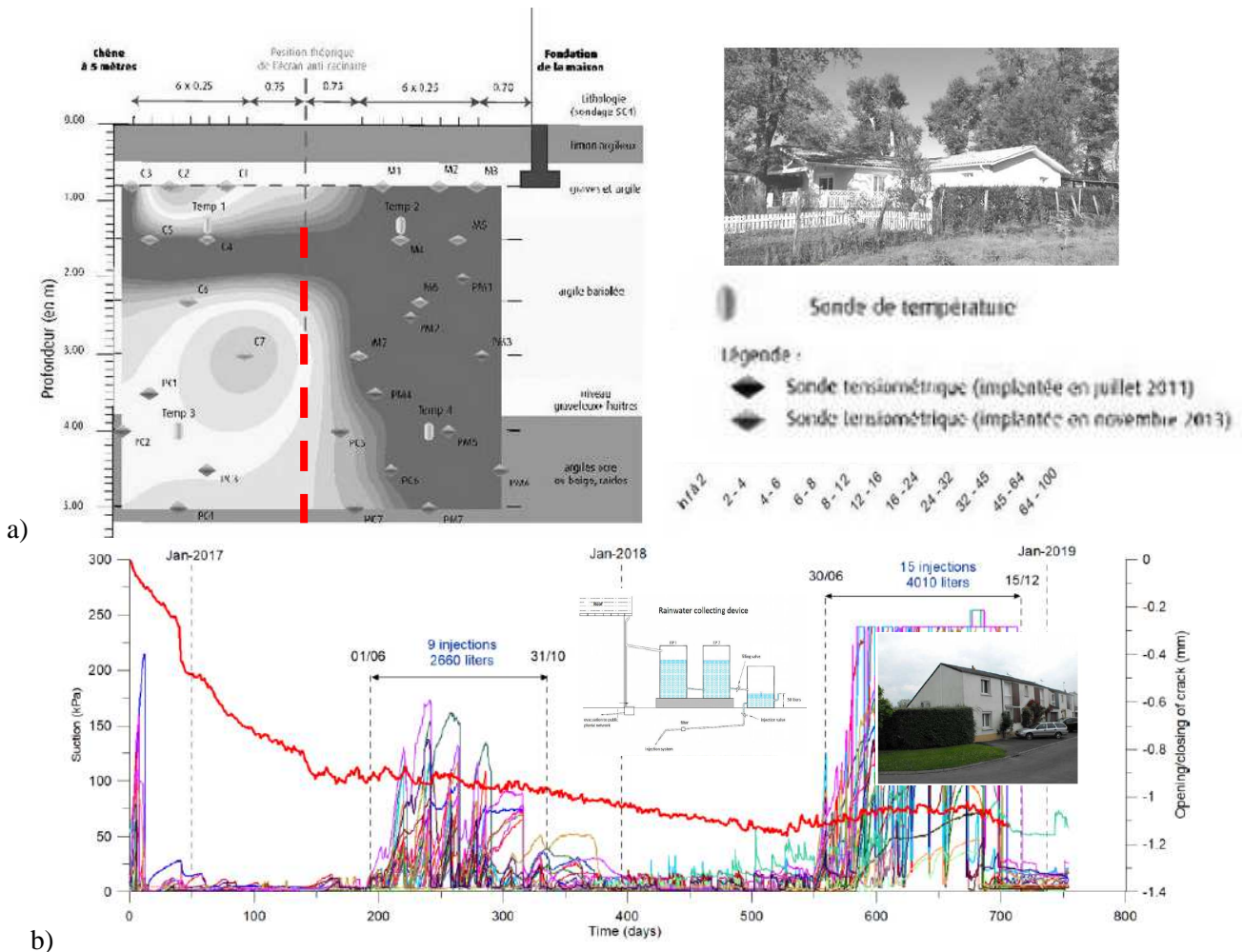
Parallèlement, plusieurs options sont envisageables (mais non utilisées en France au niveau des constructions individuelles) pour réduire les tassements liés au retrait-gonflement des sols :

- **Une stabilisation des déformations à l'aide de traitements** : des colonnes de chaux (utilisées pour stabiliser le sol support d'une chaussée dans la région de Toulouse), le traitement à la chaux (ajout et malaxage puis compaction est une méthode utilisée en Europe pour les opérations de terrassement lors de la construction de chaussée alors que les USA et le Canada étendent ce traitement aux assises de maisons), le traitement avec des sels ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{KCl}$  sont utilisés en Afrique du Nord), l'injection de résine (carboxy-méthylcellulose – CMC) pour réparer une structure endommagée en faisant remonter la structure après tassement. Les effets de la chaux, du ciment, de sel ou de solution de silicate de sodium utilisée pour la géopolymérisation sont discutés dans le **chapitre 4** du présent manuscrit.
- **Une stabilisation des déformations en réalisant une substitution ou dilution** : il s'agit de mélanger le sol en place avec un matériau peu sensible au retrait-gonflement de manière à réduire la sensibilité du mélange aux variations hydriques. On peut aussi enlever la couche de sol de surface qui est problématique dans le cas où la couche gonflante est mince (méthode utilisée aux USA mais

<sup>10</sup> La conception des constructions individuelles doit être conforme habituellement avec 4 critères: 1- hors gel: les profondeurs sont connues et déterminées par la localisation du site, 2- la capacité de charge doit être suffisante en l'absence de gonflement, 3- la fondation ne doit pas être soulevée en cas de gonflement, 4- le tassement différentiel doit être acceptable (!).

pas en France à cause du coût), utiliser un lit de sable en surface ou des blocs d'enrochement sur une couche épaisse afin de supprimer l'effet capillaire à l'origine de l'évaporation de l'eau des sols par la surface vers l'atmosphère.

- **Une stabilisation des déformations en contrôlant la variation des teneurs en eau** sous les fondations par la mise en place de protection passive ou active : le maintien de l'humidité sous la fondation par la mise en place de géo-membranes doit permettre de limiter l'avancée du front de dessiccation et des écrans anti-racine doivent réduire le pompage des racines en période de sécheresse. La présence d'un arbre isolé ou de certaines espèces d'arbustes est la principale cause de tassement différentiel, ce qui explique l'élimination de la végétation avant l'instrumentation du site de Roaillan sur la **Figure 25** (site instrumenté par le CEREMA de Blois). La profondeur d'enfouissement de l'écran anti-racine et son étendue latérale sont difficiles à définir pour un optimum d'efficacité. Une connaissance du fonctionnement racinaire des arbres et des mouvements d'eau dans les sols sont requis. L'injection d'eau contrôlée sous les fondations sur la **Figure 25** à partir d'une réserve d'eau de pluie est une autre option qui a été testée dans le cadre de l'Opération de recherche portant sur l'instrumentation d'une maison individuelle (opération MACH au CEREMA de Blois). Cette action semble donner des résultats satisfaisants au prix d'une quantité d'eau assez importante à injecter pendant l'été (nécessité d'une cuve de grande capacité pour le stockage).



**Figure 25. a) Evolution des sondes tensiométriques (sensibles à la teneur en eau dans les sols) sur le site de la maison de Roaillan (33) où un écran anti-racines a été mis en place. b) Résultats des mesures de succion et du témoin d'ouverture de la fissuration sur une construction après mise en place d'un système de collecte des eaux pluviales et de leur injection en période estivale : démonstrateur MACH du Cerema de Blois**  
<https://www.cerema.fr/fr/actualites/travaux-du-cerema-retrait-gonflement-sols-presentes-au-texas>

Au final, pour bien comprendre le retrait-gonflement et ses impacts soit une gestion globale du problème, il faut non seulement comprendre le phénomène de gonflement et de retrait (c'est-à-dire les interactions eau/argile), mais également définir les paramètres qui permettent de décrire le phénomène (pression de gonflement  $\sigma_g$ , potentiel de gonflement  $P_g$ , coefficient de gonflement  $C_s$  mesuré au cours de l'essai de compressibilité, limite de retrait  $w_s$  ou  $w_r$ , relation entre amplitude de la variation volumique  $\Delta V/V$  (ou  $\Delta e/e$ ) et variation de teneur en eau  $\Delta w$ ), et identifier les paramètres qui influent sur la sensibilité du sol au retrait-gonflement (densité/porosité/ microstructure, minéralogie, nombre de cycles humides/secs subis par le sol...). Il faut également:

- **localiser les argiles sensibles au retrait-gonflement dans les sols in situ** : quantité, épaisseur des couches, homogénéité des couches... ce qui doit déboucher sur une cartographie des sols selon leur sensibilité au retrait-gonflement compatible avec l'échelle à laquelle on observe les effets du phénomène (c'est-à-dire la parcelle). La localisation nécessite des méthodes de détections des argiles dans les sols. Techniques de prélèvement et analyses en laboratoire restent une valeur sûre alors que des tentatives de reconnaissance des sols à grande échelle par infrarouge (Truche, 2010) sont plus difficiles à interpréter. L'utilisation de données satellites pour mesurer directement la variation d'altitude des sols au cours des phénomènes de retrait-gonflement a été proposé par Kaveh (2010) et on rencontre plus couramment des techniques de reconnaissance in situ en géotechnique comme par exemple des mesures au cône de pénétration, au pressiomètre...
- **estimer les variations annuelles de la teneur en eau dans les sols en relation avec le climat**. Il est nécessaire de connaître les variations de teneur en eau  $\Delta w$  en fonction de la profondeur ce qui soulève le problème des mesures (si possible en continu) de l'humidité du sol ou de la succion. La technologie des capteurs doit alors être maîtrisée et leur limite/précision établie, notamment pour la méthode de diagraphie nucléaire neutron-neutron (mesure de la teneur en eau volumique) couplée à la diagraphie gamma-gamma  $\gamma$ - $\gamma$  (mesure de densité), les mesures géophysiques à grande échelle (méthodes électriques basées sur la résistivité et la capacitance), les mesures tensiométriques (mesure de la succion à corrélérer avec la teneur en eau massique)... Le suivi d'un certain nombre de sites instrumentés au cours des projets ARGIC et ARGIC2 montrent que le retrait est un phénomène qui se produit lentement sur plusieurs mois avec potentiellement la fissuration du sol alors que le gonflement opère en quelques jours après des précipitations (Figure 26) qui peuvent s'infiltrer, ruisseler, et/ou interagir avec la végétation de surface. Le processus d'infiltration est favorisé par la fissuration des sols : un sol argileux fissuré présente généralement une perméabilité de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  m/s alors qu'une fois saturé, la perméabilité diminue à  $10^{-9}$  à  $10^{-10}$  m/s.

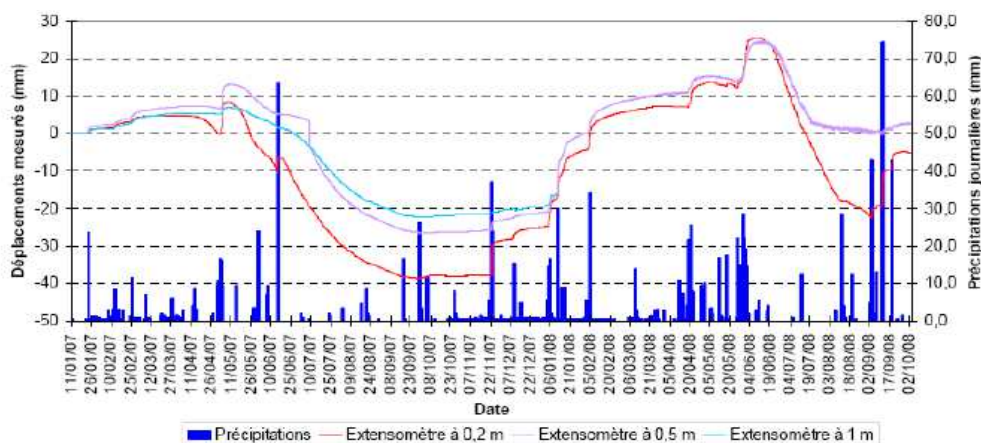


Figure 26. Déplacement du sol mesuré par les extensomètres mis en place par le BRGM sur le site de Mormoiron (84). Variations de déplacement corrélées avec les précipitations (Le Roy, 2009).

- **calculer le tassement escompté sous le poids de la fondation** avec une méthode telle que celle proposée par Briaud et al. (2003). Cette méthode tient compte du profil de teneur en eau dans le sol, de l'épaisseur et de la nature des couches de sol dans chacune des zones identifiées et concernées par les variations de teneur en eau (Figure 27). Les calculs de Makki (2009) en tenant compte des

variations de teneur eau du sol en fonction de la profondeur montrent à partir des données du site de Mormoiron (84) que le gonflement de l'ordre de 1 à 2 cm (données enregistrées sur le site à l'aide d'extensomètres) est compatible avec la valeur calculée de 5 cm. Pour cela, les courbes expérimentales de retrait-gonflement  $w-\Delta V/V_0$  obtenues au laboratoire ont été utilisées. Une estimation du retrait est plus délicate à partir de ces courbes et de la méthode de [Briaud et al. \(2003\)](#) compte tenu du phénomène de fissuration dont l'occurrence dépend de la taille des éprouvettes testées (effet d'échelle). L'extrapolation des résultats du test de retrait en laboratoire sur de petits échantillons s'avère impossible pour passer à une analyse tridimensionnelle du phénomène de retrait sur des couches de sols pluri-décimétriques.

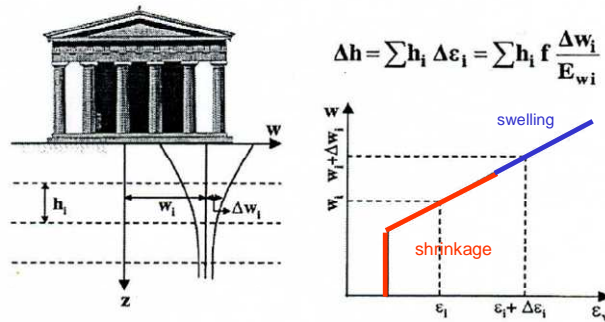
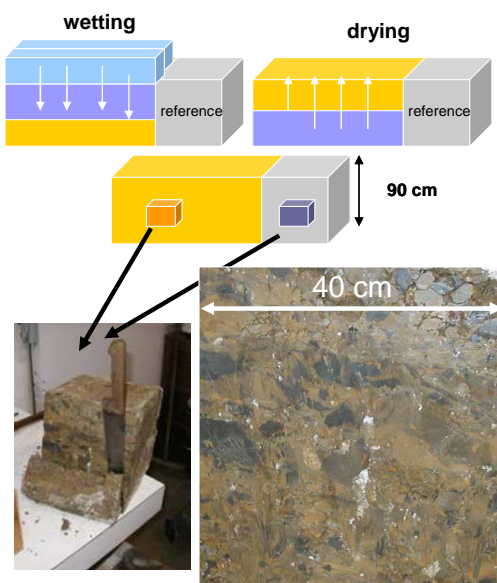


Figure 27. Méthode de calcul du tassement sous une fondation proposée par [Briaud et al. \(2003\)](#)

Finalement, détecter et quantifier des argiles gonflantes dans un sol (objet du chapitre 1 de ce mémoire) ne sont que la première étape de la démarche globale de gestion de l'aléa retrait-gonflement. La présence de smectite gonflante dans un sol dont la teneur en eau ne varie que très peu car les pluies sont abondantes en été ou bien dans un sol très lâche permettant une expansion des feuillets argileux sans pour autant une variation volumique du sol dans sa globalité, montre que cet aléa doit être traité dans sa globalité (avec une mise en situation en tenant compte du type de construction, de l'environnement comme la végétation, de l'hydrologie du site et du climat...). Il ne doit pas être considéré uniquement à l'échelle des particules du sol mais à l'échelle du « sol » avec sa microstructure et son environnement.

## 2.2 Caractérisation en laboratoire de la sensibilité d'un sol au retrait et gonflement : classification et méthodologie



La caractérisation en laboratoire de la sensibilité d'un sol au retrait-gonflement est discutée à partir d'essais croisés inter-laboratoire. Les quatre laboratoires impliqués dans cette étude ont appliqué des essais classiquement rencontrés en géotechnique ou des essais développés plus spécifiquement. L'objet commun d'étude était l'argile de Bavent provenant d'un remblai expérimental installé au CER de Rouen ([Figure 28](#)). Le choix s'est porté sur ce matériau car il avait fait l'objet d'une homogénéisation avant sa mise en œuvre. Lors du démontage du remblai, chaque laboratoire a pu récupérer des blocs 40x40 cm jugés 'identiques' et permettant donc l'inter-comparaison entre laboratoire.

Figure 28. Photo de l'argile de Bavent

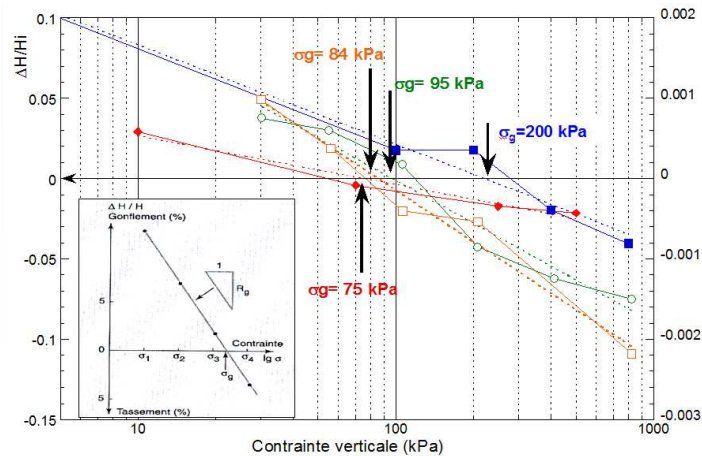
La caractérisation de l'argile de Bavent dans le **Tableau 11** montrent que les propriétés microstructurales, physiques et mécaniques de ce matériau de classe GTR A2/A3 présentent une certaine hétérogénéité, bien que le sol ait été initialement homogénéisé lors de l'extraction en carrière avant sa mise en œuvre sur le site expérimental. Cette hétérogénéité des résultats d'essai provient soit de l'hétérogénéité naturelle du sol testé (ce qui est habituel même dans les formations géologiques jugées homogènes), soit des procédures d'essai appliquées, soit de l'opérateur des essais (la plupart des essais en géotechnique étant manuels).

Ces résultats issus d'essais croisés inter-laboratoire montrent la nécessité de réaliser un nombre d'essais suffisant pour rendre compte de la variabilité des propriétés d'un sol (d'autant plus lorsque ce dernier est hétérogène). Comme évoqué dans la chapitre 1, l'échantillonnage et le sous-échantillonnage sont des étapes primordiales avant les essais afin d'obtenir une bonne représentativité. Dans le cas présent, une partie des essais étant réalisés sur des éprouvettes de sols « intacts », la réalisation de 3 à 5 tests (ou plus) est nécessaire pour estimer la variabilité des paramètres en fonction de l'hétérogénéité. La taille des éprouvettes devra également être adaptée en fonction du  $D_{max}$  du sol.

**Tableau 11. Synthèse des caractéristiques de l'argile de Bavent. (\*) Essai sur des blocs de sol ayant subi un cycle humide/sec, (\*\*) test d'un bloc sans cycle d'humidification/séchage sur site (Alshihabi, 2002).**

	Essais	Résultats
Identification géotechnique	Teneur en eau initiale $w_0$ NF P 94-050	(*) 14,6 à 18,9 % / min= 9% et max= 20,6%
	Masse volumique du sol sec $\rho_d$ NF P 94-053	$\rho_d = 1,70$ à $2,06$ Mg/m <sup>3</sup> (**) 1,63 Mg/m <sup>3</sup>
	Masse volumique des particules du sol $\rho_s$ NF P 94-054	(*) = $2,70$ à $2,77$ Mg/m <sup>3</sup>
	Indice des vides $e_0$	0,5 -0,6
	Granulométrie par tamisage NF P 94-056 ou NF P 94-041	<80 $\mu\text{m}$ 92,5 à 95% >5 mm 0,1 à 2,3%
	Granul. par sédimento. (NF P 94-057) ou sédiographe ou diff. laser	< 2 $\mu\text{m}$ (*) 42 à 51% (**) 17,5 %
	Limites d'Atterberg NF P 94-051/52	$w_l$ %(*) 44 à 50 (**) 44 $w_p$ %(*) 18 à 23 (**) 28 $I_p$ (*) 23 à 31 (**) 16
	Valeur de bleu - NF P 94-068	4 à 5 g/100g
	CEC - NF X 31-130	10,7 meq/100g
Minéralogie	DRX, ATD-ATG, calcimètre, analyse élémentaire semi-quantitative par EDX...	Quartz + 13,5% (15,6 %) calcite (mesure ATG/ ATG ou calcimètre - NF P 94-048) + gypse + argiles (muscovite $\approx$ 50%, kaolinite 17,9% (analyse thermique ATG), sépiolite $\approx$ 30%) + 4% (1 %) de teneur en matières organiques (NF P 94-055) (ou par ATD-ATG). Ca et K ( $\approx$ 2%) ainsi que Na ( $\approx$ 0.5%) comme cations compensateurs majoritaires dans les argiles.
Microstructure	Observation au MEB environnemental	Matériau assez homogène, avec la présence d'agrégats de particules argileuses sous la forme de feuillets (pas de gonflement observé en faisant varier l'humidité de la chambre d'analyse en mode environnemental)
	Porosimétrie au mercure	$n_{tot} = 25\%$ avec une distribution bi-modale (famille de pore à 25 nm et 0.7 $\mu\text{m}$ ). $Sp = 14$ m <sup>2</sup> /g
Retrait	Limite de retrait $w_s$ à partir d'un essai de retrait (sol remanié ou non)	10,1 à 12,5 % avec un degré de saturation initial variable (NF P 94-060-1 / 2, méthode proposée par Makki, 2008)
Gonflement	Essais œdométriques de gonflement / effondrement en parallèle - XP P94-091 (Figure 29)	$\sigma_g = 200$ kPa (Essai a) $\sigma_g = 95$ kPa (Essai b) $\sigma_g = 75$ kPa (Essai c) $\sigma_g = 84$ kPa (Essai d)
	Essais œdom. de gonflement - ASTM D4546-03 méthode A	Essai de gonflement libre puis chargement/déchargement $\epsilon_{SW}^0 = 2,9-3,3\%$ , $\sigma_g = 94$ kPa
	Essais œdométriques XP P94-090-1	Essai a : $\sigma'_p = 160$ kPa, $C_c = 0,09$ , $C_s = 0,02$ Essai b : Argile déstructurée $w_i = 68\%$ , $e_0 = 1,9$ $C_c = 0,331$ , $C_s = 0,076$ Essai c : essai de compressibilité à gonfl. initial bloqué $\sigma_g = 120$ kPa, $\sigma'_p = 200$ kPa $C_c = 0,34$ $C_s = 0,08$
	Essai œdométrique $K_0$ drainé à haute pression - non normalisé	$C_c = 0,169$ - $C_s = 0,005$ - $\sigma'_p = 652$ kPa - $e_p = 0,49$

La **Figure 29** montre également que si les normes précisent les protocoles des essais à appliquer, les résultats des essais de compressibilité obtenus par différents laboratoires sur un même sol sont variables et leur interprétation pour déterminer des paramètres caractéristiques comme la pression de gonflement ( $\sigma_g$ ), la pression de pré-consolidation ( $\sigma'_p$ ), le potentiel de gonflement ( $\epsilon_{sw}$ ), le coefficient de compressibilité ( $C_c$ ) ou le coefficient de gonflement ( $C_s$ ) peuvent s'avérer assez différents. On observe ainsi par exemple une variation de  $\sigma_g$  entre 75 et 200 MPa pour l'argile de Bavent dans le **Tableau 11**. Il faut donc toujours considérer avec beaucoup d'attention la manière dont les essais sont conduits et avant cela, comment l'échantillon est prélevé puis stocké



**Figure 29. Résultats d'un essai œdométrique de gonflement / effondrement en parallèle selon la norme XP P94-091 appliquée par 4 laboratoires pratiquant les essais géotechniques.**

Pour preuve, l'étude du comportement des **argiles plastiques sur-consolidées de l'Yprésien** (en relation avec les chantiers de la société du Grand Paris – [Bergere et al. 2018](#)) a montré dernièrement qu'il existe encore actuellement des problèmes de mesure tant in situ qu'au laboratoire. Un certain nombre de préconisations doivent être suivies scrupuleusement afin de produire des mesures fiables. Il s'agit dans ce cas par exemple d'empêcher le gonflement des argiles lors de leur extraction du sol en utilisant un fluide de forage adapté, de réaliser les mesures in situ très rapidement après le forage pour éviter une réaction des parois, d'appliquer une saturation des éprouvettes avant les essais triaxiaux, en empêchant le gonflement en appliquant une contrainte proche de la contrainte in situ et en allongeant la durée du suivi de la variation de volume pendant la période de consolidation du sols avant essais...).

Ces considérations peuvent paraître simplistes et évidentes mais il est bon de les rappeler régulièrement et systématiquement afin d'assurer la qualité des mesures expérimentales de laboratoire sur lesquelles les bureaux d'étude se basent pour effectuer un dimensionnement en géotechnique. Si les paramètres sont sous-estimés, des désordres peuvent apparaître cependant l'utilisation de coefficient de sécurité permet généralement de réduire ce risque. Une surestimation entraîne par contre la mise en place de mesures qui peuvent générer des surcoûts élevés (fondations sur micropieux par exemple) voire générer des désordres à cause des mesures de confortement surdimensionnées par rapport aux déformations réelles.

Concernant les essais de retrait volumique libre et de gonflement libre du **Tableau 11**, les résultats montrent que l'argile de Bavent n'est pas une argile particulièrement gonflante : la classification LCPC/USCS des sols donne la classe 'argile peu plastique'. Cette conclusion n'est cependant pas clairement déduite des classifications existantes pour les sols sensibles au retrait-gonflement (**Tableau 12**) basée sur des valeurs d'indices tirées de mesures indirectes de reconnaissance des sols (c'est-à-dire la caractérisation des particules du sol).

Ce résultat renforce l'idée qu'il est indispensable de réaliser des essais mécaniques de retrait « et » de gonflement sur les sols dans leur état « intact » (et non pas non remanié) pour intégrer l'effet de leur histoire et de leur structure (comme par exemple la densité ou la cimentation des particules dans les marnes). Or, ces effets ne sont pas pris en compte par les paramètres de consistance (type limite d'Atterberg  $I_p$  or Activité  $A_c$  du sol) utilisés classiquement dans les classifications.

**Tableau 12. Application des classifications au cas de l'argile de Bavent (classifications détaillées dans la thèse de Makki (2009))**

Classification	Paramètres	Potentiel de gonflement
Altmeyer (1955)*	$w_s$	Moyen/fort
Rangaratham et Satyanarayana (1963)*	$I_s$	Fort
Seed <i>et al.</i> (1962)*	$I_p$	Moyen
Classification SNEP ou ASTM D4546-03 (méthode A)	$\varepsilon_{sw}^0$ %	Faible
Classification BRE (Building Research Establishment)	$I_p, C_{2\mu m}$	Moyen
Classification EPA (US Environmental Protection Agency)	$A_c, CEC$	Faible
Chen (1988)**	$w_l, C_{74\mu m}$	Fort
Williams et Donaldson (1980)	$I_p, C_{2\mu m}$	Moyen
Holtz et Gibbs (1956)	$w_s, I_p, C_{2\mu m}$	Très fort
Dakshnamurthy (1978)*	$w_l, w_s, I_p$	Moyen

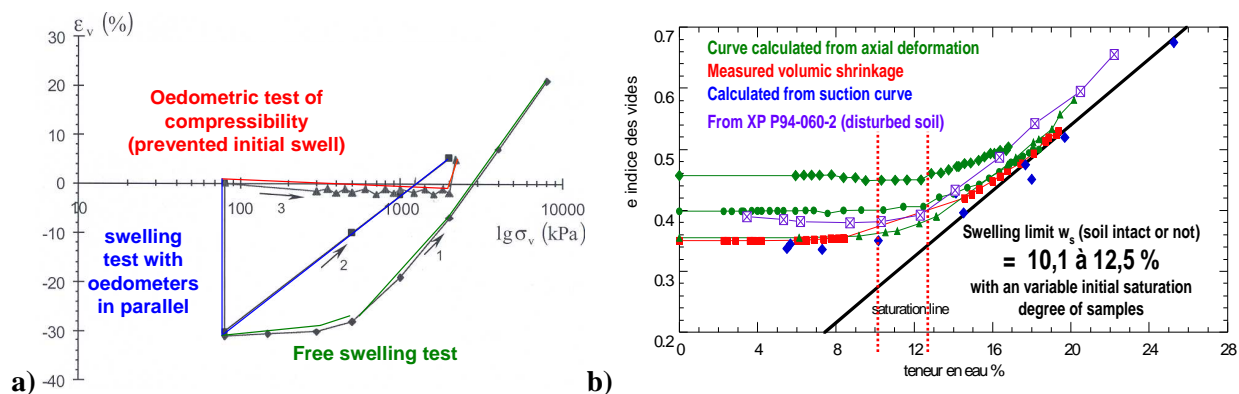
\*cités par Bultel (2001) \*\* cités par Windal (2001)

### Travaux autour du développement de méthodes d'essai

Afin d'améliorer la cartographie des sols sensibles au retrait-gonflement (ce qui aura des conséquences sur les profondeurs usuelles des fondations ou sur le degré de renforcement des structures à construire) ou inciter les bureaux d'études géotechniques et constructeurs à recourir de manière plus systématique aux essais non seulement de gonflement mais également de retrait, il est important de proposer **des outils simples de caractérisation**. On recourra à ces essais soit au stade du projet (estimation de la susceptibilité au retrait et gonflement d'une parcelle), soit au stade du diagnostic post-sinistre pour établir si le sol est en cause.

Plusieurs essais (procédures) mentionnés dans le **Tableau 11** existent pour évaluer le gonflement. La plupart utilisent une cellule oedométrique : essai à gonflement initial bloqué, essai de gonflement/effondrement en parallèle et essai de gonflement libre puis chargement, ou tout simplement un essai de compressibilité. Or **Sridharan et al. (1986)** ont montré depuis longtemps que les pressions de gonflement  $\sigma_g$ , mesurées dépendent de la procédure d'essai. Ce phénomène est relié à l'histoire de l'échantillon au cours même de l'essai, c'est-à-dire l'évolution de sa microstructure au cours des différentes étapes hydriques et mécaniques qui lui sont appliquées (avec ou sans contrainte initiale ou succession de chargement/déchargement...).

Quoique l'essai de gonflement libre axial suivi d'un chargement soit considéré comme « destructurant » pour le sol ce qui conduit généralement aux mesures de pression de gonflement les plus élevées par rapport aux valeurs trouvées en appliquant d'autres protocoles (**Figure 30a**), cet essai simple et rapide a été retenu comme « essai de référence » dans les travaux présentés ci-après. Cet essai est inspiré de la première partie de la norme ASTM D4546-03 méthode A. Outre la pression de gonflement, il permet également d'obtenir le potentiel de gonflement  $\varepsilon_{sw}$  du sol. Notez cependant que cet essai sous le poids du piston avec confinement latéral du sol par la bague oedométrique, ne permet pas de rendre compte de l'effet tridimensionnel du gonflement tel qu'il se produit dans un sol in situ.

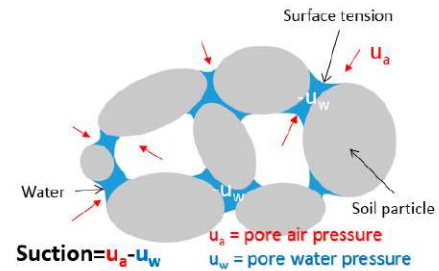
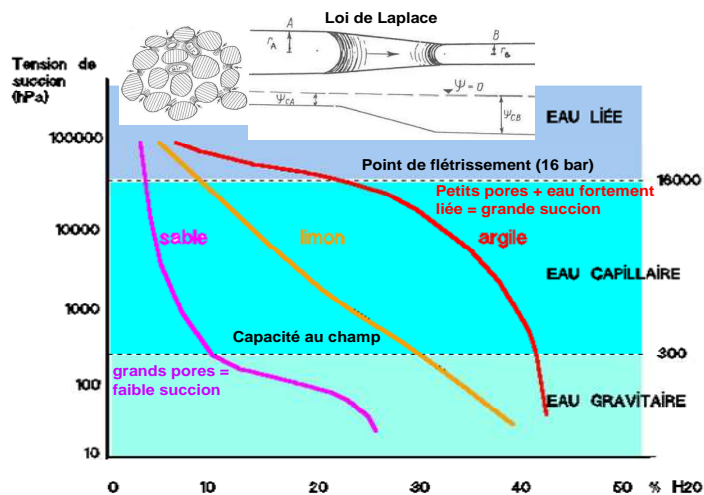


**Figure 30. Détermination de la pression de gonflement à l'aide de 3 procédures selon Sridharan et al. (1986) et courbes de retrait dans le plan w-e selon 3 méthodes d'essais.**



Concernant l'essai de retrait, plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour obtenir une courbe de retrait : essai à succion imposée (application de la méthode des solutions salines, du filtre papier ou de la méthode osmotique pour obtenir les points sur une large gamme de succion), essai de retrait axial ou volumique à l'aide de capteur de déplacement ou essai de retrait selon la norme XP 94-060-2 sur sol remanié (**Figure 30b**).

La succion  $s$  (ou potentiel de l'eau) est une notion essentielle dans le domaine des sols non saturés mais également pour les agronomes. Selon la nature du sol, une même teneur en eau ne donne pas lieu aux mêmes quantités d'eau « disponible » pour la croissance des plantes d'où l'introduction de la notion de succion en sciences du sol. La succion tient compte à la fois de la teneur en eau et de la taille des pores qui dépend de la texture, minéralogie et microstructure du sol. Or les racines ne sont capables de prélever que l'eau gravitaire et capillaire du sol (dans la microporosité) en dessous d'une succion de l'ordre de 15 bars soit 1500 kPa (ce qui correspond au point de flétrissement) (**Figure 31**).



**Figure 31. Force de succion (hPa) mesurée dans diverses textures de sol et teneur en eau au point de flétrissement et à la capacité au champ (maximum d'eau absorbable) du sol en fonction de sa texture (Duchauffour, 1991 cité par <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/eau-sol.htm>)**

Cette notion de succion est également utilisée pour décrire le comportement des sols non saturés (Delage et Cui, 2000). En mécanique des sols, la relation de Terzaghi  $\sigma = \sigma' + u$  permet de définir les états de contrainte d'un sol à l'équilibre. Dans un sol non saturé, la contrainte effective  $\sigma'$  (ou contrainte de contact inter-granulaire) est liée à la contrainte totale  $\sigma$ , à la pression de gaz (en général de l'air)  $u_a$  et à la pression de l'eau  $u_w$  qui règnent dans les interstices entre les particules par la relation :

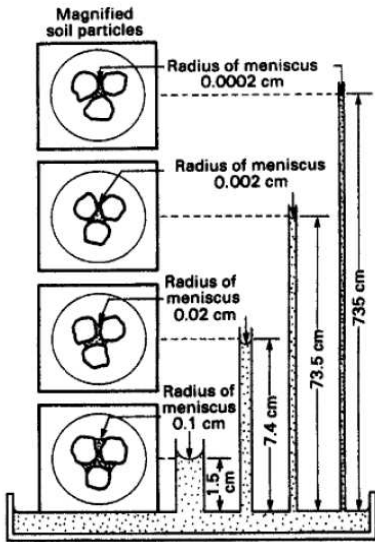
$$\sigma' = \sigma - u_a + \chi(u_a - u_w) = P + \chi s$$

où  $\chi$  est le coefficient de Bishop généralement relié au degré de saturation, qui varie entre 0 pour un sol sec et 1 pour un sol saturé,  $P = (\sigma - u_a)$  est la contrainte nette appliquée et  $s = (u_a - u_w)$  est la succion ou pression interstitielle négative. Si la contrainte totale  $\sigma$  et la pression de l'air  $u_a$  restent constantes et que la pression de l'eau  $u_w$  diminue à la suite d'un abaissement du niveau de la nappe, le terme de succion  $(u_a - u_w)$  croît. En effet, le poids de la colonne d'eau sus-jacente correspondant à  $u_w = \rho_w g z_w$  diminue. Cela entraîne une augmentation de la contrainte effective (contrainte qui s'exerce sur le squelette solide), ce qui a pour effet de comprimer le sol et de provoquer un tassement. C'est une vision mécanique du séchage des sols qui explique les déformations en retrait du sol et qui met en jeu les énergies développées aux interfaces air/eau (ménisques) à l'origine de forces rigidifiantes ou de cimentation du squelette de particules solides.

De plus, si le sol considéré se situe au-dessus de la nappe phréatique, il peut être saturé par capillarité ou non, selon les caractéristiques du matériau qui le compose et la distance qui le sépare du toit de la nappe. L'attraction entre les molécules adjacentes à la surface d'un fluide (tension de surface) lui permet de s'élever dans un capillaire au-dessus de la ligne de pression atmosphérique. La hauteur de fluide dans le capillaire est donnée par la **loi de Jurin** :

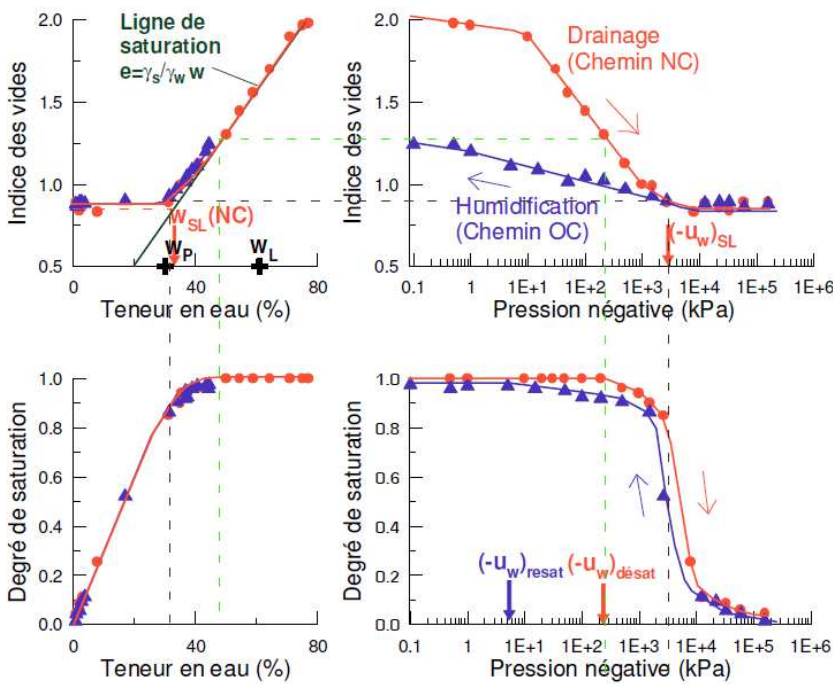
$$h = 2\gamma \cos(\theta) / r \rho_w g \quad \text{ou} \quad s = (u_a - u_w) = 2\gamma \cos(\theta) / R$$

où  $h$  est la hauteur d'ascension capillaire,  $\gamma$  est la tension superficielle de l'eau avec l'air (72.75 kN/m),  $\theta$  (en degré) est l'angle de contact entre l'eau et la paroi du pore,  $\rho$  est la masse volumique de l'eau,  $r$  est le rayon du tube et  $R$  est le rayon de courbure du ménisque présent dans le pore (m),  $g$  est l'intensité de la pesanteur. C'est ce phénomène qui permet à un sol de présenter de l'eau au-dessus du toit de la nappe, par l'intermédiaire de son réseau poreux. Les pores les plus petits présentent les forces de succion les plus importantes et entraînent des remontées capillaires sur de grande distance (voir illustration ci-contre). Cette eau est d'autant plus liée que les pores sont petits et elle demande une énergie thermique importante pour être retirée.



D'un point de vue mécanique, le phénomène de retrait/gonflement est donc le résultat d'une redistribution/modification d'états de contrainte au sein d'un matériau en présence d'eau. Dans le cas d'un apport d'eau dans un sol initialement dessaturé, caractérisé par une pression négative  $u_0$  non nulle, la pression interstitielle va tendre vers 0 au cours du temps et la contrainte effective  $\sigma'$  est égale à la contrainte totale  $\sigma$  au final à l'équilibre. La pression de gonflement d'un sol « malléable dont on empêche la déformation » est alors égale à la variation de pression interstitielle entre les états d'équilibre avant et après la mise en contact avec l'eau libre. Quant à la variation volumique enregistrée sur un sol « déformable partiellement contraint », elle dépend du niveau de contrainte appliquée au sol : si la pression externe est inférieure au delta de pression interstitielle alors un gonflement macroscopique se produit.

Au vu de ces quelques explications par l'approche mécanique et même si l'approche du retrait-gonflement à l'aide de la succion a un intérêt majeur, la succion reste une grandeur plus difficile à manipuler/mesurer dans la pratique, comparée à une teneur en eau ou une déformation responsable des dégradations sur les constructions. Aussi, les essais de retrait-gonflement réalisés par Makki (2009) et présentés dans ce manuscrit ne font pas intervenir la succion comme sur l'exemple de la Figure 32 qui montre la corrélation forte entre teneur en eau, indice de saturation, succion et indice des vides. On retiendra cependant que lors de l'application de cycles d'humidification/séchage, les indices des vides peuvent être différents sur le chemin d'humidification ou celui du séchage alors que les succions sont équivalentes ce qui traduit un changement de microstructure avec des déformations plastiques irréversibles subies dans le domaine saturé ou quasi saturé.

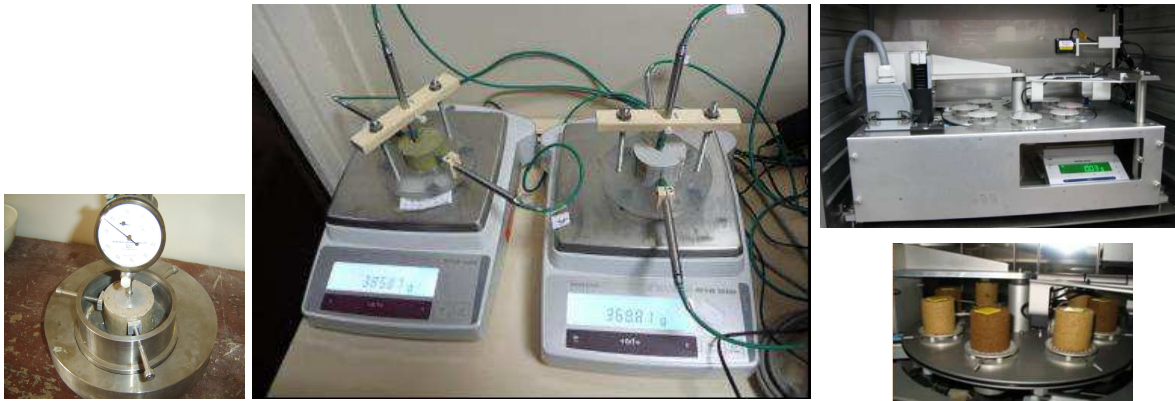


La succion peut alors être considérée quasiment comme une contrainte isotrope de compression. Tous changements de microstructure tels que décrits dans la suite du chapitre seront donc accompagnés d'un changement de succion via les modifications de porosité ou de degré de saturation.

Figure 32. Exemple d'essai d'humidification-séchage sur une kaolinite qui établit les liens entre indice des vides  $e$ , degré de saturation  $S_r$ , teneur en eau  $w$  et succion ou pression négative (les déformations volumiques  $\Delta V/V$  n'apparaissent pas dans ces diagrammes)

(Fleureau et al. 1993)

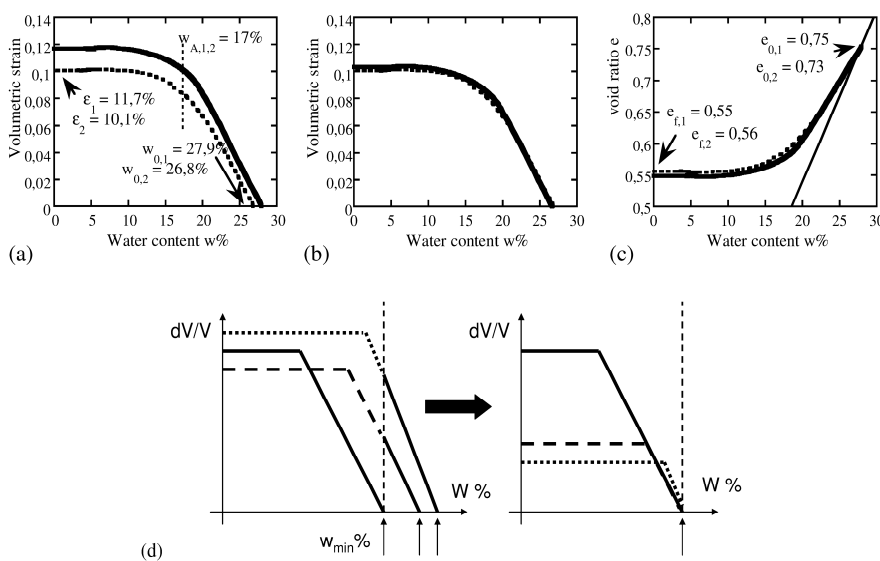
Après cet aparté sur la succion, revenons aux méthodes de mesures de retrait. L'essai de retrait volumique en continu de la **Figure 33** a été privilégié dans le travail de recherche présenté dans ce mémoire. Il consiste à laisser sécher librement ( $\sigma = 0$ ) à l'air une éprouvette de sol centimétrique et à mesurer périodiquement la variation de la hauteur et de la masse de cette éprouvette. La mise en place de 3 postes de mesure en parallèle permet de tester la reproductibilité de la mesure. Un équipement plus élaboré (avec la mesure de succion) a été commercialisé à la même époque que le développement de cet essai de retrait automatisé « simple ». Or, les échanges avec les concepteurs de cet équipement sophistiqué montrent que son coût 3 fois plus élevé est un frein à sa dissémination et donc à l'application systématique en laboratoire de géotechnique des essais de retrait. La version plus robuste et basique que nous avons mise au point a d'ores et déjà été implantée sous diverses formes dans d'autres laboratoires du CEREMA (ex-LRPC).



**Figure 33.** Photo du montage pour une mesure manuelle du retrait axial (norme XP 94-060-1), du montage pour l'essai de retrait volumique automatisé mis en place à l'IFSTTAR et de l'appareil TYPOSOIL commercialisé par Sols Mesures (appareil développé par des pédologues avec des capteurs laser pour la mesure du déplacement axial et latéral, de capteur de succion et d'une mesure de la masse en continue).

La limite de retrait mesurée à l'aide de cet essai correspond à la teneur en eau pondérale du matériau au-dessous de laquelle il ne présente plus de variation volumique notable au cours de sa dessiccation. Cette limite  $w_r$  ou  $w_s$  est une limite de retrait « physique ou réelle » que l'on doit distinguer de la limite de retrait telle que décrite dans la norme soit l'intersection des asymptotes des deux parties de la courbe de retrait. Cet essai est appliqué autant que faire se peut sur un sol « intact » afin de tenir compte de la microstructure du sol en place. La microstructure est en effet impossible à simuler en laboratoire même en ramenant par compactage le sol dans son état de densité et de teneur en eau in situ comme nous le verrons un peu plus loin.

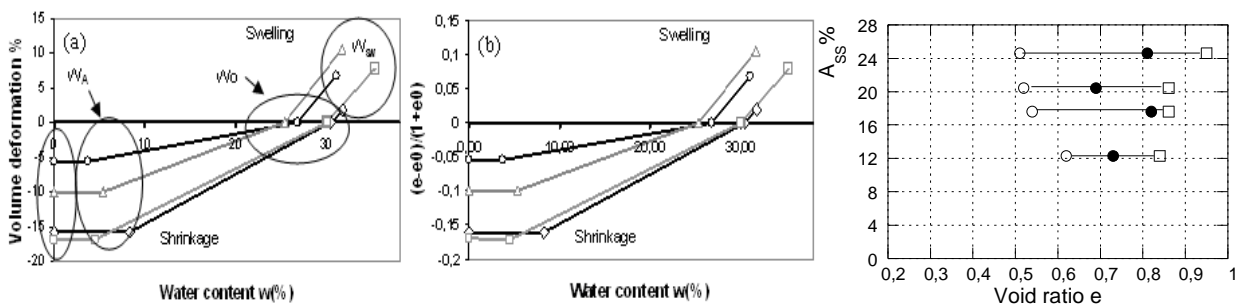
La présentation des courbes de retrait en continu dans le plan  $e-w$  (voir **Figure 34**) sera privilégiée afin de s'affranchir de l'impact de la teneur en eau initiale  $w_0$  des éprouvettes.



**Figure 34.** Courbes de retrait volumique continu sur l'argile verte de Romainville remaniée (matériau intact coupé en morceaux, séché à l'air, broyé et réhumidifié puis compacté à la teneur en eau et densité du sol intact). a) Déformation volumique versus  $w$ , b) Courbes présentées en (a) après correction des effets de la teneur en eau initiale des éprouvettes, d) Schéma expliquant la méthode de correction, c) Indice des vides versus teneur en eau (Duc et al. (xxx) art. non soumis)

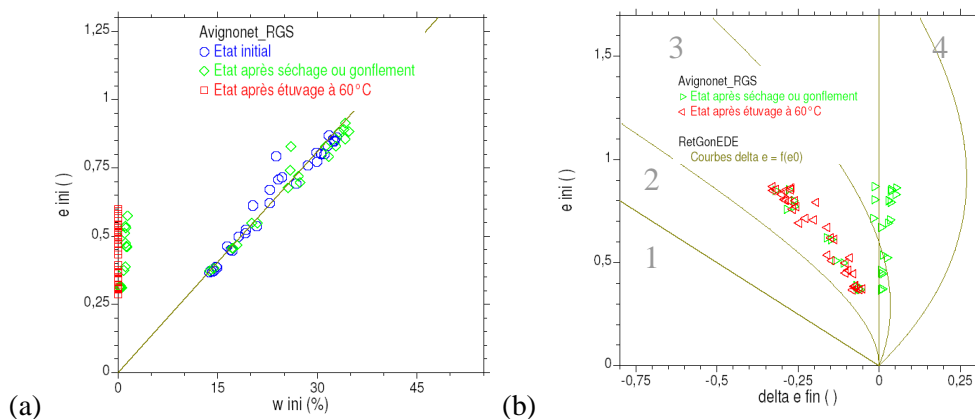
En effet, deux échantillons de comportement similaire mais avec une légère différence de  $w_0$  vont présenter des courbes différentes dans le **plan  $\varepsilon$ - $w$** . On en conclut que l'un des deux sols présente une sensibilité plus grande au retrait alors que les courbes dans le plan  $e$ - $w$  sont strictement identiques. Les deux sols ont la même « **sensibilité au retrait** » (même classe de sol). Ce point est important pour comparer des sols et établir une classification valable pour l'aléa retrait-gonflement.

Parallèlement à la mise en place des postes de mesure du retrait volumique en continu, une méthode rapide de retrait-gonflement en 3 points (méthode IFSTTAR ME 81) a été développée. Afin de s'affranchir des effets de la teneur en eau initiale de l'échantillon de sol prélevé intact, la méthode propose de mesurer l'amplitude globale de retrait-gonflement notée  $A_{SS}$  % (**Figure 35**) correspondant à la somme des déformations en retrait  $\varepsilon_{sh}$  et en gonflement  $\varepsilon_{sw}$  à partir du même état initial. Pour cela, une éprouvette cylindrique de hauteur  $2 H_0$  est taillée dans un bloc de sol intact puis séparée en deux éprouvettes de hauteur  $H_0$ . Une des éprouvette à  $w_0$  est séchée à l'air (et atteint la teneur en eau  $w_A$ ) puis passée à l'étuve (pour atteindre  $w = 0$ ) et l'autre éprouvette subit un gonflement libre dans une cellule œdométrique (pour atteindre  $w_{sw}$ ).



**Figure 35. Représentation graphique des résultats de la méthode rapide de retrait-gonflement en 3 points appliquée à 4 échantillons de sols intacts. (a) Déformation volumique en fonction de la teneur en eau. (b) Variation d'indice des vides  $e$  en fonction de la teneur en eau  $w$ . (c) Amplitude globale de retrait-gonflement  $A_{SS}$  % en fonction de l'indice des vides (● : indice des vides initial, □ : final après gonflement et ○ : final après retrait)**

Plusieurs représentations sont possibles de l'essai en 3 points :  $[e-e_0 / (1+e_0)] = f(w)$  sur la **Figure 35** permet de tenir compte de l'état initial du sol (indice des vides et teneur en eau) alors que la courbe plus classique de déformation volumique  $\varepsilon = f(w)$  donne une représentation plus significative mais qui dépend de la teneur en eau initiale des échantillons. Enfin, le diagramme  $A_{ss}\% = f(e)$  pourrait être utilisé comme classification de sol. De manière similaire, le plan des variations d'état ( $\Delta e, e_0$ ) sur la **Figure 36** montre la « dynamique » ou « amplitude » de retrait-gonflement en fonction de l'indice des vides initial  $e_0$  (**Serratrice, 2009**). Les courbes continues représentées sur les graphiques ( $\Delta e, e_0$ ) donnent des indications sur les amplitudes du retrait-gonflement des sols. Les réponses des sols d'un site se regroupent en effet le plus souvent dans le faisceau de courbes qui est tracé sur la **Figure 36**, et il permet d'appréhender l'influence de la **densité initiale du sol** (paramètre déterminant qui sera discuté ci-après).



**Figure 36. Essais de retrait-gonflement à l'aide de la méthode en 3 (ou 4 points) : état initial  $e_0$  ou  $e_{ini}$ , état après gonflement, état séché à l'air et état séché à l'étuve. Application sur un ensemble d'éprouvettes de sols intacts issus du site d'Avignonet (84) (**Serratrice, 2009**). (a) Plan d'état  $w$ - $e$ , (b) Plan des variations d'état  $\Delta e - e_0$**

Lorsque  $\Delta e > 0$  sur la **Figure 36**, cela correspond à un gonflement et  $\Delta e < 0$  correspond à un retrait. La droite (1) de pente -1 indiquée sur le graphique délimite le domaine des retraits possibles, c'est-à-dire  $-e_o < \Delta e < 0$ . Cette droite (1) correspond à  $e_o = -\Delta e + e_k$  avec  $e_k = 0$  (en d'autres termes, le retrait compense tous les vides initialement présents dans le sol). Les trois autres courbes (2, 3 et 4) expriment une relation entre  $e_o$  et  $\Delta e$  telle que :

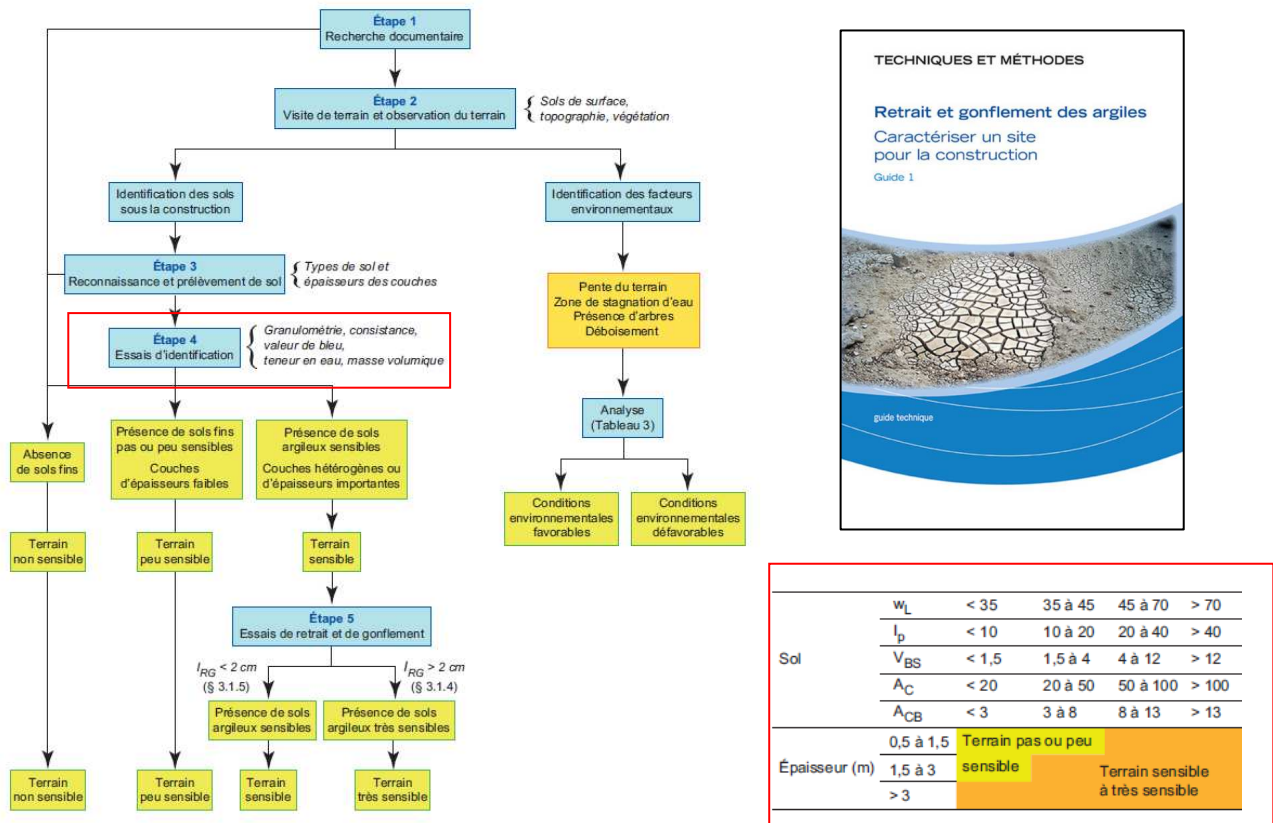
$$\Delta e = e_k \left[ 1 - \exp\left(\frac{-e_o}{b}\right) \right] - e_o \quad \text{Eq (1)}$$

avec  $b = -e_{on} / \ln(1 - e_{on}/e_k)$  et  $e_k$  et  $e_{on}$  des paramètres.

La variation de volume de retrait/gonflement est nulle ( $\Delta e = 0$ ) si  $e_o = 0$  ou  $e_o = e_{on}$ . Le paramètre  $e_{on}$  est considéré comme un **paramètre de structure**, car le sol présente une amplitude de gonflement si  $0 < e_o < e_{on}$  et une amplitude de retrait si  $e_{on} < e_o < e_k$ . Le paramètre  $e_k$  dépend de la **nature du sol et son mode de formation** (la courbe 1 de la **Figure 36** correspond à  $e_k = 0$ ). Les trois courbes (2), (3) et (4) de la **Figure 36** sont calculées avec les couples  $(e_k, e_{on})$  égaux à (0,4 ; 0,04), (1,6 ; 0,6) et (3 ; 2) respectivement.

**Procédure de caractérisation de la sensibilité des sols au retrait-gonflement adoptée dans le guide technique Ifsttar et Armines (2017) rédigé dans le cadre du projet ARGIC2**

La réflexion autour des essais de retrait/gonflement menée dans le cadre des projets ARGIC/ARGIC2 avec le concours de l'IFSTTAR a abouti à une méthodologie de caractérisation de la sensibilité d'un sol au retrait/gonflement et à l'identification des paramètres majeurs qui impactent le phénomène. Selon le guide intitulé « Retrait et gonflement des argiles - Caractériser un site pour la construction », les essais de retrait ou de gonflement ne sont appliqués qu'à l'étape n°5 de la procédure d'analyse des sols proposée **Figure 37**.



**Figure 37. Procédure de caractérisation de la sensibilité des sols au retrait-gonflement en prenant en compte non seulement la nature des particules argileuses mais également l'environnement. Tableau de classification des sols au sortir de l'étape n°4.**

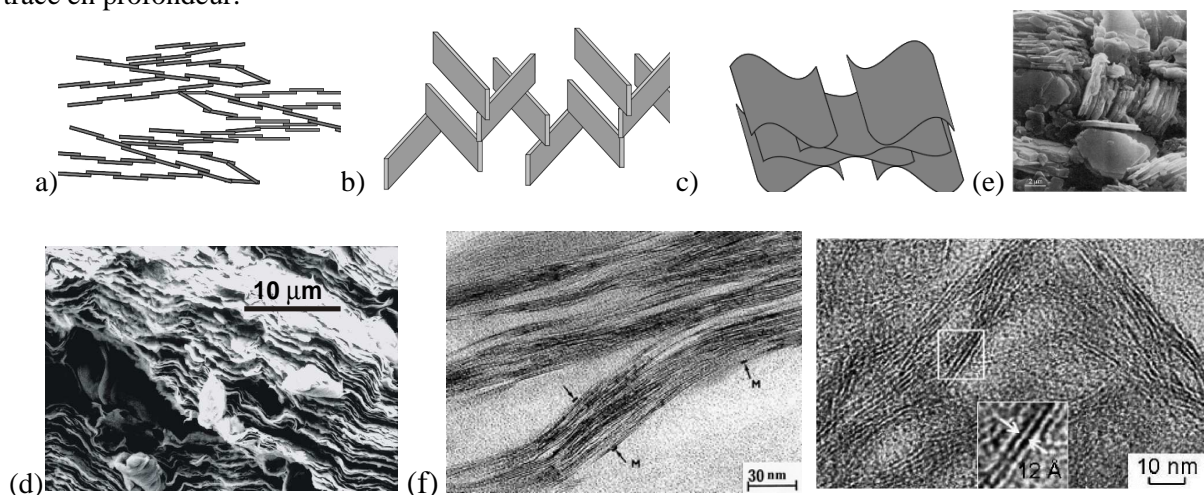
Cette étape n°5 est requise afin de discriminer les sols sensibles, des sols très sensibles. La distinction n'est en effet pas possible à l'étape n°4 qui est basée sur les paramètres d'identification géotechnique usuels avec l'indice de plasticité  $I_p$  (et l'activité du sol  $A_c$ ), la valeur de bleu  $V_{bs}$  (paramètre discriminant de la

procédure qui sera discuté dans le **Chapitre 3**) et la granulométrie / sédimentométrie. Cette méthodologie tient compte graduellement des facteurs reliés au site (topographie, végétation, géologie issue des cartes...), de l'observation des sols lors de la reconnaissance in situ (épaisseur des couches...) puis des caractéristiques des particules du sol et enfin de la microstructure des sols intacts.

### 2.3 Quelques éléments de microstructure des sols pour expliquer le comportement des sols au cours de l'humidification/séchage.

L'état de remaniement du sol, sa densité et les cycles humides/secs qu'a subi le matériau au cours de son histoire sont des paramètres qui impactent l'amplitude de retrait-gonflement car ils sont reliés à la microstructure du sol. On distinguera la microstructure qui concerne l'arrangement des particules d'un sol entre elles et la texture d'un sol qui est reliée à la distribution de la taille des particules du sol (granulométrie). La microstructure qui dépend de la texture concerne l'orientation/anisotropie des particules (selon le litage géologique modifié par exemple avec l'apparition de plissements), l'agrégation (taille, forme, nombre...), l'homogénéité (répartition des minéraux, avec un regroupement en amas ou en lit ou bien dans un état dispersé), la densité reliée à la porosité (taille, géométrie, connectivité...), la fissuration (micro et macro fissures, taille, ouverture, orientation...), la cimentation, les défauts et plan de déformation...

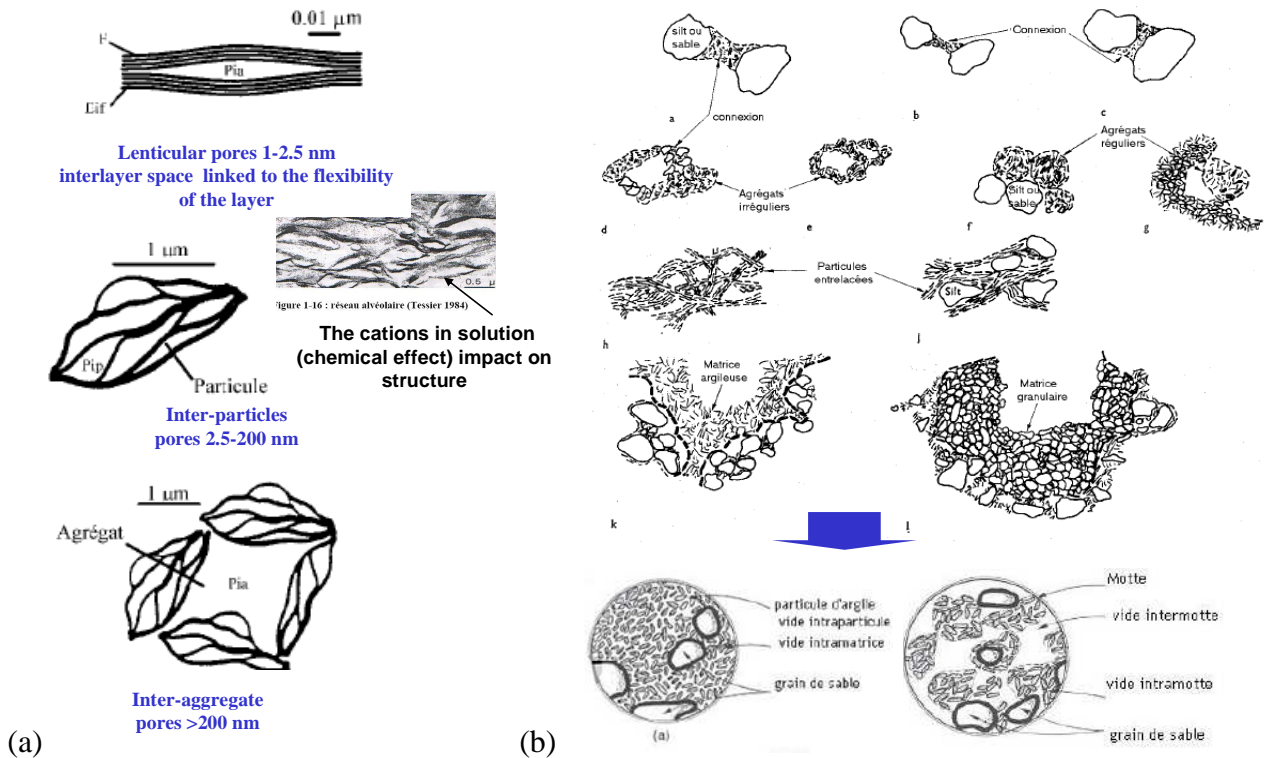
Plusieurs échelles d'organisation sont communément distinguées, allant de l'échelle du feuillet (feuillet micrométrique avec une épaisseur de l'ordre de l'angström sur la **Figure 38**) à l'organisation des agrégats micrométriques ou ensemble d'agrégats dans un sol (**Figure 39**). Notez que la matière organique est peu ou pas considérée dans les sols géotechniques comme c'est le cas en pédologie car elle est généralement à l'état de trace en profondeur.



**Figure 38.** Outre le polytypisme soit différents types d'empilement des feuillets et les différents modes de succession des feuillets dans un interstratifié, sont proposées pour les argiles des représentations schématiques en 2D (a) du modèle de bande proposé par **Weiss et Franck (1961)**, (b) de l'organisation en ruban proposée par **M'Ewen et Pratt (1957)**, (c) du modèle d'association face à face des particules de montmorillonite sodique proposé par **Keren et al. (1988)**. (d) Observation MEB d'une structure feuilletée de montmorillonite et (e) de plaquettes hexagonales de kaolinite bien cristallisée (largeur de l'image = 15 µm) (**Tovey, 1971**). (f) Observations TEM de montmorillonite Ca (**Merlin et al., 2002**) et HRTEM des distances interfeuillettes (**Krupskaya et al, 2017**).

L'évolution des méthodes expérimentales d'observation notamment en microscopie électronique à transmission (TEM) a permis d'observer de manière directe l'organisation des feuillets in situ puis les distances interfeuillet à l'aide de TEM haute résolution (**Figure 38**). Ces observations sont particulièrement utiles pour comprendre l'intercalation de molécules entre les feuillets argileux par exemple lors de la synthèse de nanocomposite. Dans le cas des sols argileux naturels, les travaux de **Tessier (1984)** ont permis d'établir depuis longtemps les bases pour décrire une organisation multi-échelle des argiles. Cependant, force est de constater qu'il est toujours difficile de faire le lien entre les échelles (celle du feuillet puis de l'éprouvette et enfin du massif de sol) et d'exploiter quantitativement la microstructure d'un sol argileux

naturel polyphasique. Les observations, souvent locales, dépendent du mode de préparation des échantillons et elles restent subjectives en fonction de l'expertise du microscopiste. Pour expliquer les comportements mécaniques, on se réfère alors à des « illustrations schématiques » de la microstructure telles que celles présentées sur la **Figure 39 (a)**.



**Figure 39. (a) Différents types de pores (Touret et al, 1990). (b) Diagramme de l'assemblage des particules de sol (avec des grains de sable et des limons) (Collins and Mc Gown, 1974).**

En effet, hormis pour les sols avec des particules bien définies (ce qui explique que des kaolinites avec leur particules hexagonales soient prises comme matériau modèle), les matériaux argileux intacts les plus communément rencontrés dans les sols de fondation en géotechnique se ressemblent fortement au microscope électronique à balayage classique. Identifier la présence d'agrégats tels qu'imaginés sur la **Figure 39 (a)** est particulièrement compliqué et l'entité « agrégat » n'est réellement identifiée que dans les sols remaniés ou dans les sols faiblement argileux. En effet au-delà de 30% d'argile, on considère que l'argile est en mesure de former une matrice continue englobant d'autres phases minérales que j'appelle secondaires (quartz, carbonates, feldspaths pour l'essentiel). En-dessous de 30%, les fractions limoneuses et sableuses prennent généralement le contrôle du comportement du sol qui tend vers un milieu granulaire (la matrice argileuse est discontinue sous forme d'agrégats ou de couche à la surface des particules plus grosses). La valeur de 30% est déduite d'un calcul de géométrie d'empilement pour obtenir un taux de compacité maximum avec un arrangement de particules sphériques caractérisées par une granulométrie continue et étalée.

Les sols argileux sont quant à eux constitués de « particules » ou « tactoïdes » argileux qui sont constitués d'un empilement de feuillets argileux (TO, TOT...). La présence de feuillets isolés ne se présente qu'après des traitements artificiels d'exfoliation. Ces particules ont généralement un nombre de feuillets variable en fonction de la nature des cations compensateurs, notamment dans le cas d'une montmorillonite. Ce nombre de feuillet joue sur la flexibilité des particules argileuses. Ces particules regroupées entre elles forment des agrégats caractérisés par une porosité intra-particulaire et inter-particulaires. Cette distinction au niveau de la porosité est importante car elle est associée à différents type d'eau qui peuvent coexister dans le matériau argileux (**Figure 40**).

L'eau libre gravitaire se situe dans les macropores intercluster de taille  $> 10 \mu\text{m}$  et situés entre les mottes constituées d'agrégats argileux (cette eau est libre et représente la réserve hydrologique du sol). L'eau

capillaire de condensation dans les pores inter-agrégats (méso porosité) dont la taille est entre 1 et 10  $\mu\text{m}$  représente la réserve hydrique du sol (l'eau peut être mise en mouvement par remontée capillaire). Enfin, l'eau physi- et chimie sorbée dans les pores intra-agrégat ou inter-particules (pores entre 100 nm et 1  $\mu\text{m}$ ) est liée aux surfaces externes des particules contrairement à l'eau interfeuillet fortement liée aux cations compensateurs et surfaces internes des argiles de type smectite. Cette eau liée est intra particulaire dans une porosité  $< 100$  nm. Reste l'eau cristalline des argiles représentée par les hydroxyles de la structure cristallographique des argiles. Pour chacune de ces eaux existe une température spécifique de désorption (voir **Figure 40**): autour de 100  $^{\circ}\text{C}$  pour l'eau libre, 150 $^{\circ}\text{C}$  pour l'eau capillaire, jusqu'à 230-250 $^{\circ}\text{C}$  pour l'eau physisorbée et une partie de l'eau chimie-sorbée, jusqu'à 400 $^{\circ}\text{C}$  pour le reste de l'eau chimisorbée et l'eau interfeuillet, et entre 400 $^{\circ}\text{C}$  et 800 $^{\circ}\text{C}$  pour l'eau de structure (dans le réseau cristallographique sous forme d'OH). Ces valeurs sont indicatrices de même que la taille des pores qui contiennent les différents types d'eau (ordre de grandeur pour des sols argileux usuels).

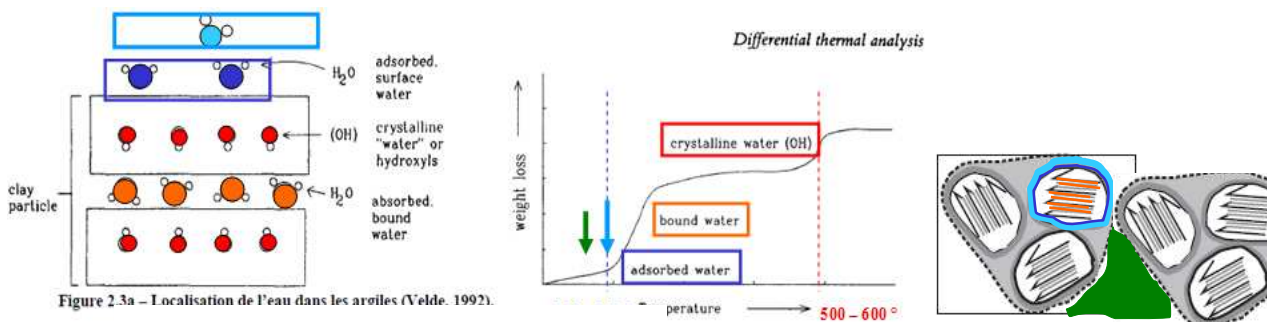
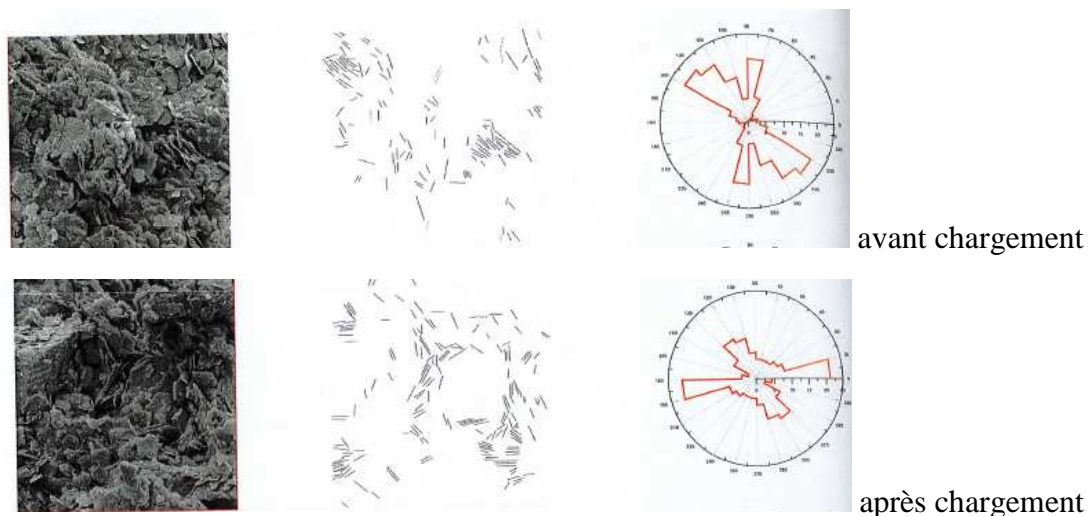


Figure 2.3a – Localisation de l'eau dans les argiles (Velde, 1992).

**Figure 40. Localisation des différents types d'eau dans les argiles (Velde, 1992) et courbe thermogravimétrique montrant les températures à atteindre pour les extraire (l'énergie thermique doit être supérieure aux forces interatomiques mises en jeu).**

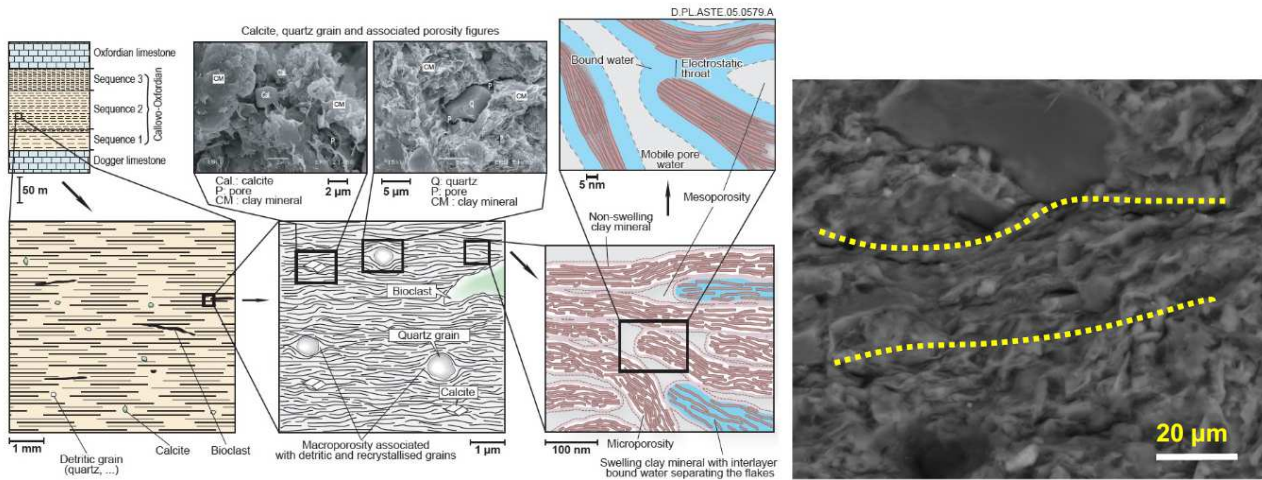
Pour comprendre dans quelle mesure un matériau argileux est capable de gonfler ou se rétracter et donc de se déformer, il est nécessaire de garder en mémoire cette organisation multi-échelle des minéraux argileux. La taille et surtout la flexibilité du feuillet qui diminue lorsque le nombre de feuillet empilé par particule augmente (montmorillonite versus kaolinite sur la **Figure 38**), sont des éléments importants à considérer. L'organisation des pores et l'agencement des particules de sols change en fonction des sollicitations subies par le sol, l'eau jouant le rôle de « lubrifiant » entre les particules. Bouziri-Adrouche (2007) a su par exemple qualifier le changement d'orientation des feuillets de kaolinite (via le degré d'anisotropie) une fois soumise à un chargement isotrope (**Figure 41**).



**Figure 41. Observation de l'orientation des plaquettes de kaolinite (non déformables) dans le plan horizontal avant et après un chargement isotrope (Bouziri-Adrouche, 2007)**



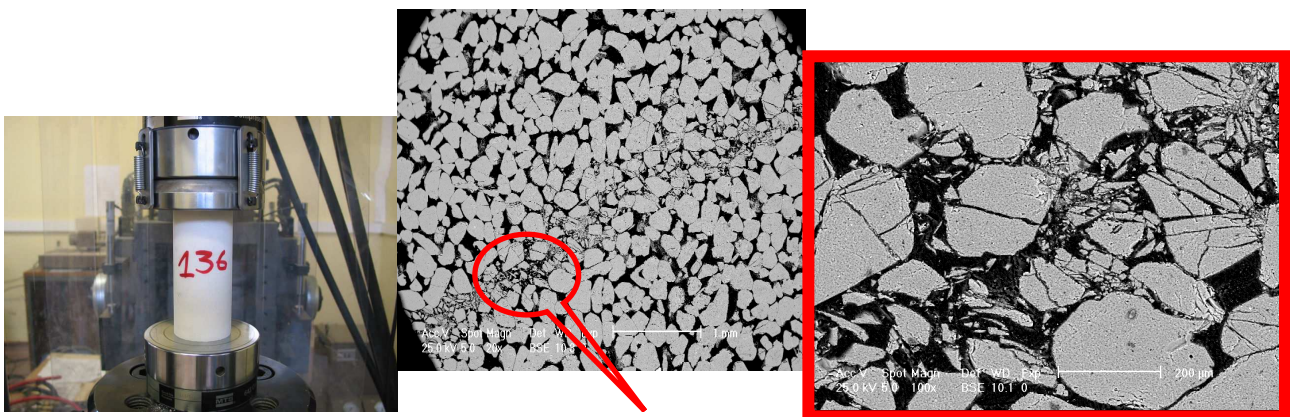
Cette anisotropie est acquise également par les matériaux lors de leur chargement au cours de leur histoire géologique ou de leur dépôt par sédimentation en couche (lithologie du sol). C'est le cas en particulier pour les argilites de Bures dont la structure multi échelle est représentée sur la **Figure 42**.



**Figure 42** Structure multi échelle de l'argilite de Bures (Yven et al, 2007) et observation de sa structure anisotrope par Wei (2010) au MEB environnemental.

Généralement, plus la teneur en eau est importante et plus la capacité des particules à se ré-agencer est grande, et cela en l'absence de « points durs » comme des particules de carbonates qui peuvent par enchevêtrement bloquer la capacité à bouger/se réorganiser des argiles. On retrouve de manière similaire ce durcissement de la structure carbonatée sur les tufs calcaires algériens lors de leur séchage (Lualbia et al. 2017). Immersés ces matériaux se dispersent dans l'eau comme un sable fin alors que la structure humide une fois compactée durcit lors du séchage. Une intrication des particules (possible en fonction de leur taille, forme, nature et rugosité de surface...et sous l'effet de la succion) à l'origine d'un blocage physique expliquerait ce comportement mais une précipitation de carbonates à l'origine d'une cimentation chimique n'est pas écartée. Ce dernier phénomène a cependant sans doute un faible impact dans le cas des tufs algériens compte tenu de la faible quantité d'eau de pores contenant le calcium pouvant précipiter. Les particules de quartz semblent par ailleurs avoir un comportement différent de celui des carbonates (ce sujet est à creuser).

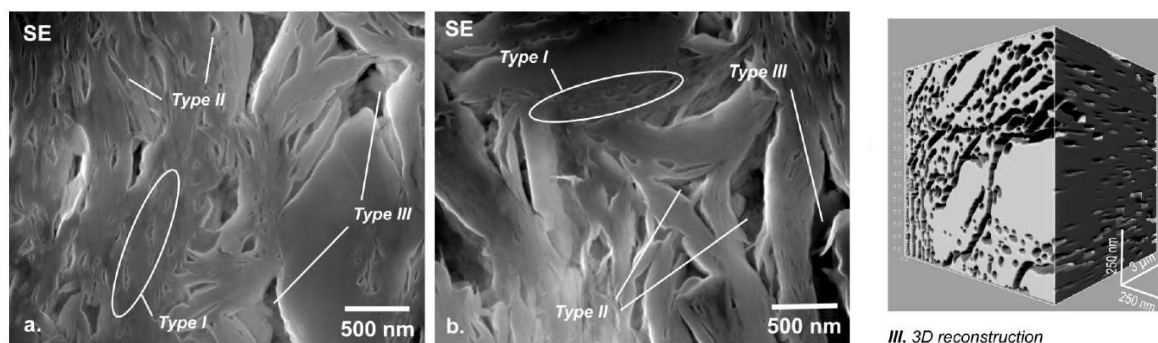
Outre la quantification des changements d'orientation préférentielle des particules, établir des **caractéristiques quantitatives** à partir d'observations en microscopie est une voie en plein développement associée aux méthodes de traitement d'image. Des changements de microstructure après une sollicitation (compression, traction...) peuvent être observés lorsque les particules s'y prêtent. Par exemple, des zones de cisaillement formées dans les échantillons de grès de Fontainebleau en compression triaxiale en conditions drainées/non drainées est possible au MEB en 2D (**Figure 43**) car le matériau granulaire étudié présente des particules avec des contours facilement identifiables.



**Figure 43.** Observation au MEB en 2D des zones de cisaillement formées dans les échantillons de grès de Fontainebleau en compression triaxiale en conditions drainées/non drainées (Ouffroukh, 2004)

Désormais la tomographie de rayons X permet de suivre in situ les déformations dans ce type de matériau. Cette technique n'est cependant pas adaptée pour l'observation fine à l'échelle des feuillets dans un échantillon pluri-centimétrique mais convient parfaitement pour observer les sols sablo-argileux (fraction grossière) si tant est que l'on puisse faire la différence entre les différentes phases (silicates et aluminosilicates présentent des niveaux de gris très proches) et que la porosité soit supérieure à la taille du voxel (ou « pixel » en 3D dans une image). Cette taille est de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$  en tomographie de rayons X de laboratoire (pour des échantillons de 3-4 cm). Pour obtenir des tailles de voxel inférieures au micron, il est nécessaire de recourir à la tomographie couplée au synchrotron pour l'observation d'échantillon de taille de l'ordre de 5 mm. Cette taille d'échantillon ne permet pas dans ce cas une étude de sol composé de particules de tailles variables notamment des sables.

Le développement de l'instrumentation de laboratoire (notamment la microscopie de rayons X - <https://www.zeiss.fr/microscopie/produits/microscopie-a-rayons-x/xradia-810-ultra.html>) devrait permettre dans les années à venir d'observer en laboratoire des structures de taille nanométrique dans une matrice pluri-centimétrique. Une autre méthode en plein essor consiste à recomposer une structure 3D à partir des images 2D au MEB couplé à une sonde ionique focalisée (ou FIB) qui permet de décaper progressivement couche par couche la surface de l'échantillon (mais avec une possible réimplantation). On obtient au final une structure 3D par reconstruction à partir des images 2D comme sur la **Figure 44**.

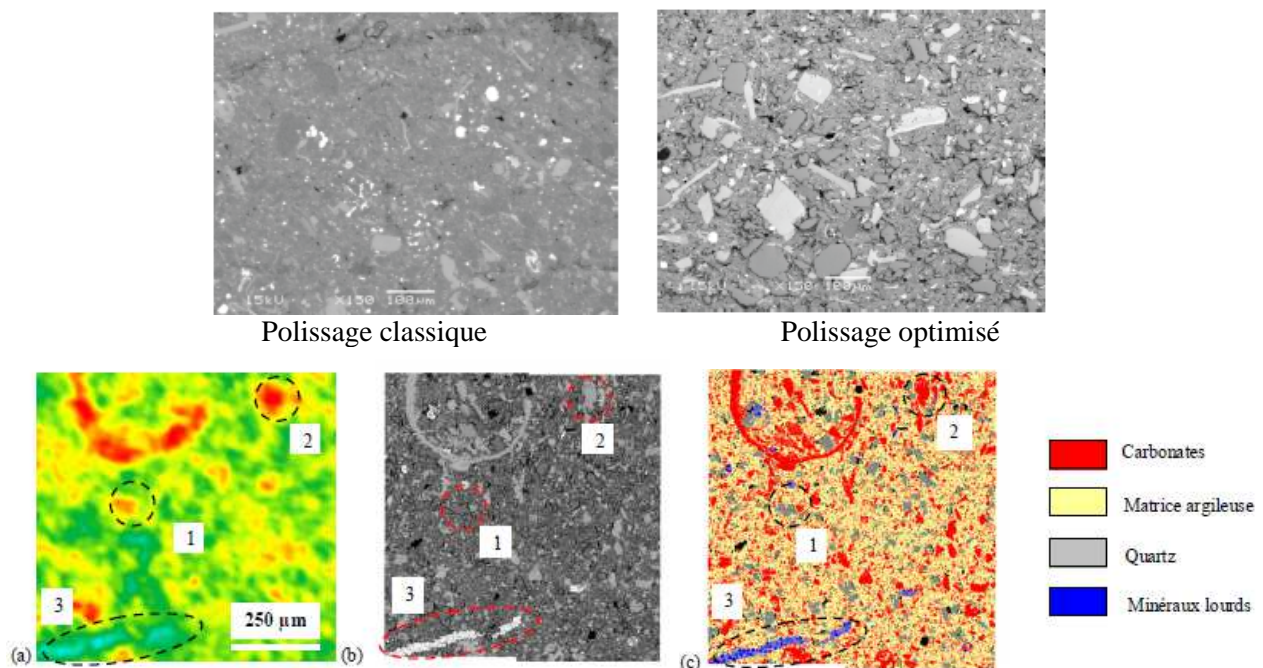


**Figure 44. Observation MEB (mode électrons secondaires) sur des surfaces polies à l'aide d'un FIB de l'argile de Boom. Observation de la morphologie de 3 types de pores (I, II, et III) qui dépendent de l'arrangement des particules d'argiles et de leur minéralogie. Reconstruction 3D du réseau poreux à partir des images MEB FIB obtenues sur des sections au voisinage de grain de quartz (cryo-condition imposée) permettant d'observer la connectivité des pores (Desbois et al, 2010)**

Outre les techniques d'imagerie directe ou indirecte en 3D, l'application d'un traitement d'images sur des observations en 2D nécessite une bonne qualité d'images et donc une préparation adaptée de la surface des échantillons étudiés. Sans décapage ionique, l'inclusion des échantillons doit être envisagée pour obtenir une surface parfaitement plane, non déformée/altérée après les opérations de sciage et polissage. L'imprégnation « à cœur » des échantillons argileux caractérisés par une faible porosité ( $e < 0,25$  par exemple) et/ou des pores de petites tailles demande une certaine expertise. L'imprégnation avec une résine poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA a été utilisée par exemple dans le cadre du projet européen POSIMAM (<https://cordis.europa.eu/project/rcn/93081/reporting/fr>) qui traite de la microstructure de roche microfissurée. Les observations de la fissuration ont été obtenues par autoradiographie des échantillons inclus sous un vide poussé avec une résine PMMA contenant du  $^{14}\text{C}$  suivi d'une polymérisation sous  $T^\circ\text{C}$  élevée ou à l'aide d'une source radioactive  $^{60}\text{Co}$ . Par ailleurs, l'imprégnation des roches argileuses nécessite d'une part de sécher les échantillons sans modifier leur microstructure (soit par lyophilisation, par échange eau/acétone, par pompage sous vide...) et d'autre part des résines avec une viscosité adaptée pour une imprégnation progressive par bain successif (technique utilisée en pédologie). Cependant l'imprégnation ou bien la découpe et le polissage des surfaces (avec ou sans eau, avec solvants, par cryogénie..) peut modifier potentiellement la microstructure.

La **Figure 45** démontre néanmoins qu'avec des observations de qualité, un polissage direct de la surface d'un bloc d'argilite selon un protocole adapté est tout à fait envisageable. Cette surface a permis de réaliser ultérieurement des mesures quantitatives du point de vue de la porosité qui peut être couplée à la

minéralogie. La préparation de surface 2D est également requise pour suivre les déformations d'éprouvettes soumises à des sollicitations ou contraintes (traction, compression,...) via leurs surfaces en utilisant une méthode par corrélation d'image (DIC : digital image correlation) (Vales, 2008). Cette démarche d'observation quantitative des phénomènes dans les matériaux argileux est la plus aboutie dans le cadre des études sur l'argilite de Bures et de la bentonite MX80 compte tenu des enjeux que revêtent les recherches autour de ces matériaux, les argilites étant vouées au stockage des déchets nucléaires (projet CIGEO/ANDRA en relation avec le Groupement de Recherche (GdR) FORPRO, NEEDS, MIPOR...). Ces observations requièrent une forte expertise et des équipements spécialisés auxquels il n'est pas possible, ou pas utile, de faire appel pour des observations « usuelles » sur des sols argileux comme par exemple lors d'une étude géotechnique hors projet d'envergure. Ma position consiste donc à suivre de près les avancées dans le domaine des observations microscopiques afin de capitaliser les avancées et cultiver ma représentation mentale de la microstructure des sols argileux plutôt que de réaliser des observations qui représentent un vrai défi technique mais n'apportent pas toujours au final la réponse aux questions que l'on se pose. A partir des observations recueillies sur une variété de sols/roches argileuses dans la littérature ou à l'aide de microscopie classique, il est alors possible de proposer les explications les plus plausibles à l'échelle microscopique des comportements macroscopiques (comme des amplitudes de déformation lors du retrait-gonflement).



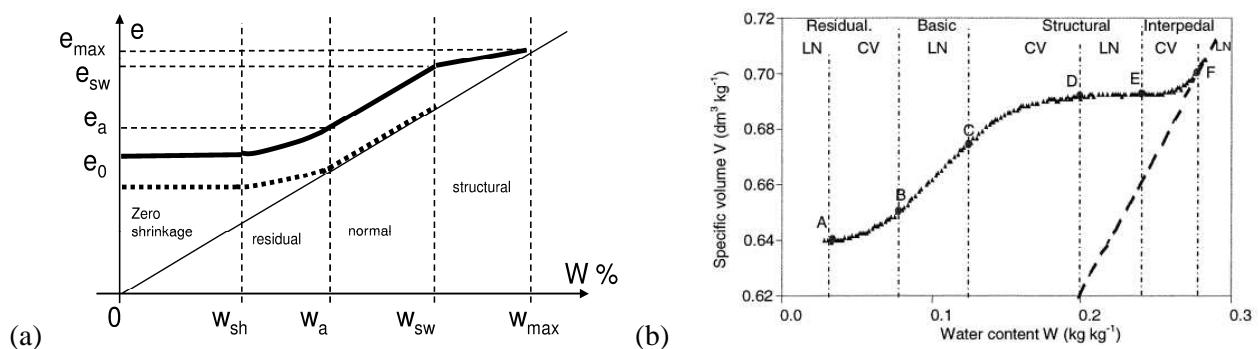
**Figure 45. Observation 2D de l'argilite de Bures après la mise en place d'un protocole adapté de polissage de la surface sans inclusion sous résine préliminaire, a) cartographie de la porosité, b) observation MEB (en mode électrons rétrodiffusés) de la même zone et cartographie minéralogique construite à partir de l'image MEB (Robinet, 2008)**

Plus simplement, la microstructure des matériaux argileux est « quantifiée » à travers sa porosité classiquement mesurée via la porosimétrie par intrusion de mercure (PIM). Les mesures d'adsorption de gaz de type BET N<sub>2</sub> sont également utilisées pour rendre compte de la microstructure cependant dans le cas des matériaux argileux, seules les surface externes des agrégats et une fraction (dont la quantité est inconnue) des surfaces internes des agrégats argileux sont sondés par le gaz contrairement aux mesures à l'éthylène glycol méthyl éther (EGME) qui donne une estimation de la surface géométrique globale des minéraux argileux dans le sol.

Dans le cadre de ce manuscrit, les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure sont corrélées à des observations qualitatives de la microstructure des échantillons argileux sur des surfaces de fracture fraîche sans préparation observée au MEB environnemental couplée à une sonde EDX d'analyse chimique

élémentaire. L'échantillon peut éventuellement être lyophilisé avant observation pour conserver la microstructure dans un état donné. Le mode de séchage des échantillons fait encore débat entre la lyophilisation après une trempe dans l'azote liquide pouvant micro-fissurer l'échantillon, un séchage sous vide ou un séchage par échange eau/solvant (ex. acétone). L'observation de la surface de fracture d'un sol argileux (avec une fraction argileuse > 30%) qui a la consistance d'une roche tendre, met généralement en évidence une matrice plus ou moins continue alors que les phases secondaires de type quartz ou carbonates ne sont pas ou peu visibles. En effet, le plan de fracture se positionne généralement sur un plan de faiblesse de l'échantillon c'est-à-dire un plan riche en argiles. Dans un échantillon avec 50% de quartz, il est possible de n'observer que des argiles sur le plan de fracture sans distinguer les particules de quartz recouvertes par les argiles. C'est un biais dont il faut tenir compte lors des observations ou procéder à un polissage difficile compte tenu des différences de dureté entre argile et quartz par exemple et du changement de consistance des argiles en présence d'eau (autre solvant de polissage à utiliser). Notez également qu'il est nécessaire d'identifier au MEB les zones représentatives de l'échantillon c'est-à-dire « sans particularité » alors que les anomalies et les micro-zones atypiques attirent généralement l'attention de l'opérateur. Enfin, afin de rendre les observations plus quantitatives, s'ajoutent systématiquement aux observations MEB les mesures par porosimétrie par intrusion de mercure pour rendre compte des pores sub-micrométriques souvent invisibles et l'analyse minéralogique sur poudre par DRX, qui guident toutes deux l'interprétation des observations.

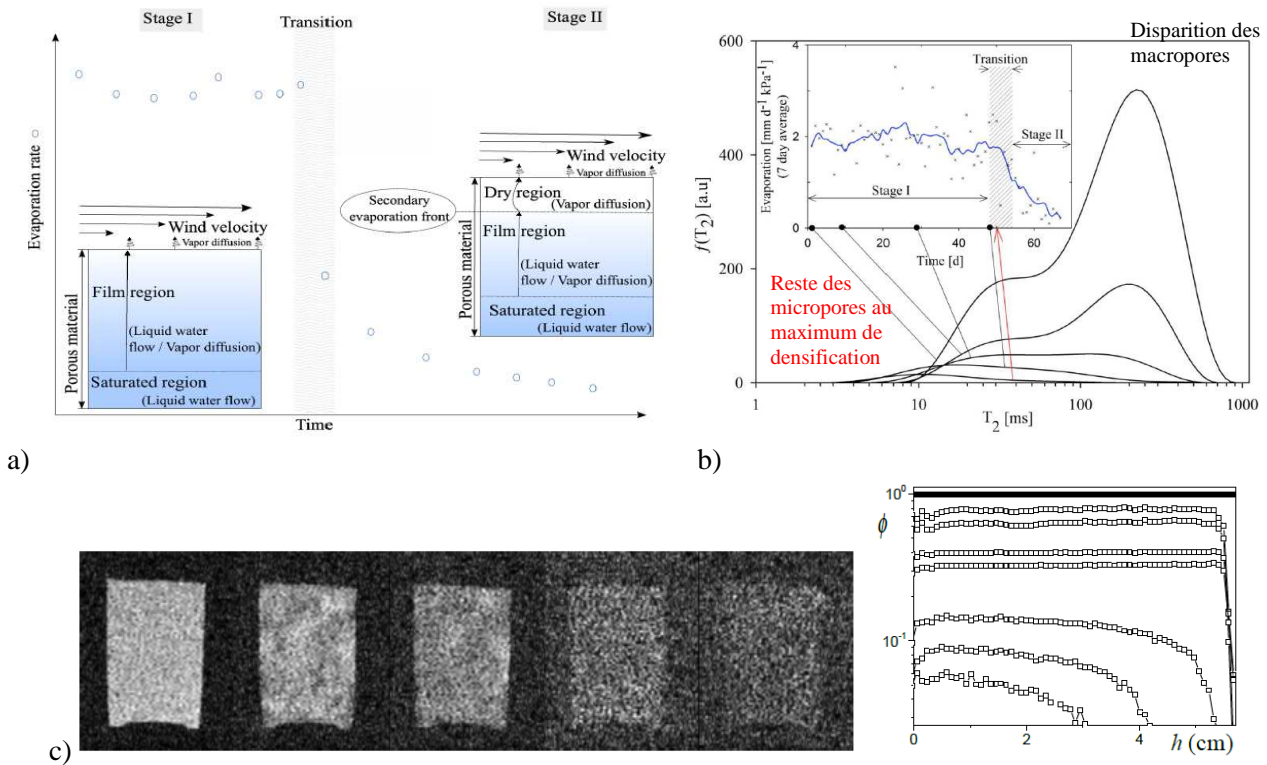
Plus simplement encore, la microstructure des sols argileux s'exprime à travers la courbe de retrait volumique des sols (**Figure 46**) décrite de manière approfondie par les pédologues ([Braudeau, 2004](#)). Nous avons exploité ces informations obtenues au laboratoire à l'aide de l'essai de retrait volumique automatisé précédemment présenté. En effet, cette courbe permet de mettre en évidence un remaniement du sol, une cimentation (avec une variation de la position du point d'entrée d'air), la présence de macropores (avec un décalage des courbes par rapport à la droite de saturation), la quantité de micropores (dont le drainage s'effectue dans la zone de retrait résiduel) ou la présence d'argile gonflante (avec la position de la limite de retrait).



**Figure 46. (a) Courbe de retrait d'un sol argileux remanié (en trait plein) et non remanié (en pointillé) (Cornelis, 2006). ( $e_{\max}$ ,  $w_{\max}$ ) état d'hydratation maximum avec saturation des macropores, ( $e_{sw}$ ,  $w_{sw}$ ) état de gonflement maximum des micropores, ( $e_a$ ,  $w_a$ ) point d'entrée d'air, ( $e_{sh}$ ,  $w_{sh}$ ) (sh ou r ou s) limite de retrait, ( $e_0$ ,  $w=0$ ) état sec avec le retrait maximum. (b) Courbe de retrait proposé en pédologie par Braudeau (2004). (LN partie linéaire et CV partie curvilinéaire)**

La courbe de retrait décrit le drainage des pores au cours du séchage ainsi que la réorganisation de la microstructure du sol. Un sol intact au cours du gonflement ou dans la première partie du séchage (retrait normal) suit la droite de saturation  $S_r = 1$ . Le volume d'eau perdu est compensé par une réorganisation des particules du sol de manière à rester saturé. Pour un sol remanié, il existe outre des micropores (contenant l'eau capillaire) des macropores (contenant de l'eau gravitaire) dont la dé-saturation démarre dès les premiers instants du séchage (entre  $w_{\max}$  et  $w_{sw}$ ). Il s'agit du retrait structural et il est courant de démarrer un essai de retrait une fois le retrait structural terminé (l'eau gravitaire s'écoulant facilement). Ensuite, le sol remanié suit une droite parallèle à la droite de saturation indiquant que les micropores sont toujours saturés (comme dans un sol intact). A partir du point d'entrée d'air  $w_a$ , les micropores se dé-saturent pendant le retrait résiduel (apparition de ménisques dans les pores et augmentation de la succion). Au-delà de la limite de retrait  $w_{sh}$ , le sol a atteint son état de compacité maximum lorsque les particules se sont réorganisées (particules bloquées au contact les unes des autres) et le sol continue de sécher sans changer de volume

globalement. Si on se réfère à la courbe de retrait telle que décrite précédemment, les pores se dé-saturent « séquentiellement » et l'eau interfeuillet ou l'eau physico-chimie sorbée sur les surfaces argileuses ne sont pas ou peu impactées par ce phénomène de séchage à l'air libre avec une hygrométrie autour de 50-60%. Ce processus décrit à l'échelle des pores est également cohérent avec les résultats de travaux dans le domaine des milieux poreux qui tentent de décrire les aspects temporels (cinétique de séchage) et spatiaux (pénétration du front d'assèchement) du phénomène de séchage. Des observations par imagerie par résonance magnétique (IRM) montrent que communément le séchage se décompose en 3 étapes successives (**Figure 47a**).



**Figure 47. a) Vitesse d'évaporation d'un échantillon selon 3 modes au cours du temps (Merz S., 2017). b) Observation en RMN du proton de la distribution du temps de relaxation T<sub>2</sub> proportionnel à la taille des pores (Merz S., 2017). c) A gauche : observation en IRM du séchage d'une pâte de kaolin (5.7 cm de hauteur – séchage par le haut) au cours du temps (pas de gradient au cours du stage I) et à droite : profil de densité ϕ (reliée à la teneur en eau) correspondant à l'échantillon de kaolin en fonction de la hauteur (Faure et al., 2010).**

Si les conditions imposées en surface ne sont **pas trop stressantes** (température ambiante et faible renouvellement d'air sec), l'échantillon montre une vitesse d'évaporation initialement constante soit le stage I (retrait normal). On assiste à un déplacement de l'eau dans les pores. Un transport capillaire opère, dont la cinétique est jugée suffisamment rapide pour contrebalancer le gradient qui pourrait s'installer à la surface avec des conditions de séchage intense. De manière concomitante, une déformation des pores se produit sous l'effet de la succion (diminution de leur taille leur permettant de rester saturé). On assiste alors à un changement de phase avec évaporation au niveau des ménisques dans la zone de surface. Par changement de courbure des ménisques avec la diminution des tailles de pores (compte tenu des surfaces qui se rapprochent), le drainage capillaire reste actif un temps donné. Si l'échantillon de sol présente des macropores, les surfaces en contact avec l'air ne sont pas seulement à la périphérie de l'échantillon si on considère selon la description de la courbe de retrait faite précédemment, que les macropores se dé-saturent dès les premiers instants du séchage. Il se produit alors un transport de vapeur dans le réseau poreux.

Suit une période de transition (**Figure 47a**) à laquelle succède une période (stage II) avec un taux d'évaporation faible. La transition correspondrait au début du drainage des pores capillaires et le stage II à un enfoncement du front d'assèchement de l'échantillon de la surface vers le cœur. L'étape II où les déformations du sol n'opèrent plus, se caractérise par un gradient de teneur en eau liquide/vapeur dans le réseau poreux.

L'évolution du temps de relaxation transverse T2 en résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton relatif à l'eau dans les pores est un bon indicateur pour valider la description du processus de séchage/retrait précédemment décrit (Chen, 2018, Merz S., 2017, Faure et al., 2010). En effet, T2 est proportionnel à la taille du pore qui contient l'eau. En d'autres termes la distribution de T2 (Figure 47b) reflète la distribution de taille des pores qui contiennent l'eau. Cette méthode caractérise directement l'eau de pore contrairement à la porométrie par intrusion de mercure qui nécessite un séchage et ne permet pas de décrire quels pores sont remplis ou bien vide d'eau.

Le processus de séchage /retrait peut devenir par ailleurs rapidement complexe en présence de sel qui change les propriétés de l'eau liquide (modification des angles de contact ou de la tension de surface et donc de la succion, de la remontée capillaire et de la répulsion électrostatique de double couche). Notez que la salinité de l'eau va avoir un impact sur l'agrégation/dispersion et la formation de gel d'argiles (voir chapitre 3). L'état de l'eau et du sel susceptible de précipiter en milieu confiné (dans la porosité) est une vraie question qui se pose dans les roches dont le squelette poreux est rigide. Or, un sol notamment argileux (sans cimentation forte) a une certaine capacité à se déformer. Cette propriété lui permet d'encaisser les pressions de cristallisation qui peuvent se développer lors de la précipitation des sels alors que ce phénomène dans les roches « cimentées » est un des processus majeurs de détérioration. Une compétition entre advection en surface - mouvement d'eau lors du séchage - et redistribution du sel par diffusion en supposant que la sorption sur la surface des pores est négligeable (Figure 48) est à l'origine des problèmes (Colas, 2011). Concernant le comportement des sols salés, il est actuellement en cours d'étude par Ying Z. (thèse 2018-2022) en tenant compte de l'état du sel (dissous ou précipité). Pour une salinité du sol de l'ordre de 6.7 g/kg de sol, soit une eau de pore avec une salinité de l'ordre de la salinité de l'eau de mer (35 g/L) et lorsque le sol testé est préparé dans les conditions de compacité maximale à l'optimum Proctor, la précipitation n'opèrerait que pour les teneurs en eau en-deçà de 5% (Ying et al., 2019). Cette estimation est faite à partir d'observation sur des solutions salines (bulk) non confinées. Or, c'est sans compter l'effet de la taille des pores et des changements de propriétés thermodynamiques de l'eau en milieu confiné. En effet, l'introduction des activités de l'eau pour les milieux de fortes salinités est requise.

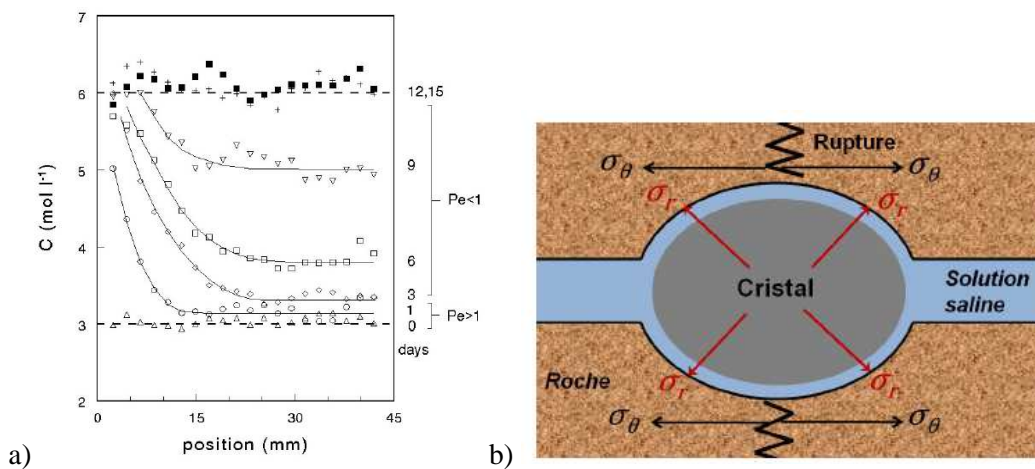
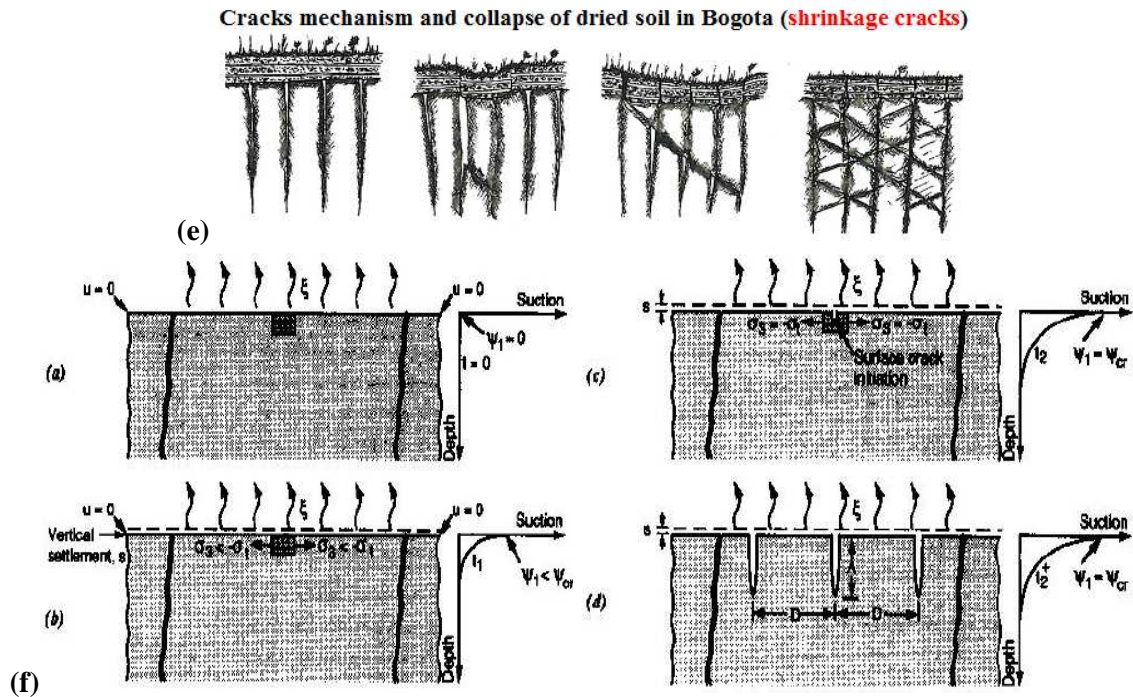
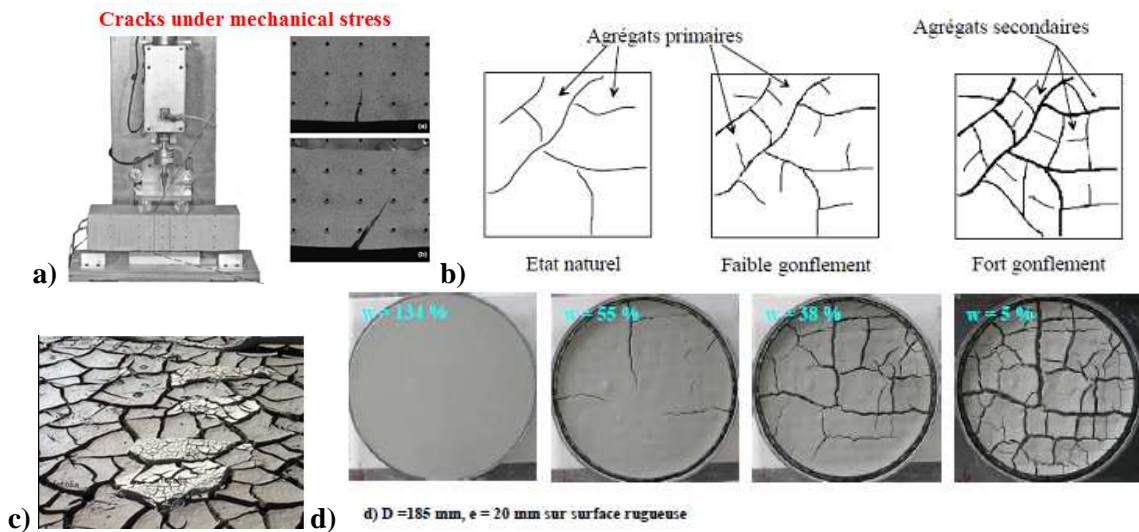


Figure 48. a) Profil de concentration en NaCl mesuré in situ par RMN durant le séchage de brique de terre cuite saturée initialement par une solution NaCl 3M. Suivi pendant 15 jours d'une éprouvette de 45 mm de longueur dont la surface est à la position 0 (Pel et al, 2002 cité par Sawdy – Heritage et al, 2008).

b) Schéma de principe des contraintes radiale  $\sigma_r$  et tangentielle  $\sigma_\theta$  qui se développent à la suite de la cristallisation de sel dans un pore provoquant la rupture de ce dernier (Desarnaud, 2010 cité par Colas, 2011).

Enfin, les courbes de retrait présentées sur la Figure 46 supposent un séchage suffisamment lent pour éviter la fissuration du matériau ce qui perturberait la mesure des dimensions des éprouvettes. La fissuration dans les sols argileux est un phénomène important dont le principal moteur est l'augmentation de la succion causée par l'évaporation au niveau des ménisques dans les pores (Bouterf, 2010). La fissuration va jouer un rôle non seulement sur la tenue mécanique du matériau mais également sur sa perméabilité. Si un sol argileux une fois saturé présente une perméabilité de  $10^{-10}$  ou  $10^{-11}$  m/s, le sol une fois fissuré voit augmenter cette valeur à  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$  m/s ce qui va favoriser la pénétration des eaux de pluie et alimenter en eau les

couches profondes du sol. La fissuration des sols (**Figure 49**) dépend cependant de nombreux paramètres et son étude en laboratoire est souvent délicate.



**Figure 49.** développement de la fissuration au cours d'un essai mécanique, b) fissuration lors du gonflement (Bultel 2001), c) Fissuration dans un sol superficiel hydromorphe une fois sec, d) Fissuration obtenue au laboratoire au cours du séchage de la marne bleue d'Argenteuil déposée sur un support rugueux sur une épaisseur de 20 mm (Yigzaw, 2009), e) Schéma de la fissuration en 3D dans un sol avec le développement de fissure primaire qui s'ouvrent puis peuvent se referme lorsque la fissuration secondaire s'ouvrent à son tour (f) illustration du processus de fissuration d'un sol argileux (Konrad et Ayat, 1997).

En termes de fissures, on distinguera :

- la fissuration induite mécaniquement : essai de traction, chargement cyclique (fissure de fatigue), fissuration naturelle lors du déchargement/décompression des sols excavés...
- la fissuration lors du gonflement (Bultel, 2001). Après retrait et avant réhumidification, les fissures peuvent être comblées par des poussières transportées par le vent par exemple. Ainsi, lors de l'humidification, le gonflement du sol est partiellement ou totalement empêché, engendrant une

pression de gonflement parallèle à la surface. Quand cette pression de gonflement dépasse la résistance au cisaillement du sol, la fissuration attribuée au gonflement se produit,

- la fissuration chimique ou thermique : il s'agit du gonflement de certains minéraux ou de la fissuration due au gel/dégel ainsi que la fissuration hydrique lors du retrait (lorsque la succion dépasse la résistance en traction du sol). Les résultats expérimentaux de Perron (2008) montrent clairement que la fissuration se produit surtout en mode I (mode d'ouverture) ce qui indique que l'initiation du phénomène est le résultat de la mobilisation de la force de traction du sol.

La fissuration hydrique dépend quant à elle :

- de la nature du sol : la cimentation dans le sol peut jouer un rôle rigidifiant ou de renforcement ce qui réduit le risque de fissuration,
- des propriétés géotechniques du sol soit la position de la limite de retrait  $w_{sh}$ ,
- de la densité du matériau,
- de la cinétique du séchage : un déséquilibre fort en termes d'humidité relative dans l'air ambiant extérieur et la quantité de liquide dans l'échantillon entraîne une cinétique rapide de séchage ce qui induit des gradients hydriques ou de succion importants entre la surface et le cœur de l'échantillon. Ce gradient induit un flux de liquide sortant,
- de l'épaisseur ou la taille de l'éprouvette testée: la fissuration est résolument un phénomène 3D qu'il est difficile d'appréhender en 2D et son développement dépend de la taille de l'éprouvette testée
- et de la rugosité du support sur lequel repose l'échantillon (rôle des forces de frottement de surface).

L'humidification a un rôle d'auto-cicatrisation (les fissures se referment) mais le sol enregistre les changements de microstructure successifs et de nouvelles fissures peuvent se développer avec des caractéristiques (réseau de fissures) qui changent à chaque nouveau cycle. La prédiction de la localisation des fissures ou de leurs caractéristiques reste encore non maîtrisée et l'établissement du lien entre la nature des sols et les diagrammes de fissuration tels que sur la **Figure 49d** a fait l'objet de plusieurs tentatives. Outre le mécanisme de développement des fissures, la profondeur de fissuration des sols et la modélisation du processus sont les deux axes sur lesquels se poursuivent les recherches à l'heure actuelle.

## ***2.4 Influence du remaniement des sols, de leur teneur en carbonates, de la densité des sols et des cycles humide/sec sur l'amplitude du retrait/gonflement d'un sol***

Outre la minéralogie des sols argileux (nature et quantité des argiles présentes) ou la teneur en eau initiale des sols, plusieurs caractéristiques ont un impact sur les amplitudes de retrait/gonflement.

Ces paramètres doivent être pris en compte dans les classifications de sol pour définir au plus juste une susceptibilité des sols à subir des variations volumiques lorsque leur état d'hydratation varie. L'état de remaniement du sol (remaniement naturel dans les colluvions ou anthropique lors de travaux de remblaiement), la densité du sol et le nombre et l'amplitude des cycles humide/sec qu'a subi le matériau au cours de son histoire sont des paramètres déterminants.

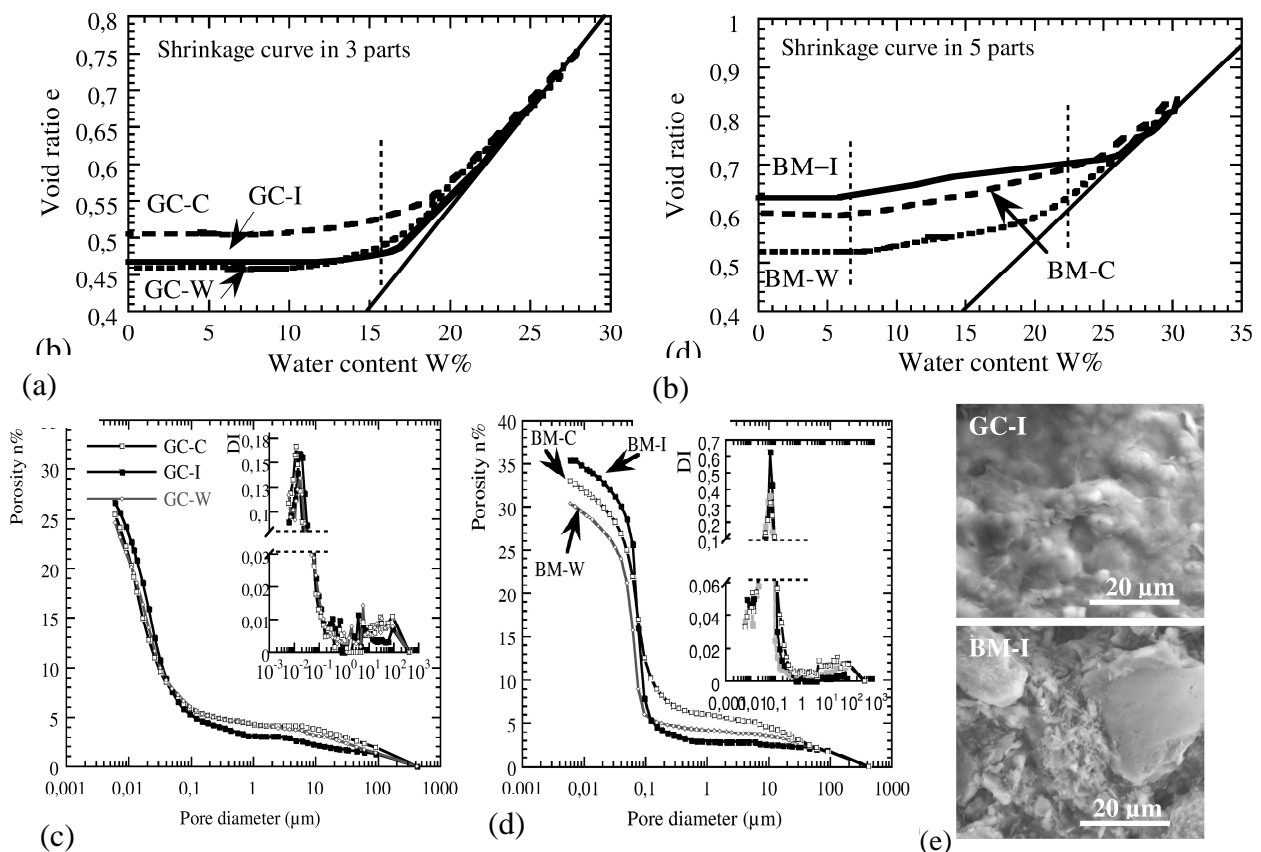
Pour évaluer l'impact de ces paramètres souvent corrélés, le comportement des marnes (composées de plus de 35% de carbonates et d'argiles) a été comparé à celui des sols argileux plus communément étudiés au cours des travaux de Makki (2009). En effet, trop peu d'études se sont focalisées sur les matériaux marneux au profit des matériaux commercialisés de type bentonite. Ce type d'étude, visant en particulier les sols intacts, requiert une grande quantité de carottages (ce qui est coûteux) et demande du temps pour élaborer une base de données suffisamment étoffée pour couvrir la variabilité des sols naturels et en tirer au final des généralités. Le travail mené est de longue haleine et demande à collecter les données au cours des projets et des études qui se présentent. Néanmoins, il a aussi ses limites, étant donné que les données ajoutées à une base de données peuvent être obtenues avec des normes qui évoluent dans le temps. L'inhomogénéité des mesures devient alors un problème lors de l'exploitation de la base de données.



### 2.4.1 Effet du remaniement du sol et de la teneur en carbonates

Commençons par le paramètre de remaniement du sol. En milieu urbain (ou milieu anthropisé) par exemple, la construction sur sol remanié (comme les remblais) est un cas particulier à considérer. Si les sols peuvent être remaniés par l'homme, les colluvions et certaines formations superficielles (trop souvent absentes sur les cartes) sont remaniées naturellement. Or, elles sont présentes dans les premiers mètres en surface du sol qui vont recevoir les fondations des maisons individuelles. Il est donc important de connaître leurs spécificités.

Notez qu'un sol intact possède une amplitude de retrait ou de gonflement qui lui est propre et il est impossible de reproduire la microstructure d'un sol intact par un simple compactage sur un sol remanié comme le montrent les essais sur la **Figure 50** pour une marne et une argile provenant de la région parisienne. En effet, le mode de préparation des échantillons compactés au laboratoire induit une microstructure particulière. Que l'on considère un compactage statique ou dynamique (type Proctor ou pied dameur), un remaniement en passant par une étape sous forme de boue ( $w > 1.5 w_L$ ) ou un remaniement en séchant le sol suivi d'une étape de concassage et d'une réhumidification, ces processus ont un impact sur les amplitudes de retrait et de gonflement du sol, même si initialement chaque éprouvette possède une teneur en eau et une densité similaires à celles du sol 'intact' (c'est-à-dire telles que lors de son extraction du sol). Une méthode adaptée pour extraire des blocs de sol pluri-centimétriques intacts est donc requise, soit par carottage à sec, par fonçage (battage), par extraction manuelle à la boîte, ou bien en utilisant plus simplement une pelleteuse.

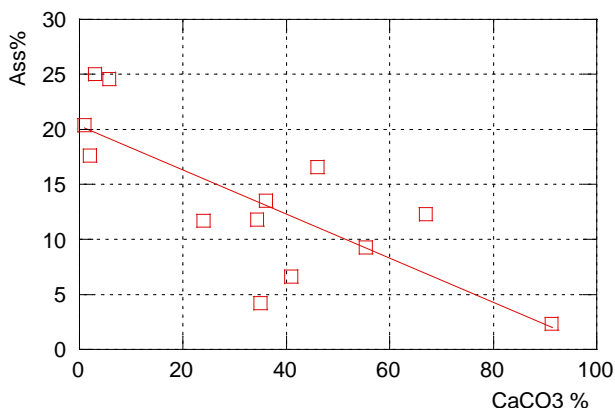


**Figure 50.** Comparaison des courbes de retrait (a) de l'argile verte de Romainville (green clay ou GC ou AV) et (b) de la marne bleue d'Argenteuil (blue marl BM ou MB) intactes (I) ou remaniées de 2 manières notées C ou W. La microstructure des deux sols intacts est observée au MEB (e) et la porosité est mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure (c et d) (courbe cumulée de porosité  $n\%$  en fonction de la taille des pores et courbes de distribution de la taille des pores ou differential intrusion DI). (Makki et Duc, NS1article non soumis)

Pour comprendre maintenant la différence de comportement entre marnes et argiles lors d'un remaniement, les marnes doivent être regardées plus en détail. [Makki \(2009\)](#) a montré clairement que les comportements des sols marneux et argileux devaient être distingués. Les marnes sont classiquement des roches argileuses tendres caractérisées par une teneur en carbonates variable de 35% à 65%. Or, la littérature insiste peu ou pas sur le fait que la teneur en carbonates des sols argileux a une influence sur leur comportement. Les classifications de sols sont généralement les mêmes pour tous les sols fins qu'ils soient carbonatés ou non. Or, la microstructure 'cimentée' des marnes a un impact déterminant sur leur comportement de retrait/gonflement. Cette différence vient :

- **de la minéralogie** : les carbonates remplacent une partie de la fraction argileuse responsable des variations volumiques aussi lorsque le taux de carbonates augmente, la quantité d'argiles diminue de ce fait, ce qui entraîne généralement une diminution de la fissuration des sols et de la variation volumique lors du retrait/gonflement noté  $A_{ss}$  sur la **Figure 51**. Ce paramètre représente la somme de la variation de gonflement ( $\Delta V_{swelling}$ ) et de retrait ( $\Delta V_{shrinkage}$ ). La **Figure 51** montre un exemple de relation entre  $A_{ss}$  et la teneur en carbonate.
- **de la densité** : les marnes ont généralement des densités plus importantes que les sols argileux ce qui limite leur variation volumique notamment lors du gonflement (du moins tant que le matériau est intact et n'a pas subi de cycle humide/sec).

Pour montrer clairement l'effet des carbonates sur le comportement des sols argileux, on constate rapidement qu'il est quasiment impossible de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois surtout si on travaille sur des sols naturels intacts. Par exemple la densité des échantillons est reliée à l'indice des vides, à la minéralogie (nature des argiles, teneur en carbonates) et à la texture du sol (taille de particules)... Les résultats des études paramétriques sont donc compliqués à interpréter car tous les paramètres sont liés, ce qui peut amener à des interprétations erronées.



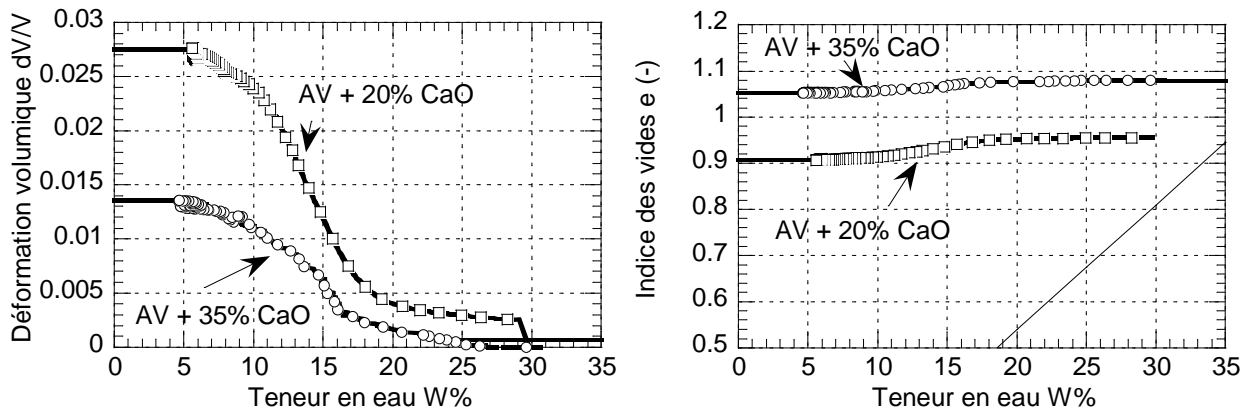
**Figure 51. Déformation globale de retrait/gonflement ( $A_{ss}$ %) en fonction de la teneur en carbonates (utilisation de la méthode rapide de mesure du retrait/gonflement (méthode en 3 points) sur la marne bleue d'Argenteuil (77), l'argile verte de Romainville (77), l'argile des Flandres (Merville), l'argile bariolée (Châteauroux), la marne de Pantin (77), les marnes de Mormoiron (84) ([Makki, 2009](#))**

Concernant la marne bleue d'Argenteuil considérée comme une formation géologique relativement homogène, elle présente habituellement une microstructure où les argiles sont intimement mélangées à l'échelle inter-intra agrégats avec des particules micrométriques de calcite/dolomite (**Figure 50e**). Cette microstructure est conservée quel que soit le remaniement, même en passant l'échantillon sous forme de suspension très diluée avec agitation durant plusieurs jours et passage aux ultrasons. La microstructure sous forme d'agrégats qui mêlent intimement argiles et carbonates, semble toujours conservée. La disparition de la microstructure par dispersion est d'autant plus difficile lorsque les argiles présentes sont de type illite/muscovite ou des argiles fortement chargées ce qui assure une forte cohésion entre les feuillets et particules argileuses. Cette observation conforte les modèles de sol basés sur une double porosité, c'est-à-dire des micropores faiblement impactés par les opérations de compactage en terrassement et qui restent saturés, et des macropores contenant l'eau libre et qui subissent les effets du compactage ([Alonso et al. 1991 et 1992; Ferber, 2005](#))

Cet enchevêtrement physique de particules d'argiles et de carbonates donne une structure « rigidifiée » qui va s'opposer aux déformations. La présence de particules micrométriques plus rigides que les agrégats argileux joue le rôle de « points durs ». Les carbonates sont alors à l'origine d'une porosité autour de 0.05  $\mu\text{m}$  dans la marne bleue, porosité visible sur la courbe de distribution des tailles de pore sur la **Figure 50c et d**

contrairement à l'argile verte qui ne compte que 5% de carbonates et une faible porosité dans la gamme des nanomètres (si on compare les échelles des ordonnées des courbes d'intrusion différentielle DI).

De cet agencement vont découler un certain nombre de propriétés notamment la forme de la courbe de retrait sur la **Figure 50b**. En effet, cette forme en 5 zones distinctes est atypique même pour une marne. Elle présente un retrait résiduel (défini sur la **Figure 46**) très étalé et qui se transforme en véritable plateau intermédiaire encadrés par deux zones de retrait de forme curvilinéaire. Le point d'entrée d'air dans la marne bleue se situe à une teneur en eau élevée compte tenu du blocage de la réorganisation des particules au cours du séchage par les carbonates (points durs). La décarbonatation chimique de la marne bleue (par attaque avec de l'acide acétique à pH 5 à chaud) entraîne la disparition de ce plateau intermédiaire et le retour à une courbe de retrait classiquement observé sur un sol argileux (comme l'argile verte). Par contre, la carbonatation artificielle de l'argile verte avec des particules de carbonates à 1  $\mu\text{m}$  et en quantité similaire à celle de la marne bleue (soit 35%) ne permet pas de simuler ce plateau assez singulier et que l'on ne rencontre pas pour d'autres marnes. Aucun autre ajout de l'ordre de 35% massique (ajout de billes de verre à 45 $\mu\text{m}$ , de gypse (soluble) ou d'alumine à 1  $\mu\text{m}$ ) ne permet de simuler la forme de la courbe de retrait qui est propre à la microstructure intacte de la marne bleue. L'ajout de chaux (soit 20-35%) présente un effet sur le retrait encore plus spécifique (**Figure 52**) avec une déformation de retrait bloquée pour les fortes teneurs en eau.



**Figure 52. Courbes de retrait sur l'argile verte traitée avec 20% et 35% de chaux CaO que l'on a laissé réagir à l'air avant compactage. À gauche : déformation volumique en fonction de la teneur en eau et à droite : indice des vides en fonction de la teneur en eau (Duc et al. 2013)**

Lorsque les forces de succion augmentent et dépassent une certaine limite (résistance à la traction du sol où généralement la fissuration opère), une déformation en retrait apparaît mais elle reste de faible amplitude compte tenu du squelette rigide formé par la réaction de la chaux en présence d'alumino-silicates (argiles) et d'eau. Une floculation des argiles se produit à court terme avec l'apport de calcium venant de la chaux puis de la portlandite et des hydrates cimentaires se forment par réaction pouzzolanique. La formation de calcite par carbonatation de la portlandite est favorisée par contact avec l'air durant la période de repos du sol après le traitement mais avant compactage (soit pendant 24h). Ce comportement du sol traité à la chaux diffère là encore de celui de la marne bleue intacte.

On note cependant que selon l'ajout réalisé (carbonates, bille de verre, gypse, alumine, chaux) la courbure du retrait résiduel (zone curvilinéaire) peut varier ce qui signifie que le drainage de la microporosité du sol a été modifié (modification du réseau microporeux). La simulation de cette courbe de drainage en utilisant des paramètres microstructuraux a été tentée par Braudeau (2004). Une telle approche mériterait d'être approfondie et développée sur les matériaux présentement étudiés. Il ne s'agirait pas seulement de simuler la courbe de retrait zone par zone en utilisant une expression mathématique mais de relier les coefficients de l'équation avec des caractéristiques physiques du sol (taille, forme et angularité des particules/agrégats, distribution de la taille des pores, degré de cimentation...). La forme de la courbe de retrait doit également dépendre de la composition chimique de l'eau dans le sol, des caractéristiques de la surface des pores (charge de surface et mouillabilité) et de la précipitation potentielle de composés lors du séchage (carbonates, sel, oxyde...)

Notez enfin que le simple dosage des carbonates n'est pas suffisant pour discriminer les comportements et qu'une observation à l'échelle des particules est nécessaire. En effet, à taux de carbonates similaires, un sol avec des particules de carbonates de grandes tailles mais isolées (sous forme d'amas ou de lits) ne se comportera pas de la même manière qu'un sol avec des carbonates mêlés aux argiles à l'échelle des agrégats/particules. Pour preuve la forme atypique de la courbe de retrait de la marne bleue à 25% de CaCO<sub>3</sub> ne se retrouve pas sur la courbe de la marne de Mormoiron avec 24, 36 ou 41 % de CaCO<sub>3</sub> (Duc et al., 2013).

Si nous revenons maintenant à l'effet du remaniement sur les sols, son incidence sur le retrait d'un sol argileux n'est pas très nette sur la **Figure 50** ou le **Tableau 13** avec absence d'effet ou faible diminution de l'amplitude de déformation. Le remaniement d'une marne entraîne quant à lui toujours une augmentation des déformations en retrait par rapport à celles mesurées sur une marne intacte. Le remaniement casse macroscopiquement la « cimentation » de la marne libérant ainsi le mouvement des agrégats/particules.

Lors du gonflement libre sous le poids du piston les sols argileux ou marneux remaniés présentent par contre toujours une plus grande déformation volumique lors de l'humification par rapport aux sols intacts, comme on peut le voir dans le **Tableau 13**.

**Tableau 13. Effet du remaniement des sols sur le comportement de retrait et de gonflement. Résultats obtenus sur l'argile verte AV1 (GC) et AV2 (GC2) et sur la marne bleue MB1 (BM) (CaCO<sub>3</sub> = 35%) et MBJ2 (BMJ2) (CaCO<sub>3</sub> = 67%). I – intact, remaniement : (C : cut) où le sol est coupé, séché, réhumidifié et (W : wet) où le sol est préparé sous forme de boue puis séché et réhumidifié. (+) and (-) indique si la valeur de  $\epsilon_{sw}$  ou  $\epsilon_{sh}$  sont respectivement sous estimées ou surestimées compte tenu de la teneur eau eau initiales des échantillons comparés (Makki et Duc, NS1 article non soumis)**

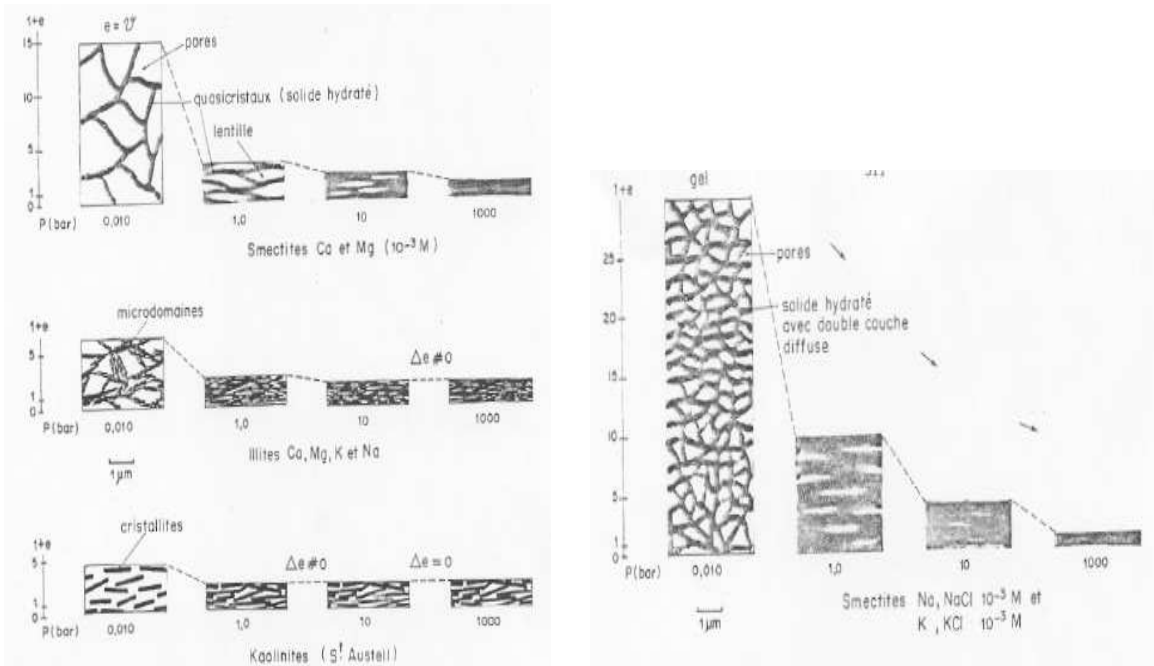
	$w_0$ (%)	$e_0$ (-)	$w_{sw}$ (%)	$\epsilon_{sw}$ (%)	$\epsilon_{sw} = \frac{\Delta H}{H_0}$ (%)	$w_0$ (%)	$e_0$ (-)	$\epsilon_{sh}$ (%)	$\epsilon_{sh} = \frac{\Delta V}{V_0}$ (%)	$A_{ss}$ (%)
<b>BM I</b>	27,3	0,73	31,7	0,81	<b>4,2</b>	30,0	0,84	0,63	<b>11,1</b>	<b>15,3 (-)</b>
<b>BM C</b>	31,0	0,87	41,2	1,12	<b>12,9 (+)</b>	30,0	0,85	0,61	<b>12,6</b>	<b>25,5 (+)</b>
<b>BM W</b>	30,2	0,88	37,4	1,01	<b>6,6 (+)</b>	30,0	0,81	0,52	<b>16,1</b>	<b>22,7</b>
<b>GC I</b>	30,0	0,82	35,3	0,95	<b>7,8* (+)</b>	27,0	0,77	0,47	<b>17,2</b>	<b>25 (+)</b>
<b>GC C</b>	27,0	0,76	36,9	0,99	<b>12,9</b>	27,9	0,75	0,51	<b>14,1 (-)</b>	<b>27 (-)</b>
<b>GC W</b>	26,8	0,77	34,1	0,92	<b>8,5</b>	27,1	0,73	0,46	<b>15,8</b>	<b>27,3</b>
<b>BMJ2 I</b>	26,8	0,73	31,0	0,84	<b>6,7</b>	27,0	0,73	0,63	<b>5,6</b>	<b>12,3</b>
<b>BMJ2 C</b>	27,1	0,78	36,9	0,99	<b>12,1</b>	26,3	0,78	0,67	<b>6,5 (+)</b>	<b>18,6 (+)</b>
<b>BMJ2 W</b>	28,6	0,81	39,8	1,03	<b>11,8 (+)</b>	26,6	0,79	0,65	<b>7,7</b>	<b>19,5 (+)</b>
<b>GC2 I</b>	30,0	0,82	35,3	0,95	<b>7,8</b>	30,1	0,82	0,51	<b>16,8</b>	<b>24,6</b>
<b>GC2 C</b>	30,2	0,86	40,9	1,11	<b>13,2</b>	30,0	0,84	0,53	<b>17,1</b>	<b>30,3</b>
<b>GC2 W</b>	29,1	0,83	39,1	1,05	<b>12,4</b>	29,1	0,82	0,51	<b>17,2 (+)</b>	<b>29,6</b>

Quant à l'amplitude de retrait/gonflement  $A_{ss}$  combinant déformation de retrait et de gonflement (en s'affranchissant de l'effet de la teneur en eau initiale des éprouvettes testées), ce paramètre montre clairement dans le **Tableau 13** des variations volumiques du simple au double sur les déformations mesurées après un remaniement ce qui conduit à surestimer le phénomène de retrait/gonflement que va développer un sol intact. Un surdimensionnement des fondations est par conséquent à prévoir si on se base sur des essais sur sols remaniés et non pas intacts. Cela peut être considéré comme acceptable puisqu'on va dans le sens d'un renforcement de la structure mais cela implique aussi une augmentation inutile des coûts de mise en oeuvre.

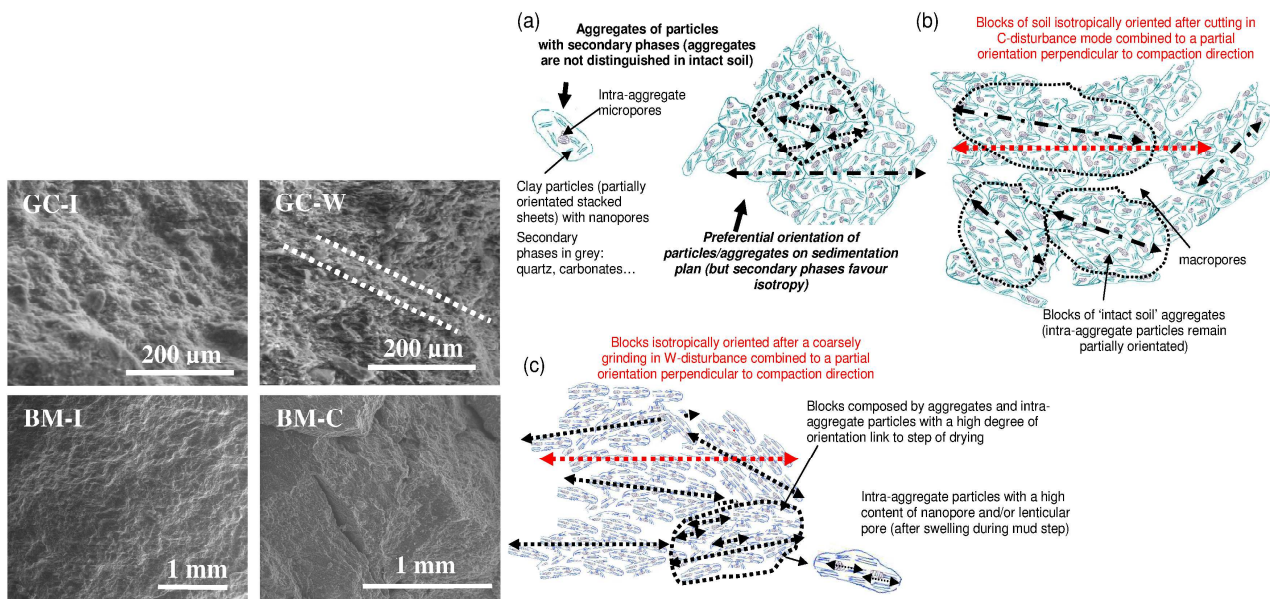
Par ailleurs, si on compare les effets des différents modes de remaniement testés au laboratoire avec des préparations de sol dite 'coupée C' ou 'boue W', les différences observées sur la **Figure 50** sont indirectement reliées aux effets des cycles d'humidification/séchage. En effet, la préparation sous forme d'une 'boue' ( $w > 1,5 w_l$ ) impose avant le début de l'essai une humidification complète du sol (gonflement) puis un séchage, concassage et une ré-humidification avant compactage alors que la préparation 'coupée' impose seulement un séchage, concassage puis une humidification. La préparation sous forme de boue, même si elle ne détruit pas complètement la microstructure du sol (notamment la cimentation dans les sols

marneux) entraîne généralement une plus forte réorganisation de la microstructure inter-agrégat (macroporosité) voire de la microporosité (effet sur l'orientation des agrégats et particules argileuses). Cet effet est particulièrement visible sur l'amplitude de déformation en retrait dans le **Tableau 13**. Les échantillons de sol après une humidification préliminaire présentent plus de retrait car les particules et feuilletts argileux se sont réorganisés pendant la phase de séchage depuis l'état de boue afin d'acquérir une configuration mieux organisée avec des feuilletts plus parallèles ce qui favorise une sorte de « compactage ». La encore la présence de carbonates gêne cette réorganisation.

Cette réorganisation / réorientation est schématisée sur la **Figure 53** qui décrit le processus de séchage d'un sol au niveau de sa microstructure.



**Figure 53. Schéma de l'évolution de la microstructure de sol argileux lors de séchage (Tessier, 1984).**



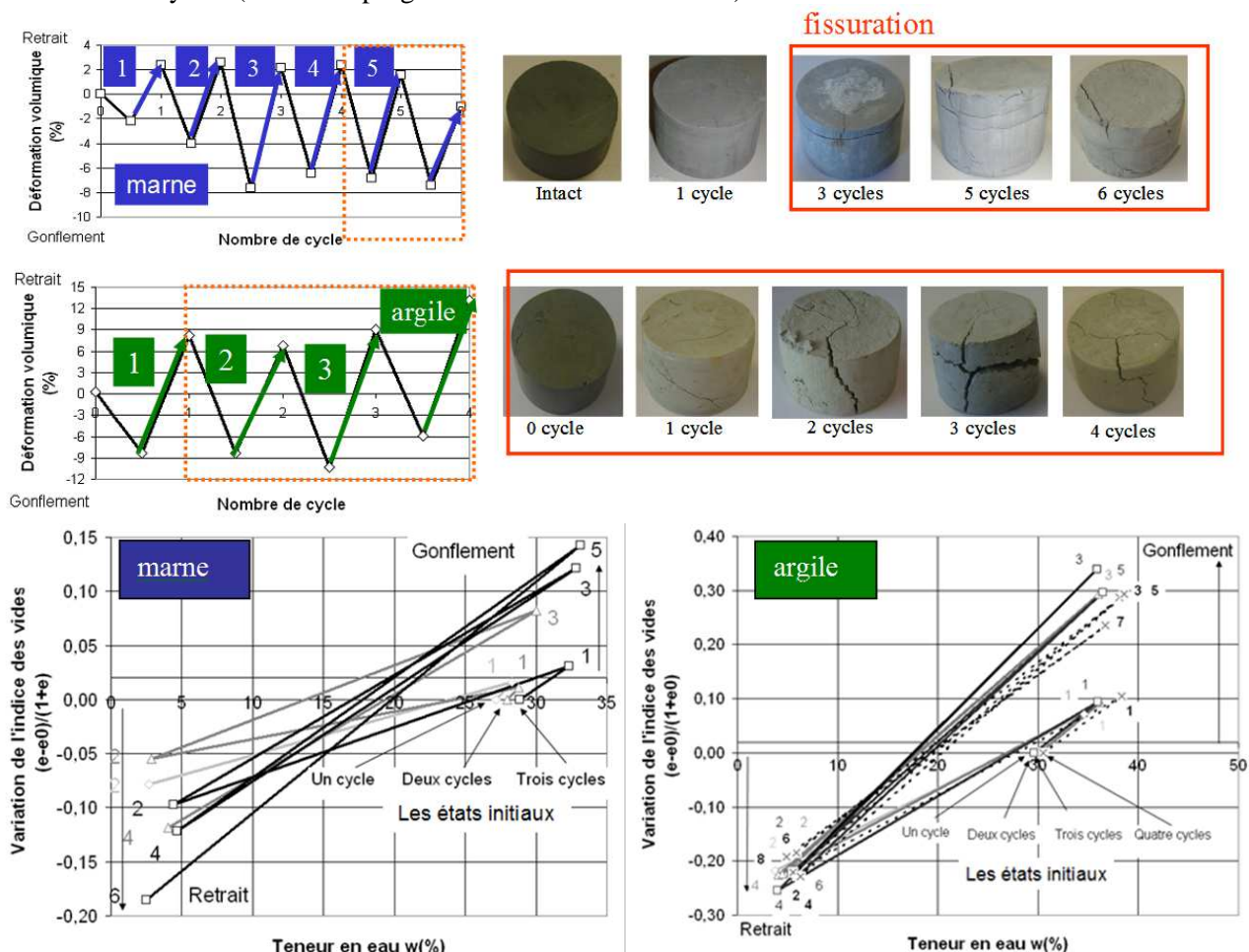
**Figure 54. Observations de la microstructure de la marne bleue BM et de l'argile verte GC dans leur état intact I et leur état remanié W ou C. Schématisation de la microstructure de la marne bleue : intacte (a), remaniée C (b) et remaniée W (c) (Makki et Duc, NS1 article non soumis)**

Lors du gonflement sur la **Figure 53**, les feuillets argileux et agrégats peuvent se déformer afin de permettre à l'eau de pénétrer (modification de la microstructure). La flexibilité des particules/agrégats argileux, variable en fonction de la nature du cation compensateur, contribue au développement d'une structure plus ou moins expansée (désorientée). Le calcium augmente cette rigidité en augmentant le nombre de feuillets argileux par particules, contribuant en conséquence à la diminution des amplitudes de déformation dans les argiles calciques. C'est également le cas des argiles contenues dans les marnes qui sont en équilibre avec l'eau de pore saturée en calcium provenant essentiellement de la calcite. Lors d'un remaniement artificiel au laboratoire (action de l'opérateur sur le sol) ou d'un cycle humide/sec (action de remaniement du sol opéré par l'eau), l'organisation rigide du sol marneux disparaît partiellement ce qui libère le mouvement des particules/agrégats et contribue à de plus grandes déformations.

Ainsi à partir des observations par microscopie électronique à balayage et en s'inspirant des schémas de microstructure de sol dans la littérature, la **Figure 54** propose un schéma de la microstructure de la marne bleue intacte et remaniée en considérant les phénomènes de réorganisation.

## 2.4.2 Effet des cycles d'humidification/séchage

Maintenant, lorsque plusieurs cycles d'humidification/séchage sont imposés (**Figure 55**), simulant la succession de périodes sèches et humides que subissent des sols, les sols marneux initialement intacts voient leur amplitude de retrait et de gonflement ainsi que la capacité maximale d'adsorption d'eau augmenter avec le nombre de cycles (évolution progressive de la microstructure).



**Figure 55.** Variation de l'amplitude de la déformation en fonction des cycles appliqués aux échantillons de marne bleue intacte (67%  $\text{CaCO}_3$ ) et d'argile verte intacte AV2 (6%  $\text{CaCO}_3$ ). Evolution de la fissuration lors du retrait après n cycles. Représentation des cycles en termes de variation de l'indice des vides  $(e-e_0)/(1+e_0)$  en fonction de la teneur en eau (Duc et al. 2014 à partir des résultats de Makki, 2009).

En d'autres termes, si les sols argileux testés dans leur état intact sont capables d'exprimer tout leur potentiel de gonflement ou de retrait dès le premier cycle, la **Figure 55** montre que les marnes doivent subir plusieurs cycles pour atteindre leur potentiel maximal. La mesure de la sensibilité d'un sol intact aux variations hydriques basée sur le premier cycle de retrait ou de gonflement sous-estime donc le potentiel maximal de retrait et de gonflement du sol. Les marnes qui présentent initialement une faible sensibilité au retrait-gonflement peuvent après accumulation des effets de plusieurs épisodes de sécheresse intense, être à l'origine de pathologies sur des constructions. Cela explique dans les faits pourquoi certaines constructions centenaires qui n'ont jusqu'à là jamais connu aucune pathologie, peuvent subitement être fortement impactées par le phénomène de retrait-gonflement des argiles (effets à retardement).

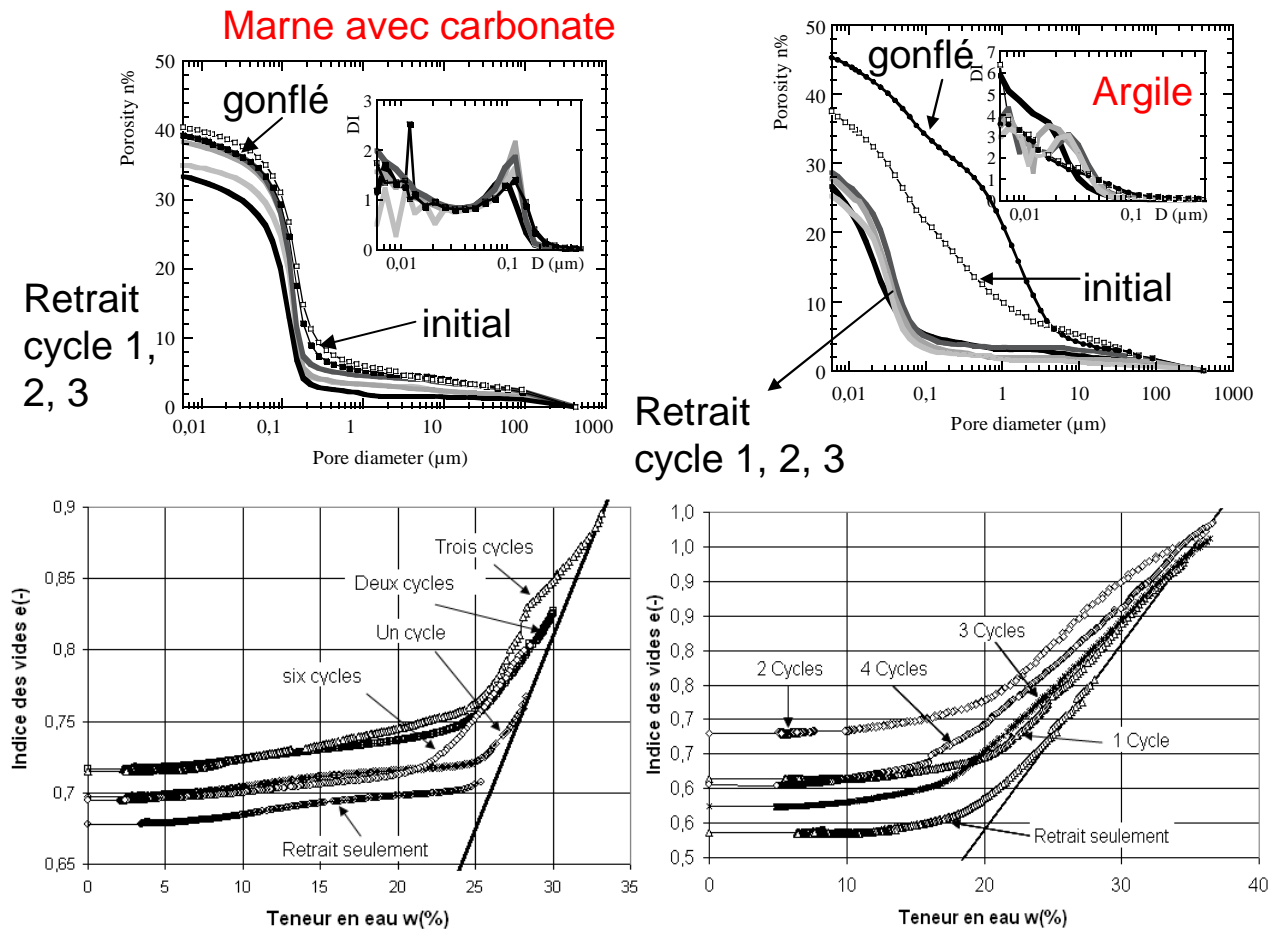
Notez que la manière d'imposer les cycles (protocole) va avoir une incidence sur les résultats ce qui explique les divergences de comportement que l'on peut observer dans la littérature (Duc et al. 2014). Les cycles imposés lors de nos expériences vont de la limite de gonflement  $w_{sw}$  jusqu'au séchage naturel de l'échantillon à l'air libre (la teneur en eau minimale  $w_{min}$  du sol est alors d'environ 6%). Dans les couches de sol, hormis les couches superficielles ou lors de sécheresse très importante, les amplitudes de séchage et d'humidification sont rarement aussi importantes et les sols vont cycler plus généralement sur une gamme de teneur en eau sur ou parallèle à la droite de saturation. On peut associer ces cycles hydriques de faible amplitude à des déformations réversibles qui entraînent au final une lente réorientation des particules d'argiles lors du séchage après le gonflement. Cette réorientation permet aux particules de se positionner perpendiculairement à l'axe du gonflement. Enfin, dans notre cas, le retrait dépassant la limite de retrait  $w_{sh}$  du matériau, on peut estimer que le sol enregistre des déformations ou changements de microstructure plus importants (non réversibles).

Lors des cycles de séchage/humidification, **l'état de fissuration** des sols se modifie ce qui traduit une certaine « fatigue » du sol (modification de la résistance à la traction) et une réorganisation potentielle des particules. La marne bleue sur la **Figure 55** présente des fissures importantes à partir d'un certain nombre de cycle, fissures horizontales orientées parallèlement au plan du litage, ce qui montre que l'effet du litage du sol plus marqué dans la marne demeure au cours des cycles ou qu'il se renforce avec les retraits successifs qui orientent les particules. L'argile verte montre quant à elle des fissures importantes dès le premier cycle, fissures orientées horizontalement ou verticalement, ce qui montre une orientation aléatoire des particules et un comportement isotrope. L'observation du degré de fissuration donne donc des indications quant à l'histoire de la couche de sol dont elle provient, c'est-à-dire si cette couche a été soumise ou non à des cycles de séchage/humidification.

Les mesures de porosimétrie par intrusion de mercure sur la **Figure 56** complètent la description de l'évolution des courbes de retrait au cours des cycles et elles donnent de précieuses informations sur la microstructure des marnes et des argiles. Le retrait structural apparaît au fur et à mesure que la capacité d'adsorption d'eau du matériau ( $w_{max}$ ) augmente avec le nombre de cycle imposé. Cette augmentation progressive est spécifique à la marne qui voit sa microstructure évoluée au cours des cycles contrairement à l'argile qui atteint le  $w_{max}$  dès le premier gonflement. Les courbes se décalent progressivement de la courbe de saturation, comportement typique d'un sol remanié, le remaniement étant ici opéré par l'eau lors de l'humidification et du séchage. L'anisotropie des déformations de retrait évolue également avec les cycles pour la marne sous l'effet du remaniement avec un rapport  $\Delta H/H$  se rapprochant de 0,3  $\Delta V/V$ . Les courbes de porosimétrie par intrusion de mercure confirment l'effet « compactant » des cycles notamment au niveau des macropores dont la taille se situe entre 1 et 100  $\mu m$ . Ces macropores diminuent malgré l'évolution de la fissuration au cours des cycles (les fissures pouvant être assimilée pour certaines à des macropores). On note surtout les différences entre marne bleue et argile verte au niveau des courbes de porosité dans les échantillons intacts, après un gonflement et un retrait : la porosimétrie par intrusion de mercure montre clairement le rôle de « points durs » rigidifiant et bloquant la réorganisation des particules dans la marne dont les courbes de porosité dans l'état intact, sec ou gonflé sont presque identiques. Ce n'est pas le cas de l'argile verte qui montre une amplitude importante de variation de la porosité notamment entre 0,1 et 5  $\mu m$  lors du gonflement ou du retrait par rapport à l'état initial.

Enfin, si ces cycles d'humidification/séchage sont appliqués à un sol initialement remanié, on observe que ce soit pour la marne bleue ou l'argile verte une densification du sol au cours du retrait (compactage par réorientation entraînant une diminution des amplitudes de retrait au cours des cycles) alors que le gonflement

dès le second cycle atteint tout son potentiel avec des variations volumiques supérieures à celles enregistrées sur le sol intact.



**Figure 56. Courbes de retrait obtenues à partir de l'état final de gonflement à la fin de chaque cycle d'humidification/séchage réalisé sur des échantillons intacts de marne bleue (67% CaCO<sub>3</sub>) et d'argile verte AV2 (Duc et al. 2014 à partir des résultats de Makki, 2009).**

### 2.4.3 Effet de la densité des sols

Le dernier paramètre identifié comme impactant le comportement le retrait/gonflement est la densité du sol. La densité sèche est représentée ici indirectement par l'indice des vides.

Globalement, pour un sol marneux ou argileux compacté à différentes teneurs en eau pour atteindre des indices des vides (ou densités) variables, une augmentation de la densité sèche  $\gamma_d$  est clairement en faveur d'une diminution de la déformation de retrait comme le montre la **Figure 57** (Duc et Makki, Article non soumis NS2 issu de Makki, 2009).

L'augmentation des déformations lors du gonflement avec l'augmentation de la densité semble moins nette ce qui provient sans doute de la gamme restreinte de densité étudiée. Ces densités sont cependant cohérentes avec les densités des sols remaniés rencontrés en traitement des sols dans les terrassements.

Là encore, les études portant sur la variabilité des sols naturels se font rares dans la littérature, surtout les études comportant à la fois du retrait et du gonflement sur un même sol, au profit de sol déstructuré (traité/compacté). Ces sols n'intéressent en effet que le domaine des fondations et assez peu le domaine des terrassements. De plus, comme mentionné précédemment, travailler sur des sols naturels demande des moyens de prélèvement coûteux et techniquement plus complexe afin d'extraire le sol intact. Enfin, il est



quasiment impossible de trouver des sols naturels avec des densités variables alors que leurs autres caractéristiques sont similaires.

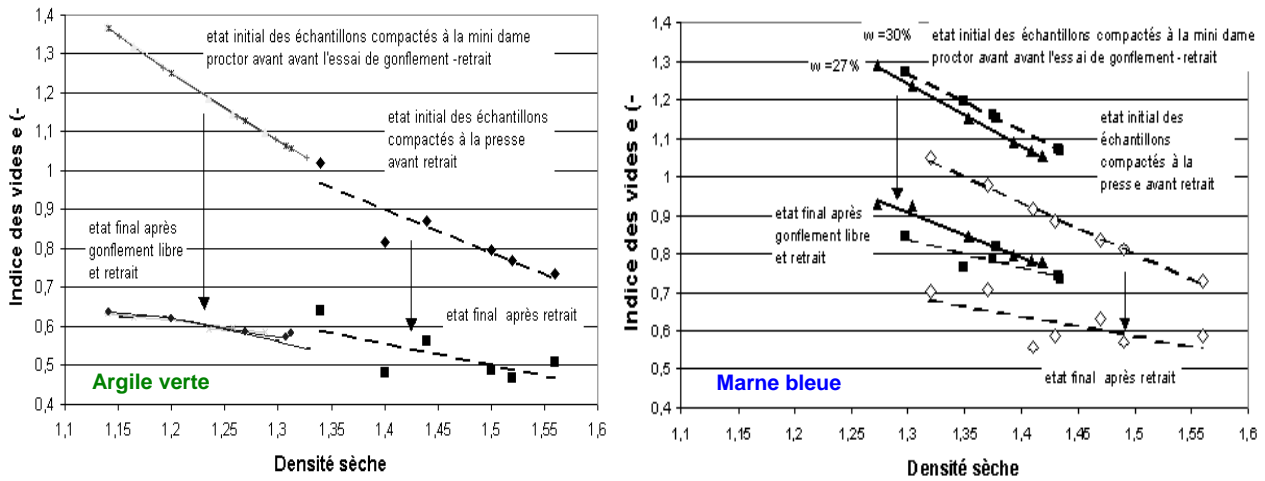


Figure 57. Relation entre la densité sèche et les indices des vides initial et final (à gauche) pour l'argile verte AV1 et (à droite) pour la marne bleue MB1 (Duc et Makki, Article non soumis NS2). Deux séries de mesures sont représentées avec pour l'une un compactage statique et pour l'autre un compactage dynamique (utilisation de la mini-dame proctor)

Un travail de recueil de données sur des sols naturels a été initié au CEREMA d'Aix en Provence (Serratrice et al., 2009) et les résultats confirment nos observations quant à l'impact de la densité sur l'amplitude de retrait-gonflement. La Figure 58 confirme que la plus grande part des variations de volume des sols lâches relève du retrait, tandis que la plus grande part des variations de volume des terrains compacts relève du gonflement.

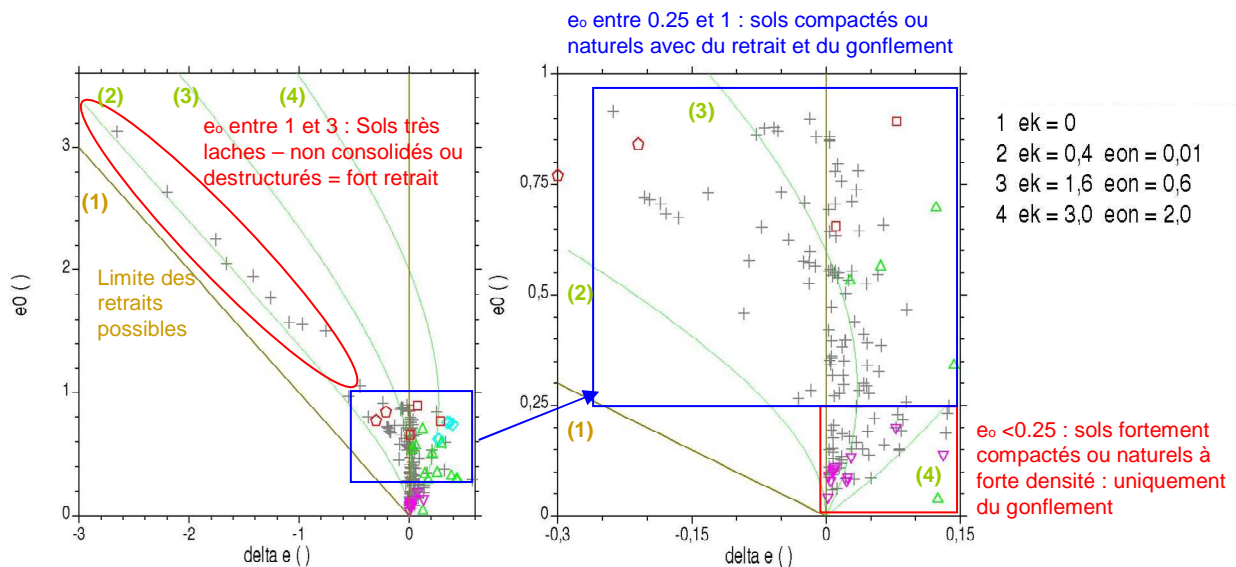
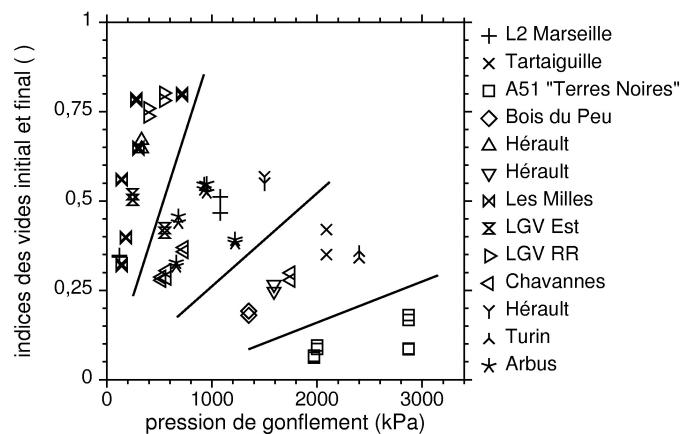


Figure 58. Mise en évidence des effets de la densité des sols sur les essais de retrait et de gonflement réalisés sur des argiles, marnes et limons (base de données élaborée au Cerema d'Aix en Provence - en gris - Serratrice et al., 2009) et superposition des essais sur des argiles d'Algérie (en bleu - Bouheraoua et al., 2008), la marne bleue d'Argenteuil et l'argile verte de Romainville (en rouge - Audiguier et al., 2008 ; Makki et al., 2008), des argiles d'Espagne (en vert- Derriche et Kebaili, 1998) et des marnes d'Espagne (en rose - Serrano et al., 1981). Courbe 1, 2, 3, 4 voir Eq(1).

Ainsi, les sols déstructurés saturés à forte teneur en eau ne gonflent pas et les terrains compacts ne se rétractent pas. Bien évidemment, outre la densité du sol, l'amplitude de retrait-gonflement dépend d'autres facteurs comme la texture du sol, sa composition minéralogique (nature des argiles), sa microstructure pour les terrains testés dans leur état naturel, son anisotropie, le mode de préparation et de densification au laboratoire pour les sols compactés ou les sols déstructurés. Cela explique la dispersion des points observés sur la **Figure 58**. Ces points pourraient cependant être regroupés en 3 familles avec les sols à fort retrait pour des  $e_0$  entre 1 et 3 (pas de gonflement), des sols avec du retrait et du gonflement (variable en fonction des autres caractéristiques citées précédemment) pour des  $e_0$  entre 0.25 et 1 et enfin des sols à fortes densités qui ne présentent que du gonflement pour  $e_0 < 0.25$ . Il faut noter que les déformations de retrait des argiles reconstituées avec  $e_0 > 1$  aboutissent à peu près sur la même droite du plan ( $e$ ,  $\Delta e$ ), à proximité de la courbe (2) ( $e_k = 0,4$  et  $e_{0n} = 0,01$ ).

De plus, le fait que les sols les plus denses ne gonflent pas plus que cela pourrait être imputé à la cimentation par des carbonates (marnes). Pour valider une telle hypothèse, il faudrait disposer de manière systématique de la minéralogie des sols testés ce qui est rarement le cas dans les études géotechniques qui se focalisent sur les propriétés mécaniques et se contentent de l'identification classique appliquée habituellement sur les sols fins.

Enfin, on retrouve l'impact de la densité initiale des sols au niveau des pressions de gonflement sur la **Figure 59** où 4 familles sont représentées pour traduire une transition entre les terrains peu compacts associés à de faibles pressions de gonflement vers des terrains très compacts associés à de fortes pressions de gonflement.



**Figure 59. Pressions de gonflement et variations de l'indice des vides au cours du gonflement pour treize marnes.**

En chacun des points, l'amplitude du gonflement est représentée par un segment vertical d'abscisse  $\sigma_{a,g}$  et de longueur  $\Delta e_{10} = -K_e \log(10/\sigma_{a,g}) = (1+e_0) K \log(10/\sigma_{a,g})$  c'est-à-dire l'augmentation de l'indice des vides obtenue entre une pression de référence égale à  $\sigma_a = 10$  kPa (poids piston) et la pression de gonflement (un double figuré représente les extrémités de chacun des segments verticaux) (Serratrice et al., 2009)

Or, en chaque point, l'amplitude des gonflements  $\Delta e_{10}$  sur la **Figure 59** reste faible en regard de la variété des indices des vides initiaux entre 0,07 et 0,8 (les segments verticaux ou double figuré d'abscisse  $\sigma_{a,g}$  sont réduits et peu visibles). Quelle que soit la nature des sols testés, les pressions les plus fortes mesurées dans une cellule oedométrique, ne peuvent être trouvées que parmi les terrains les plus compacts. Grace à cette représentation, on montre clairement que le phénomène de retrait et de gonflement ne sont pas des phénomènes purement 'symétriques'.

## **Conclusions et perspectives du Chapitre 2**

Le présent chapitre a présenté dans un premier temps la gestion de l'aléa retrait-gonflement des sols argileux sous des fondations de structures légères (maisons, chaussées..) en montrant clairement que le phénomène doit être considéré dans sa globalité à l'échelle de la parcelle et non pas juste au niveau des particules du sol. Il ne faut pas réduire le problème juste à la présence ou non d'argiles gonflantes de type smectite. La minéralogie est certes importante mais des conditions favorables sont nécessaires pour déclencher le phénomène de retrait-gonflement des sols.

La suite du chapitre a montré l'importance de la microstructure des sols et les liens étroits qu'il existe entre microstructure et propriétés macroscopiques de retrait-gonflement. L'étude des sols intacts tels que l'on peut les trouver sous les fondations d'une maison ou d'une chaussée (en dessous de la couche terrassée ou au niveau des accotements) est requis afin d'estimer des amplitudes de déformation correctes. Il est également nécessaire de tenir compte à la fois du retrait et du gonflement pour obtenir une amplitude globale de déformation qui s'affranchit de l'influence de la teneur eau initiale du sol. Après avoir discuté des méthodes d'essai et du développement d'un essai de retrait automatisé ou d'une méthode rapide en 3 points, les effets de quatre paramètres majeurs ont été discutés : l'effet de la densité, des cycles d'humidification/séchage, des carbonates et du remaniement des sols. En termes de potentiel de déformation et pour les matériaux sensibles aux variations hydriques, un sol lâche produira préférentiellement du retrait, alors qu'un matériau compact produira plutôt du gonflement. Dans ce sens, les pressions de gonflement les plus élevées sont attendues pour les sols les plus compacts.

D'un autre côté, le retrait peut être vu comme un processus particuliers de densification des sols (réduction de l'indice des vides) et le processus de gonflement se traduit par une dégradation des propriétés mécaniques du sol. Cette dégradation peut être vue comme le résultat d'un mécanisme d'altération à l'échelle du temps des essais de laboratoire. Les cycles quant à eux agissent de manière différente selon que le sol est marneux ou argileux et qu'il est intact ou remanié. Globalement, ce sont les marnes intactes qui sont les plus impactées lorsque des cycles d'humidification jusqu'à  $w_{max}$  suivi d'un séchage jusqu'à une teneur en eau en dessous de la limite de retrait, sont imposés. L'amplitude de déformation des marnes intactes au cours des cycles augmente compte tenu du remaniement de la microstructure c'est-à-dire la rupture progressive de la structure « rigide » des marnes liée à la présence de « points durs » représentés par les particules de carbonates intimement mêlées aux argiles.

Côté perspectives, on peut s'interroger sur l'impact des sondes géothermiques de surface sur le phénomène de retrait-gonflement. Sont-elles en faveur ou non d'une augmentation de la sinistralité ? En effet, les variations thermiques dans le sol se trouvent modifiées par la présence des sondes ce qui devrait impacter les variations hydriques. On peut s'interroger également sur le couplage entre l'aléa retrait-gonflement et le risque érosion des sols notamment dans les digues en terre ou de glissement de terrain alimenté par des mouvements d'eau dans les couches de sols.

Par ailleurs, si les traitements à la chaux et au ciment abordés dans le chapitre 4 sont classiquement appliqués au niveau des couches de fondation des chaussées, ce n'est pas le cas sous les assises des maisons individuelles. D'autres techniques sont potentiellement à tester voire à introduire pour stabiliser les constructions (post sinistre) ou réduire la probabilité de l'occurrence de pathologie sur les nouvelles constructions. L'étude de la durabilité et du comportement des sols après injection de résines sous des fondations lors de sinistres liés à l'aléa sécheresse est un cas à étudier, de même que la faisabilité technique associée aux coûts environnementaux et financiers de techniques plus innovantes comme la cuisson des sols de fondations avant construction (désactivation thermique du pouvoir gonflant des argiles), l'injection de solutions salines KCl couplée à l'électro-osmose, l'utilisation de la géopolymérisation in situ (injection de solution alcaline in situ)...

Enfin, un de mes champs d'exploration actuels est la compréhension des différences phénoménologique du retrait-gonflement en présence d'eau liquide ou d'eau sous forme de vapeur. Un nouveau projet sur la construction à base de terre crue va apporter un nouveau regard sur le phénomène de retrait-gonflement. Afin de contrôler la sensibilité du matériau terre vis-à-vis de l'eau compte tenu qu'elle engendre des variations volumiques préjudiciables au matériau de construction, l'ajout de surfactant jouant le rôle de « swelling inhibitor » est en cours d'étude dans le cadre de la thèse de L. Masson (2018- 2021). La notion de succion liée aux angles de contact ou tension de surface de l'eau au contact de la surface des pores sera abordée à cette occasion. Or le traitement avec des surfactants modifie la tension de surface ce qui devrait en tout état de cause modifier la succion. Cet effet sera mesuré si l'ordre de grandeur de la variation est compatible avec la précision des instruments.

### 3 Chapitre 3 - Propriétés aux interfaces solide/liquide : application au cas des argiles

Les phénomènes générés aux interfaces solide/liquide dépendent à la fois des propriétés massiques du solide considéré et du milieu réactionnel avec lequel il est en contact. Les interfaces telles que représentées sur la **Figure 60** gouvernent un grand nombre de propriétés comme l'adhérence, la mouillabilité, l'agrégation ou l'adsorption et sont le lieu privilégié de la « réactivité » des matériaux c'est-à-dire la dissolution, l'oxydoréduction, les réactions de catalyse....

Les interfaces jouent un rôle fondamental dans le transport de polluants et de radioéléments dans l'environnement (transport réactif), la rhéologie des pâtes et suspensions (traitement des boues, mise en forme des pâtes céramiques...), les procédés d'extraction/séparation (notamment en hydrométallurgie,...), la filtration/purification en traitement de l'eau, la remédiation des sols pollués, les processus de catalyse et le génie des procédés. Les interfaces gouvernent également la stabilité des colloïdes (notamment les phénomènes d'agrégation/dispersion) qui contrôle le transport des particules dans la géosphère, les phénomènes d'érosion/altération des sols et des roches et plus largement les interactions entre une matrice (béton, roche, sol ...) avec l'eau et les éléments agressifs de l'environnement (en phase aqueuse ou gazeuse).

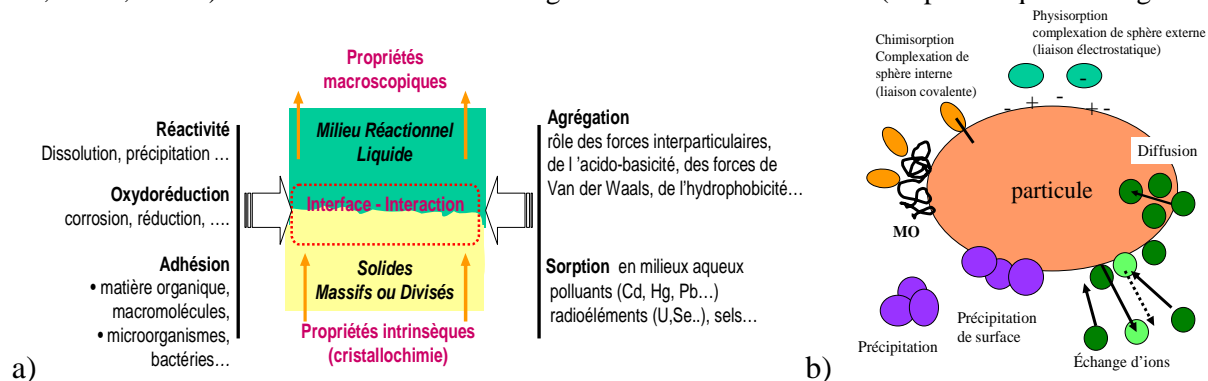


Figure 60. a) Processus aux interfaces, b) Phénomènes de sorption (Duc, 2002)

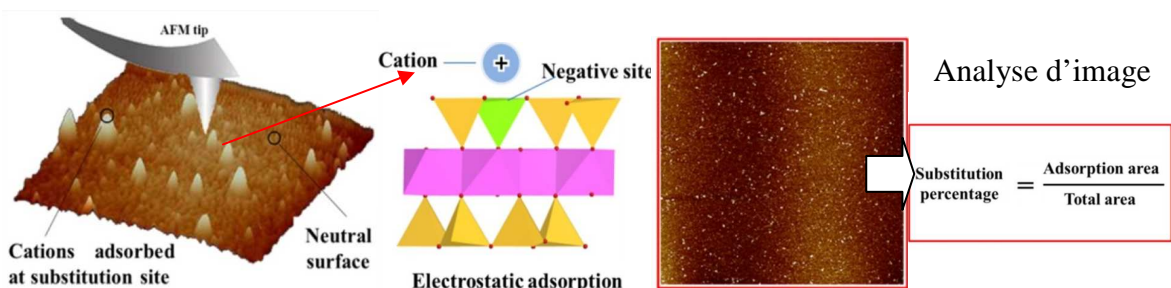
Les enjeux que revêtent les interfaces sont donc déterminants puisqu'ils contrôlent dans un environnement donné (en fonction de la température et de la pression) le vieillissement, l'altération, la dégradation et donc la durabilité des matériaux et en particuliers les matériaux du génie civil.

Les surfaces peuvent être décrites de plusieurs manières :

- **du point de vue thermodynamique** : avec une description de la réactivité des groupements fonctionnels de surface sous forme d'une mesure de l'enthalpie libre  $\Delta H$ , de l'entropie  $\Delta S$  ou des constantes de réaction  $K$  associées aux réactions de surface,
- **du point de vue énergétique** : description en fonction de l'énergie de surface (énergie libre de surface ou tension de surface, mouillabilité...) abordée par exemple lors de l'étude des interfaces argile/eau/bitume (thèse de [Chen, 2016](#)) ou des interactions entre argiles et surfactants utilisés comme additifs dans la terre crue (thèse de [Masson, 2018-2021](#); [Masson et al, 2020a, 2020b](#)),
- **du point de vue des charges électrostatiques** : la surface est décrite en fonction de la charge de surface portée par les particules, charge qui va jouer un rôle fondamental dans le processus d'agrégation et d'adsorption de différents composés (molécules, ions...). C'est surtout cet aspect que je vais aborder dans ce chapitre.

Ces descriptions sont bien évidemment reliées les unes aux autres et mettent en jeu des domaines d'applications différents. Elles impliquent également des techniques expérimentales variées : microcalorimétrie pour l'approche thermodynamique ou spectroscopie infrarouge pour identifier les groupements fonctionnels d'un solide (dont les groupements de surface), méthode de la goutte posée ou

tensiométrie pour l'approche énergétique, titrage potentiométrique et zétamétrie pour l'approche via la charge de surface. Ces techniques donnent généralement des caractéristiques moyennes représentatives d'un ensemble de sites de surface, les informations locales à l'échelle du site restant difficiles encore à l'heure actuelle à obtenir. Parmi les techniques les plus performantes, la microscopie à force atomique (AFM) permet de visualiser de manière directe des ions adsorbés sur une surface. Pour exemple, Zhang et al. (2017) proposent de déduire la charge permanente de l'argile (reliée au nombre de substitutions isomorphiques dans le feuillet argileux) à partir de l'analyse d'images en AFM tels que montrées sur la **Figure 61**. La méthode utilise l'adsorption sur une surface de mica d'une molécule organique soit l'ion benzyltriméthylammonium ( $\text{BTMA}^+$  caractérisé par une taille importante). Le mica est souvent pris comme surface de référence pour étudier les phénomènes d'adsorption sur les argiles car il est le seul minéral proche des argiles capable de développer des surfaces « planes » de plusieurs centimètres carrés. En effet, les minéraux argileux de leur côté ne dépassent pas quelques dizaines de micromètres d'extension, ce qui ne permet pas de les manipuler aisément. Les mesures par AFM (ou par la méthode de la goutte posée par exemple) doivent être réalisées dans ce cas sur des films argileux obtenus par sédimentation d'une suspension de particules, ce qui permet d'orienter les feuillets argileux lors de leur dépôt sur une surface plane. Le film obtenu est cependant poreux avec une rugosité plus ou moins importante, ce qui impacte au final les mesures réalisées (comme par exemple les mesures d'angle de contact à l'aide de la méthode de la goutte posée). Le mica, phyllosilicate naturel, offre donc des possibilités et similitudes intéressantes pour réaliser étudier les argiles à l'aide de mesures par AFM ou de type goutte posée.



**Figure 61. Observation par AFM d'une surface de mica avec des ions benzyltriméthylammonium adsorbés sur les sites négatifs de la surface et qui correspondent aux positions des substitutions isomorphiques à l'intérieur du réseau cristallographique. Les ions sont représentés par les rugosités de surface apparaissant plus claires (Zhang et al., 2017)**

Globalement, les techniques citées précédemment permettent de caractériser de différentes manières les forces intermoléculaires qui s'établissent entre la surface argileuse et les composés à son contact, interaction dont la portée et l'intensité sont variables. On distingue les liaisons fortes (ionique, covalente et métallique), les liaisons faibles avec la liaison hydrogène et les forces de Van der Waals (qui couvrent l'interaction de Keesom, de Debye et de London) (Israelachvili, 1992)

**Dans ce chapitre, je vais montrer à travers différents exemples de quelle manière j'ai mis à profit l'expertise acquise au cours de ma thèse sur les interfaces solide/liquide, afin de comprendre le comportement des argiles souvent à l'origine de pathologie sur des ouvrages géotechniques ou des constructions.**

Après un bref rappel des notions de base pour comprendre les interactions aux interfaces solide/liquide (notion de charge de surface et de potentiel de double couche), l'évolution de la charge de surface des argiles variable avec le pH sera présentée dans ce chapitre. Dans ce cas, les ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$  servent de sonde chimique afin de caractériser la réactivité des sites de surface de l'argile. A titre d'exemple, l'impact du séchage des matériaux sur les propriétés de surface sera décrit. Ce paramètre, peu regardé dans la littérature, n'a cependant pas livré tous ses secrets. Or, dans les études géotechniques, bon nombre d'éprouvettes sont préparées à partir de matériaux commercialisés, c'est-à-dire qui ont subi un séchage industriel. Les résultats apportés mettront en évidence que les matériaux gardent en mémoire les différentes étapes de leur processus de préparation notamment le séchage. Aussi, les résultats obtenus sur de tels matériaux peuvent ne pas correspondre au final aux comportements « type » ou aux comportements attendus de ces mêmes matériaux dans leur état « naturel ».

Par ailleurs, parmi les processus d'adsorption à la surface des argiles, la complexation de surface, l'échange d'ions, et la physisorption sont autant de processus dont on doit tenir compte notamment pour étudier le comportement des sols pollués comme certains sols urbains que j'ai pu aborder au travers de la thèse de [K. Bellagh \(2014 -2017\)](#). Dans ce chapitre, ce sont surtout les interactions entre les argiles et la molécule de bleu de méthylène (un colorant) qui seront décrites pour montrer toute la complexité du phénomène de sorption. A partir de là, la variabilité des résultats de l'essai d'adsorption du bleu de méthylène (Vbs ou MB) couramment utilisés en géotechnique, seront discutés. Plusieurs méthodes de mesures ont été comparées, or les résultats de cet essai sont utilisés pour qualifier règlementairement les sables à destination des chaussées ou des bétons. Des résultats de cet essai découlent donc la mise de côté en tant que déchet, d'une grande partie des sables extraits de carrière qui sont jugés non qualifiés. La mesure de la valeur de bleu impacte donc directement l'économie des ressources en matériaux naturels utiles en génie civil.

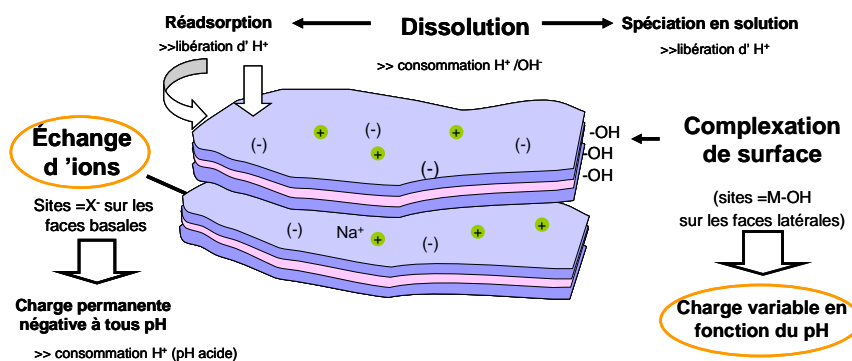
Enfin, les interactions électrostatiques entre particules dans le cas des tests de dispersion/désagrégation seront discutées ainsi que le lien que l'on peut faire avec le processus d'érosion. Ces considérations sont particulièrement importantes dans le cadre de la gestion et de l'entretien des ouvrages en terre de type digue ou barrage.

Quant à la dernière partie de ce chapitre, elle présentera brièvement les notions d'énergie de surface utilisées pour mieux comprendre l'adhérence du bitume sur les granulats. Ces derniers peuvent en effet contenir une certaine quantité de fines argileuses mélangées à la matrice bitumineuse ou formant une couche ou « coating » à l'interface bitume/granat. L'objectif est dans ce cas de réduire le phénomène de désenrobage au sein des bétons bitumineux au contact de l'eau, qui est encore et toujours le vecteur d'altération. Ces notions d'énergie de surface seront également appliquées dans le cadre des études en cours sur la stabilisation du matériau terre crue grâce à l'ajout de surfactants. Il s'agit de molécules organiques qui peuvent modifier l'hydrophobicité ou la mouillabilité de surface des particules argileuses. Inhiber le gonflement des argiles est dans ce cas l'objectif à atteindre, afin de réduire les phénomènes de desquamation superficielle et de fissuration par retrait/gonflement du matériau « terre crue » utilisé dans la construction.

### 3.1 Charge de surface des argiles et interactions électrostatiques

#### 3.1.1 Les différents types de surface sur les particules argileuses

Outre des différences de structure (empilement de couches), les minéraux argileux ([Bergaya et Lagaly, 2006](#)) sont caractérisés par des couches fortement anisotropes et par **plusieurs types de surfaces (Figure 62)** qui participent aux interactions avec l'environnement extérieur à l'argile (eau, bitume, ciment, polluant...). On distingue : les **surfaces basales externes** (enveloppe des particules et agrégats qui varient en fonction du taux de dispersion des particules), les **surfaces basales internes** (définissant les espaces inter-feuillets dans les agrégats de particules) et les **surfaces latérales** (bordures des feuillets).



**Figure 62. Différents types de charge de surface portée par les feuillets d'argile et processus consommant/libérant des H<sup>+</sup> pouvant entrer en compétition avec la protonation/déprotonation des sites hydroxyles de surface testés lors des titrages potentiométriques : charge permanente sur les surfaces basales, charge variable avec le pH sur les surfaces latérales des feuillets.**

On peut distinguer également les **surfaces géométriques** et les **surfaces accessibles** à l'eau, aux gaz, aux cations, aux molécules... Selon les techniques utilisées, ces deux types de surface peuvent être différents. Cela dépend de la « sonde » chimique utilisée pour explorer la surface et de son affinité pour les sites réactifs qu'elle porte (capacité à former une ou des monocouches). La capacité des sondes chimiques à pénétrer entre les feuillets ou à atteindre les surfaces qui varient en fonction des interactions moléculaires, dépend de leur nature et de leur encombrement stérique (taille). Par exemple, l'adsorption de gaz de type BET N<sub>2</sub> quoique présentant une petite taille compatible pour pénétrer entre les feuillets argileux, est plus sensible aux surfaces externes des agrégats argileux alors que l'adsorption de 2-méthoxyéthanol (EGME de formule CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) est considérée comme sensible à l'ensemble de la surface géométrique de l'argile. L'exploitation plus fines des isothermes d'adsorption de différents gaz (N<sub>2</sub>, Ar...) permet également de mesurer les surfaces latérales des feuillets (Villieras et al., 1992a et 1992b).

Tout ceci explique en partie pourquoi on trouve dans la littérature un ensemble de valeurs de surfaces spécifiques assez différentes pour une même famille d'argile. Par exemple, une montmorillonite peut présenter une surface totale de l'ordre de 700 m<sup>2</sup>/g (ads. EGME), une surface externe de l'ordre de 25-30 m<sup>2</sup>/g (BET N<sub>2</sub>) et des surfaces latérales de l'ordre de 7-10 m<sup>2</sup>/g (isotherme d'adsorption de gaz) (Duc et al., 2003; 2004). Il faut donc être très vigilant lorsque l'on parle de surface spécifique et savoir de quelle surface il s'agit et comment elle a été mesurée, pour pouvoir discuter de la réactivité des sites qu'elle porte et les quantifier. De l'étendue de ces surfaces, dépend en effet le nombre de sites et par conséquent l'intensité des phénomènes qu'ils génèrent.

### 3.1.2 Charge de surface permanente négative des argiles sur les faces basales

Comme précédemment décrit dans ce manuscrit, les argiles présentent plusieurs types de charge de surface. En effet, les argiles portent des **sites réactifs** différents sur leurs faces basales et latérales. Si les surfaces latérales sont les endroits privilégiés de la croissance et de la dissolution des argiles, les faces basales ne présentent pas de sites réactifs « localisés » qui permettent par exemple de fixer par complexation de surface (liaison covalente) des polluants. Elles présentent par contre une charge permanente négative « répartie spatialement » car issues des substitutions isomorphiques à l'intérieur du réseau cristallin de l'argile. Les faces basales sont donc le lieu privilégié du mécanisme d'adsorption par échange d'ions et par interaction électrostatique. Notez que la position des substitutions dans le feuillet, soit dans la couche octaédrique, soit dans la couche tétraédrique, va engendrer des interactions plus ou fortes avec les ions présents sur les surfaces basales. On se sert de cette propriété pour différencier certaines argiles. Par exemple parmi les smectites, la montmorillonite et l'hectorite présentent des substitutions octaédriques alors que la beidellite, la saponite, la nontronite ou la vermiculite présentent des substitutions dans la couche tétraédrique plus superficielles ce qui engendre des interactions électrostatiques plus fortes.

Cette différence de localisation de la charge peut avoir un impact sur la capacité du matériau à adsorber de l'eau et gonfler. C'est semble-t-il le cas des argiles Karal du Cameroun en cours d'étude dans la thèse de Bakaiyang L. (2018-2021) et assimilées aux Black Cotton Soils du Nigeria. Ces matériaux argileux semblent contenir une argile identifiée comme de la vermiculite mais qui ne présente pas ou peu de gonflement cristallin après un traitement classique à l'Éthylène Glycol tel que recommandé par Brindley (1980). En effet, on observe une absence de déplacement des pics de diffraction de 14 Å à 17 Å sur les lames orientées analysées en DRX après mise en contact avec de l'Éthylène Glycol sous forme vapeur ou sous forme liquide. Un tel comportement pourrait être associé à la nature des cations dans l'espace interfeuillet et à la quantité/position des substitutions dans le feuillet argileux (Mosser-Ruck et al., 2005). Une étude plus poussée du comportement des sols Karal est donc nécessaire alors que la littérature identifie la présence classique de montmorillonite gonflante.

La **charge négative portée par les surfaces basales des feuillets** est donc variable en fonction du taux de substitution dans le réseau. On distingue du point de vue structural outre les minéraux argileux non chargés tels que la pyrophyllite (TOT) ou la kaolinite (TO), les minéraux moyennement chargés (les smectites) et fortement chargés (les micas et illites). Notez que si on considère la kaolinite non chargée en théorie, les minéraux naturels montrent que la charge permanente des kaolins (constitués majoritairement de kaolinite) n'est pas totalement nulle avec une CEC entre 1 et 10 meq/100g. Cela indique la présence possible de substitutions ou de défauts lors de la formation du minéral issu d'une précipitation ou d'une altération de la

roche mère. Nous verrons que si les kaolinites non gonflantes sont souvent supposées sans problème en génie civil, elles présentent néanmoins les mesures les plus variables alors que le potentiel néfaste des smectites est plus facilement identifiable.

Les smectites disposent de leur côté d'une **charge négative de surface moyenne** entre 0,2-0,6 moles de charge (liée au nombre de substitutions) par mole de demi-maille cristallographique. Le terme de demi-maille est employé car la répétition du motif cristallin dans la direction c ou (001) nécessite la prise en compte de deux feuillets. Cette charge est généralement compensée par les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  dans l'espace interfeuillelet. Ces phyllosilicates sont réputés gonflants car leur charge moyennement élevée permet la pénétration des cations compensateurs ou échangeables dans l'espace interfeuillelet, accompagnés de leur sphère d'hydratation. Le gonflement s'accompagne d'une variation de l'espacement entre les couches de l'ordre de 10 Å (état déshydraté) à 12 Å (état à 1 couche d'eau) puis 17 Å (état à 2 couches d'eau). Ces valeurs sont mesurées communément sur des montmorillonites au contact de vapeur d'eau (état discret à 1 ou 2 couches d'eau). **La modélisation moléculaire** (Boek, 2014 ; Katti et al. 2015) permet de valider le processus d'adsorption d'eau par couche et permet également de comprendre l'impact de la nature des cations présents dans l'espace interfeuillelet (variabilité en fonction de la taille du cation ou de son rayon ionique, de sa valence (charge), du nombre de molécule d'eau de la sphère d'hydratation et de son énergie d'hydratation). Le rôle très particulier de l'ion potassium  $\text{K}^+$  comme inhibiteur de gonflement trouve dans ce cas une explication. Ce cation est considéré dans le domaine des boues de forage comme un inhibiteur de gonflement car l'état énergétique de la montmorillonite-K à deux couches d'eau est défavorable contrairement au cas de la montmorillonite-Na ou -Ca.

Dans le cas des minéraux argileux de charge élevée (par exemple les illites et plus encore les muscovites) soit 0,6 à 1 mole de charge par mole de demi-maille cristallographique, cette charge est généralement compensée par des cations  $\text{K}^+$  qui sont partiellement échangeables comme le montrent les faibles valeurs de CEC mesurées sur ces argiles. Là encore, la capacité des ions  $\text{K}^+$  à perdre en partie leur sphère d'hydratation au cours de l'histoire géologique de l'argile, permet la 'fermeture' de la structure interfeuillelet sous l'effet des fortes liaisons électrostatiques. Ces liaisons sont générées par la charge élevée portée par les surfaces basales des feuillets (les ions  $\text{K}^+$  déshydratés permettent aux surfaces basales de se rapprocher).

Finalement, il ne faut pas confondre densité de charge structurale et densité de charge permanente mesurée à l'aide de la capacité d'échange cationique ou CEC. Des valeurs de CEC sont données en exemple dans le **Tableau 14**.

**Tableau 14. Comparaison des propriétés des argiles (Chen, 2016)**

Type d'argile	Nbre de subst. par demi-maille	MB (meq/100g)	CEC (meq/100 g)	Nombre de feuillets par particules	Surface spécif. <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	w <sub>L</sub> <sup>b</sup>	w <sub>P</sub> <sup>b</sup>
Kaolinite	0	0.5-2	3-15	10-150	5-20	30-110	25-40
Illite	0,6- 0,9	3-5	10-40	5-20	50-200	60-120	35-60
Montm.	0,2-0,6	6-30	70-120	1-10 (Na) 10-40 (Ca)	700-800	100-900	50-100
Vermiculite	0,2-0,6	//	100-150	//	760	//	//
Chlorite	x	3-5	10-40	//	//	44-47	36-40
Sépiolite	--	//	20-30	//	//	//	//

<sup>a</sup> Bentahar (2010), <sup>b</sup> Goldman (1990) et Hillier(2000)

Certains auteurs parlent également de montmorillonites fortement ou faiblement chargées pour des matériaux avec une CEC plus ou moins grande. On compare dans ce cas des argiles appartenant à la même famille minéralogique. Au sein de chaque famille d'argile, une différence de CEC sera attribuée à une variation du nombre de substitutions isomorphes (pour une même nature de cations échangeables). Dans ce cas, CEC et charge structurale vont de paire. Par contre, ce n'est pas le cas lorsque l'on compare différentes familles minéralogiques d'argiles comme :

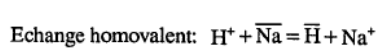
- les illites (avec une forte charge structurale et une faible CEC),
- les kaolinites (avec une faible charge structurale et une faible CEC),
- les montmorillonites (avec une charge structurale moyenne et une forte CEC).



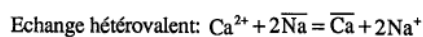
Du point de vue instrumental, la spectroscopie infrarouge (FTIR) donne à l'heure actuelle des informations quant à la répartition (en moyenne) des substitutions au sein des feuillets soit une répartition homogène ou en cluster des substitutions isomorphes dans le réseau cristallin des feuillets d'argile. Cependant, la mesure locale de la charge de chaque feuillet reste impossible. Les mesures FTIR donnent une valeur moyennée de la charge structurale du matériau argileux mais on ne sait pas si tous les feuillets sont sensiblement identiques en terme de répartition de la charge ou bien si certains feuillets sont fortement chargés et d'autres plus faiblement.

Associé à la charge permanente de surface des argiles, le processus d'échange d'ions varie en fonction de l'affinité de chaque cation pour les surfaces argileuses. L'échange dépend non seulement du type de cation mais également de la concentration en cation au contact de l'argile, de la température ou du pH. Cela se traduit par une constante d'échange K variable (K : coefficient de sélectivité). Les valeurs de ces constantes ont fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats sont synthétisés par exemple par Fletcher et Sposito (1989) dans le Tableau 15.

**Tableau 15. Coefficient de sélectivité de Vanselow pour la montmorillonite (Fletcher et Sposito, 1989 cités par Souto, 1994).** [X] : concentration en solution de l'espèce,  $\bar{X}$  : concentration d'une espèce adsorbée sur un site de surface M de l'argile (autre formalisme  $>MX$  ou  $\equiv MX$ ). Le nombre de site est donné par la CEC (meq/100g)



$$K_v = \frac{\bar{H}}{\bar{Na}} \times \frac{[Na^+]}{[H^+]}$$

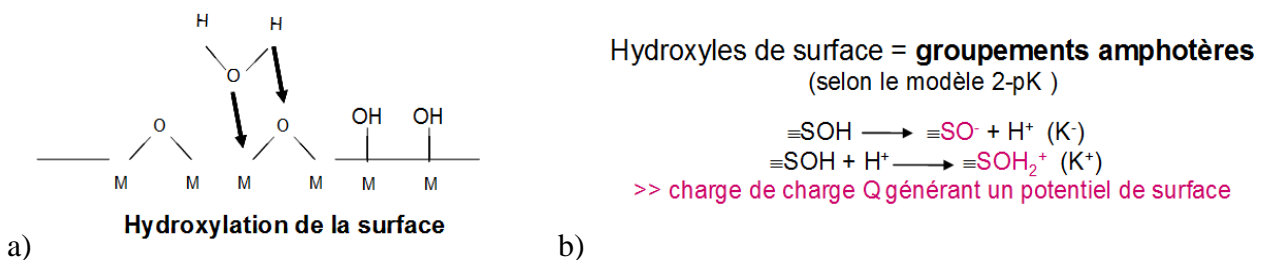


$$K_v = (\bar{Na} + \bar{Ca}) \times \frac{[Ca^{2+}]}{[Na^+]^2}$$

REACTION	$K_v$
$H^+ + \bar{NH}_4 = \bar{H} + NH_4^+$	0.43
$H^+ + \bar{K} = \bar{H} + K^+$	0.70
$H^+ + \bar{Na} = \bar{H} + Na^+$	1.26
$H^+ + \bar{Li} = \bar{H} + Li^+$	1.33
$Ca^{2+} + 2\bar{K} = \bar{Ca} + 2K^+$	0.82
$Ca^{2+} + 2\bar{H} = \bar{Ca} + 2H^+$	1.17
$Ca^{2+} + 2\bar{Na} = \bar{Ca} + 2Na^+$	1.48

### 3.1.3 Charge de surface variable avec le pH sur les faces latérales

L'hydratation des surfaces latérales des feuillets argileux c'est-à-dire la zone par laquelle le feuillet se dissout ou croît lors de sa formation, entraîne la dissociation des molécules d'eau adsorbées (Figure 63a) et la formation de groupements hydroxyles comme à la surface des oxydes. Cette dissociation permet de diminuer l'énergie de la surface qui constitue une interruption du réseau cristallographique stable lorsqu'il est tri-dimensionnellement complet. Ces groupements hydroxyles -OH ont la capacité de réagir avec les molécules d'eau du milieu selon son pH et de former des sites de surface chargés (charge variable avec le pH, la salinité du milieu... contrairement à la charge permanente des argiles qui est invariante en fonction du milieu).



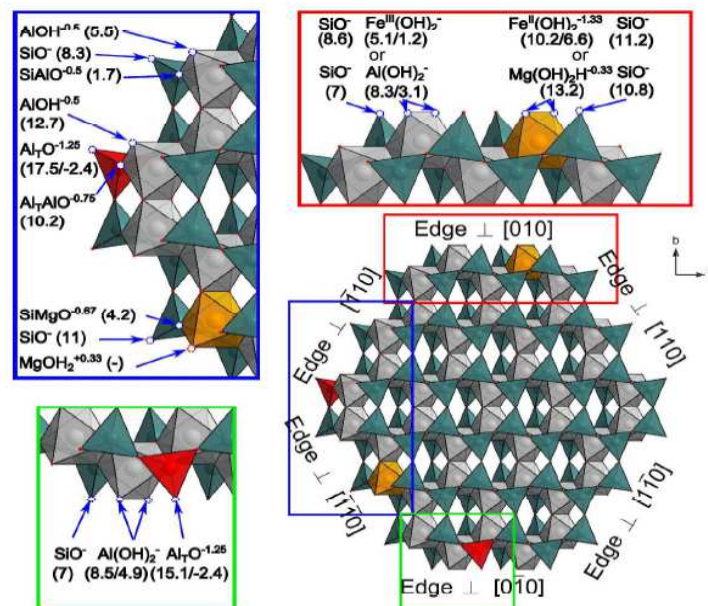
**Figure 63. Schématisation de la dissociation des molécules d'eau à la surface d'un oxyde à base d'élément M.**  
b) Exemple du modèle simple de site de surface soit le modèle 2-pK avec des groupements amphotères.

La description (modélisation) du comportement de la charge de surface combine à la fois :

- un **modèle de site**,
- et un **modèle de structure de l'électrolyte** à l'interface.

Le modèle de site définit la nature des sites (par ex.  $>SiOH$ ,  $>AlSiOH$ ... et le signe  $>$  signifie qu'il s'agit d'un groupement attaché à une surface), la charge entière ou fractionnaire des sites (par ex.  $Al-OH^{-1/2}$ ,  $MgOH_2^{+0.33}$ ...) et la densité des sites par unité de surface (soit  $N_{octa} = 1.7$  sites / $nm^2$  et  $N_{tétra} = 4.8$  sites / $nm^2$  obtenus à partir de la structure cristallographique de l'argile selon Tournassat et al. (2004)). Les modèles de sites de surface peuvent être simples (soit une vue « moyennée » de la surface) avec par exemple le modèle 2-pK comprenant un seul type de site représentatif de tous les sites présents en surface (Figure 63b). Ce modèle est souvent utilisé dans le cas des surfaces d'oxydes mais il s'agit d'une vue de l'esprit compte tenu de la complexité des sites de surface réels. Les sites avec une charge entière dans le modèle 2-pK sont supposés amphotères c'est-à-dire qu'ils sont capables de perdre ou de capter un  $H^+$  en fonction du pH du milieu. Ces réactions sont associées chacune à un pKa particulier. On peut également considérer un modèle de site à 1pK associé à la réaction de surface de type  $>Me-OH^{-1/2} + H^+ = >Me-OH_2^{1/2}$ .

Dans le cas des argiles, la nature des sites et leur charge associée sont complexes d'autant plus que le nombre de site voire leur nature dépend du plan cristallographique qui constitue la surface du minéral. Un exemple de description de la surface de la montmorillonite est donné sur la Figure 64. Cette complexité des surfaces amène à considérer de prime abord des approches moyennées, approche choisie dans le cadre de mon post doc (Duc et al. 2004)



**Figure 64. Représentation des différents types de site présents sur les différentes surfaces de la montmorillonite (avec leur charge associée en exposant et leur quantité par unité de surface entre parenthèse)**

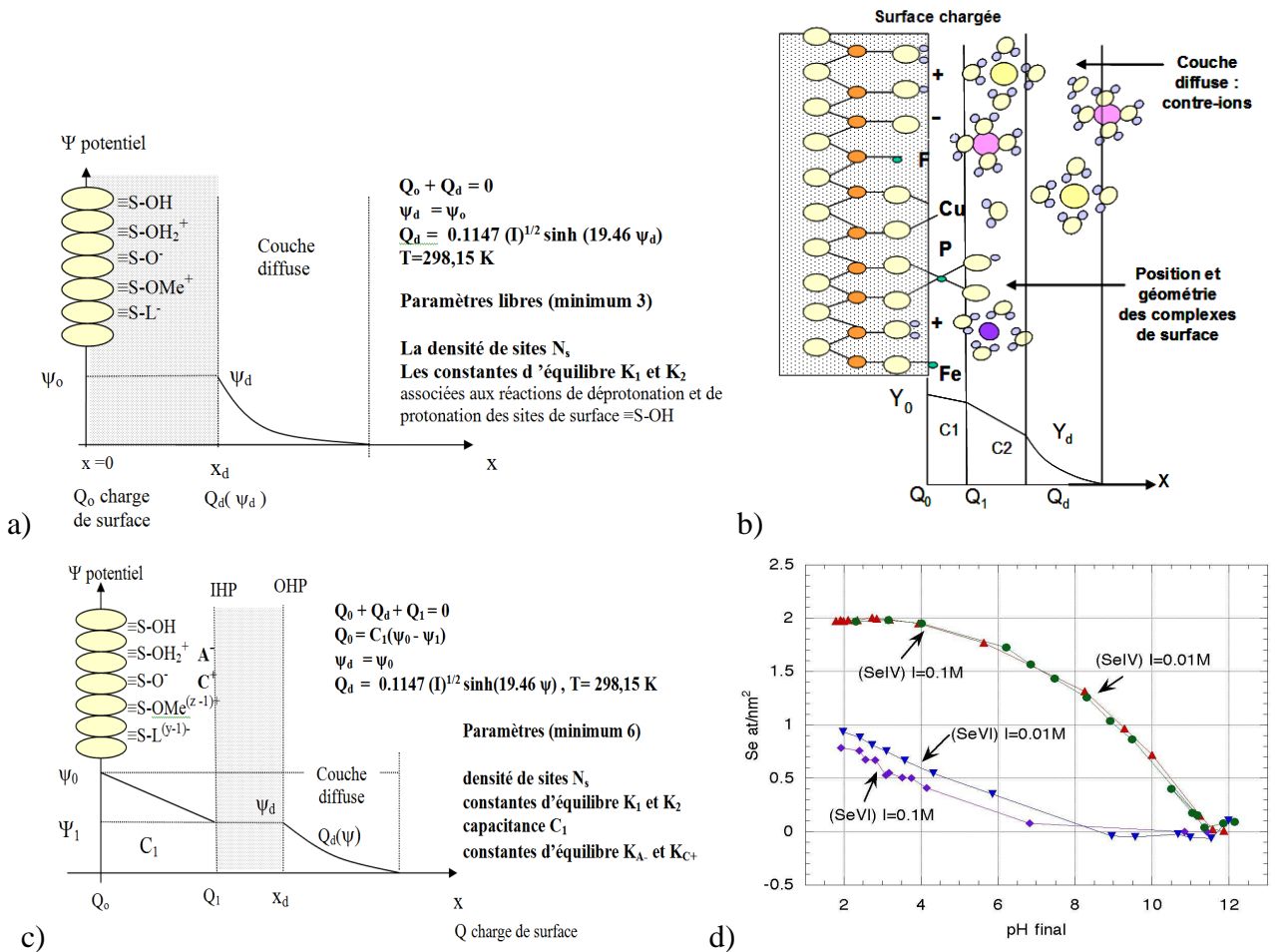
Associé au modèle de site, le modèle de structure de l'électrolyte à l'interface représente quant à lui l'écrantage par les ions organisés à l'interface solide/solution, de la charge générée par les sites superficiels chargés. Il s'agit de modèles électrostatiques qui font intervenir généralement une ou plusieurs capacités  $C_1$ ,  $C_2$  (telles que définies pour des condensateurs plan en électricité) qui permettent de relier la charge de surface  $Q$  et le potentiel  $\Psi$  généré par la charge de surface à une distance  $x$  de celle-ci. Les modèles les plus communs sont par exemple :

- le modèle à capacité constante CCM ( $Q = C_1 \psi$ ),
- le modèle de Gouy Chapman (modèle de la double couche diffuse ou DLM) (voir Figure 65a),
- le modèle de Stern (BSM – basic Stern model) avec présence d'un plan interne et externe de Helmholtz où se répartissent les espèces chimisorbées ou physisorbées, (Figure 65c).
- le modèle de triple couche (TLM) avec présence de 2 capacités (Figure 65b).

Ces modèles permettent de décrire l'organisation des ions physisorbés via des forces électrostatiques tels que les complexes de sphère externe, ou bien des ions chimisorbés via des liaisons covalentes pour former des complexes de sphère interne. Ces complexes font partie de la surface dans le modèle DLM ou bien sur le

plan interne de Helmholtz dans le modèle BSM ou TLM. Ces complexes peuvent être monodentates ou bien bidentates (c'est-à-dire se fixer sur plusieurs sites de surface). Le mode d'adsorption va jouer un rôle fondamental sur la mobilité des ions dans l'environnement (adsorption réversible ou non selon l'affinité et la liaison mise en jeu).

Pour différencier de manière simple les deux types de complexation de surface soit les complexes de sphères internes te les complexes de sphère externes, on peut réaliser de manière simple des adsorptions en faisant varier la force ionique I du milieu. Par exemple, la force ionique n'a aucune influence sur la sorption de  $\text{Se}^{\text{IV}}$  (ion sélénite) sur l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (**Figure 65d**) alors que la quantité de  $\text{Se}^{\text{VI}}$  (ion sélénate) sorbés diminue lorsque I augmente. Compte tenu de l'influence de la force ionique, les ions  $\text{Se}^{\text{VI}}$  se fixent plutôt par complexation de sphère externe (liaison électrostatique) et  $\text{Se}^{\text{IV}}$  par complexation de sphère interne (liaison covalente plus liante que la liaison électrostatique).



**Figure 65.** Illustration a) du modèle de la double couche DLM (Stumm, 1970), b) du modèle de la triple couche TLM et c) du modèle de Stern BSM. d) Comparaison de la quantité de  $\text{Se}^{\text{IV}}$  et  $\text{Se}^{\text{VI}}$  sorbée sur l'hématite en fonction du pH pour 2 forces ioniques et pour une même concentration initiale en sélénium :  $[\text{Se}] = 4.10^{-4} \text{ mol/L}$  (Duc, 2002).

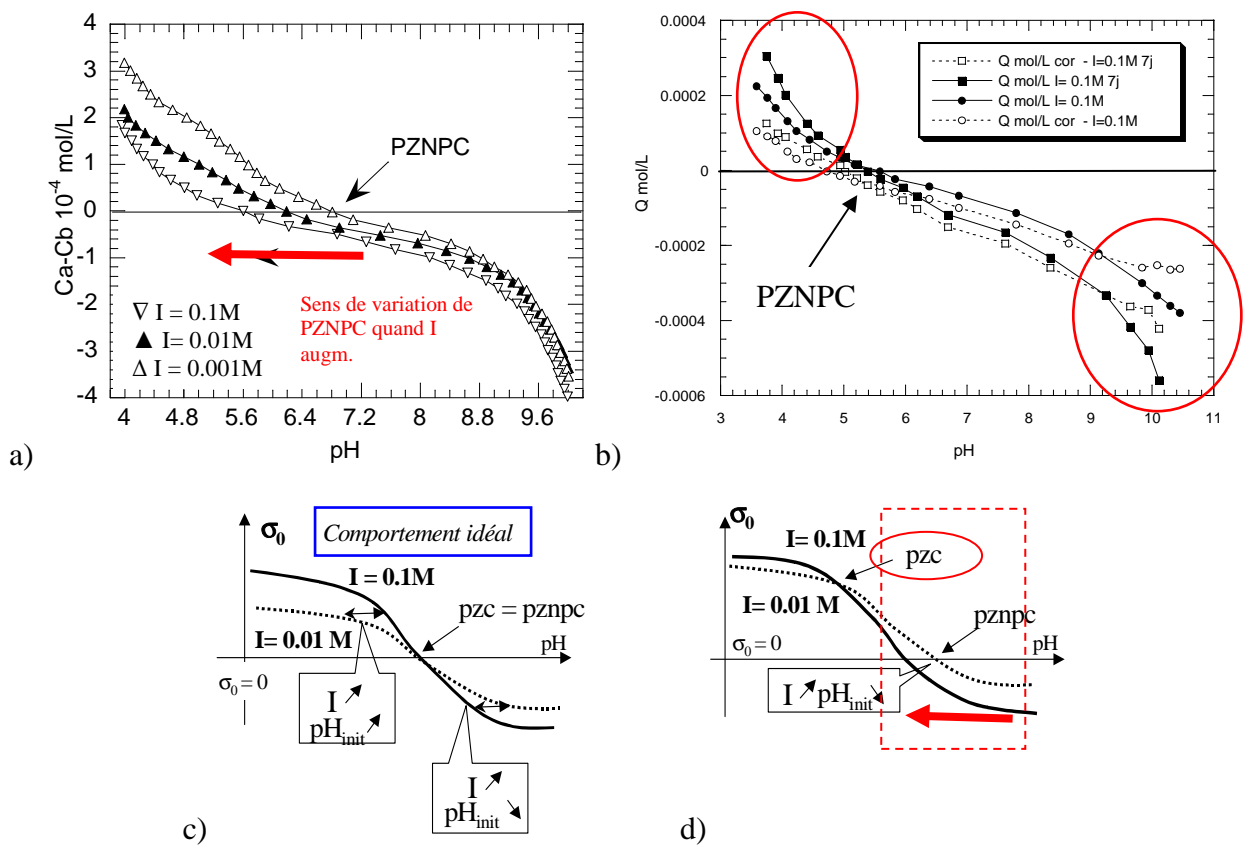
### 3.1.4 Discussion autour de la courbe de charge de surface d'une montmorillonite

La modélisation de la courbe de charge est réalisée en ajustant une courbe de charge expérimentale (**Figure 66b**) par un modèle de site couplé à un modèle électrostatique. La courbe de charge est elle-même calculée à partir de la courbe de titrage brute (**Figure 66a**).

Or les courbes de charges réalisées sur la montmorillonite Na-MX80 (**Figure 66a**) montrent un comportement atypique par rapport aux observations sur des surfaces d'oxydes, lorsque l'on fait varier la force ionique I. Un comportement similaire a été observé dans la littérature par Beene et al. (1991) sur

l'illite. En effet, le pH correspondant au PZNPC (Point of zero net proton charge c'est-à-dire le pH pour lequel l'ordonnée de la courbe correspond à  $Q = 0$ ) est en principe confondu avec le PZC du solide (PZC : Point of zero charge c'est-à-dire le pH pour lequel les courbes de charge pour différentes forces ioniques  $I$  se coupent). Les PZC ou PZNPC se positionnent alors en général sur l'axe des ordonnées à  $Q = 0$  (**Figure 66c**).

*Notez que le PZNPC et PZC devrait correspondre également au point isoélectrique PIE mesuré en zétamétrie. La caractérisation de ce point (ou ces points lorsqu'ils sont distincts) est très importante puisqu'ils indiquent les zones de pH où les particules en suspension sont dispersées ou bien agrégées. En effet, lorsque la charge de surface des particules se rapproche de zéro (soit pour une absence de charge ou bien pour une quantité de charge positive équivalente aux charges négatives) ce qui correspond à pH proche du PZC/PIE/PZNPC, alors le potentiel électrostatique répulsif entre particules devient négligeable tandis que les interactions attractives de Van der Waals restent constantes. Selon la théorie DLVO, le système tend vers l'agrégation. La valeur du pH de l'environnement par rapport à la position du PZC va donc imposer un certain état de dispersion aux particules des sols fins et déterminer si on se trouve dans la zone de prédominance de l'adsorption des anions ou des cations.*



**Figure 66. a) Représentation des courbes de titrage en fonction du pH de la suspension de montm. MX80 pour 3 forces ioniques, b) Courbe de charge brute et corrigée de la montm. Na MX80 pour  $I = 0.1M$  avec 24 h et 7 jours de temps de contact, c) Courbes de charge schématisées dans le cas d'un oxyde modèle montrant la présence de PZNPC confondu avec le PZC et d) schématisation du cas observé en a) (Duc, 2004)**

Dans le cas de la montmorillonite, les courbes de titrages à plusieurs forces ioniques ne se coupent pas dans la gamme de pH testés ce qui ne permet pas d'identifier un PZC. Un tel comportement a été relevé sur des oxydes (Duc, 2002) mais en présence d'impuretés acides ou basiques adsorbées à la surface du solide.

En présence d'impuretés adsorbées en surface, les courbes de charge pour différentes forces ioniques peuvent se couper en un point dont l'ordonnée ne correspond pas à  $Q = 0$  voire ne pas se couper dans la zone de pH où le titrage est réalisé. Dans ce cas, le point d'intersection de la courbe de charge avec l'axe  $Q = 0$  correspond au PZNPC et ce point se décale soit vers les pH acides (en général en présence de carbonates adsorbés en surface ou bien de cations selon la théorie), soit vers les pH basiques (en présence d'anions

adsorbés). C'est le cas également en présence de sulfates à la surface de goethite ou d'hématite, sulfates provenant des réactifs ayant permis la synthèse industrielle des matériaux testés (Duc, 2002). Un lavage approprié du matériau avant titrage permet le plus souvent de retrouver le comportement classiquement observé sur les surfaces « propres » d'oxyde.

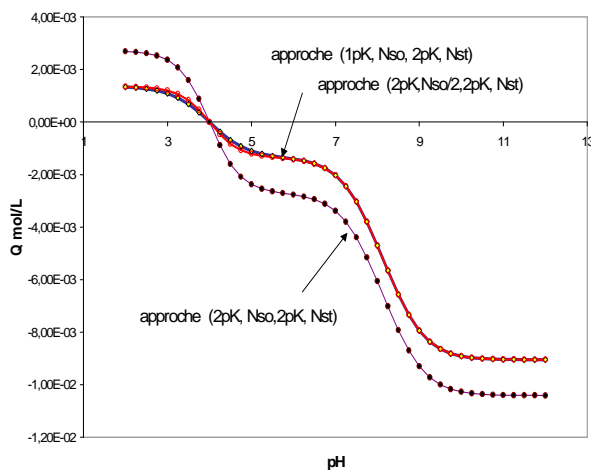
Si on se base maintenant sur le comportement observé sur la **Figure 66a** au niveau des courbes de titrage de la montmorillonite (après purification et homoionisation au sodium ce qui assure une préparation adéquate de la surface à titrer), le PZC de ce matériau devrait se situer en dessous de 5 selon le graphique **Figure 66d**. En effet, on observe un déplacement des PZNPC vers la gauche lorsque la force ionique des suspensions titrées augmente. En dessous de pH 5, des effets de dissolution/réadsorption de l'argile pouvant impacter la courbe de titrage comme nous allons le voir plus loin, nous ne pouvons aller plus loin dans nos conclusions.

A partir de cette conclusion, une modélisation de la courbe de charge de surface avec un PZC inférieur à 5 (**Figure 67**) a été proposée par Duc et al. (2004). La surface a été décrite à l'aide de deux types de site, soit les sites les plus nombreux à la surface de la montmorillonite. Le site octaédrique >Al-OH est décrit par un modèle 1-pK ( $K_{1,1}$ ) et le site tétraédrique >SiOH par un modèle 2-pK ( $K_{2,1}$  et  $K_{2,2}$ ). La valeur de  $K_{2,1}$  est choisie de manière arbitraire entre 7 et 10, la valeur de  $K_{2,2}$  inférieure à 0 n'a pas d'importance (réaction n'intervenant pas sur la zone de pH rencontrée en solution aqueuse) alors que la valeur de  $K_{1,1}$  est celle qui détermine la valeur du PZC.



*Notez que la valeur des pKa proposés pour les sites Al et Si va à l'encontre de ce que l'on peut observer sur les oxydes  $\text{SiO}_2$  et les oxydes d'aluminium tels que le corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou la  $\gamma$  alumine.. En effet les surfaces de silice sont connues pour développer un PZC en milieu acide alors que les oxydes d'Al ont des PZC plutôt en milieu basique. L'argile ne peut assurément pas dans notre cas être considérée comme un assemblage de sites Al et Si de réactivité similaire à celle rencontrée sur les oxydes. La réactivité des sites de l'argile est en effet fortement impactée par la présence des sites voisins de natures différentes et potentiellement de la présence dans le cas de la montmorillonite de la charge permanente négative générée par les substitutions isomorphiques dans le réseau (Delhorme, 2010 ; Tazi et al, 2012). L'étude de la pyrophyllite (de structure identique à celle de la montmorillonite mais sans substitution isomorphique et donc sans charge permanente) ou de montmorillonite avec des charges permanentes réduites artificiellement au laboratoire par traitement thermique devraient apporter des éléments précieux pour mieux comprendre la réactivité des sites de surface de la montmorillonite (Newton et al. 2015) et l'impact de la charge permanente sur la charge réactivité des sites des faces latérales des feuillets.*

Pour calculer la courbe de charge qui tient compte du modèle de site précédemment décrit pour la montmorillonite, une correction électrostatique de type Basic Stern Model (BSM) a été introduite avec une capacitance  $C = 1.5 \text{ F/m}^2$  et des densités de sites de 1.7 et 4.8 sites / $\text{nm}^2$  pour les sites octa (>AlOH) et tétra (>SiOH) respectivement. La courbe de charge calculée est représentée sur la **Figure 67**. Cette dernière présente des sauts très marqués ce qui montre que le modèle de site doit être amélioré (on considère généralement 5 types de sites pour modéliser la montmorillonite et non deux) mais surtout que le modèle électrostatique doit être ajusté ce qui va permettre de lisser la courbe pour obtenir un profil tel que sur la **Figure 66b**.



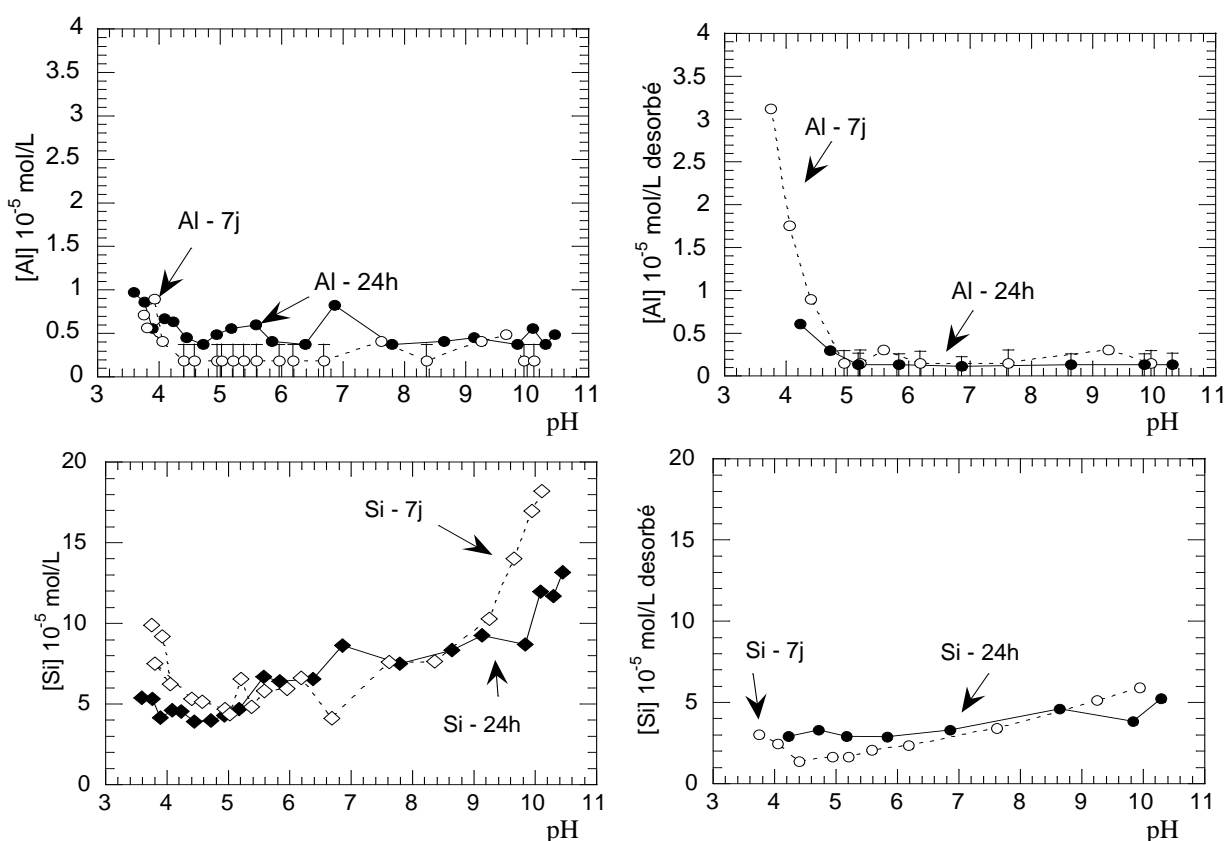
La courbe de charge calculée est représentée sur la **Figure 67**. Cette dernière présente des sauts très marqués ce qui montre que le modèle de site doit être amélioré (on considère généralement 5 types de sites pour modéliser la montmorillonite et non deux) mais surtout que le modèle électrostatique doit être ajusté ce qui va permettre de lisser la courbe pour obtenir un profil tel que sur la **Figure 66b**.

**Figure 67. Courbe de charge de la montmorillonite modélisée à l'aide d'un modèle de site complexe et d'un modèle électrostatique pour  $I=0.1\text{M}$ . (Duc, 2004)**

Si la non adéquation du modèle peut expliquer la difficulté à fitter la courbe de charge expérimentale, il est important de vérifier avant tout que la courbe de charge de surface est correctement mesurée. C'est sur ce point que je me suis focalisée. En effet, des processus secondaires comme la dissolution de l'argile et la réadsorption des éléments chimiques relargués ou l'échange d'ions peuvent entrer en compétition avec la mesure de la protonation/déprotonation des hydroxyles de surface.

Dans le cadre de mon post doc, la dissolution de la montmorillonite NaMX80 a été évaluée en mesurant les concentrations en éléments chimiques dans les surnageants de chaque batch contenant l'argile mise au contact d'un pH à force ionique donnée. La montmorillonite se dissout comme le montre la **Figure 68** pour un pH < 4 ou un pH > 10. Si les éléments constitutifs de l'argile sont relâchés en solution, ils peuvent ensuite:

- soit rester en solution et il faut dans ce cas tenir compte de la **spéciation en solution** de ces éléments (soit leur hydrolyse en fonction du pH de la solution, réaction à laquelle est associé un pKa).
- soit se **réadsorber sur le solide** par échange d'ions ou par complexation. Cette réadsorption a été évaluée par contact de l'argile avec des solutions riches en ions trivalents  $La^{3+}$  capables de chasser toutes les autres espèces adsorbées. Ces quantités sont ajoutées aux quantités d'éléments mesurées en solution afin d'évaluer au plus juste le phénomène de dissolution.



**Figure 68.** Influence du temps de contact (24 h : symboles pleins ; 7 j : symboles vides) sur la dissolution de la montm. NaMX80 mesurée en batch à 4.35 g/L avec  $NaNO_3$ ,  $I=0.1M$ , sous argon (Duc et al, 2006b). *Figures de gauche* : concentrations des éléments Si et Al dans les surnageants et *Figures de droite* : concentrations de ces éléments désorbés lors d'un contact rapide (< 30 min) du solide avec une solution de lanthane.

Tous ces processus y compris l'échange d'ions  $H^+/Na^+$  ( $Na^+$  provenant de l'électrolyte de fond utilisé lors des titrages et du traitement d'homoionisation de l'argile) sont pris en compte pour calculer une courbe de charge corrigée. Le processus d'échange va en effet lui aussi entrer en compétition avec la protonation/déprotonation des hydroxyles de surface. La quantité d' $H^+$  échangé à la surface des faces basales de l'argile est calculée dans ce cas à l'aide d'une constante d'échange  $K_e=1$  et non 1,26 comme donné par exemple dans le **Tableau 15**.

Cette démarche innovante de correction des courbes de charge n'avait pas été appliquée jusque là dans la littérature. La correction des courbes de charge obtenue est visible essentiellement aux pH les plus élevés et les plus faibles (zone cerclée de rouge sur la **Figure 66b**). Cette correction rapproche finalement la courbe expérimentale de la courbe calculée sur la **Figure 67** sans pour autant avoir fait appel au modèle électrostatique.

Au final, au cours de ce travail très expérimental, les approches de type modélisation de la charge de surface n'ont pas été développées autant que le permettent les outils actuellement à disposition. En contre partie, la pratique expérimentale des titrages et des mesures de charge de surface a été améliorée en identifiant et couplant les processus opérant simultanément (Duc et al, 2006b). Mon approche « naturaliste » des surfaces a consisté lors de cette étude en une observation méticuleuse du comportement des courbes de titrage et leur interprétation (Duc et al, 2005 a et b). Ainsi, les connaissances acquises au cours de ma thèse et post doc servent désormais non plus à développer des connaissances pointues dans le domaine de la réactivité de surface mais à corrélérer les phénomènes de surface dans les systèmes complexes que sont les géomatériaux (matériaux hétérogènes multiphasiques avec des états de surface plus ou moins altérés) avec les comportements macroscopiques de ces matériaux. Il s'agit d'apprécier les propriétés de dispersion, d'adsorption, d'agrégation, de floculation c'est-à-dire des processus impactant la microstructure des sols fins constitués de grains/particules liés entre eux par des forces électrostatiques attractives/répulsives générées par les doubles couches autour des particules. L'objectif au final est d'expliquer des comportements ou de résoudre des problèmes rencontrés dans le domaine des granulats ou des terrassements. Je propose donc d'illustrer ces comportements en passant en revue un certain nombre de cas où la connaissance des interfaces argiles/solution (ou plus largement solide/solution) a été utilisée.

### 3.1.5 Effet du séchage des argiles sur la mesure de la charge de surface

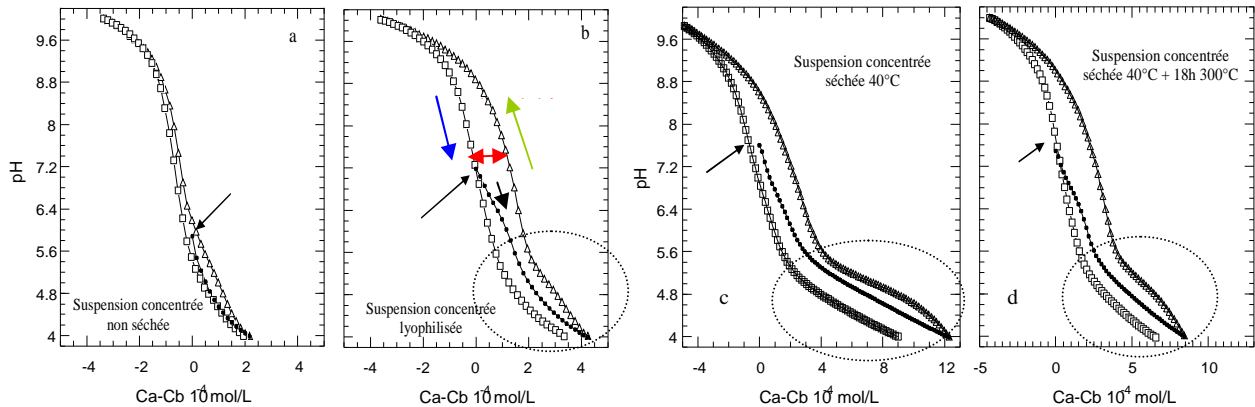
Un des points sur lesquels je souhaite attirer l'attention est la préparation des matériaux utilisés en laboratoire pour réaliser des essais. En géotechnique, il est couramment admis que les matériaux subissent des « modifications » lors d'un étuvage au-dessus de 105°C, température fixée pour les mesures de teneur en eau selon la norme NF P 94-050. Cependant dès 40°C, le gypse par exemple est altéré et au-dessus de 70°C, la matière organique est dégradée. Les argiles perdent quant à elles une partie de leur eau physisorbée dans cette gamme de température.

Le fait de sécher les matériaux à une température supérieure à 40°C peut donc avoir un impact non négligeable sur les essais réalisés et les comportements étudiés, via une modification des propriétés massiques ou bien de surface. Cet effet du séchage peut varier en fonction des conditions appliquées: en présence ou non de CO<sub>2</sub> (séchage à l'air, sous vide ou par lyophilisation...), à une température plus ou moins élevée et sur une durée plus ou moins longue (équilibre atteint ou non).

L'impact de ces différents paramètres a été mis en évidence par :

- titrages potentiométriques qui permettent de mesurer la charge variable des argiles en fonction du pH,
- par zétamétrie (sensible à la charge totale des argiles soit la charge permanente négative et la charge variable avec le pH)
- et par adsorption de bleu de méthylène ou d'ions cobaltihexamine utilisés pour la mesure de la valeur de bleu et de la CEC, respectivement. Il reste à l'heure actuelle selon moi un certain nombre d'explications à trouver aux comportements observés notamment en présence de bleu de méthylène (un colorant).

D'après mes observations sur la montmorillonite MX80 (purifiée et échangée avec Na puis conservée sous forme de suspension concentrée à  $T_{\max} = 8^{\circ}\text{C}$ ) (Duc et al, 2005b), la lyophilisation est le mode de séchage qui perturbe le moins l'état de surface de l'argile compte tenu des similitudes entre les titrages avec et sans séchage de la **Figure 69**.

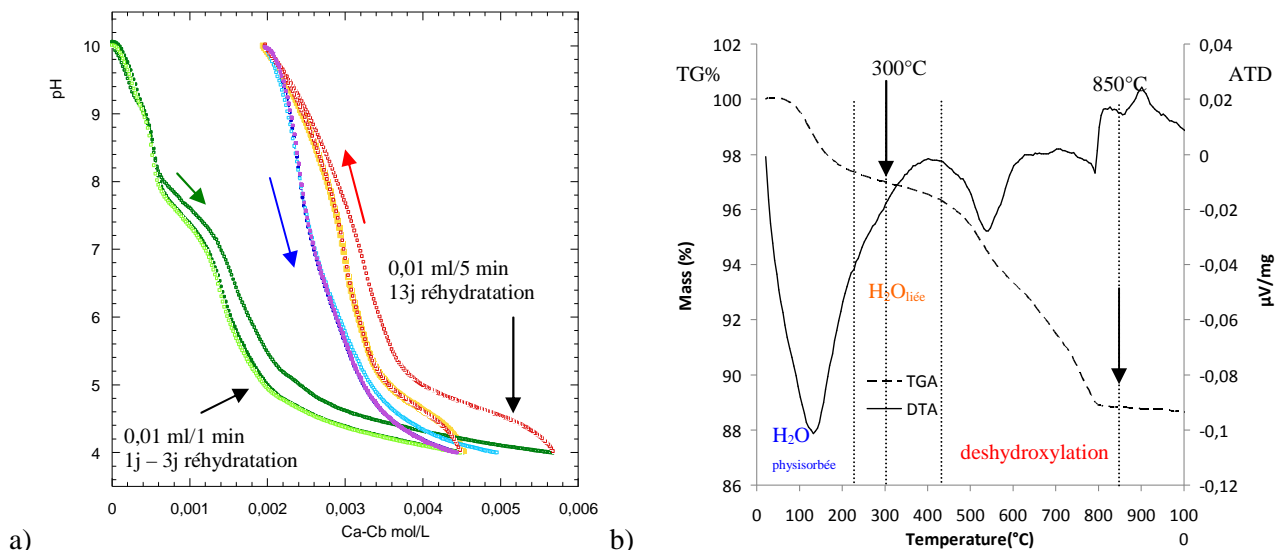


**Figure 69 : Influence du conditionnement de la suspension concentrée de montmorillonite NaMX80 (SCM) sur les titrages potentiométriques (S/L=4.35 g/L, titrage avec de l'acide puis de la base puis à nouveau de l'acide dans NaNO<sub>3</sub> I = 0.01, ajout 0.01 mL /10 min, sous argon, flèche = pH initial ou 'naturel' de la suspension). a) SCM non séchée puis diluée dans NaNO<sub>3</sub> et agitée 30 min sous argon avant titrage. b) SCM lyophilisée puis réhydratée 24 h à l'air dans NaNO<sub>3</sub>, c) SCM séchée à 40°C pendant 48h puis broyée, remis suspension dans NaNO<sub>3</sub> et agitée 24 h sous argon avant titrage. d) SCM avec une étape supplémentaire de chauffage pendant 18 h à 300°C (Duc et al, 2005b)**

Si les titrages ont été réalisés dans les mêmes conditions, la courbe avec la montmorillonite Na MX80 non séchée montrent **la quasi absence d'hystérésis** entre la courbe de titrage par la base suivie d'un titrage par l'acide. Or la présence d'une hystérésis est la preuve que les sites titrés à l'aller avec la base et au retour avec l'acide, sont différents compte tenu soit d'une variation du nombre de sites si le solide s'est dissous lors du passage à pH faible ou élevé ou d'une hydrolyse des cations dissous en fonction des pKa associés ou d'une réadsorption de ces espèces dissoutes sur le solide. La cinétique de titrage peut cependant également impacter l'hystérésis. Si l'équilibre n'est pas atteint à chaque incrément d'acide ou de base alors l'hystérésis augmente. Par contre avec un temps long entre chaque incrément, l'équilibre peut être atteint mais la dissolution lente du solide est plus importante d'où une possible augmentation de l'hystérésis, là encore. Il faut donc trouver un compromis au niveau de la cinétique de titrage.

En l'absence de CO<sub>2</sub> au contact du solide compte tenu que les titrages de la **Figure 69** sont réalisés sous flux d'argon, l'action de l'atmosphère n'est pas à l'origine de la « **surconsommation d'acide** » observée à partir du pH 5,6 lorsque l'on essaie d'atteindre le pH 4. On observe en effet une déformation des courbes obtenues sur les argiles séchées avant le titrage, si on les compare à celle de la suspension non séchée. La « déformation » de la courbe de titrage en milieu acide, soit son aplatissement, est de plus un phénomène réversible : il est visible sur le titrage 'Aller' avec des ajouts de base et le titrage 'Retour' avec des ajouts d'acide. Enfin, cette « surconsommation acide » semble moins importante après un passage à haute température à 300°C et ce phénomène ne se cantonne pas à la montmorillonite NaMX80 mais elle est également visible sur l'argile verte de Romainville riche en illite avec présence de chlorite et de kaolinite mais d'une faible quantité de montmorillonite (**Figure 70a**). En-deçà de 300°C, il se produit une déshydratation partielle/totale des espaces interfoliaires au niveau des argiles et des cations qu'ils contiennent. La déshydroxylation des argiles n'a cependant pas débuté (**Figure 70b**). Au-delà de 300°C et jusqu'à 850°C (température entraînant la déshydroxylation de quasiment toutes les argiles), le phénomène de « surconsommation acide » est toujours visible comme le montre la **Figure 70a**.





**Figure 70. a) Titrage de l'argile verte de Romainville riche en illite (AV850 P7,7- 4h) calcinée à 850°C et réhydratée 13j, 3j ou 1j (10g/L, NaNO<sub>3</sub> 0,1M, ajout 0,01 mL/ 300 s ou 60 s – titrage par l'acide (en rouge/orange) depuis le pH naturel de la suspension soit pH 10, puis titrage par la base (Aller en vert) et titrage par l'acide à nouveau (retour en bleu/violet) (Luzu, 2017-2018), b) Analyse thermogravimétrique sur l'argile verte de Romainville par ATD/ATG (perte de masse TG en fonction de la température de calcination)**

La **présence de carbonates** de surface est suspectée pour être à l'origine du phénomène cependant sa signature bien particulière au niveau des courbes de titrage ne correspond pas. En effet, les carbonates sont mis en évidence sur la **Figure 70a** pour l'argile verte de Romainville calcinée ou sur la montmorillonite Arvel commerciale non purifiée et séchée à l'air sur la **Figure 71a**. Dans ce cas, les courbes de titrage (en vert) présentent des sauts caractéristiques au niveau des pKa à 6,2 et 10,3 associés aux couples HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> respectivement. De plus, la décarbonatation en milieu acide entraîne l'élimination définitive des carbonates sous forme de CO<sub>2</sub> entraînés hors du réacteur grâce au flux continu d'argon. Les courbes de titrage (en bleu ou rouge) obtenues à la suite de cette décarbonatation sont décalées mais sans la présence des précédents sauts. Ces dernières formes de courbe sont classiquement obtenues sur des surfaces d'oxydes « propres » c'est-à-dire décarbonatées. Le titrage de la montmorillonite NaMX80 sur la **Figure 71b** valide cette interprétation des courbes de titrage de surface carbonatée. En effet, un titrage sous air provoque la carbonatation du système lors du titrage 'Aller' (avec des ajouts de base) et le titrage 'Retour' avec des ajouts d'acide entraîne la décarbonatation avec la présence du saut caractéristique autour de 6,2. Par contre, chose plus étonnante, le phénomène de «décarbonatation» n'est pas présent sur les matériaux kaolinitique ou illitique de la **Figure 71a** alors que le mode de préparation des argiles est strictement identique à celui de la montmorillonite Arvel également représentée. **Le processus de carbonatation est donc sélectif vis-à-vis des surfaces d'argile ou inhérent à leur préparation.** Matériaux kaolinitiques ou illitiques présentent en contre partie une courbe de titrage avec plusieurs sauts ce qui dénote la présence de plusieurs natures de site réactifs de surface qui pourraient être associés à plusieurs phases minéralogiques. En effet, les matériaux argileux testés ne sont pas complètement purs (présence d'autres type d'argiles en faible quantité ou de quartz, calcite, trace d'oxyde TiO<sub>2</sub> dans la kaolinite...). Notez également la quasi absence d'hystérésis sur les courbes de titrages de la **Figure 71a** ce qui suggère une faible dissolution des composés initialement présents. Ces résultats montrent l'extrême sensibilité des titrages mais également la complexité à interpréter la forme des courbes ou à contrario leur richesse.

Cependant nous n'avons toujours pas expliqué la « surconsommation acide » observée sur les courbes de titrage de certaine argile en fonction de leur mode de séchage. La précipitation de surface de composés, autres que carbonatés, n'est pas à écarter. Ces composés (de type hydroxydes par exemple) supposés non solubles une fois précipités en fine couche de surface et avec une grande surface spécifique pourrait expliquer la différence entre les courbes avant et après séchage. En effet, lors du séchage, la concentration des éléments dans la solution au contact du solide augmente jusqu'à potentiellement atteindre la limite de solubilité ce qui provoque une précipitation. Ensuite, la température de séchage peut impacter le processus de

nucléation et croissance de ces composés, processus gouvernés par la thermodynamique. Les faibles quantités de précipités de surface, s'ils existent, ne sont cependant pas détectables par les techniques courantes d'analyse des solides dans la masse (comme la FTIR, la DRX, l'ATG...). Il faudrait faire appel à des méthodes de caractérisation de l'extrême surface pour valider cette hypothèse comme par ex. des mesures en spectroscopie de photoélectron X (XPS) sensible à l'environnement chimique des éléments présents dans les premières couches atomiques de surface des particules de poudre testée.

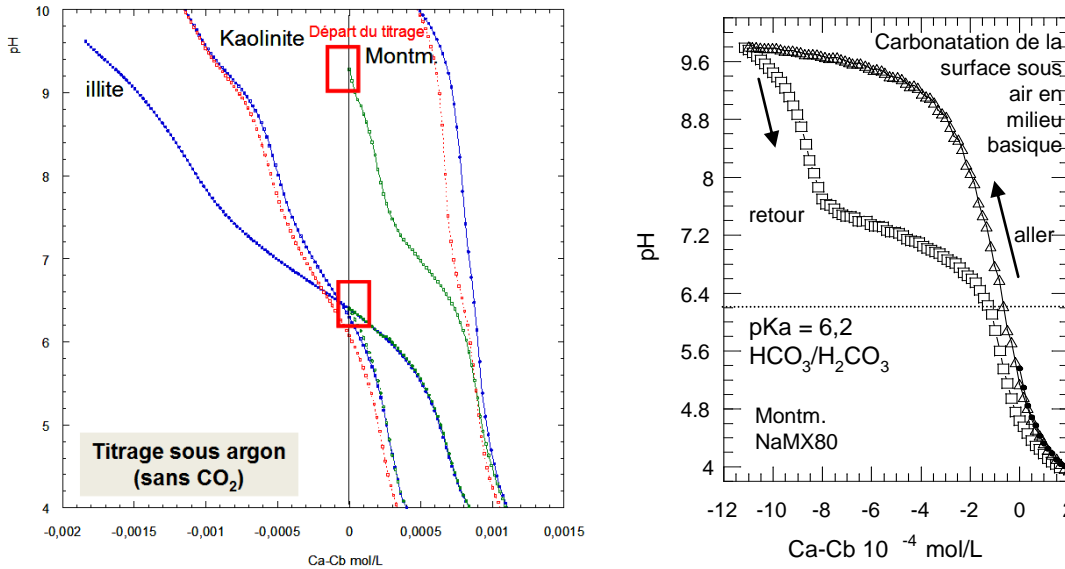


Figure 71. a) Courbe de titrage d'une suspension à dominante kaolinite, montmorillonite ou illite séchées à l'air puis réhydratées 2h dans NaNO<sub>3</sub> 0.01M (Yao, 2015). b) Exemple de titrage sous air de la suspension de montmorillonite purifiée NaMX80 (décarbonation de la suspension au titrage retour) (Duc et al, 2004)

L'effet du séchage étant visible sur les titrages potentiométriques et son explication demeurant encore incertaine, on peut s'interroger sur la présence ou non de cet effet sur les résultats d'autres essais, notamment la zétamétrie. Cette technique (Figure 72a) est non seulement sensible à la charge de surface portée par les sites sur le bord des feuillets des argiles mais également à la charge permanente négative portée par les surfaces basales.

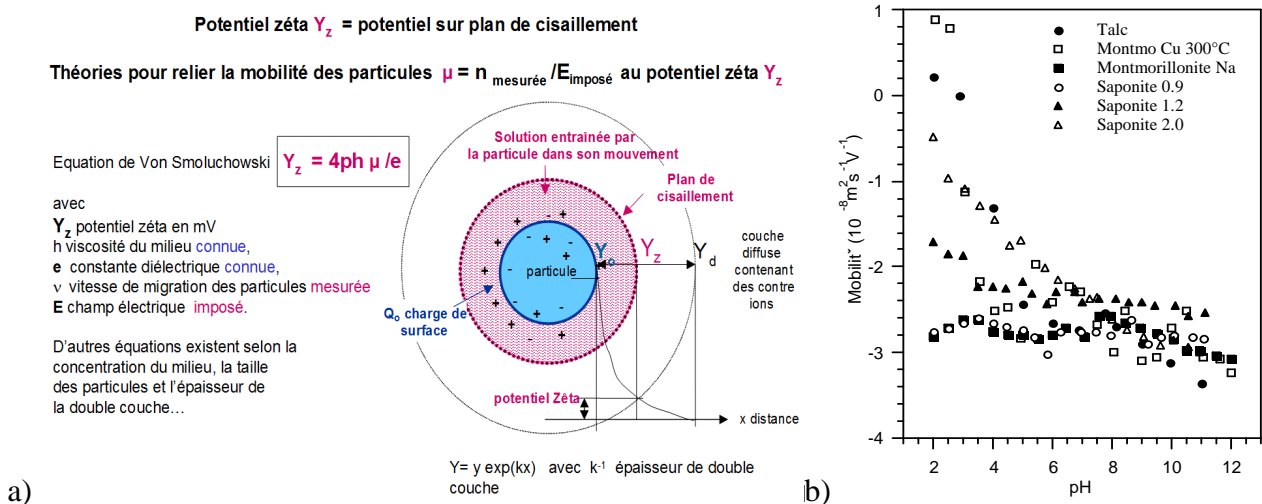


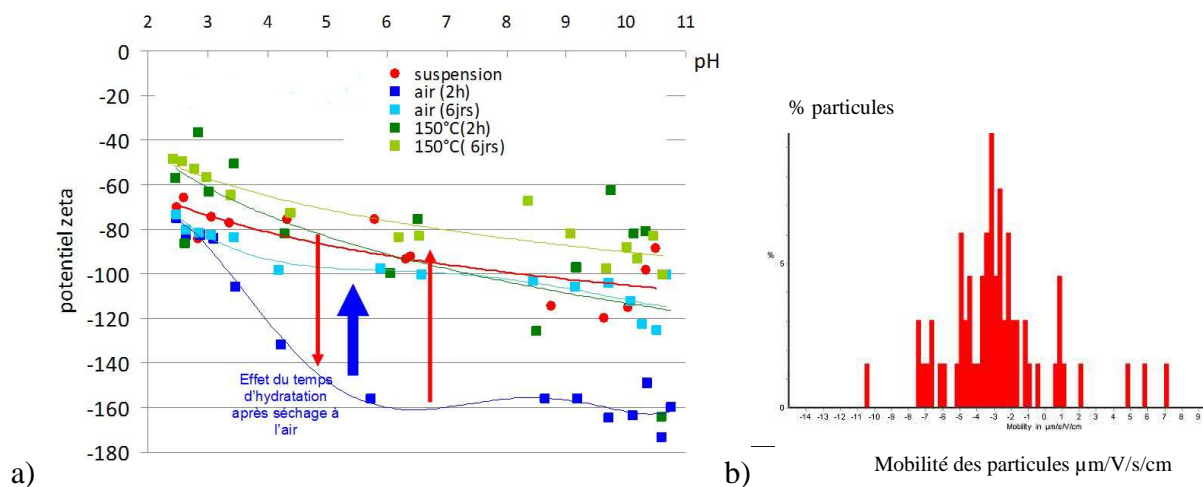
Figure 72. a) Potentiel zêta (Duc et al., 2006a), b) Variation du potentiel zêta en fonction de la charge permanente (évolution de 3 saponites (smectites 2:1 trioctaédriques) avec des charges permanentes croissantes, du talc avec une charge permanente théoriquement nulle, d'une montmorillonite sodique avec une charge permanente élevée puis pratiquement nulle après échange au cuivre Cu et un traitement thermique à 300°C (Thomas et al., 1999).

Etant donné que les surfaces latérales ne représentent qu'une faible proportion de la surface totale, la charge permanente des montmorillonites est habituellement très supérieure à la charge portée par les surfaces latérales. C'est donc la charge permanente invariable avec le pH qui gouverne la forme des courbes de potentiel zêta des montmorillonites comme le montrent les courbes de la **Figure 72b** : la mobilité que l'on peut convertir en potentiel zêta via une formule telle que celle de **Von Smoluchowski**, est négative et invariante quel que soit le pH.

**Equation de Von Smoluchowski**  $\mu = \xi \varepsilon / \eta = (4\pi\varepsilon_0) D \xi / (4\pi \eta)$  pour  $\kappa a \gg 1$   
 avec  $\mu$  la mobilité,  $\xi$  le potentiel zêta,  $\varepsilon$  la constante diélectrique de la solution ( $\varepsilon_0$  permittivité du vide),  $\eta$  la viscosité de la solution,  $\kappa$  l'inverse de l'épaisseur de double couche,  $a$  le rayon de la particule.

Les montmorillonites une fois traitées thermiquement en présence de Cu montrent par contre une variation du potentiel zêta qui tend vers zéro pour les pH acides. L'effet **Hoffman Klemen** obtenu entraîne la diminution de la charge permanente négative de l'argile par fixation de cations compensateurs après chauffage. C'est une compensation durable de la charge négative par fixation de Cu (ou bien Li) dans les cavités hexagonales des faces basales de l'argile. Dans ces conditions, l'influence des sites de bord devient prépondérante. Le comportement de la montmorillonite traitée thermiquement avec Cu se rapproche alors de celle du talc, une argile magnésienne de structure TOT et de charge nulle.

Maintenant, si on regarde le comportement électrocinétique des particules de montmorillonite Arvel avec ou sans séchage sur la **Figure 73a**, les mesures de potentiel zêta semblent sensibles à la durée de la période de réhydratation lors de la remise en suspension des poudres séchées. Notez la dispersion des points sur les courbes de potentiel zêta, ce qui rend difficile l'observation d'une tendance claire d'évolution de la charge en fonction du pH.

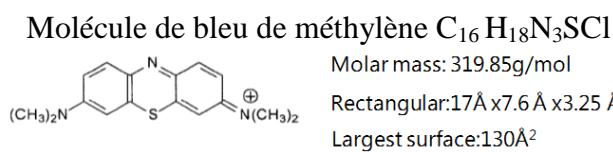


**Figure 73. a) Evolution du potentiel zêta en fonction du pH après un séchage de la suspension de montmorillonite Arvel à différentes températures sous air (à T=25°C ou 150°C). La remise en suspension dans NaNO<sub>3</sub> 0,1M pendant un temps de réhydratation de 2h ou 6j. b) Exemple de distribution de mobilité des particules au sein de la suspension testée (Yao, 2015)**

Une diminution en valeur absolue du potentiel zêta est cependant visible pour les pH < 5 et se rapprochant de pH = 2 (zone où la dissolution devient très importante). Cette dispersion des points se réduit fortement pour les temps de réhydratation longs car dans ce cas, la largeur de la distribution de la mobilité des particules de la suspension se réduit (**Figure 73b**). Les mesures sont plus précises car les distributions prennent la forme de gaussienne presque parfaite avec une largeur à mi hauteur plus faible. Cela contribue à montrer que la stabilisation des forces électrostatiques dans une suspension est un processus lent soit au-delà de 24h. Cette observation peu discutée dans la littérature est particulièrement importante lorsque l'on conditionne des matériaux avant un test. Une durée de 24h est souvent appliquée en géotechnique pour obtenir une répartition homogène de la teneur en eau mais une durée plus longue est sans doute requise pour des systèmes non agités avec une faible quantité d'eau et donc une faible mobilité des ions (processus diffusif lent). D'autre part, si la réhydratation n'est pas complète pour un temps de réhydratation court alors les mesures peuvent ne

représenter qu'une partie des sites de surface ou un état transitoire (hors équilibre). Un temps de réhydratation court limite en effet l'accessibilité à tous les sites réactifs sur les surfaces internes voire externes et ne permet pas d'obtenir un équilibre des charges dans la double couche. L'évolution de la courbe de potentiel zêta sur la montmorillonite séchée à l'air puis réhydratée 2h ou 6j semble aller dans ce sens. Après 6j de réhydratation, le potentiel zêta des particules dans la suspension non séchée semble atteint de nouveau. La durée de la réhydratation ne semble par contre pas impacter la montmorillonite séchée à plus haute température ce qui est assez étonnant : les potentiels zêta semblent plus faibles en valeur absolue ce qui indique un comportement en faveur d'un état plus agrégé ce qui est cohérent avec les effets d'un traitement thermique soit la fermeture définitive de certaines surfaces (non réversibilité).

Cette évolution de la charge de surface avec le mode de séchage a également fortement impacté les essais dans le domaine des granulats. En effet, la qualification des sables pour un usage donné dans le génie civil (en particulier les sables pour les bétons bitumineux) dépend de la mesure de la valeur de bleu notée MB (norme EN 933-9). C'est l'adsorption de la molécule de bleu de méthylène (molécule plane azotée chargée positivement) sur les surfaces des particules constituant le sable qui détermine si un sable est qualifié ou non.



Les argiles ayant les surfaces les plus grandes parmi les minéraux que l'on trouve couramment dans les sables, la valeur de MB permet de déterminer la « propreté » du sable (c'est-à-dire son argilosité). Une valeur de bleu supérieure à 2 g/kg entraîne la mise au rebut du sable qui devient alors un déchet de carrière. Cette qualification des sables peut amener à un gaspillage de la ressource naturelle si les mesures ne sont pas réalisées correctement ou leur interprétation mal maîtrisée. De plus, les protocoles des normes se modifient au cours du temps : le fait de passer à un moment donné d'un protocole avec séchage du sable avant analyse de la valeur de bleu à un protocole sans séchage a entraîné de ce fait le déclassement de certains sables jusque là qualifiés. La encore, l'évolution de la réactivité des surfaces avec le séchage est en cause.

L'hypothèse initiale est que la température entraîne une fermeture plus ou moins définitive des feuillets via la déshydratation de plus en plus poussée des cations (d'où l'effet du temps de réhydratation). L'argile ne serait réhydratable que partiellement après un chauffage. Or, on observe avec l'augmentation de la température de séchage une fixation non pas décroissante mais au contraire croissante de la molécule de bleu de méthylène sur les sables argileux à base de montmorillonite Arvel sur la **Figure 74**.

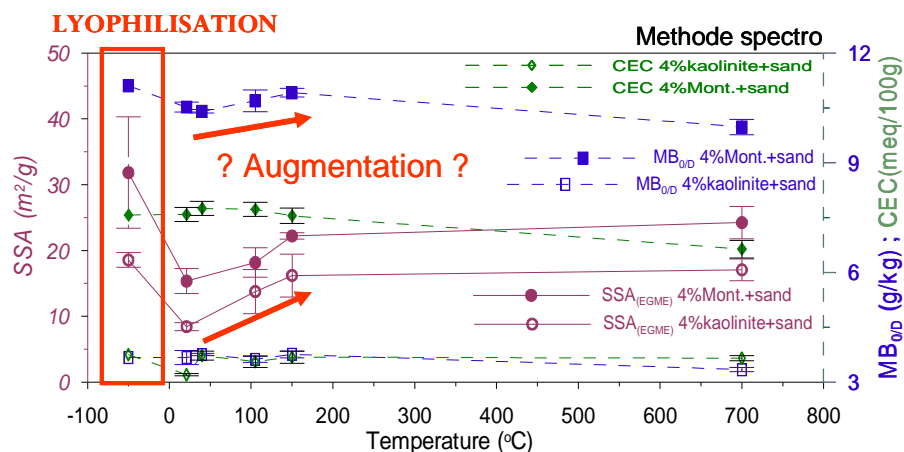


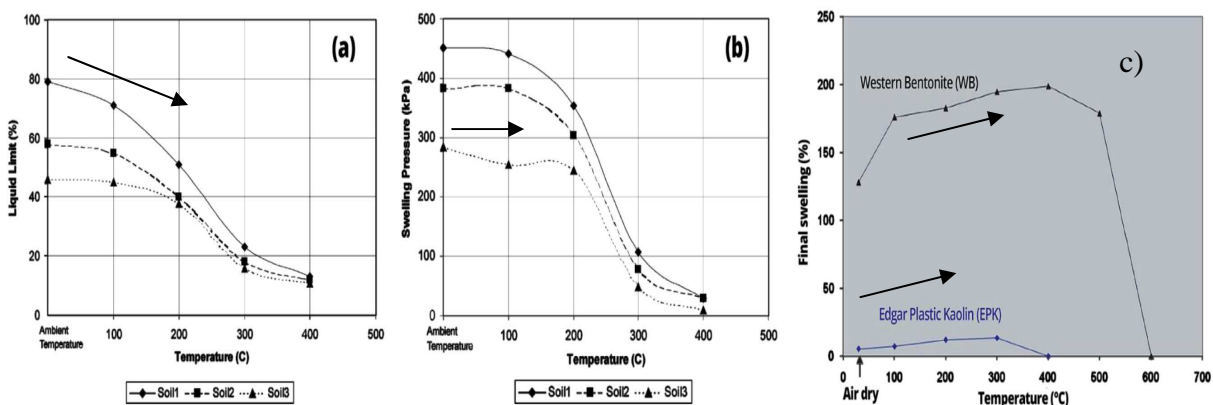
Figure 74. Mesure de la valeur de bleu MB (à l'aide de la méthode spectro. développée à l'IFSTTAR), de la surface spécifique totale de l'argile par adsorption d'EGME (2-méthoxyéthanol) et de la fixation d'ions cobalthexamine lors de la mesure de la CEC, en fonction de la température de séchage de la montmorillonite Arvel et de la kaolinite de Provins préparées industriellement par le fournisseur avant un traitement thermique appliqué au laboratoire (Chen, 2012).

Cette augmentation est confirmée par une adsorption croissante de l'ion cobalthexamine ou de la molécule EGME. Un comportement inverse est observé sur la montmorillonite ABM tout comme sur l'illite Arvel (**Tableau 16**) ce qui est plus en accord avec notre hypothèse. Ces résultats tendent à montrer que non seulement la nature minéralogique de l'argile joue un rôle mais probablement les spécificités des argiles dans une même famille minéralogique (par ex. les montmorillonites faiblement ou fortement chargées). De plus, notez que la montmorillonite Arvel est une argile commercialisée (broyée séchée) alors que la montmorillonite ABM a été préparée au laboratoire depuis son état brut de carrière. Le fait d'utiliser des matériaux argileux produits industriellement (matériau séché à l'aide d'un séchage flash par exemple) doit contribuer à expliquer la variabilité des comportements observés lors de l'adsorption de molécule.

**Tableau 16. Evolution de la valeur de bleu mesurée à l'aide d'une méthode spectrophotométrique avec le séchage du matériau brut de carrière. Kaolinite Armoricaire, Illite Arvel et montmorillonite ABM). Autre montmorillonite testée : montm. Arvel commerciale (Chen, 2016)**

	Kaolinite		Illite		Montm.	
	< 40 °C	> 105 °C	40 °C	> 105 °C	40 °C	> 105 °C
CEC (meq/100g)	1.3 ±0.3	0.5 ±0.2 ↓	23.3 ±0.1	18.6 ±0.1 ↓	103.4 ±4.3	100.8 ±1.7 ↓
MB <sub>UV</sub> (g/kg)	6.4 ±0.3	4.6 ±0.1 ↓	46.3 ±1.9	48.9 ±0.2 ↑	304 ±12.7	295.1 ±3.4 ↓
					Other montm. ↑	

Cet effet du séchage de l'argile avant un essai notamment un essai de gonflement en géotechnique se retrouve à l'échelle macroscopique. En effet, dans l'optique de réduire le retrait/gonflement des sols argileux, le chauffage du sol jusqu'à la calcination a été étudiée par plusieurs auteurs (**Figure 75**). On constate là encore que selon le type d'argile le comportement est contrasté avec soit une augmentation de la capacité à gonfler lors que le sol est calciné jusqu'à la température de début de déshydroxylation de l'argile, soit une non évolution ou une diminution. Dans tous les cas, après chauffage (même à température élevée) le sol argileux est toujours capable de gonfler c'est-à-dire d'adsorber de l'eau et sa capacité d'adsorption peut même s'en trouver accrue. Le fait de déshydrater fortement l'espace interfeuillet ne semble pas ou peu impacter le phénomène. La nature des ions présents en surface doit expliquer en partie ces résultats : lorsque les ions sont de petites tailles, un effet Hoffman Klemen cité précédemment pourrait être obtenu (soit une compensation permanente de la charge négative des argiles par fixation des cations échangeables). Ce n'est clairement pas le cas avec les cations habituellement trouvés dans les sols tels que Na ou Ca (l'effet est plus sensible avec K). L'explication donnée tiendrait à l'augmentation de la succion lorsque l'on sèche le sol argileux à des températures de plus en plus hautes.



**Figure 75. a) Evolution de la limite de liquidité et de la pression de gonflement de 3 sols argileux de Jordanie (sol1 IP = 38, sol2 IP= 21et sol3 IP=20) (Abu-Zreig et al. 2001), b) Gonflement mesuré sur des éprouvette de sol de type bentonite et de type kaolin en fonction de la température de chauffage du sol avant essai (Wang et al. 2008)**

Finalement si on revient aux titrages potentiométriques, à faible température soit de 25°C à 40°C (ou plus car le seuil entre faible et haute température est difficile à cerner) plusieurs phénomènes peuvent agir et

pourraient contribuer à expliquer par exemple la « surconsommation acide » observée par titrage potentiométrique:

- **le séchage ferme l'espace interfeuille des argiles** par évaporation de l'eau. La réhydratation des argiles (via ses cations plus ou moins déshydratés) pourrait être lente voire partielle ce qui est variable en fonction de la minéralogie de l'argile et de la nature du cation. La quantité de bleu adsorbé diminue selon les mesures du **Tableau 16** mais elle pourrait potentiellement avec le temps de contact en solution augmenter pour retrouver sa valeur mesurée sur le matériau non séché (impact du temps de réhydratation à prendre en compte),
- **le séchage modifie la surface des argiles**. Il s'agit d'un phénomène variable en fonction des conditions de séchage comme la lyophilisation sous vide ou le séchage au contact de CO<sub>2</sub> dans l'air. Une modification de la charge de surface des argiles serait possible par précipitation de surface de nouveaux composés (solubles ou insolubles) à partir des cations présents dans le milieu et en présence du CO<sub>2</sub> de l'air. Des carbonates se forment très certainement d'après les courbes de titrage potentiométriques mais pas sur toutes les argiles ce qui reste encore à comprendre. Des oxydes/hydroxydes pourraient également précipiter mais cette hypothèse est à vérifier notamment par rapport aux conditions thermodynamiques requises pour précipiter ces phases. La création de nouveaux composés à la surface des argiles entraîne un écrantage du minéral argileux dont la réactivité de surface est modifiée mais en même temps la création de plus de surface avec leur propre réactivité (pKa) (et porosité). ce phénomène peut expliquer une augmentation de l'absorption de bleu (en milieu neutre) ou d'ions H<sup>+</sup> (en milieu acide). Un tel phénomène a été observé sur l'alumine gamma qui au cours du temps se recouvre de plaquette de bayerite ce qui entraîne la diminution du nombre de site de surface à titrer ([Lefèvre et al. 2002](#))
- **le séchage entraîne le « retrait » des agrégats argileux** et donc potentiellement de la micro/nano fissuration ou ouverture de la porosité intra-agrégats qui rend plus accessible les surfaces internes des agrégats argileux mais on n'a pas forcément un accès à l'interfeuille. Avec une température de plus en plus élevée, le retrait est d'autant plus important et on a une succion croissante. Ces deux phénomènes. Succion plus élevée et accroissement des surfaces accessibles rapidement à l'eau ou de la taille des pores pourraient expliquer une augmentation du phénomène de gonflement ou de la valeur de bleu.

A température élevée c'est-à-dire au-delà de 105°C ou au-delà de 300°C-500°C (soit le début de la déshydroxylation) et fonction de la durée d'exposition qui va impacter la cinétique de séchage, une fermeture irréversible des feuillets argileux produit une déshydratation des cations échangeables puis une modification de la structure minéralogique de l'argile. La déshydroxylation des particules argileuses se produit à haute température (à partir de 550°C pour la kaolinite et jusqu'à 850°C pour la montmorillonite et l'illite). L'eau de structure quitte le matériau après coalescence des OH pour donner de l'eau qui diffuse dans le cristal argileux pour en sortir. C'est la cuisson des argiles utilisée dans le domaine des céramiques. Enfin, le lien entre ce phénomène et l'amorphisation de l'argile ne semble pas aussi évident pour toutes les argiles. La kaolinite et la montmorillonite s'amorphisent contrairement à l'illite qui semble conserver une signature cristalline en DRX une fois déshydroxylée comme cela est montré par [Luzu et al. \(en cours de soumission\)](#).

Au final, si certains processus pour expliquer les processus opérant lors du séchage en température des argiles sont prouvés par l'expérience, d'autres restent encore assez hypothétiques et la différence de comportement de la charge de surface après un simple séchage à l'air n'est pas complètement expliqué. De nouveaux développements sont donc à prévoir pour élucider cette énigme.

### **3.2 Adsorption de surface : application dans le cadre des mesures de valeur de bleu (MB) et de capacité d'échange cationique (CEC) utilisées pour classer les sols**

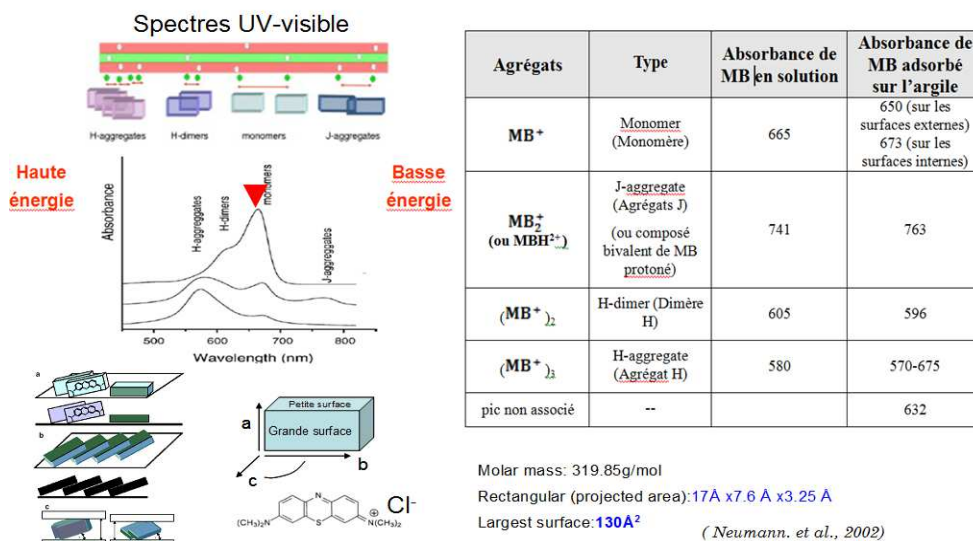
Comme introduit dans le précédent paragraphe, la mesure de la valeur de bleu de méthylène (sur des sables ou des sols) est un moyen communément utilisé pour classer les sols ou qualifier les sables pour une

utilisation donnée en génie civil. C'est d'autant plus vrai dans les bétons bitumineux qui acceptent la présence d'une petite fraction d'argile dans les sables, contrairement aux sables propres (lavés) requis pour les bétons hydrauliques. Or, il existe plusieurs protocoles de mesure de cette valeur. Au cours de la thèse de [Chen \(2016\)](#), une méthode de mesure de la valeur de bleu (notée MB) a été développée à partir de mesures colorimétriques au spectrophotomètre UV-visible.

Compte tenu des protocoles utilisés qui sont détaillés dans le **Tableau 17**, cette méthode ne mesure pas les mêmes valeurs d'adsorption de la molécule de bleu sur le matériau testé que la « méthode à la tache » communément appliquée en géotechnique ou dans le domaine des granulats. Ce constat nous a amenés à essayer de mieux comprendre les interactions entre le bleu de méthylène (un colorant) et les argiles.

**Tableau 17. Comparaison de 2 méthodes de mesure de la valeur de bleu (Chen, 2016)**

Méthode	Méthode à la tache - NF EN 933-9 (2013) MB <sub>0-2mm</sub> en g/kg	Méthode spectro (IFSTTAR) MB <sub>0-2mm</sub> en g/kg (ou MB <sub>0-D</sub> )
Solution de MB	10g/L	1g/L
Echantillonnage	Sous échantillonnage (EN 932-2) après un séchage éventuel à 45°C pour aider le tamisage à sec à 2 mm	Sous échantillonnage (diviseur rotatif) après un séchage éventuel à 45°C pour aider le tamisage à sec à 2 mm.
Préparation	<b>Echantillon non séché avant analyse</b>	<b>Echantillon non séché avant analyse</b>
Echantillon	200 g d'échantillon D <sub>0-2 mm</sub> dans 500 g d'eau	La masse d'échantillon D <sub>0-2 mm</sub> à tester dépend du type d'argiles. On doit faire une hypothèse sur la nature de l'argile présente. La masse varie alors de 300 mg à 10 g, qui sont placés ensuite dans 60 mL de solution de bleu à 1g/L.
Procédure	(1) Addition de 5 ml de solution de bleu dans la suspension et agitation 1 min, (2) Prélèvement d'une goutte de suspension et dépôt sur papier filtre : - Pas d'apparition de halo : poursuite de l'essai et retour à l'étape (1), - Apparition d'un halo : si disparition au bout de 4 min alors addition de 2 ml ou lieu de 5 ml de solution de bleu dans l'étape (1) et poursuite de l'essai.	- Agitation de la suspension de bleu avec l'échantillon <b>pendant 2 h</b> - Centrifugation pour séparer la solution de bleu du solide, - Mesure de la concentration C de bleu restant en solution après centrifugation à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible après calibration ( <b>utilisation de la hauteur du pic à 663 nm correspondant à la forme monomère des molécules de bleu</b> ).
Fin d'essai	Persistance du halo pendant plus de 5 min à l'étape (3).	- 0 < C < 20 mg/L et absorbance (Abs) < 3.5. C est mesurable mais refaire une mesure en augmentant légèrement la quantité de matériau testé pour avoir C < 7 mg/L ( <b>Abs autour de 1</b> ) - C > 20 mg/L : C est non mesurable (solution opaque) : augmenter la quantité de matériau testé jusqu'à avoir C < 7 mg/L - C = 0 (solution limpide comme de l'eau): diminuer la quantité de matériau testé.
Répétabilité	Trois essais à la tache ou trois mesures spectrophotométriques ont été réalisés sur chaque matériau testé (dans la mesure du possible).	

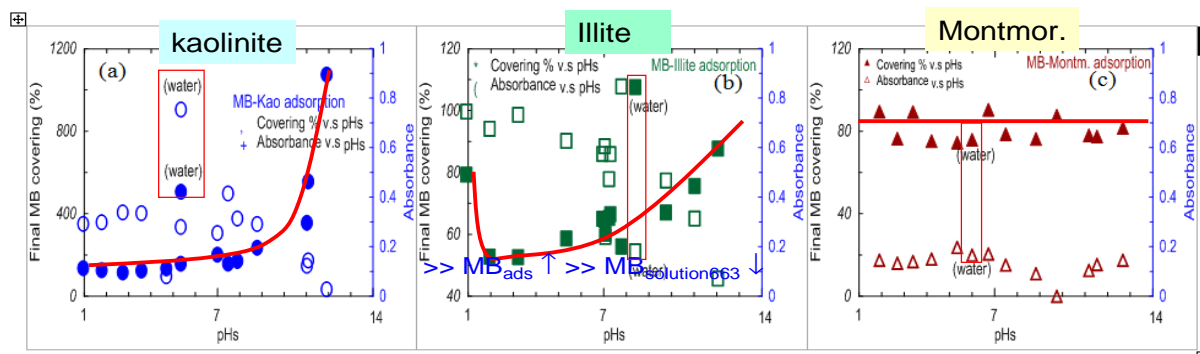


**Figure 76. Configurations et agrégation de la molécule de bleu (Chen, 2016).**

La molécule de bleu de méthylène a été choisie historiquement par les géotechniciens pour qualifier l'argilosité des sols car il s'agit de l'un des premiers colorants produits en quantité et qualité contrôlée pour la médecine. Cette molécule a cependant un comportement beaucoup plus complexe que celui de l'ion cobaltihexamine utilisé depuis longtemps également en agronomie pour mesurer la CEC. L'ion cobaltihexamine permet de colorer en orange les solutions et donc là encore un dosage colorimétrique peut être appliqué. Cependant, contrairement à cet ion, la molécule de bleu de méthylène est capable de former des agrégats de diverses formes et de s'adsorber sur l'argile dans des configurations variées comme le montre la **Figure 76**. Or la valeur de bleu mesurée par la méthode spectro. consiste à doser la quantité de molécule restant en solution après le contact avec l'argile. Au lieu d'atteindre la saturation de la surface de l'argile avec une monocouche de monomères adsorbés, la molécule de bleu peut continuer de s'adsorber compte tenu de sa possible agrégation en surface. Ce processus entraîne alors une augmentation de la valeur de bleu. Plusieurs paramètres peuvent faire varier l'agrégation / orientation des molécules de bleu à la surface de l'argile. Notez que ces paramètres peuvent impacter l'état de surface (la charge) mais également l'état de dispersion des particules argileuses ce qui impacte indirectement la mesure de la valeur de bleu via l'accessibilité de la molécule aux surfaces.

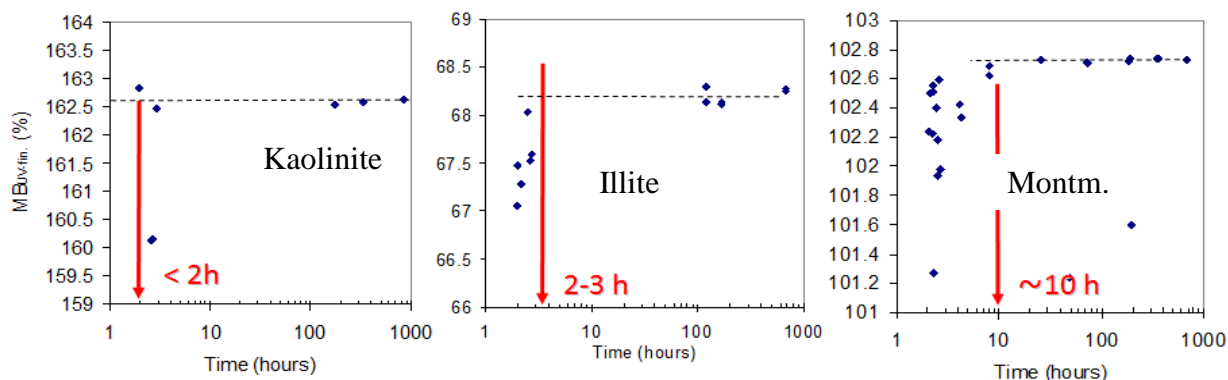
Il s'agit de :

- la **concentration initiale en bleu de méthylène** mis en contact avec le matériau : il se forme à forte concentration en solution des dimères au profit des formes monomères ce qui entraîne une non-linéarité de la courbe de calibration du spectrophotomètre avec des solutions de bleu. A forte concentration initiale, la valeur de bleu tend donc à augmenter. En conséquence, la méthode spectro. prévoit de réaliser des mesures de telle manière que le taux de recouvrement de la surface de l'argile avec la molécule de bleu reste faible. On vise une absorbance finale du surnageant obtenu après centrifugation proche de 1.
- le **pH de la suspension** d'argile ; il est variable si on teste des sables traités à la chaux (**Figure 77**),
- le **temps de contact** : plusieurs phénomènes entrent en jeu comme la cinétique de réhydratation du matériau, de dispersion des particules d'argile et de réorganisation des molécules à la surface de l'argile. Un accès retardé aux espaces interfeuillet est possible pour les molécules de bleu une fois passées sous forme de monomère compte tenu que l'encombrement stérique est limitant (**Figure 78**),
- la **minéralogie et la charge** de l'argile (montmorillonite faiblement ou fortement chargée) et la nature du cation échangeable à la surface de l'argile,
- et enfin, comme on a pu le voir dans le précédent paragraphe, le **séchage du matériau** avant l'essai a également un impact. Pour certaines argiles, on a une augmentation de la valeur de bleu avec la température de chauffage et pour d'autres une diminution.



**Figure 77. Impact du pH sur la mesure de la valeur de bleu exprimé en terme de taux de recouvrement de l'argile par la molécule de bleu (voir \*) (Chen, 2016)**





**Figure 78. Evolution du taux de recouvrement final (MB<sub>fin</sub>% voir \*) mesuré sur la kaolinite Armoricaine, l'illite Arvel et la montmorillonite ABM (matériaux bruts de carrière préparés au laboratoire) en fonction du temps de contact. MB<sub>init</sub>% (\*) est strictement identique pour chaque série de point associé à un matériau (Chen, 2016)**

(\*) MB<sub>fin</sub>% et MB<sub>init</sub>% sont respectivement le taux de recouvrement final et initial des matériaux testés par les molécules de bleu rapporté à la quantité d'ions cobaltihexamine qui peut être adsorbée par le solide après 2h de contact. La valeur à 100% correspondant à un taux de recouvrement égal à la quantité d'ions cobaltihexamine adsorbés (cet ion ne présentant pas d'agrégation et ayant une grande affinité pour les surfaces, il est choisi comme référence). MB<sub>fin</sub>% correspond au pourcentage de la CEC que représente la quantité de molécules de MB adsorbées sur le matériau en fin de test. MB<sub>init</sub>% correspond au pourcentage de la CEC que représente la quantité de molécules de MB mises au contact du matériau en début de test (on distingue ainsi les processus d'adsorption qui se produisent à fort taux initial de recouvrement de celui qui se produit à faible taux de recouvrement).

$$MB_{fin}\% = \frac{MB_{adsorbée}(g/kg)}{M_{MB}(g/mol)} \times \frac{1}{CEC(meq/100g)} \times 100 \quad \text{avec } M_{MB} = 319.9 \text{ g/mol}$$

$$MB_{init}\% = \frac{V_{MB\text{ added}}(L) \times [MB](g/L)}{M_{MB} \times m_{clay}(kg)} \times \frac{1}{CEC(meq/100g)} \times 100$$

### 3.2.1 Impact de la charge de l'argile sur la mesure de la valeur de bleu

L'impact de la charge de l'argile dans le cas particulier des montmorillonites (mont. faiblement ou fortement chargées) est intéressant à décrire dans le cas de l'adsorption des molécules de bleu de méthylène. Les mesures à l'aide de la méthode spectro montrent que si la minéralogie indique toujours la présence d'une montmorillonite, le fait qu'elle soit faiblement ou fortement chargée a un impact sur la valeur de bleu mesurée compte tenu de la variation du niveau d'agrégation des molécules de bleu (MB) (Figure 79). En effet, les spectres obtenus sur une suspension de montmorillonite à forte charge au contact de MB montrent la présence persistante au cours du temps d'agrégat de MB de type H (présence d'un pic d'absorbance entre 570-675 nm – voir Figure 76). Ces formes agrégées qui devraient entraîner une surestimation de la valeur de bleu ne sont pas visibles sur l'illite et la kaolinite. Cependant compte tenu de leur grande taille, ces agrégats ne peuvent pas pénétrer dans l'espace interfeuillet ce qui limite les surfaces d'adsorption. On peut ainsi aboutir malgré la présence d'agrégats H à une MB<sub>fin</sub>% < à 100% (par comparaison avec l'adsorption de l'ion cobaltihexamine).

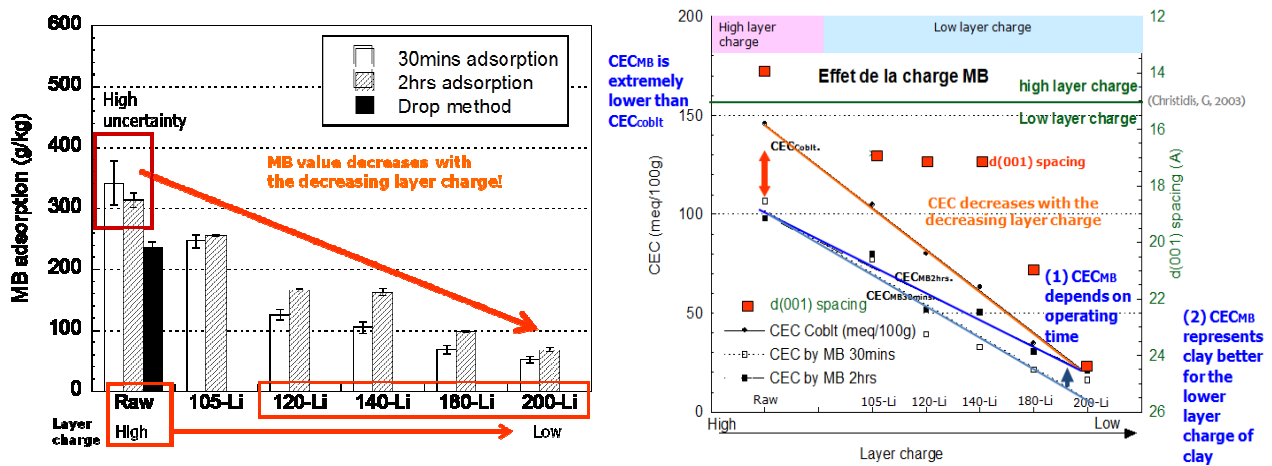
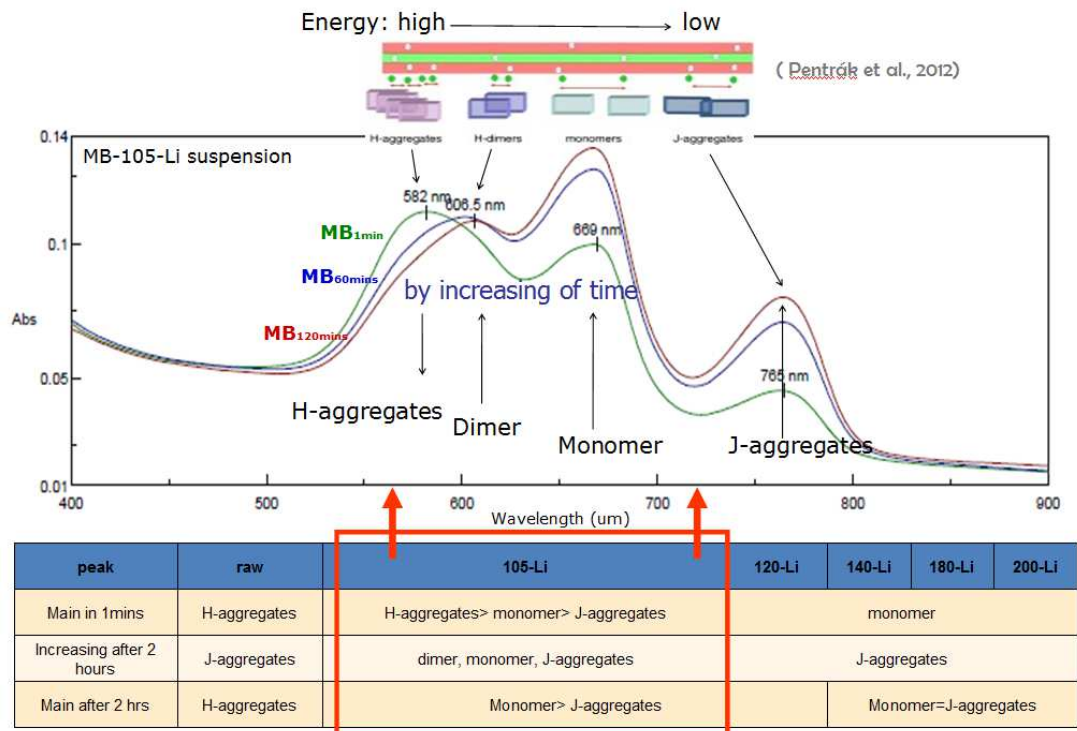


Figure 79. Evolution de la valeur de bleu mesurée par la méthode spectro. (après 30 min ou 2h de contact), de la CEC et de l'écartement des feuillets d (001) mesuré par diffraction de rayons X, en fonction de la température de chauffage de l'argile échangée au lithium avant essai (Chen, 2016). L'échange suivi du chauffage entraîne une modification de la charge de la montmorillonite.

Pour aller plus loin, l'effet Hoffman Klemen (par échange au lithium et chauffage de l'argile) a été utilisé pour réduire artificiellement la charge permanente négative de la montmorillonite ABM (Figure 79a). Le chauffage à une température supérieure à 200°C permet le blocage du lithium déshydraté à la surface de la montmorillonite qui ne peut plus par conséquent gonfler. Cela se traduit par une augmentation du d(001) de la montmorillonite sur les diffractogrammes comme montré sur la Figure 79b (accumulation des ions dans l'espace interfeuillet). Les ions lithium de par leur petite taille sont capables de « rentrer » dans les cavités hexagonales des couches octaédriques superficielles de l'argile. On obtient une compensation définitive de la charge négative de l'argile sans possibilité d'échange de cations ultérieure. Une température de chauffage plus faible ne permet qu'un blocage partiel de l'échange d'ions (le lithium peut être partiellement échangé). Or la MB est une mesure de surface spécifique mais également une mesure de la charge étant donné que la molécule MB est chargée +1 et qu'elle interfère avec les argiles chargées négativement par liaison électrostatique et échange d'ions. Les mesures obtenues sur la Figure 79b montrent une décroissance de la charge (CEC) et une décroissance de la MB avec l'augmentation de la température de chauffage en présence de lithium. Un effet similaire lors du séchage/chauffage de l'argile contenant d'autres cations (notamment K<sup>+</sup>) est sans doute possible comme évoqué précédemment mais la neutralisation de la charge doit rester faible voire réversible. Cet effet potentiel doit expliquer en partie la diminution des valeurs de bleu enregistrée dans le Tableau 16.

Notez également l'effet omniprésent du temps de contact sur toutes les mesures d'adsorption de bleu de méthylène réalisées. La configuration des molécules de bleu est en effet évolutive au cours du temps dans certain cas. Lorsque l'argile est fortement chargée, les agrégats H adsorbés sur l'argile demeurent sous cette forme alors que lorsque la montmorillonite est plus faiblement chargée, une modification de l'agrégation est possible à la surface ou au voisinage des surfaces d'argile. Le tableau de la Figure 80 sur la montmorillonite ABM traitée au Li et chauffée montre en effet soit une modification au cours du temps de l'agrégation de la molécule une fois au voisinage de la surface de l'argile, soit une adsorption rapide de monomères avec possibilité de formation d'agrégat J de faible énergie.

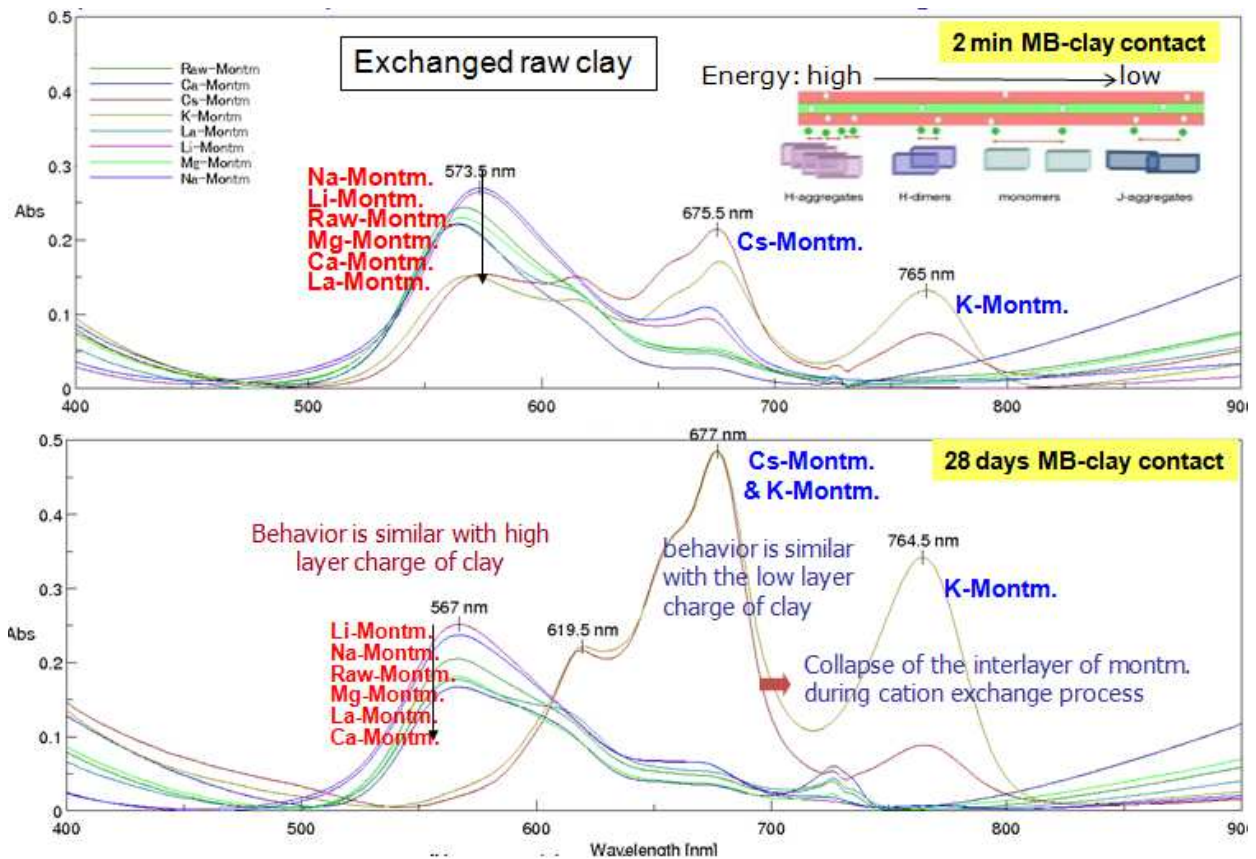


**Figure 80. Exemple d'évolution avec le temps du spectre UV-visible sur la suspension de montmorillonite ABM en présence de MB (la mont. a été chauffée à 105°C après échange avec Li) : évolution de l'état d'agrégation de MB. Tableau des évolutions observées pour chaque température de calcination de la Li-montm. (Chen, 2016)**

### 3.2.2 Impact de la nature des cations échangeables sur l'état d'agrégation des molécules de bleu de méthylène à la surface de l'argile.

L'impact de la nature du cation échangeable à la surface de l'argile de type montmorillonite échangée avec  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$  (sans chauffage) est visible lors de l'adsorption des molécules d'eau (voir par exemple la **Figure 95**). Il en va de même lors de l'adsorption de la molécule de bleu sur la **Figure 81**. Les spectres UV-visibles enregistrés sur les suspensions d'argiles échangées montrent des comportements variables en fonction de la nature du cation, en particulier la K-montm. et la Cs-montm. Cela se traduit par ailleurs par des énergies de surface variables en fonction des cations échangés (mesure à l'aide de la méthode de la goutte posée – **Chen, 2016**). Dans tous les cas, le comportement du potassium caractérisé par une faible énergie d'hydratation se distingue. Cela explique que le potassium soit généralement utilisé comme réducteur du gonflement des argiles.

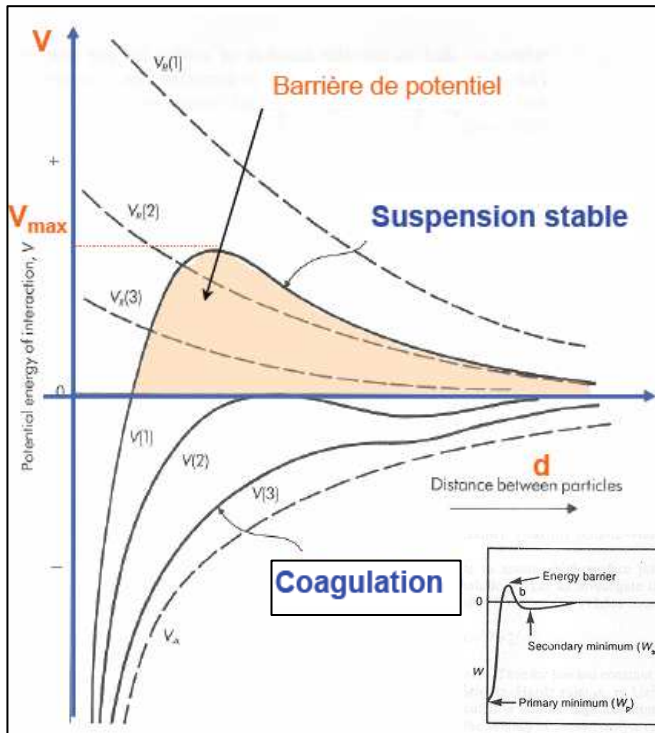
Par contre, le calcium qui joue un rôle prépondérant à l'interface argile/bitume en augmentant la tenue à l'eau (diminution du désenrobage), ne se différencie pas réellement des autres cations de type Na ou Mg. Les suspensions de montmorillonite homoionisée avec ces cations et en présence de bleu de méthylène montrent un spectre d'absorbance quasi-invariant avec le temps de contact. En contre partie, le spectre de la suspension de Ca-Montm. en présence de bleu de méthylène présente les quantités les plus faibles de monomères après 2 minutes de contact (pics à 675 nm), quantités peu évolutives après 28 jours de contact. La forme dimère à 573 nm est prépondérante contrairement à la Cs-Montm. et la K-Montm qui favorisent la présence de monomères (à 675 nm) et des agrégats J. (à 765 nm)



**Figure 81. Impact de la nature du cation  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{La}^{3+}$  à la surface de la montmorillonite ABM sur les spectres UV-visibles enregistrés sur les suspensions d'argile homoionisée après 2 min et 28 jours de contact avec une solution de bleu de méthylène (Chen, 2016)**

Ainsi, la molécule de bleu de méthylène s'avère très intéressante pour sonder la charge de surfaces des argiles de type montmorillonite. Son comportement complexe est riche d'enseignement mais il révèle aussi la complexité des matériaux naturels, notamment au sein d'une même famille minéralogique et selon le cation compensateur que l'argile porte. La multiplicité des paramètres à prendre en compte (paramètres interdépendants) dans l'adsorption du bleu de méthylène fait apparaître chaque matériau comme un cas particuliers. Aussi, de mon expérience, généraliser le comportement des argiles à partir des études réalisées ou des résultats de la littérature reste difficile. Ces études traitent souvent en effet de manière précise un seul et unique matériau et non pas une série d'argiles naturelles. C'est d'autant plus vrai si le matériau est un matériau « modèle » c'est-à-dire conditionné par un protocole de préparation (qui prévoit par exemple un séchage) ce qui l'éloigne du comportement « naturel » des matériaux dans la nature.

### 3.3 Interactions électrostatiques entre particules : application dans le domaine de l'érosion des ouvrages en terre



Afin de bien comprendre les interactions entre particules chargées en suspension (notamment les colloïdes), Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek<sup>11</sup> ont proposé dans les années 40 une théorie dénommée DLVO (du nom des auteurs). Cette théorie prévoit que l'énergie d'interaction entre particules est la somme d'une contribution de force électrostatique répulsive soit la double couche (force variable en fonction du milieu) et d'une contribution de forces attractives telles les forces de Van der Waals. Les particules subissent ces dernières lorsqu'elles s'approchent l'une de l'autre (forces invariantes par rapport aux caractéristiques du milieu) (**Figure 82**).

**Figure 82.** Schéma de la variation de l'énergie libre d'interaction entre deux particules chargées en fonction de la distance « d » entre ces particules selon la théorie de DLVO (Israelachvili, 1992)

Cette courbe d'énergie d'interaction présente :

- **un minimum primaire.** Si les particules acquièrent assez d'énergie (énergie thermique, cinétique...), elles sont susceptibles de s'approcher suffisamment les unes des autres pour que les forces de Van der Waals deviennent prépondérantes. Les particules se collent alors les unes aux autres, une agrégation se produit et le système est stable suivant le principe de la minimisation de l'énergie.
- **éventuellement une barrière d'énergie** (énergie qu'il faut fournir à la particule pour qu'elle puisse s'approcher d'une autre particule chargée) **et un minimum d'énergie secondaire.** Si la barrière d'énergie est grande alors les particules restent dispersées (stabilité thermodynamique). Par contre lorsque par exemple la concentration en sel augmente, cette barrière de potentiel a tendance à diminuer compte tenu de la compression de la double couche (diminution de l'épaisseur de double couche). Cette augmentation de salinité (**Figure 82 et Figure 83**) se traduit par la modification du potentiel répulsif qui passe du potentiel  $V_{R1}$  à  $V_{R2}$  puis  $V_{R3}$ . Le potentiel d'interaction entre particules résultant  $V$  correspond alors à  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  respectivement sur la **Figure 82**.

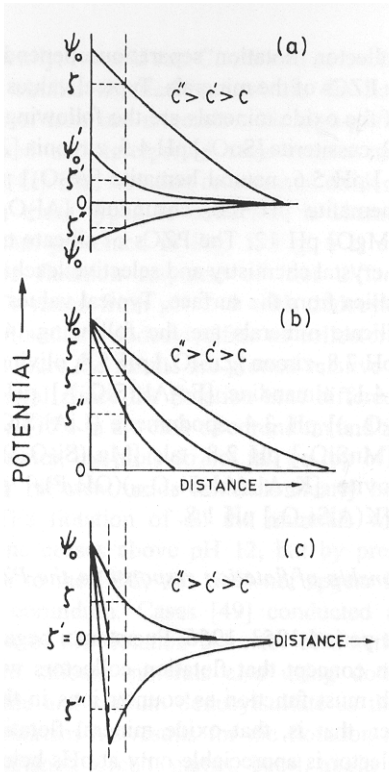
Rappelons que l'épaisseur de double couche  $\kappa^{-1}$  est égal à :

$$\kappa^{-1} (\text{cm}^{-1}) = [\epsilon \epsilon_0 RT / 2 F^2 I 10^3]^{1/2} \text{ avec } I \text{ la force ionique (salinité) du milieu (voir Annexe 3).}$$

Un minimum secondaire est également possible (stabilité cinétique) où une adhésion beaucoup plus faible et potentiellement réversible existe entre les particules. Les particules avec le temps finissent par s'agréger. Ces faibles « floccs » sont suffisamment stables pour ne pas être cassés par le mouvement Brownien (agitation thermique au sein des molécules du liquide), mais peuvent se dissocier les uns des autres sous l'application d'une force extérieure comme une agitation mécanique vigoureuse, un chauffage (énergie thermique) ou un

<sup>11</sup> Derjaguin, B.; Landau, L. (1941), "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Acta Physico Chimica URSS*, 14: 633.  
Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G. (1948), *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Amsterdam: Elsevier.

courant électrique par exemple. Dans le cas du potentiel  $V_2$ , la barrière est si faible que l'agrégation se produit rapidement (cela correspond à la concentration en sel critique). Dans le cas du potentiel  $V_3$ , les agrégats se forment instantanément compte tenu de l'absence de répulsion électrostatique (c'est le cas lorsque le système est proche du PIE / PZC soit le point isoélectrique / point de charge nulle).



De nombreux paramètres peuvent influencer la stabilité des particules en suspension et ces variations de stabilité ont fait l'objet de nombreuses études dans la littérature (Figure 83). Citons comme paramètres :

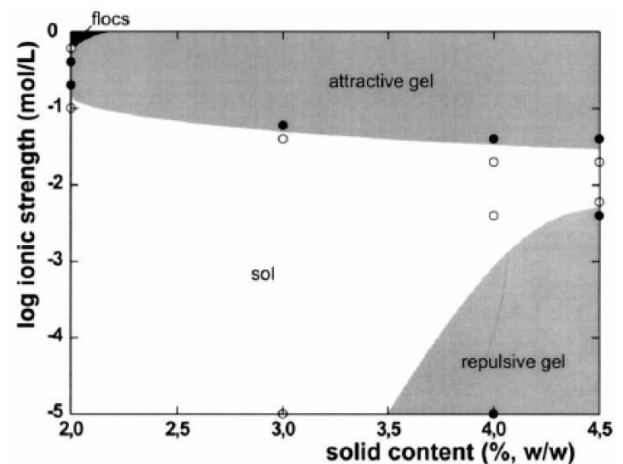
- la **force ionique I** (concentration en sel) et la **valence** (charge) des cations. Plus la concentration en sel ou la valence est importante, plus la double couche est compressée et plus la suspension aura tendance à flocculer.
- Une augmentation 'en valeur absolue' de la **charge de surface du solide** et donc du potentiel a un effet similaire. La présence d'adsorption spécifique modifie en retardant ou bien en accélérant la sédimentation des particules (décalage des courbes de charge par rapport au pH). Une charge de surface proche de 0 c'est-à-dire autour du PZC, quelle que soit la force ionique, est en faveur de la floculation. C'est l'effet recherché lorsque des coagulants ou floculants sont utilisés dans le traitement des eaux usées.
- Le **pH** de la suspension (entraînant la variation de la charge issue de la réaction de protonation/déprotonation des sites hydroxyles)
- La **concentration de la suspension** (effet stérique lorsque les particules sont forcées de s'approcher les unes des autres avec possible interpénétration des doubles couches).

**Figure 83. Schématisation de l'effet d'une addition de différents types d'électrolytes sur le potentiel de surface, le potentiel zêta et l'épaisseur de double couche. (a) électrolyte déterminant le potentiel (b) Electrolyte indifférent (c) Electrolyte avec adsorption spécifique.**

Dans le cadre de ce mémoire, nous n'aborderons pas les propriétés spécifiques des gels d'argiles qui se développent notamment dans les argiles gonflantes. Ce gel est formé à très faible concentration et à forte concentration en sel avec des structures de particules agrégées face-face ou face-bord. On obtient des modèles de gel attractif ou répulsif tels que sur la

Figure 84 **Figure 84** (citée par Paineau, 2011). Ce phénomène de gélification doit être pris en compte notamment en présence d'eau de mer ou pour certaines argiles (smectites, palygorskite, laponite...) et à forte concentration en argile en suspension.

**Figure 84. Diagramme de phase d'une montmorillonite du Wyoming avec les zones où des gels peuvent apparaitre en fonction de la salinité et de la concentration de solide en**



suspension (Abend et Legaly, 2000)

Un des outils permettant de visualiser les interactions électrostatiques entre particules chargées est la zétamétrie (Figure 72). Elle mesure comme nous l'avons vu non pas la charge portée par la surface mais le potentiel créé par cette charge à une certaine distance de la surface de la particule. Dans le modèle électrostatique de Stern, le plan externe d'Helmholtz OHP représente la limite de la zone structurée du solvant. Au-delà de ce plan s'étend la couche diffuse constituée d'ions du solvant distribués sous l'action combinée

des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique. C'est à proximité du plan externe d'Helmoltz OHP que s'effectue le glissement du solvant lorsque les particules sont en mouvement. Il est assimilé au plan de cisaillement hydrodynamique. En d'autres termes, ce plan sépare les molécules d'eau qui bougent avec la particule lorsque celle-ci est placée dans un champ électrique, des molécules d'eau qui restent immobiles. Le potentiel sur ce plan est assimilé au potentiel électrocinétique zêta de la particule en mouvement dans la solution sous l'action d'un champ électrique. C'est le principe de mesure d'un zétaphorémètre (le potentiel zêta étant calculé à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique).

Notez que les mesures au micro-électrophorémètre sont limitées aux particules fines (< 20 µm) ce qui restreint les systèmes pouvant être étudiés notamment les sols avec une distribution de taille de particule étalée. La fraction fine des sols (non représentatives de tout le sol) doit être collectée ou bien certaines fractions doivent être broyées pour atteindre la taille de particules requises pour la mesure. Or les surfaces fraîchement fracturées peuvent ne pas montrer les mêmes proportions de surfaces cristallographiques réactives que le matériau non broyé et elles peuvent ne pas avoir les mêmes propriétés de surface que les surfaces des particules « vieilles » naturellement au contact de l'environnement. Pour les suspensions concentrées ou par exemple les ciments en cours de prise (la prise ne se produit que lorsque les particules sont concentrées avec une faible quantité d'eau), d'autres techniques exposées dans le

**Tableau 18** sont plus adaptées pour mesurer les interactions électrostatiques comme par exemple l'acoustophorèse. Pour les mesures sur des surfaces ou des grains de grande taille, on aura recours à des techniques de type potentiel d'écoulement.

**Tableau 18. Méthodes de mesure des phénomènes électrocinétiques (Prélot, 2001)**

Nature du gradient Elément mis en mouvement	Electrique	Mécanique	Acoustique
<b>Déplacement des particules</b> (colloïdes de 0.1 à 10 µm)	Application d'un champ électrique et mesure du déplacement des particules : <b>électrophorèse</b>	Application d'un champ de gravité et mesure du déplacement des particules : <b>Potentiel de sédimentation</b>	Application d'un voltage alternatif et mesure de l'onde sonore générer par le mouvement des particules : <b>Acoustophorèse</b>
<b>Déplacement de la solution</b> (bouchon poreux de grosses particules de tailles > 100µm)	Application d'un champ électrique et mesure du déplacement du liquide : <b>Electro-osmose</b>	Application d'un gradient de pression dans un bouchon, et mesure de la tension résultante : <b>Potentiel d'écoulement</b>	//

Les techniques telles que l'acoustophorèse permettent également de prendre en compte un grand nombre de grains lors de la mesure. Cela permet d'être plus représentatif d'une population hétérogène de particules telles que présentes dans un sol (mesure moyenne réalisée sur une population plus vaste). Et si les études se développent sur les phases pures et parfaitement définies/contrôlées (conditions permettant d'aller plus loin dans la compréhension et la modélisation du comportement des surfaces), les études portant sur des matériaux naturels (mélange de phases ou matériaux sans préparation tels que rencontrés dans la nature), restent assez rares. Dans ce cas, les études restent plus « superficielles » avec des mesures réalistes mais souvent difficiles à interpréter. C'est le cas généralement des mesures de zétamétrie que l'on essaye de coupler à des comportements érosifs ou dispersifs, de désagrégation ou de sédimentation comme sur la

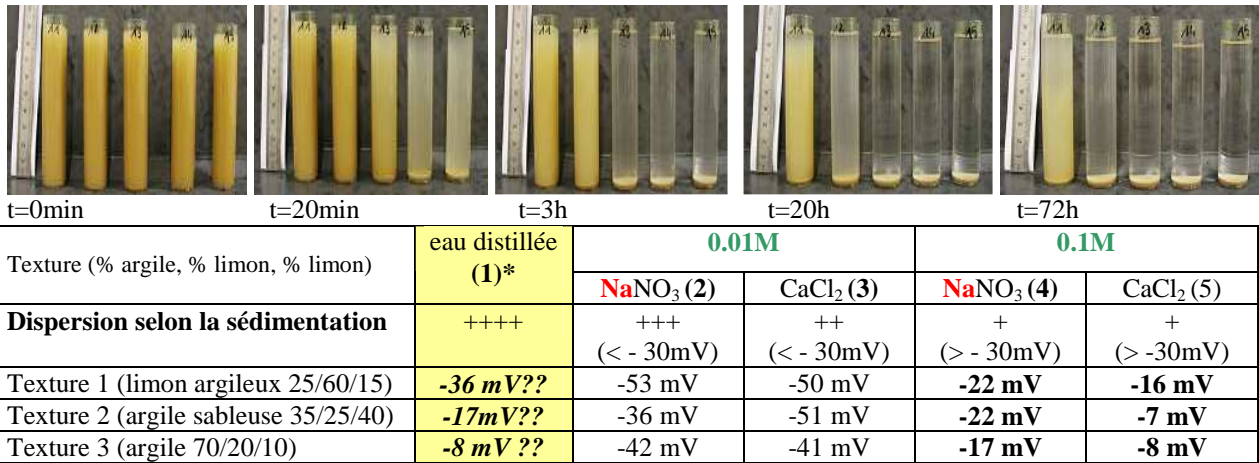
**Figure 85 (Pham et al. 2007).**

Echelle de stabilité des particules	Potentiel zêta (mV) D'après Riddick	
Maximum d'agglomération	0 à -3	0 à 3
Forte agglomération	-3 à -5	3 à 5
Seuil d'agglomération	-10 à -15	10 à 15
Seuil de faible dispersion	-16 à <b>-30</b>	16 à <b>30</b>
Stabilité médiocre	-30 à -40	30 à 40
Bonne stabilité	-40 à -60	40 à 60
Très bonne stabilité	-60 à -80	60 à 80
Excellente stabilité	-80 à -100	80 à 100

En effet, les mesures de zétamétrie ne permettent pas toujours de comprendre le comportement observé montrant la complexité à la fois du comportement à décrypter qui dépend de l'état de surface du matériau (de son histoire) et de la mesure elle-même.

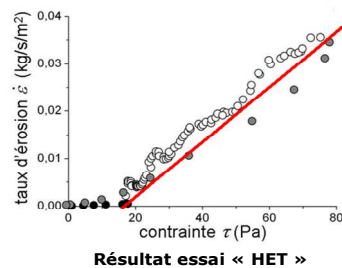
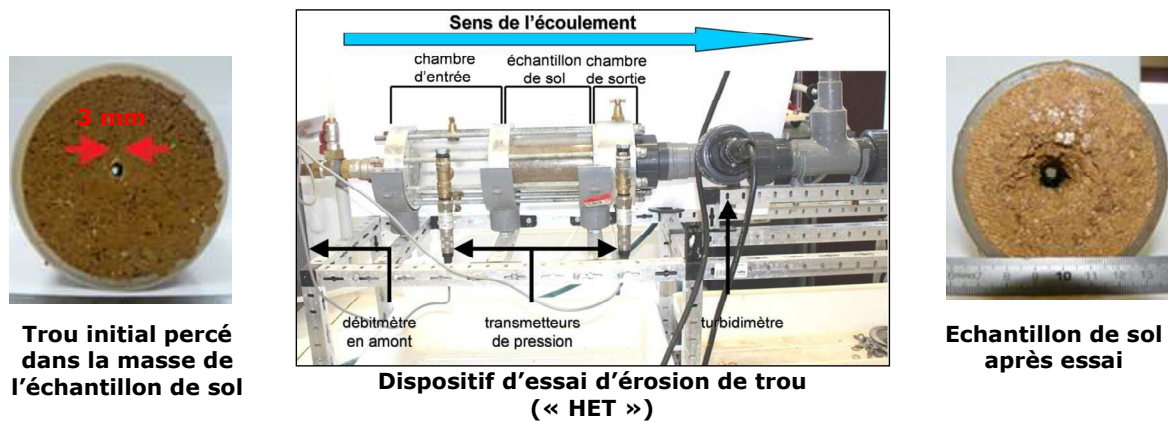
**Tableau 19. Echelle de stabilité des particules en fonction de la valeur de potentiel zêta d'après Riddick (1968).**

L'échelle de stabilité des suspensions colloïdales (toute nature de particules confondues) proposée par Riddick (1968) à partir du potentiel zéta (Tableau 19) semble assez simple à utiliser. Cette échelle donne un ordre d'idée mais reste variable notamment dans les mélanges où des effets structurants peuvent apparaître. Par exemple lors de l'ajout de nano-particules à une suspension de kaolinite en présence de NaCl, la suspension passe d'un état liquide à un état solide selon Baird et Walz (2006).



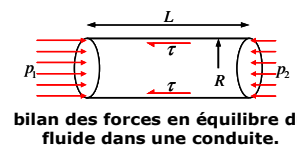
(\*): très forte hétérogénéité des mesures rendant les résultats non-représentatifs (durée de réhydratation trop courte).

Figure 85. Essais de sédimentation en fonction du temps sur un sol de texture argileuse (70% kaolinite armoricaine (commercialisée) + 20% limon de Rouen + 10% de sable de Fontainebleau). Les tubes de gauche à droite représentent les milieux (1) à (5) du tableau. Tableau des potentiels zéta mesurés sur les suspensions centrifugées sur les 3 textures testés pour collecter des fines. Mise en contact avec une solution à force ionique faible ou forte et contenant Ca ou Na, le sodium étant connu pour son effet dispersif (Pham et al, 2007).



$$\dot{\varepsilon} = k_{er} (\tau - \tau_c)$$

Modèle de Shields (1936):



$\dot{\varepsilon}$  : masse du sol érodé par unité de temps par unité de surface (unité : kg/m<sup>2</sup>/s<sup>-1</sup>).

$k_{er}$  : coefficient d'érosion en fonction de la nature et de l'état de sol (unité : s·m<sup>-1</sup>),

$\tau$  : contrainte de cisaillement hydraulique (unité : Pa),

$\tau_c$  : contrainte de cisaillement critique d'érosion en deçà de laquelle l'érosion n'a pas lieu (unité : Pa)

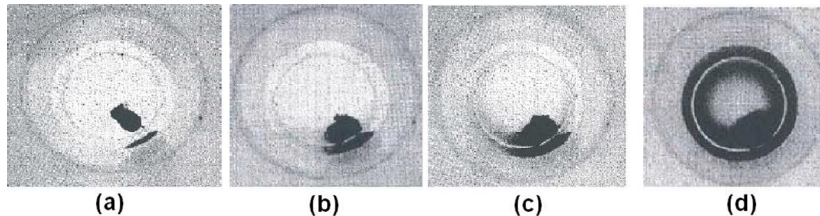
Figure 86. Appareil pour réaliser le test d'érosion de trou (HET) et loi d'érosion de trou (Albenque, 2012).



Ces considérations à l'échelle des forces d'interaction interparticulaires trouvent une application directe dans le cadre des essais de dispersion pour caractériser les sols constitutifs des ouvrages en terre servant de digues. Ces ouvrages sont en effet susceptibles de subir une érosion conduisant à la rupture. Afin de lutter contre ce phénomène, [Pham \(2008\)](#) et [Haghighi \(2012\)](#) ont développé des essais expérimentaux de laboratoire afin de qualifier la sensibilité des sols à l'érosion (érosion de trou, érosion de surface...) et ont tenté de corrélérer ces essais à des essais de dispersion.

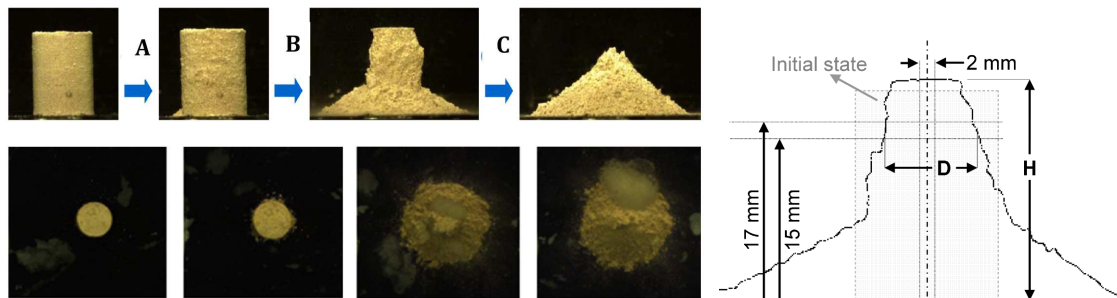
Dans ce cadre, les résultats de l'essai d'érosion de trou ou Hole Erosion Test (HET) ([Wan and Fell 2004](#); [Haghighi et al. 2013](#); [Fattahi et al. 2017](#)) et l'essai de désagrégation par dispersion détaillé dans [Haghighi et al. \(article soumis\)](#) ont été confrontés. Cet essai inspiré de la norme [ASTM D6572 \(2006\)](#) est nommé Automated Crumb Test ou ACT. En effet, utiliser un test de dispersion pour caractériser l'érosion ne semble pas évident de prime abord, même si la pratique selon les normes ASTM semble avoir d'ores et déjà validé cette approche. Erosion et dispersion/désagrégation sont pourtant deux phénomènes de nature différente.

La loi d'érosion de trou dans le Hole Erosion Test se définit de manière simple selon le modèle de [Shields \(1936\)](#) par un coefficient d'érosion  $k_{er}$  et une contrainte de cisaillement critique  $\tau_c$  (loi à seuil) tels que définis sur la **Figure 86**. D'un autre côté, l'essai d'émiettage ou Crumb Test proposé par l'ASTM sur la **Figure 87A** est un essai qui consiste à immerger une éprouvette de sol dans un conteneur rempli d'eau puis d'observer visuellement l'importance du halo de particules qui se dispersent en solution autour de l'éprouvette (observation de la turbidité de l'eau). Selon la norme, un sol est dit dispersif s'il se disperse (déflocule) facilement et rapidement sans effort hydraulique et ceci, à faible concentration en sel.

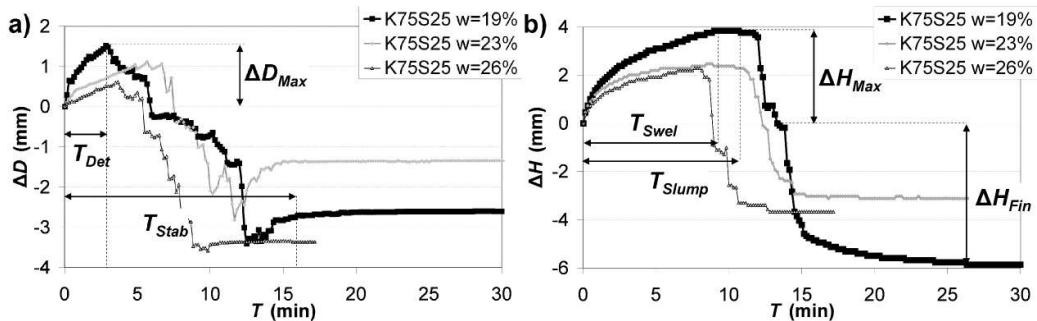


Essais typiques de « Crumb test », a) niveau 1 : non dispersif,

A) b) niveau 2 : intermédiaire, c) niveau 3 : dispersif, d) niveau 4 : très dispersif (source ASTM D6572 2000).



B) a)

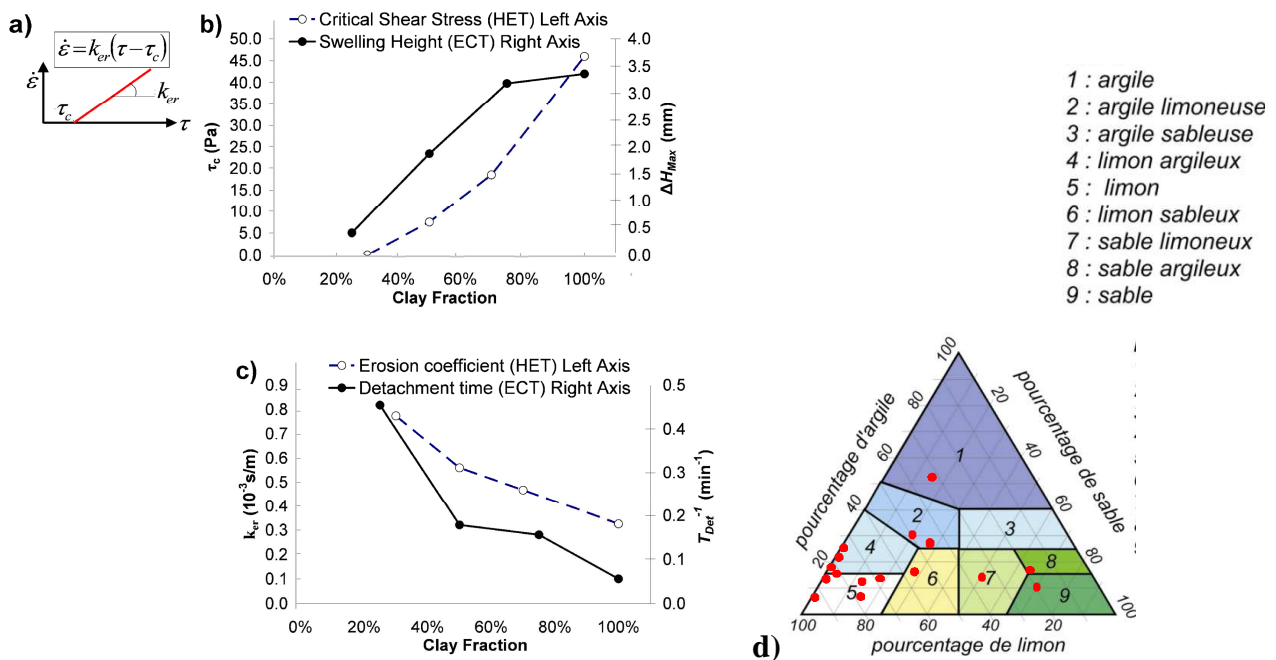


(C)

**Figure 87. (A) Essai d'émiettage (ou crumb test) normé par l'ASTM et (B) Enregistrement d'un essai de désagrégation plus quantitatif et moins dépendant de l'observation purement visuelle de l'opérateur (test d'émiettage automatisé ou ACT) ([Haghighi et al., article soumis](#))**

Afin de rendre cet essai de dispersion plus quantitatif, l'essai d'émiettage a été automatisé pour donner l'Automated crumb test (ACT) grâce à un traitement des images collectées par deux caméras (**Figure 87B**). Des paramètres temporels ( $T_{Det}$ ,  $T_{Stab}$ ,  $T_{Swel}$ ,  $T_{Slump}$ ) et géométriques ( $\Delta H_{max}$ ,  $\Delta H_{fin}$ ,  $\Delta D_{max}$ ) tels que représentés sur la **Figure 87C** sont déterminés et utilisés pour caractériser la résistance à la désagrégation des sols compactés. Grâce à cet essai et l'essai HET, **Pham (2008)** puis **Haghighi (2012)** ont étudié le comportement de nombreuses textures de sol (en termes de granulométrie). Plus la teneur en argile est importante, plus le coefficient d'érosion  $k_{er}$  diminue (**Figure 88c**). L'argile via les liaisons électrostatiques entre les particules compte tenu de leur charge de surface favorise la résistance du sol à l'érosion (soit l'arrachement des particules sous les forces hydrauliques liées au fluide en mouvement). L'argile agit comme un ciment/liant entre les particules grossières. L'argile ralentit ou diffère le moment où l'érosion démarre d'où l'augmentation de  $\tau_c$  avec la quantité d'argile dans le mélange (**Figure 88b**). Ce résultat semble confirmer par la texture faiblement argileuse des sols des ouvrages qui ont connu des problèmes liés à l'érosion (**Figure 88d**). Cependant, il faut moduler ce résultat en considérant la texture usuelle des remblais et des digues en terre: une absence de pathologie dans les textures plus argileuses peut s'expliquer simplement par le fait que peu d'ouvrages sont construits avec une forte teneur en argiles. Parallèlement, plus le sol est argileux, plus il est jugé habituellement dispersif au sens de la norme du Crumb Test, la dispersion variant avec la taille des particules mais aussi la minéralogie des argiles (effet taille/minéralogie).

Dispersif et érosif semblent donc de prime abord deux caractéristiques opposées lorsque l'on considère la teneur en argile d'un sol. Cependant, en considérant les paramètres quantitatifs  $T_{Det}^{-1}$  et  $\Delta H_{max}$  issus du test ACT, une bonne corrélation (**Figure 88b et c**) est trouvée entre le caractère érosif du sol et ses propriétés dispersives ou de désagrégation (du moins pour les mélanges kaolinite/sable). Cette corrélation est une avancée notable dans le cadre des diagnostics réalisés sur les ouvrages en terre car les essais dispersifs sont généralement plus simples à mettre en œuvre que les essais d'érosion de trou.

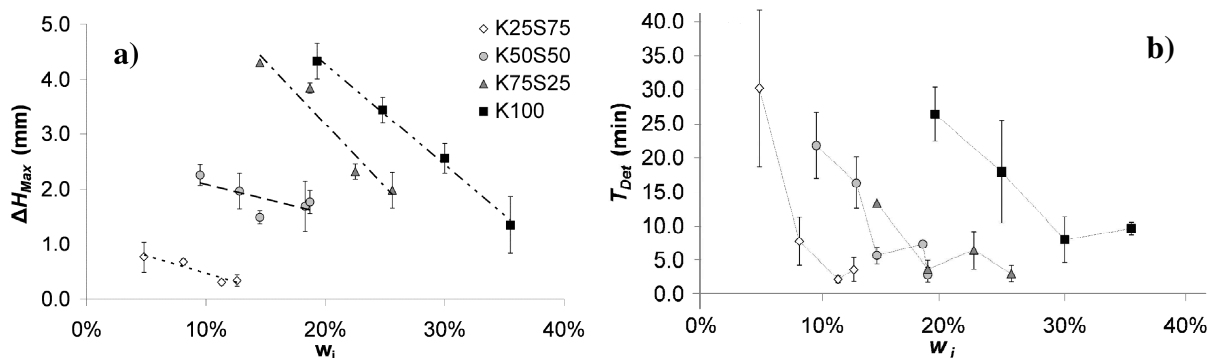


**Figure 88.** Corrélation entre les paramètres de l'essai d'érosion HET ( $k_{er}$  coefficient d'érosion et  $\tau_c$  contrainte de cisaillement critique) et le test d'émiettage automatisé ACT ( $T_{Det}^{-1}$  et  $\Delta H_{max}$ ) en fonction de la quantité d'argile dans les mélanges kaolinite/sable (**Haghighi et al., article soumis**). Positions dans le diagramme ternaire des sols des ouvrages ayant rencontré des problèmes d'érosion (**Pham, 2008**).

Non seulement la nature de l'argile a un impact sur la résistance à l'érosion mais également la teneur en eau à laquelle l'échantillon est testé. Ce paramètre n'est cependant généralement pas pris en compte lors des tests pour évaluer la sensibilité d'un sol à la dispersion. Par exemple pour un mélange 50/50 sable/kaolinite (argile avec une faible charge permanente négative, une faible surface spécifique et une adsorption d'eau sur les surfaces externes), plus l'échantillon est sec, plus la durée pour que débute le détachement des particules est long lors de l'essai ACT. Cela se traduit par une augmentation du coefficient d'érosion si on considère que

$k_{er}$  est corrélé avec  $T_{det}^{-1}$ . On observe également que plus l'échantillon est sec et plus le gonflement de l'échantillon par infiltration/adsorption d'eau est important (**Figure 89**). Cela suggère une contrainte de cisaillement critique  $\tau_c$  élevée si on se réfère à la corrélation observée sur la **Figure 88a**. La cohésion apparente due à la succion semble expliquer ces résultats qui varient avec la teneur en eau initiale des éprouvettes testées. En effet, la succion augmente lorsque la teneur en eau diminue. Au final, les éprouvettes sèches se rigidifient sous l'effet du retrait/séchage et de la constriction des pores qui permet d'augmenter les contacts entre particules. Une cinétique lente de réhydratation (équilibre des forces électrostatiques) telle que mentionnée précédemment dans le cadre des mesures de zétamétrie contribue également à la résistance à la dispersion/désagrégation des sols secs.

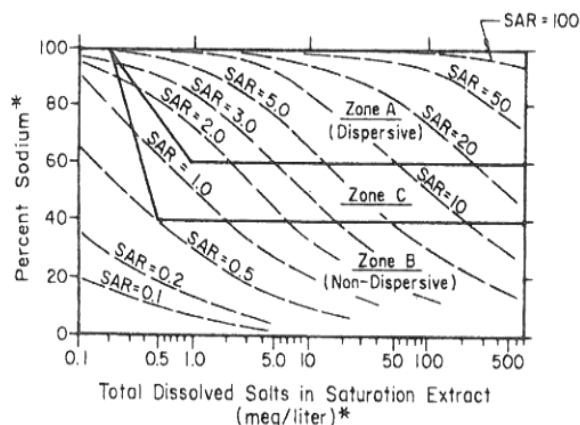
Or, nous avons vu précédemment que les matériaux argileux séchés à température croissante adsorbent de plus en plus d'eau. Si on considère les cycles climatiques que peuvent subir in situ les sols superficiels constitutifs des ouvrages en terre (digue), la capacité à adsorber de l'eau des matériaux augmente lorsque ces derniers subissent un séchage. On peut s'attendre alors à une évolution de la capacité des matériaux à se disperser/désagréger : les matériaux in situ vont enregistrer les effets des cycles climatiques et restituer ces effets lors des tests en laboratoire. Ce phénomène est également observé lors des cycles de retrait/gonflement. Les cycles d'humidification /séchage entraînent un remaniement de la microstructure des sols et le compactage de la structure des sols remaniés lors du retrait/séchage. Force de cohésion via les charges de surface et forces électrostatiques de double couche combinées aux forces de succion sont étroitement corrélées au changement de microstructure (porosité) des sols. Ces changements contribuent à expliquer l'évolution de l'absorption d'eau par les matériaux qui ont subi des cycles qui a son tour impacte le phénomène de dispersion/désagrégation des particules d'un sol.



**Figure 89. a) Variation de hauteur maximale  $\Delta H_{max}$  de l'éprouvette compte tenu du phénomène de gonflement lors de l'infiltration de l'eau, en fonction de la teneur en eau initiale  $w_i$  de l'éprouvette compactée ( $w_i$  de part et d'autre de l'optimum de densité), b)  $T_{Det}$  durée jusqu'au début du détachement des particules de l'éprouvette en fonction de la teneur en eau initiale de l'éprouvette  $w_i$  (Haghighi et al., article soumis)**

Ces résultats obtenus sur les mélanges kaolinite/sable ne sont cependant pas validés par les mesures de Boussafir (2019) sur des marnes A2 (classification GTR). Dans ce cas, plus la teneur en eau est élevée plus la résistance à l'effondrement augmente. L'échantillon marneux préparé à 25% de teneur en eau résiste plus d'une heure à l'effondrement contrairement à l'échantillon compacté à 12,4% qui s'effondre de suite. L'eau constitue dans ce cas un « ciment » entre les particules. Il faudra chercher une explication à une telle différence de comportement dans la nature minéralogique du sol (énergie des liaisons eau/argile) et sa microstructure (forme des particules et leur intrication), dans le phénomène de diffusion des ions dans l'eau de pore (différence entre les caractéristiques de l'eau de pore et de l'eau d'immersion de l'éprouvette), dans le rôle des gradients de teneur en eau qui peuvent déstructurer les échantillons ou dans la différence de mode de préparation des échantillons.

Enfin, nous avons montré que l'eau assure une certaine « cohésion » des particules dans le sol aussi la nature du fluide (salinité et nature des cations) a un effet notable sur l'érosion et la désagrégation des sols. Reddi et al. (2000) ont d'ores et déjà montré que la salinité est en faveur d'une diminution du coefficient d'érosion  $k_{er}$ . Par ailleurs, Sherard et al. (1976) a permis de corréler les résultats d'essai de « Pinhole Test » sur des



échantillons de sols provenant de barrages en terre qui ont connu des dysfonctionnements, avec la teneur en sodium contenu dans les sols (Figure 90).

**Figure 90. Résultat des essais "Pinhole Test" donnant le pourcentage de Na et de la concentration totale en sel dissous (TDS) contenu dans l'eau interstitielle en fonction de la classe de dispersion des sols (Sherard et al, 1976)**

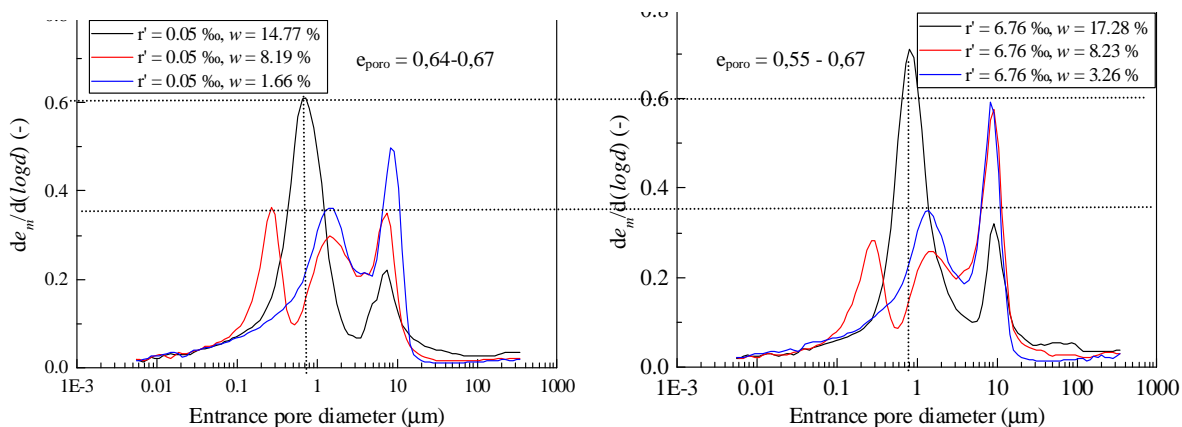
$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{0.5(Ca + Mg)}} \text{ (meq/L)}$$

Sodium Adsorption Ratio

$$Poucentage Sodium^* = \frac{Na}{TDS^*} = \frac{Na}{Ca + Mg + Na + K}$$

Au-delà d'une certaine quantité de sel dissous dans l'eau interstitielle, les sols sont considérés comme dispersifs lorsque la proportion de sodium comparée à celle des autres sels est majoritaire. Un coefficient de salinité SAR (Sodium Adsorption Ratio) a été introduit dans le cadre de l'étude des sols dispersifs afin de mesurer cette concentration de sodium par rapport aux autres cations majeurs notamment Mg, K et Ca. Le SAR et le TDS (Total Dissolved Salt) sont à l'heure actuelle des paramètres très utilisés surtout dans le domaine de l'agriculture et du suivi de la salinisation des sols aussi un nombre assez important de données existent concernant ces paramètres.

Si on regarde de plus près la manière dont les sels impactent le phénomène d'érosion/dispersion, une augmentation de la salinité de l'eau de pore dans un sol entraîne la diminution des épaisseurs de double couche et l'agrégation/floculation des particules du sol voire la création d'une « fissuration » intra-agrégat. Il en découle une microstructure modifiée ce qui impacte l'infiltration de l'eau (effet hydraulique) parallèlement à l'action chimique des cations présents dans l'eau. Ying et al. (2017-2021) étudient ces modifications de la microstructure dans le limon provenant de Salins de Giraud et utilisé comme matériau constitutif d'une digue maritime (voir les caractéristiques dans le Tableau 21).



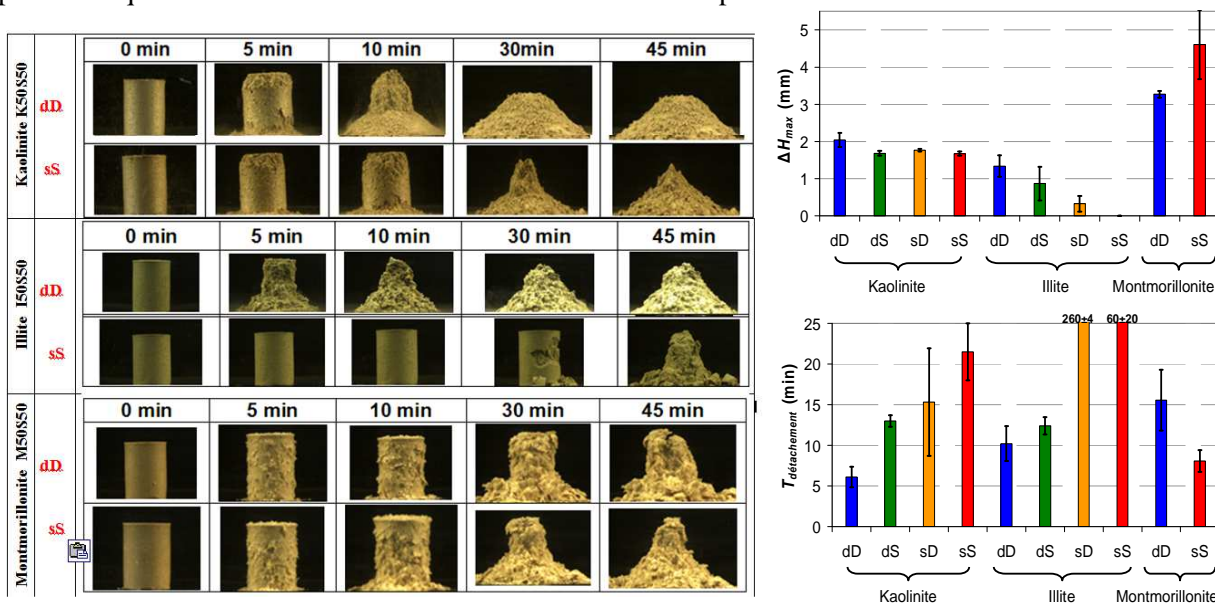
**Figure 91. Evolution de la microstructure du limon de Salins de Giraud compacté à l'OPN avec la présence de sel (soit  $r' = 6,67$  g de sel par kg obtenu par ajout de plusieurs sels pour reconstituer l'eau de mer) ou en l'absence de sel soit  $r' = 0,05$  g/kg (sol lessivé par de l'eau distillée). Microstructure au cours du séchage sous air du sol soit en présence d'une diminution de  $w$  (Ying, 2017-2021)**

L'utilisation d'eau de mer au lieu d'eau douce pour le compactage du sol n'est dans ce cas pas exclue aussi il est important de considérer le comportement des sols salés/non salés mis en contact avec de l'eau salée/non salée. Dans ce contexte, si le sol limoneux subit un séchage, la précipitation de sel se produit selon les calculs et observations pour une teneur en eau du sol très faible ( $< 5\%$ ). Ces nouveaux composés solides, quoique en faible quantité si le sol est au contact d'une faible quantité d'eau salée, doivent être comptabilisés dans la fraction solide. Aussi une redéfinition de la salinité des sols (en g de sel par litre d'eau ou en g de sel par kg de sol) ainsi que la manière de mesurer cette salinité a été proposée par Ying et al. (2019). Par exemple, le limon de Salins de Giraud montre sur la Figure 91 des macropores autour de  $10 \mu m$  et des

micropores autour de 1µm en plus grande quantité en présence de sel ce qui montre l'effet flocculant du sel. Si les macropores semblent impacter lors du séchage (augmentation des macropores par fissuration/retrait en présence de sel), l'évolution des micropores au cours du séchage ne varie pas avec la salinité sans doute compte tenu de la faible quantité d'argile dans ce sol limoneux (voir **Tableau 21**). On observe avec ou sans sel cependant l'apparition d'une population « transitoire » de pores autour de 150 nm au cours du séchage (nanopores à w=8% qui deviennent des micropores à w=1,6%). Une expérience similaire avec un sol argileux devrait montrer une porosité plus marquée < 0,1µm et potentiellement variable avec la salinité.

Cette microstructure des sols via les tailles de pores dépend de la distribution de taille de particule du sol (ce lien est discuté dans le chapitre qui suit) et des forces d'interactions entre particules et elle va impacter le phénomène d'infiltration de l'eau et donc la cinétique de désagrégation des sols. En présence de sel, les textures argileuses plastiques adoptent un comportement plus « sableux », les grains étant formés par les agrégats argileux plus compacts avec une forte cohésion entre particules. On notera alors des comportements variables en fonction de la salinité initiale du sol avant compactage et de la salinité de l'eau utilisée pour réaliser l'essai de désagrégation (**Figure 92**).

Le comportement en présence de sel (type NaCl) est variable en fonction du type d'argile. L'eau distillée favorise toujours en présence de kaolinite ou d'illite (argile peu dispersible) une prise en eau importante qui se manifeste par un  $\Delta H_{max}$  important, soit une capture des molécules d'eau dans la double couche. La présence de sel tend à ralentir le détachement des particules. Les particules sont « retenues » dans l'échantillon par les forces électrostatiques même si le fait de s'agréger augmente le poids des amas de particules qui auront tendance à se détacher sous l'effet de la pesanteur.



**Figure 92.** Essais d'émiettement automatisé (ACT) sur des éprouvettes de mélange de sable de Fontainebleau avec de l'illite Arvel, de la kaolinite Armoricaine ou de la montmorillonite Arvel (mélange 50/50). Compactage des éprouvettes à une teneur en eau/densité proche de l'optimum OPN. Les éprouvettes sont préparées soit avec de l'eau distillée (d) ou salée (s) puis elles sont immergées dans de l'eau distillée (D) ou salée (S). Mesure de la hauteur maximale de l'éprouvette et de la durée jusqu'au début du détachement des particules (Albenque, 2012).

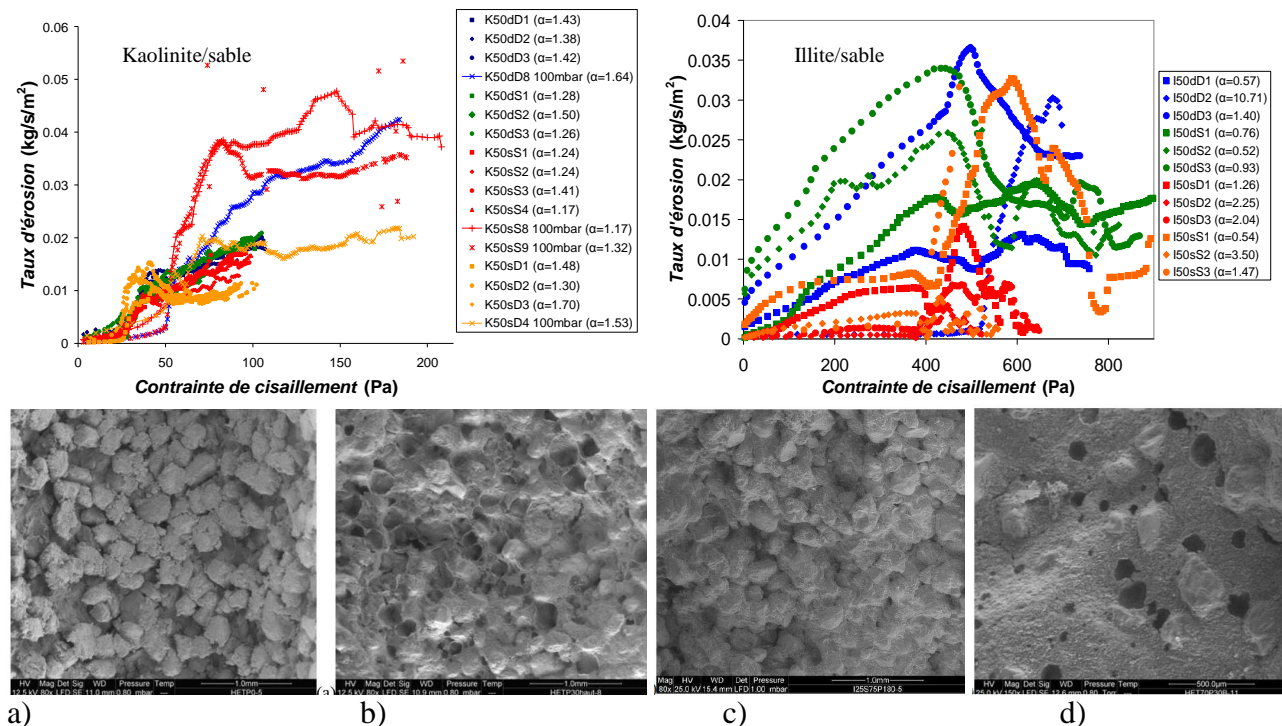
Le comportement de la montmorillonite qui est une argile gonflante paraît s'opposer à celui de la kaolinite et de l'illite. Contre toute attente, la configuration sS (sol salé au contact d'eau salé) présente un gonflement (cristallin et osmotique)  $\Delta H_{max}$  plus important que la configuration dD (sol non salé au contact d'eau distillée). Ce phénomène s'explique en supposant que la salinité qui renforce les forces de cohésion entre particules permet de conserver plus longtemps l'éprouvette en forme. La mesure de  $\Delta H_{max}$  est possible pendant une plus longue période en présence de sel ( $\Delta T_{gonflement}(sS) > \Delta T_{gonflement}(dD)$ ). Le gonflement des agrégats argileux se poursuit même après désagrégation totale. Le temps de stabilisation jusqu'à la fin de l'effondrement reste plus élevé pour la montmorillonite salée ou non salée par rapport aux échantillons contenant de l'illite ou de la kaolinite.

Si une variation de teneur en argile dans le sol semblait opposer les comportements des sols à l'érosion et à la dispersion, le comportement des courbes d'érosion de trou (HET) sur la **Figure 93** semble corrélé avec celui de l'essai de désagrégation en présence ou non de sel. Notez que les essais HET avec la montmorillonite ne sont pas possibles compte tenu du gonflement très important qui ferme le pré-trou réalisé initialement au centre de l'échantillon et par lequel le flux d'eau érodant circule. Les mélanges illite/sable et kaolinite/sable montrent de leur côté des courbes différentes sur la **Figure 93**, avec une certaine variabilité. Cela démontre que préparer des microstructures parfaitement répétables et homogènes préalablement à ces essais reste une opération compliquée. Dans ce cas, les résultats doivent être traités statistiquement à partir d'une série de mesure avec le calcul d'une moyenne et d'un écart type. Néanmoins, les configurations sD et sS (en rouge et orange) présentent globalement des coefficients d'érosion  $k_{er}$  plus faibles (soit les pentes) accompagnés d'une contrainte de cisaillement critique  $\tau_c$  autour de 25 Pa pour les mélanges kaolinite/sable et de 400 Pa pour les échantillons illite/sable. Par contre, l'érosion commence pour cette dernière dès le début de l'essai dans les configurations dD et dS. La présence d'un gradient de salinité à l'interface entre l'eau renouvelée dans le trou et l'échantillon doit jouer un rôle dans ce cas.

Au final, lorsque la salinité (ou la force ionique I) augmente, nous pouvons de manière synthétique conclure de ces essais que :

$$\tau_c \uparrow (\text{pour l'illite}) \text{ ou } \tau_c = c^{st} (\text{pour la kaolinite}) \text{ mais } \Delta H_{\max} \downarrow \text{ et } k_{er} \downarrow (\text{\AA vérifier}) \text{ et } T_{Det}^{-1} \downarrow.$$

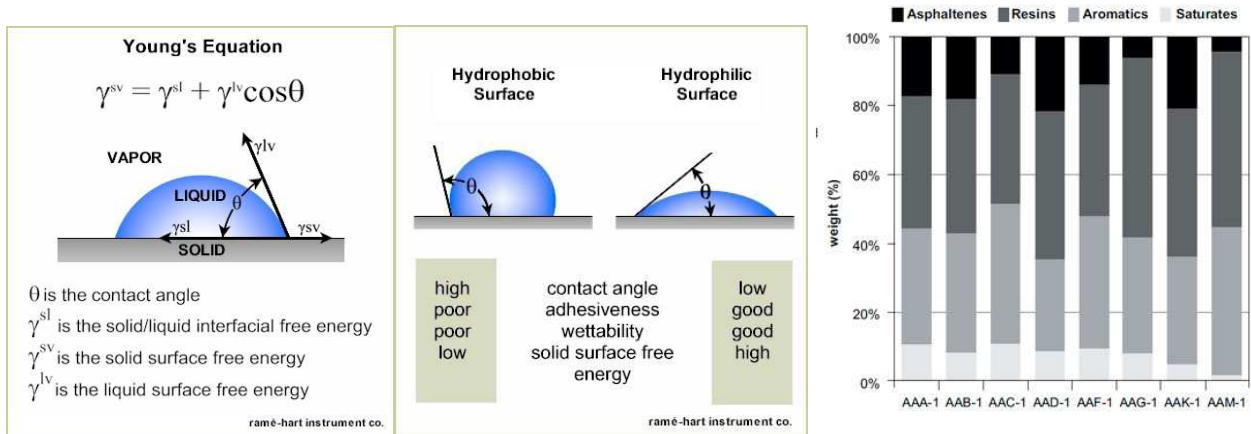
En conclusion, ces premiers résultats montrent que la corrélation entre désagrégation (dispersion) et érosion de trou est possible en fonction de la quantité de kaolinite dans le mélange. Cependant cette relation doit varier en fonction de la salinité et de la teneur en eau initiale de l'échantillon. Néanmoins, les éprouvettes respectent globalement le comportement escompté si on se réfère aux forces électrostatiques mises en jeu. L'utilisation de manière simple de la théorie de la double couche et DLVO aide de manière indéniable à comprendre les comportements observés notamment en présence de sel.



**Figure 93.** Essai d'érosion de trou (HET) sur des échantillons (50/50) de sable/kaolinite ou sable/illite compactés proche de l'OPN. Pour chaque configuration sS, sD, dS ou dD (S ou D : eau utilisée pour l'essai, s ou d : eau utilisée pour le compactage, s ou S pour eau salée et d ou D pour eau distillée), plusieurs tests de répétabilité sont réalisés. Observation au MEB de la surface des trous de K30S75 avant érosion (x80) (a) et après érosion (x80) (b), I25S75 après érosion (x80) (c) et de K70S30 après érosion (x150) (d) (Pham, 2008)

### 3.4 Energie de surface des argiles

Sans entrer dans les détails des calculs et théorie autour de l'adhésion (détaillés dans [Chen 2016](#)), l'énergie libre de surface gouverne l'affinité des surfaces vis-à-vis des espèces chimiques mises en contact avec une surface (adsorption ou non d'un liquide notamment absorption d'eau ou adhérence des composés organiques comme les bitumes). Dans le cas des bitumes, l'objectif visé est **d'augmenter la mouillabilité** pour obtenir un recouvrement optimum des granulats (ou de l'argile) par le bitume. Dans ce cas, un faible angle de contact de la goutte de bitume déposée à la surface du granulat est recherché, ce qui correspond à une bonne adhésion. On l'obtient lorsque bitume et granulat présentent les mêmes caractéristiques en termes de forces de surface (soit dispersive-dispersive, soit polaire-polaire, dispersive et polaire étant les deux composantes qui constituent l'énergie libre de surface sur la **Figure 94**).



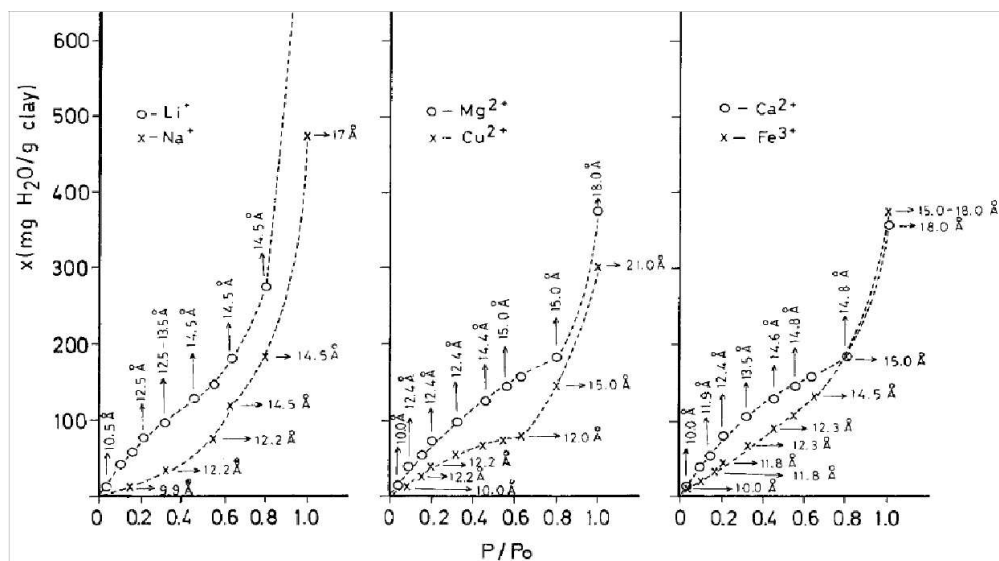
**Figure 94. Equation de Young décrivant l'énergie libre de surface à partir de l'angle de contact, description d'une surface hydrophobique et hydrophile. Composition type de bitumes en fonction du pourcentage de composés du groupe nommé S.A.R.A. pour Saturates, Aromatics, Resins, Asphaltenes (<http://www.bitumina.co.uk/bitumen-crude.html>)**

La difficulté vient du fait que les bitumes sont des composés complexes contenant en quantité variable des Asphaltènes (fortement polaires), des Résines (composés aromatiques polaires), des composés Aromatiques non polaires et des composés Saturés (très peu polaires). Une bonne adhérence est recherchée de telle manière que l'eau ne puisse pas induire un phénomène de désenrobage à l'interface granulat-argile /bitume, les argiles se situant généralement à la surface des granulats sous la forme d'un enrobage (coating). La présence d'argile dans la matrice bitumineuse qui s'avère poreuse, entraîne de son côté la possible diffusion de l'eau dans le béton bitumineux. Il est donc important que les forces d'adhésion à l'interface argile/bitume soient plus élevées que celles de l'interface argile/eau. L'eau étant un solvant polaire, tout comme les Asphaltènes, c'est surtout la composante polaire qui va jouer un rôle de même que les caractéristiques de surface des argiles selon leur nature minéralogique et la nature des cations à leur surface. Par exemple, le calcium apporté par un traitement du sable argileux avant incorporation dans le bitume est un très bon promoteur de l'adhérence entre argile et bitume contrairement aux autres cations. Cet effet peut être lié à la réactivité de surface des argiles au contact des groupements fonctionnels présents dans la matrice bitumineuse ou à la nature même du cation qui modifie l'énergie de surface des argiles. Cette dernière piste a été explorée plus avant dans le cadre de la thèse de [Chen \(2016\)](#).

Dans le contexte de la construction en terre crue, l'utilisation de produits de type « surfactant » est également requise pour contrôler l'adsorption d'eau par les argiles et donc la variation volumique des matériaux argileux lors de la variation des conditions hygriques. Ces variations de volume entraînent du retrait/gonflement et donc des pathologies de type desquamation et perte de matière à la surface des murs construits en terre crue. Dans ce cas, on va chercher à **réduire la mouillabilité** des argiles par l'eau et donc à augmenter l'angle de contact entre une surface d'argile et une goutte d'eau déposée dessus. Pour cela, des surfactants peuvent être ajoutés à l'eau de fabrication du matériau terre crue. Le rôle des surfactants se distingue de celui des imperméabilisants qui ne laissent pas rentrer l'eau ou la repousse par un effet plutôt bouche pore. Dans ce cas le mur en terre ne respire plus et on peut s'attendre à des moisissures intérieures.

Des surfactants cationiques tels que les alkyl- $\alpha,\omega$ -diammonium ont été testés par [Masson et al. \(2020\)](#). Or ces molécules ont un mode d'action double. Elles jouent le rôle d'échangeurs cationiques à forte affinité pour les surfaces interfeuillet des argiles (compensation « durable » de la charge permanente négative des argiles) ainsi que le rôle d'un « hydrophobant » de la surface par adsorption de la molécule. Le recouvrement d'une surface importante de l'argile par les molécules de surfactants généralement de grande taille (effet stérique) avec présence d'une queue apolaire est à l'origine de cet effet. Par exemple, le 1,8-diaminooctane de formule  $^+H_3N-(CH_2)_8-NH_3^+$ , a une configuration linéaire avec une chaîne carbonée apolaire de 8 carbones ce qui lui confère une taille de l'ordre de  $11,3 \times 1,8 \text{ \AA}$ .

Dans le cas des bitumes ou de la terre crue, on constate que non seulement la **nature minéralogique** de l'argile a un impact sur les énergies de surfaces mais également les **cations compensateurs** (comme on l'a vu lors de l'adsorption de la molécule de bleu de méthylène). L'énergie d'hydratation des cations compensateurs de la charge permanente à la surface de l'argile varie en fonction de la valence et du rayon atomique du cation ([Maes, 1979](#)) et cette énergie va agir sur la mesure de l'énergie libre de surface des argiles ([Kasongo et al, 2000](#)). Cela se traduit sur des isothermes d'adsorption d'eau par des variations de la quantité de molécules d'eau adsorbées pour une même hygrométrie (RH ou P/P<sub>0</sub>)



**Figure 95. Isotherme d'adsorption d'eau sur une montmorillonite échangée avec divers cations** ([Dios Cancellà et al. 1997](#))

L'énergie libre de surface est généralement mesurée dans le cas des surfaces par une mesure d'angle de contact (méthode de la goutte posée) qui rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat (**Figure 94**).

Cette mesure permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide (utilisation de plusieurs liquides dont les composante  $\gamma^D$  et  $\gamma^P$  sont connues). On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces.

Dans le cas des argiles qui sont des particules micrométriques (de type plaquette ou feuillet), les mesures de goutte posée ne sont pas triviales. Elles demandent une bonne maîtrise de la préparation de film d'argile déposée sur des lames (épaisseur, continuité et rugosité du film doivent être contrôlés) ainsi que des mesures ultra rapide de l'angle de contact avant que la goutte ne soit adsorbée par le film d'argile poreux. De plus, les mesures demandent également de contrôler l'hygrométrie au cours de la mesure. En effet, les angles de contact mesurés varient en fonction du taux de recouvrement de l'argile par les molécules d'eau ou un film d'eau. Cela explique sans doute pourquoi les mesures d'angle de contact sur les argiles sont peu nombreuses dans la littérature (**Figure 96**) voire variables.

Une mesure indirecte consiste à utiliser un tensiomètre. Il s'agit de suivre la prise en eau d'un tube capillaire rempli de poudre d'argile (à hygrométrie contrôlée) et muni d'un fritté poreux à l'une de ses extrémités. Une fois mis au contact d'eau via le fritté, la vitesse de la remontée capillaire à l'intérieur de la structure poreuse



créé par l'empilement des agrégats de la poudre d'argile dépend à la fois de cet empilement (diamètre des pores) et des angles de contact à la surface de l'argile. Recréer la même structure à chaque remplissage du capillaire est la principale source d'erreur qui peut réduire la répétabilité et donc la fiabilité de cette mesure.

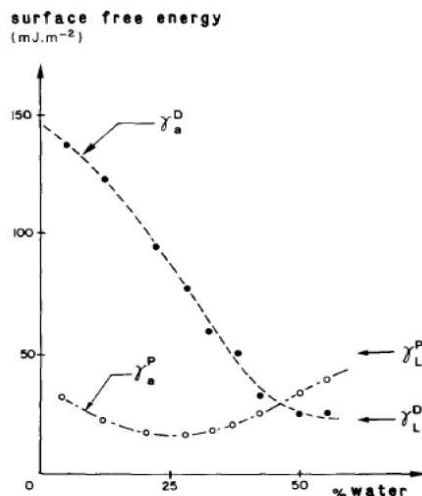


Figure 96. Variation des forces polaires  $\gamma_a^P$  et dispersives  $\gamma_a^D$  mesurées sur une montmorillonite plus ou moins hydratée (Chassin, 1986)

Ainsi, force est de constater que peu de données sont disponibles dans la littérature sur les énergies de surface des argiles (caractéristiques intrinsèques du matériau) et moins encore sur les gammes de valeur de ce paramètre pour chaque type d'argile couplé à la nature des cations présents. Les caractéristiques polaires et dispersives pour la kaolinite (KGa1b1), l'illite (n°36) et la montmorillonite (SAz1) ont été proposées par Shang *et al.* (2010, 2008). Ces résultats sont confrontés aux résultats obtenus à 60-75% HR par Chen (2016) dans le Tableau 20. Si certaines valeurs sont similaires du point de vue de l'ordre de grandeur, d'autres varient plus fortement. Globalement les composantes dispersives de Chen (2016) sont toutes inférieures aux valeurs trouvées dans la littérature ce qui peut être lié à l'hygrométrie à laquelle les mesures ont été faites. De nouvelles mesures de goutte posée à l'aide d'un goniomètre seront acquises dans le cadre de la thèse en cours de Masson (2018 -2021) en particuliers sur une montmorillonite (avec un contrôle de l'hygrométrie et de la nature des cations) puis confrontées aux mesures à l'aide d'un tensiomètre (remontée capillaire).

Tableau 20. Comparaison des propriétés des argiles (Chen 2016)

Type d'argile	Surface spécif. <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Energie libre de surface <sup>a</sup> (mJ/m <sup>2</sup> ) $\gamma = \gamma^P + \gamma^D$	
		Comp. dispersive $\gamma^D$	Comp. polaire $\gamma^P$
Eau <sup>f</sup>	--	21,8	51
Bitumen		23	5
Kaolinite	5-20	20,4 <sup>a</sup> 36,8 <sup>c</sup> <b>9,8-12,9<sup>e</sup></b>	48,9 <sup>a</sup> 69,4 <sup>c</sup> <b>55 – 56,5<sup>e</sup></b>
Illite <sup>b</sup>	50-200	23,7 <b>8,6-16<sup>e</sup></b>	37,7 <b>54,5 – 58,9<sup>e</sup></b>
Montm. <sup>a</sup>	700-800	16,3 <b>10,7-11,5<sup>e</sup></b>	51,3 <b>43,7 – 59,7<sup>e</sup></b>

<sup>a</sup> Les énergies de surface de la kaolinite KGa1b1, de l'illite No.36 et SAz1 sont calculées à partir des angles de contact par la méthode de la goutte posée (Shang *et al.* 2010); <sup>b</sup> Shang *et al.* (2008) met en doute cette valeur donnée par la méthode de la goutte posée. <sup>c</sup>Janczuk *et al.* (1989) <sup>d</sup>Bentahar (2010). <sup>e</sup> Chen (2016) : mesure d'angle de contact avec des argiles de type illite Arvel, kaolinite Armoricaine et montm. ABM conditionnées à 60-75%HR. <sup>f</sup>Strom(1987)

## Conclusions et perspectives du Chapitre 3

Pour conclure, ma contribution dans le présent chapitre a permis de mieux comprendre et de calculer la charge de surface variable avec le pH des argiles (en particuliers les montmorillonites) en prenant en compte des processus secondaires telles que dissolution et réadsorption ou échange cationique. Cette charge portée par les bords des feuillets est particulièrement importante car c'est sur ces surfaces (dont la quantité est beaucoup plus faible par rapport aux surfaces basales) que les phénomènes de complexation se produisent. Il s'agit de processus d'adsorption mettant en jeu des liaisons covalentes jugées fortement liantes par rapport à de simples liaisons électrostatiques. Ces processus sont particulièrement importants dans le cadre des études de la mobilité des polluants dans l'environnement. En effet, les polluants une fois adsorbés sur les particules et colloïdes sont jugés moins mobiles, même s'ils peuvent bouger lorsque les colloïdes sont entraînés avec les mouvements d'eau. En second lieu, la connaissance de la charge globale des particules argileuses mais surtout l'organisation des contre-ions dans la double couche (affectée par la salinité de l'eau, le pH, ...) est la principale notion utilisée pour comprendre la microstructure des sols. Le phénomène d'agrégation/dispersion contrôle en effet non seulement la microstructure mais également la durabilité des architectures créées par l'empilement et l'intrication des particules de tailles et de formes variées. L'eau (avec ses ions) joue le rôle de liants plus ou moins cohésif à l'origine de la résistance à la dispersion/désagrégation.

Dans le cadre de l'étude des interfaces solide/solution que j'ai abordé au cours de ma thèse, mon objectif désormais n'est pas de développer de nouveaux modèles ou de comprendre les comportements de systèmes modèles avec force détail mais d'agréger l'ensemble des notions issues de la littérature et d'expérimentations réalisées au travers de travaux de thèse que j'ai encadrés. Ces connaissances sont ensuite appliquées pour comprendre le comportement de systèmes complexes (polyphasiques), faire des hypothèses et proposer des expériences simples pour les valider.

En perspectives, le lien entre les mesures de charge de surface, d'énergie de surface et la définition des groupes réactionnels de surface devra être creusé, tout en considérant les aspects cinétiques et thermodynamiques. Il s'agit de comprendre les similitudes et les spécificités entre les approches thermodynamiques, énergétiques ou chimiques des surfaces : mesures de charge de surface obtenues par titrage potentiométrique (charge variable avec le pH), mesures de potentiel électrocinétique zéta (sensible à la charge globale de surface), mesures d'énergie de surface (voir **Annexe 4**, [Amadu et al. 2019](#)) et la description des groupements fonctionnels réactifs de surface. L'introduction des mesures par microscopie à force atomique (AFM) permettant non seulement de réaliser des mesures de rugosité de surface mais également des mesures de potentiel d'interaction entre une pointe nanométrique et une surface pourrait apporter des informations complémentaires. En effet, les caractéristiques de surface nano/micro locales en conditions réelles (présence de molécules d'eau en phase vapeur ou liquide avec une salinité variable ou d'espèces adsorbées en surface) peuvent être explorées alors que la pointe peut être modifiée en greffant par exemple une microbille de bitume. Dans ce cas, les interactions entre argile et bitume en présence d'eau peuvent être mesurées de manière directe (si tant est que la surface de la bille de bitume au contact de l'air soit représentative du bitume à l'interface bitume/granulat).

## 4 Chapitre 4. Réactivité des argiles en milieu alcalin (chaux, ciment, solution alcaline): impact sur la microstructure et les propriétés macroscopiques

La présence d'argiles notamment d'argiles gonflantes dans des matériaux du génie civil est source de pathologies. Comme décrit dans le chapitre 2, les tassements différentiels liés à la présence d'argiles gonflantes sous les fondations des maisons individuelles sont responsables de dommages coûteux. De même, la présence d'argiles dans les sables de carrière pour un usage dans les bétons ou les enrobés bitumineux est prohibée ou limitée par la réglementation (NF P 18-545). Les sables de carrières utilisés dans les bétons sont ainsi lavés pour éliminer les argiles ce qui entraîne des consommations d'énergie (pour sécher les sables) et d'eau à recycler importantes. Trop argileux, les sables peuvent, pire encore, être mis au rebus ce qui constitue un gaspillage de ressources naturelles qui ont demandé des moyens importants (manutention lors de l'excavation, transport sur le site, explosifs...) pour être excavées et atteindre des couches de meilleure qualité.

Plusieurs solutions techniques s'offrent aux gestionnaires pour réduire cette mise en décharge, comme par exemple l'ajout de chaux dans les sables de carrière. On couple généralement cet ajout à l'ajout de ciment dans les terrassements de chaussées qui de leur côté doivent composer avec le sol en place (pas de mise en décharge envisagé sauf dans le cas des sols pollués). **Ces ajouts ont pour élément commun le milieu alcalin qu'ils génèrent, milieu qui entre en interaction avec les argiles.**

Des méthodes de renforcement des sols utilisent également le ciment mélangé en place avec les couches profondes du sol jusqu'à 10 m ou plus. C'est la méthode du deep soil mixing qui va être détaillée dans le présent chapitre. Plus exploratoire, le sol peut être mélangé avec des solutions alcalines concentrées en vue de provoquer le processus de géopolymérisation (durcissement). Ce processus que nous aborderons également dans ce chapitre est à l'heure actuelle utilisé pour remplacer les liants hydrauliques et il nécessite généralement une préparation adaptée du sol ou plus précisément la présence d'un aluminosilicate activé thermiquement ou mécaniquement comme nous allons le voir plus loin.

Dans ce contexte d'étude, mon objectif a consisté à mieux comprendre la réactivité des argiles placée dans un milieu alcalin de concentration et composition variable. La démarche adoptée consiste à coupler les analyses minéralogiques qui ne sont malheureusement pas toujours d'une grande aide dans ce cas et d'utiliser la microstructure notamment la variation de la distribution de taille de pore comme outil d'aide à la compréhension des systèmes réactifs. La porosimétrie s'avère en effet un moyen intéressant pour suivre l'évolution de la minéralogie dans les systèmes argile/milieu alcalin avec la disparition de phase (dissolution), la réorganisation des structures (agrégation/floculation) et les néoformations par précipitation.

Après une partie introductive décrivant le contexte des études et mettant en avant les points communs aux travaux que j'ai réalisés, je propose de structurer ce chapitre en 3 parties autour de :

- la réactivité des précurseurs argileux utilisés pour la géopolymérisation
- les interactions entre argiles / chaux / ciment dans un matériau compacté (à faible teneur en eau)
- les interactions entre argiles / ciment dans un matériau autoplaçant (à plus forte teneur en eau).

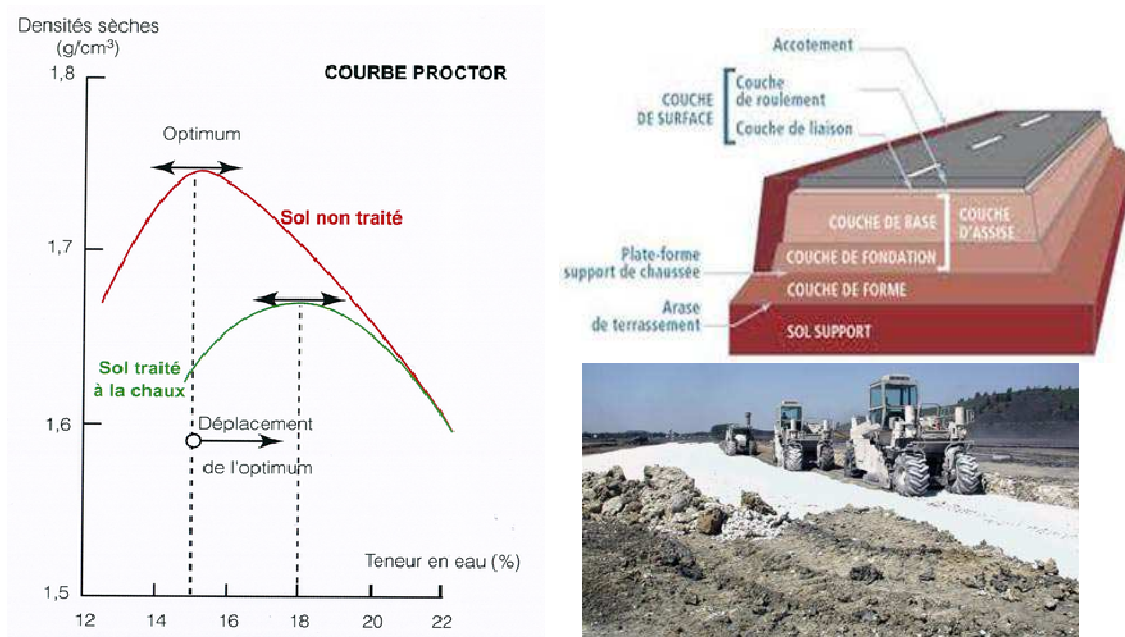
En effet, si les systèmes étudiés restent proches les uns des autres, les conditions de mise en œuvre créent des chemins réactifs qui sont différents ce qui aboutit à des minéralogies ou des microstructures variables et donc des propriétés macroscopiques également variables.

### Application d'un ajout de chaux aux sols

Face aux problèmes engendrés par les argiles gonflantes, l'utilisation de chaux CaO (voire de chaux éteinte Ca(OH)<sub>2</sub>) est une solution depuis longtemps connue et utilisée. Dès l'époque romaine ou en Chine lors de la

construction de la Grande Muraille (<http://doc.lerm.fr/traitement-sols-en-place-chaux/>), la chaux est utilisée pour réaliser des liants dans les mortiers (mélange de liant et de sable).

De nos jours, le traitement à la chaux des sols argileux de **fondation des chaussées** (GTS, 2000) est appliqué en France de manière courante et systématique (**Figure 97**). Le traitement à la chaux des sols sous les fondations des maisons est cependant écarté en France car la stratégie adoptée au niveau national repose sur le renforcement des structures et non pas une action sur le sol support des constructions telles que les maisons individuelles. Le mélange du sol en place avec du sable pour obtenir un effet de « dilution de l'argile » (ou la mise en place d'un lit de sable superficiel pour casser la capillarité de surface responsable du séchage des argiles en profondeur), l'enrochement de surface ou le remplacement de la couche superficielle argileuse, l'injection de solution saline notamment à base de KCl, le contrôle de la teneur en eau des sols en période de sécheresse par injection d'eau... sont des mesures qui restent ponctuelle ou à l'état d'expérimentation en France.



**Figure 97. Les différentes couches de chaussée, épandage de la chaux sur le sol après ajustement de l'état hydrique du sol et avant malaxage et compactage du sol à l'aide d'engin de chantier.** (<https://www.wikip.fr/traitement-de-sol>)

La chaux est également un additif performant pour les **sables argileux** destinés aux liants bitumineux. Le traitement des sables en silo avec une période de maturation ou par pulvérisation sous forme de lait sur le tapis de transport vers la centrale d'enrobage est appliqué aux USA mais cet ajout de chaux, qui diminue la valeur de bleu du sable (paramètre sur lequel repose la réglementation française d'acceptabilité des sables), n'est pas autorisée ou reconnue en France.

D'un autre côté, la production de **terres chaulées** (mélange de terres souvent peu argileuses avec de la chaux) sur les plateformes de stockage des terres excavées est autorisée en France (voir le guide pour une utilisation des terres chaulées (SEDDRe, 2018)). Cependant si les terres chaulées sont des produits de bonnes qualités et offrent un débouché pour valoriser les terres excavées (excédents de chantier), les débouchés (chantiers, remblais, digues...) ne sont pas assez nombreux en France pour utiliser l'ensemble des matériaux « améliorés » produits. De plus, un travail important reste à faire avec les maîtres d'ouvrage et maîtres d'œuvre pour les convaincre que ces matériaux dit « recyclés » sont tout aussi performants que les matériaux « nobles » encore privilégiés et qui sont consommateurs de ressources naturelles.

Des **briques de terres crue chaulée** sont également commercialisées (<https://www.materiaux-naturels.fr/produit/650-brique-de-terre-crue-chaulee-argilus>) de même que des **enduits de surface** à base de chaux (<https://mur.ooreka.fr/astuce/voir/650991/enduit-a-la-chaux-hydraulique>). Les réactions produites par la chaux au contact des argiles entraînent en effet une résistance accrue à l'érosion par l'eau comme cela a

été mis en évidence sur les ouvrages de type digue traitée à la chaux et soumis à des cycles hydriques (Haghighi, 2012; De Baeque, 2019). La chaux nécessite cependant de l'énergie pour sa production (énergie thermique dans les fours à chaux) et elle génère du CO<sub>2</sub> par décarbonatation de la roche calcaire. Certains pays comme le Cameroun par exemple n'ont pas ou peu de carbonates dans leur sous-sol (thèse de L.Bakaiyang, en cours). Une production locale de chaux éteinte (également utilisée aux USA et en Australie pour le traitement des sols de chaussée) s'est cependant implantée mais reste peu répandue. Ces pays doivent alors importer ou se tourner plus communément vers les traitements au ciment. Actuellement, des alternatives (comme la géopolymérisation par exemple) sont également recherchées pour diminuer l'empreinte écologique de la chaux, quoique cette dernière ait été utilisée depuis plus de mille ans par l'homme et qu'elle regagne par carbonatation lente le CO<sub>2</sub> émis initialement.

La chaux reste donc un sujet encore d'actualité et mieux comprendre le processus d'action de la chaux au contact des argiles (et des autres phases aluminosilicatées du sol notamment les feldspaths) est au cœur de mes préoccupations. Il s'agit de déterminer la quantité optimale à utiliser pour obtenir les meilleures performances mécaniques voire hydrauliques (quoique ces dernières soient généralement dégradées). C'est cette action qui sera décrite dans ce chapitre.

### Application d'un ajout de ciment aux sols

Outre la chaux, l'ajout de ciment est également utilisé pour le traitement des sols de fondation des chaussées. Schématiquement, si la chaux floccule les argiles et aide à réduire les amplitudes de retrait-gonflement, le ciment augmente les propriétés mécaniques par remplissage de la porosité et rigidification du sol. Les actions combinées de la chaux et du ciment sont complémentaires et on emploie couramment 1 à 3% de chaux et/ou 5 à 8 % de liant hydraulique routier (LHR) en traitement de sol. Des quantités plus importantes (jusqu'à un optimum) engendrent généralement de meilleures propriétés mécaniques mais le coût devient un frein.

Par ailleurs, les sols in situ présentent des minéralogies variables avec certaines espèces peu réceptives au traitement (par exemple des séricites<sup>12</sup>) et ils peuvent contenir des éléments perturbateurs de la prise cimentaire (comme des sulfates, de la matière organique, des nitrates et autres polluants dont l'action n'est pas toujours claire...). Pour remédier aux interactions avec les sulfates au détriment d'une prise rapide, on utilise à la place des ciments CEMI (à base de clinker) des liants hydrauliques routiers (LRH) de type CEMII ou des liants hydrauliques spéciaux pour fondations de type CEMIII contenant des laitiers. Ces derniers sont utilisés dans la méthode du deep soil mixing.

Si le processus de prise cimentaire avec du ciment Portland OPC (CEMI ~100% clinker considérant la présence de gypse/anhydrite ou héli-hydrate comme régulateur de prise à hauteur d'au plus 5%) est assez bien connu du moins dans des conditions 'ordinaires', des développements sont toujours en cours afin de mieux comprendre les caractéristiques de la prise sous l'effet de la température (par exemple dans le contexte des puits géothermiques) ou bien à l'échelle des hydrates cimentaires. Bahafid et al. (2017) ont mis en évidence par exemple l'évolution des hydrates cimentaires de basse et haute densité ainsi que l'évolution de la porosité de la pâte cimentaire. Parallèlement au ciment portland, la prise hydraulique des ciments à base de laitier est moins abordée dans la littérature. Elle fait l'objet d'une discussion dans le présent chapitre qui va aborder les interactions entre les argiles présentes dans un sol et le ciment CEM III qui lui est ajouté pour obtenir une amélioration des propriétés d'usage (propriétés mécaniques et hydrauliques).

Ce chapitre va également tenter de mettre en évidence les similitudes et les différences de microstructure entre des sols traités au ciment (autour de 5%) puis compactés en présence d'une quantité d'eau optimale donnée par l'essai Proctor (**Figure 97**) et des sols traités à l'aide de ciment anhydre (soit 12%-18% ou 140-210 kg/m<sup>3</sup>) de manière à avoir un mélange autoplaçant c'est-à-dire avec une quantité d'eau plus importante que celle utilisée dans le cas d'un compactage. C'est en cela que mon travail est innovant car aborder différents systèmes permet de se rendre compte de ce qui peut être transposés d'un système à l'autre et ce qui ne l'est pas. Cette partie essaie d'être synthétique et de mettre en avant des « généralités » difficiles à discerner compte tenu de la variabilité des sols. Si chaque cas semble unique notamment dans la littérature, il

---

<sup>12</sup> La séricite (du latin sericum, « soie ») est une variété de mica blanc à grain très fin qui prend la forme de petits cristaux, en paillettes ou en aiguilles flexueuses, pouvant avoir diverses compositions chimiques (argiles de type muscovite, ou plus rarement paragonite, phengite, pyrophyllite, etc.) <https://fr.wikipedia.org/wiki/S%C3%A9ricite>

s'agit de rechercher les paramètres qui gouvernent les comportements ou du moins de les hiérarchiser et de vérifier si cette hiérarchie s'applique dans tous les cas. Cette démarche est encore en cours et je poursuis à l'heure actuelle ce travail.

Ainsi en utilisant des quantités d'eau plus importantes avec du ciment, on obtient un matériau que l'on appelle « **soil mixing** » ou « **deep soil mixing** ». Rappelons que, plus la quantité d'eau est importante, plus la porosité augmente au niveau du matériau durci, et plus les propriétés mécaniques diminuent. Les mortiers et bétons sont réalisés, quant à eux, avec des sables « propres », c'est-à-dire sans argiles, avec potentiellement un ajout de fines autres que des argiles (filler de remplissage de la porosité). On peut également substituer du ciment par une pouzzolane telle que le métakaolin qui correspond à un kaolin calciné, la substitution ne dépassant pas 20%. Mortiers et bétons sont autoplaçants comme le soil mixing mais avec une quantité de ciment plus importante et une quantité d'eau également plus importante (soit 25-30% ou 300-350 kg/m<sup>3</sup>) pour améliorer l'ouvrabilité (faciliter l'écoulement). Le matériau soil mixing se positionne donc entre le sol traité au ciment compacté et le mortier à base de liant hydraulique. Les différents matériaux qui en résultent présentent donc certaines similitudes mais ils se différencient en fonction de la quantité d'eau utilisée et la quantité/concentration du traitement. Or, l'eau va jouer un rôle important sur la mobilité des éléments chimiques, ce qui permet d'atteindre localement ou de manière homogène dans le matériau, la saturation assurant la précipitation de nouveaux composés. L'eau va en effet indirectement impacter la cinétique du processus réactif, décomposée en plusieurs cinétiques, associées à chaque étape unitaire du processus avec par exemple :

- la diffusion sous l'effet de gradient de l'espèce réactive jusqu'à la surface des particules de sol grâce à l'eau dans les pores remplis ou les films d'eau,
- la réaction de dissociation/hydrolyse d'une liaison pour libérer un élément du solide (dissolution),
- la diffusion des ions libérés pour atteindre localement une concentration à saturation et permettre la nucléation/germination et la croissance (précipitation) d'une nouvelle phase si les conditions thermodynamiques sont réunies.

Généralement une de ces étapes de processus unitaire est limitante et gouverne la cinétique globale du système. La mobilité des ions étant reliée à la teneur en eau dans les sols, ce paramètre va orienter non seulement les temps de réaction (processus à suivre sur le long voire le très long terme soit des expériences à 1 an ou plus) mais également l'évolution thermodynamique des systèmes (précipitation possible ou non selon la disponibilité des éléments).

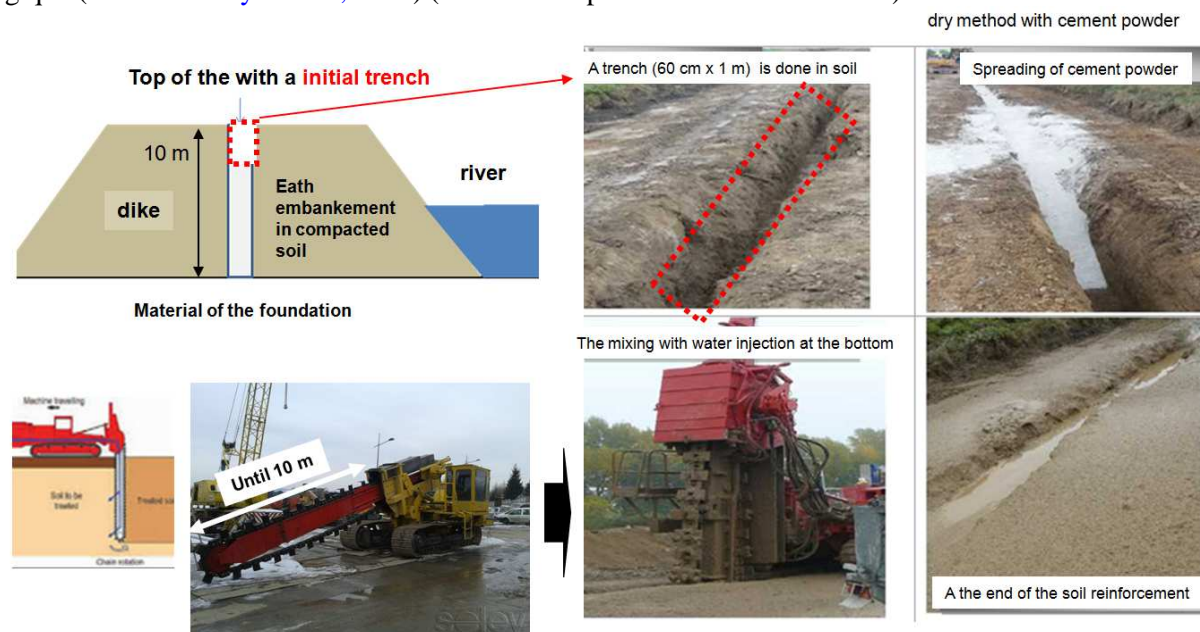
Aussi, l'étude de l'effet de la teneur en eau et de la teneur en ciment, croisées avec la nature des argiles dans le sol, a constitué un de mes axes de recherche ces dernières années dans le but de formuler de manière optimum le matériau soil mixing (mélange in situ de sol et de ciment notamment pour le renforcement des digues).

Comme dans le cas du traitement à la chaux, le traitement au ciment réalisé en laboratoire sur de petites quantités de matériaux 'parfaitement' homogénéisés ne reflète pas toute la gamme de teneur en eau ou de ciment mixé localement avec le sol (ou de chaux ajoutée avant compactage). Le malaxage in situ quoique contrôlé n'est jamais parfait ce qui amène l'apparition d'hétérogénéité d'autant que la nature du sol peut varier d'un point à l'autre du chantier.

En revanche, le matériau « **terre coulée** » (<http://www.amaco.org/mobileapp/website/website.html?id=101&read=true&pageId=1932>) est plus homogène. Matériau soil mixing et terre coulée présentent certaines similitudes. La terre coulée (mélange de terre et de ciment) est apparue récemment parmi le panel de mode de construction en terre crue : elle utilise un mélange de sol et de ciment (en général 5%) autoplaçant mais cette fois-ci « hors sol » (c'est-à-dire en centrale de fabrication) ce qui permet d'obtenir un mélange homogène. C'est la différence majeure entre la méthode géotechnique qui utilise le matériau en place (humide et potentiellement motté ce qui se traduit par une mouture plus ou moins grossière) et les constructeurs de structures qui formulent un matériau contrôlé pour obtenir les performances désirées. En outre, le matériau terre coulée une fois durci est amené à sécher « hors sol » contrairement aux fondations enterrées en soil mixing qui se trouvent au contact d'eau liquide. Contrairement au soil mixing, le matériau terre coulée doit ensuite évoluer en fonction des variations hydriques (teneur en eau de l'air) et au contact du CO<sub>2</sub> qui pénètre facilement le matériau potentiellement dessaturé compte-tenu de sa porosité, notamment une macroporosité créée par la présence des particules de sol. Ces considérations montrent que si terre coulée et

soil mixing sont assez proches initialement en termes de système réactif, leur mise en œuvre et leur vieillissement sous sollicitation amène ces matériaux à développer des propriétés différentes et à vieillir de manière différente.

Outre le mélange du sol avec l'additif, les moyens de mise en œuvre en laboratoire ou sur le terrain sont variables ce qui impacte les propriétés du matériau final (type de malaxeur, type de compactage : statique, dynamique de type Proctor, dynamique au pied dameur,...). De ce fait, les études en laboratoire se doivent d'être paramétriques pour rendre compte de la variabilité des propriétés des sols traités à la chaux et/ou au ciment. C'est d'autant plus vrai pour le matériau soil mixing qui peut être mis en place par la **méthode humide** (mélange d'un coulis de ciment avec le sol) ou la **méthode sèche** (mélange de liant hydraulique anhydre déposé dans une prétranchée réalisée en surface du sol puis ajout d'eau variable au niveau de l'outil effectuant le malaxage du sol et du ciment in-situ comme montré sur la **Figure 98**). Il est difficile de juger de l'homogénéité du mélange soil mixing sur toute la hauteur de l'ouvrage renforcé (paroi verticale jusqu'à 10 m de profondeur). Or, la présence de boulettes de sol non mélangées dans la matrice sol/ciment est à l'origine d'une dégradation des propriétés de l'ouvrage comme l'a montré [Helson \(2017\)](#). [Boucheour \(2019\)](#) a également tenté de modéliser par la méthode des éléments finis l'effet des inclusions de sol dans la matrice sol/ciment, en se basant sur un traitement d'images des mélanges et en s'inspirant d'un guide édité en Belgique ([Denies et Huybrechts, 2016](#)) (ce travail se poursuit à l'heure actuelle).



**Figure 98. Illustration de la mise en œuvre de la technique du 'deep' soil mixing ou 'tranch' mixing pour le renforcement des corps de digue par la méthode sèche (utilisation de ciment anhydre dans une prétranchée) ([Le Kouby et al, 2018](#))**

### Quid de la géopolymérisation à l'aide de solution alcaline?

Si la chaux et le ciment sont tous les deux des composés qui libèrent du CO<sub>2</sub> lors de leur production et consomment une énergie importante lors de la calcination des précurseurs (à 850°C pour décarbonater de la calcite ou 1450°C pour fabriquer du clinker à partir de calcaire et d'argile), de nombreuses recherches portent sur les moyens de réduire cet impact. Il s'agit soit de remplacer une partie du clinker par un autre composé moins énergivore (tels que les **pouzzolanes**), soit de se tourner vers de nouveaux liants tels que les **géopolymères** ou bien de nouveaux modes de construction tels que la **construction en terre crue** (sans ajout de ciment ou de chaux). C'est pourquoi, mes recherches m'ont amenée naturellement à explorer ces différentes voies qui mettent en jeu les sols comportant le plus souvent des argiles. Le développement de nouveaux liants hydrauliques tels que les LC<sub>3</sub> (Limestone calcined clay cement - <https://www.lc3.ch/>) ou leur optimisation n'est pas abordé pas dans ce manuscrit quoique les résultats obtenus dans ce domaine restent intéressants à suivre et connaître afin de les transposer aux systèmes que j'étudie.

## Objectifs de mes recherches et méthodologie

Comme mentionné en début de chapitre, le point commun aux différents systèmes décrits précédemment est la **réactivité en milieu alcalin des argiles**. Ces systèmes donnent naissance à de nouveaux composés de type **hydrates cimentaires** (CSH, CASH...) en présence de calcium (ou des MSH en présence de magnésium) ou de type **géopolymères** et plus généralement de type **matériaux alcali-activés (MAA)** accompagnés dans certains cas de phases carbonatées (formées par réaction avec le CO<sub>2</sub> de l'air) et d'aluminosilicate de type zéolithes.

La connaissance acquise en termes de réactivité des argiles doit permettre dans la pratique :

- **d'optimiser la formulation des matériaux** traités pour atteindre les performances escomptées,
- **d'estimer la durabilité des matériaux formulés** via l'identification de l'origine, de la cinétique et du mécanisme des processus de dégradation ainsi que leur modélisation pour anticiper la diminution sur le long terme des propriétés d'usage. La diffusion des chlorures et la carbonatation néfaste pour les armatures métalliques, l'attaque sulfatique et l'alcali réaction sont les principales pathologies dans les bétons hydrauliques qui impactent la durabilité de ces matériaux. La durabilité à long terme des ouvrages traités avec de la chaux (par exemple des remblais ou digue en terre...) va de la même manière dépendre de l'environnement et des cycles climatiques auxquels le matériau est soumis (processus de carbonatation lorsque le sol traité est dessaturé, lessivage par percolation des eaux météoriques neutres ou par variation des nappes, ou par remontée capillaire...)

L'étude de ces systèmes est au cœur de ce chapitre qui met en évidence l'effet des paramètres tels que la nature de l'argile, la granulométrie ou l'organisation des particules de sol entre elles soit la microstructure du sol. La porosité/compacité des matériaux découle de ces paramètres et par la suite le comportement hydraulique (perméabilité) ou mécanique du matériau. C'est pourquoi, **l'analyse fine de la structure poreuse des sols** selon le traitement appliqué (effet du temps de cure, de la teneur en eau, de la teneur en liant de type ciment ou chaux, effet de la teneur en fines argileuses...) sera appliquée systématiquement pour comprendre la réactivité des sols fins (limoneux ou argileux). En effet, la disparition de phases ou la création d'autres phases dans le sol sont reliées à la modification de la taille des pores (apparition, modification, disparition), tout comme la floculation ou agrégation des particules fines sous l'effet de la modification des forces attractives/répulsives entre particules. Il s'agit de trouver des éléments communs pour expliquer les variations de la porosité relevées sur les sols étudiés dans la littérature ou la présente étude. Chaque étude propose en effet la description d' 'un sol' en particulier mais qu'en est-il des autres sols de la même classe? Se comportent-ils tous de la même manière ? Peut-on généraliser un comportement ?

**L'objectif au final est de corrélérer des propriétés macroscopiques mécaniques ou hydrauliques avec la microstructure des sols.**

Enfin, l'une des difficultés rencontrées dans ce chapitre est la faible quantité des traitements ajouté au sol (ajout de chaux ou de ciment) et les temps longs nécessaires aux réactions et au développement des phases, qui pour certaines sont amorphes. Les moyens expérimentaux restent limités pour étudier ces systèmes : la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge, ou l'analyse thermiques par TG/ATD sont souvent incapables de mettre en évidence les produits néoformés, compte-tenu de leur limite de détection. L'impact de ces produits est pourtant visible mécaniquement. L'étude de système 'modèle' avec des quantités de ciment ou de chaux plus élevées est possible mais le système évolue alors différemment du système in situ. On retrouve cette difficulté lorsque l'on veut imposer des tests accélérés pour observer la durabilité des matériaux. Pour cela, il est commun d'augmenter la température mais qui, au-delà de 38°C voire 60°C dans le cas des ciments hydrauliques, génère des chemins thermodynamiques différents de ceux empruntés par les systèmes réels in situ. La stratégie adoptée est alors de se concentrer sur la microstructure (porosité) pour montrer de manière indirecte l'évolution de la minéralogie et expliquer l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux. Ainsi, compte tenu de la complexité des systèmes étudiés, ce chapitre n'est qu'une ébauche de synthèse à partir des études que j'ai réalisées et des approfondissements restent nécessaires de même qu'une lecture exhaustive de la littérature très riche dans ce domaine (notamment la chimie des ciments hydrauliques). Plusieurs thèses couvrant ces thèmes (thèses auxquelles je participe) sont en cours et n'ont pas encore livré leurs conclusions finales.



## 4.1 Réactivité des argiles en milieu alcalin : activation des argiles pour la fabrication de matériaux alcali-activés

Dans la littérature, la réactivité des argiles en milieu alcalin est abordée pour mieux comprendre par exemple le comportement des matériaux de stockage des déchets nucléaires. Les matériaux de type bentonite ou argilite pressentis pour cette action peuvent en effet subir sur le long terme une **perturbation alcaline** à proximité d'un milieu cimentaire, soit l'enveloppe des colis de déchets (Sanchez 2006 ; Xie, 2020). Plus largement dans l'environnement, une variation de pH tant basique qu'acide (par exemple une pollution accidentelle) peut entraîner une altération/dissolution des sols en contact et le relargage ou la capture d'espèces polluantes. Des processus similaires peuvent se produire dans le milieu naturel si on considère une échelle de temps longue car nécessaire aux processus géologiques d'altération des roches et particules du sol.

Parallèlement, le développement des **géopolymères**, et plus largement des **matériaux alcali-activés** (MAA), a permis la multiplication des études de la réactivité des argiles (brutes ou activées) au contact de solutions alcalines à fortes concentrations ( $\text{pH} \gg 12$  à des concentrations de plusieurs moles par litre). Ces matériaux développés et utilisés dans certains pays, restent assez peu présents en France compte tenu de la pression des cimentiers (les liants hydrauliques gardent le monopole), de la frilosité des maîtres d'ouvrage ou maîtres d'œuvre pour des matériaux nouveaux et les freins liés à la réglementation (normalisation). Ces nouveaux liants ont cependant montré des performances similaires aux liants hydrauliques avec des spécificités telles que la résistance au feu ou une excellente résistance chimique. Le coût généralement plus élevé d'un géopolymère par rapport à un liant hydraulique nécessite le plus souvent une optimisation ou la recherche d'additifs afin de réduire au minimum la quantité de solution alcaline (chère) contenue dans le mélange.

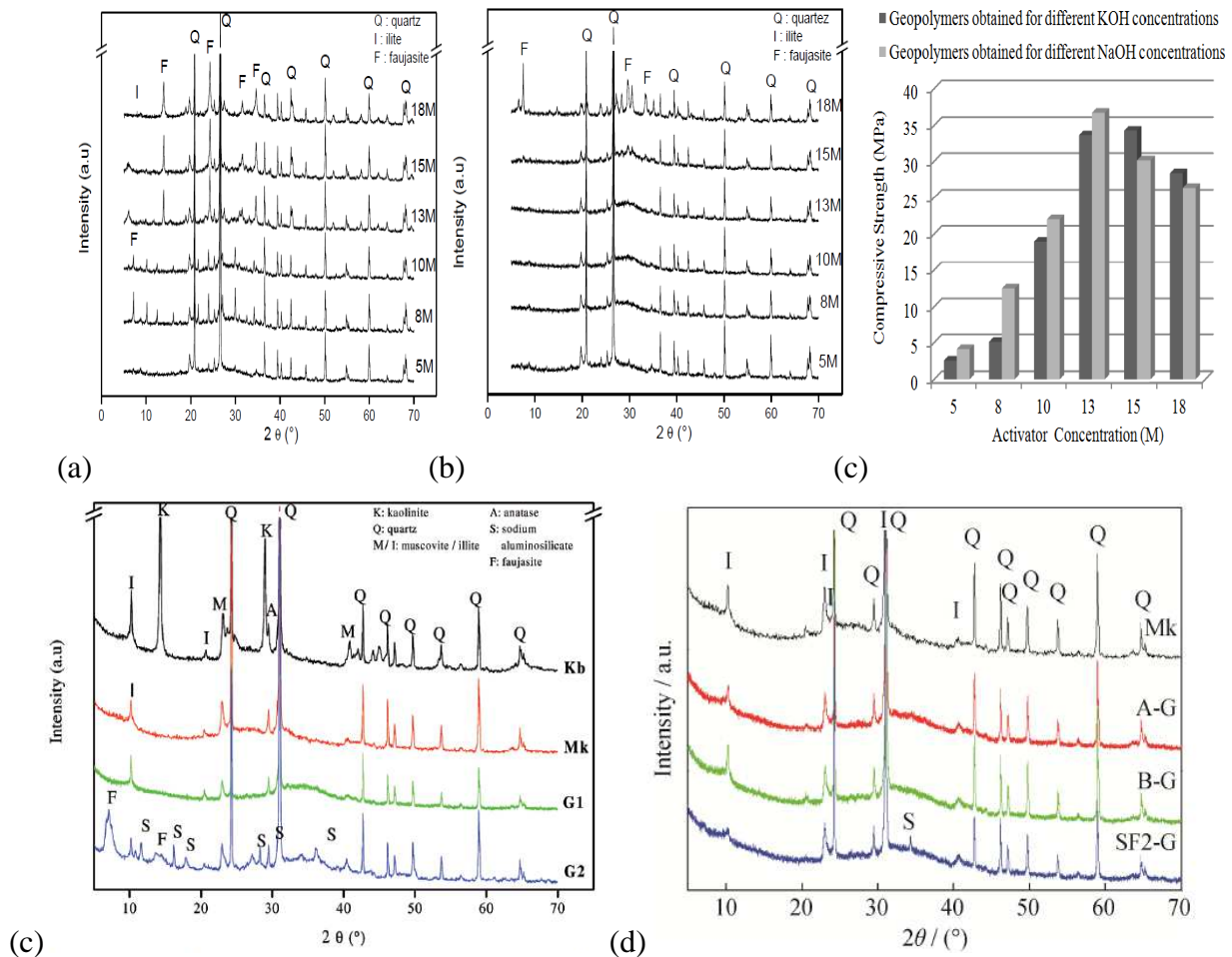
Quoique plus onéreux à la fabrication, leur durée de vie plus étendue compte tenu de leurs propriétés remarquables rend ces matériaux intéressants sur le long terme si on met dans la balance le coût de la maintenance et des réparations sur les ouvrages où ils seraient mis en œuvre. Étendre la durée de vie des structures en bétons (notamment dans les centrales nucléaires par exemple) et lutter contre les pathologies classiquement rencontrées dans les bétons en présence d'armatures métalliques (soit la carbonatation et la diffusion des chlorures pouvant mener à la rupture de structures telles que des ponts) est un enjeu vital dans une société qui dépend de ses ressources en énergie et de la mobilité des personnes et marchandises. La prise en compte de la durabilité étendue de ces matériaux mais également de la dépense réduite en énergie et en émission de gaz à effet de serre (GES) lors de sa fabrication doit être mise en regard d'un coût légèrement plus élevé. Un changement de réglementation avec une obligation de réduction des GES devrait être le déclic permettant le développement de ces matériaux à plus large échelle.

Enfin, certains développements sont également réalisés dans le cadre des travaux du Grand Paris pour valoriser les terres excavées. Avec un objectif de 70% de valorisation des déchets du BTP imposé par la directive cadre déchet Européenne, la géopolymérisation à l'aide de précurseur de type terre excavées est en cours d'exploration (voir l'exemple du « Hoffman green cement » - <https://www.ciments-hoffmann.fr/technologies/solutions/>). Une économie substantielle en ressources de type matière première est alors réalisée.

Concernant le processus de dissolution des argiles, ces dernières en tant qu'aluminosilicates sont sensibles à la dissolution en milieu alcalin. On doit cependant distinguer les études menées sur la dissolution à faible rapport solide/liquide pour des concentrations en  $\text{OH}^-$  ne dépassant pas  $\text{pH} 13$  (milieu dilué dans le domaine des eaux polluées ou eaux industrielles) et la dissolution à fort rapport solide/liquide et éventuellement à forte concentration en  $\text{OH}^-$  (comme rencontrée dans les solutions alcalines de 1 à 10 mol/L dans le domaine de la formulation des MAA ou rencontrée 'localement' dans les sols traités à la chaux et/ou au ciment).

Dans le premier cas, les surfaces des argiles sont mises en jeu ainsi qu'une réadsorption des éléments dissous sur les surfaces comme montré par Duc et al. (2006). Une lixiviation post dissolution obtenue en batch à l'aide de lanthane ou de césium permet par réaction d'échange ou de complexation d'ions de forte affinité (ions trivalents, ions lourds) de chasser les éléments potentiellement ré-adsorbés en surface. En milieu dilué (dans le domaine des eaux) et loin de la saturation en éléments dissous, la précipitation de nouvelles phases est rare contrairement au processus de dissolution en milieu concentré en KOH ou NaOH (couplé ou non à la

présence de solution alcaline de type  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ou  $\text{K}_2\text{SiO}_4$  ce qui modifie le rapport Si/Na ou Si/K). Dans ce second cas, la dissolution de l'argile plus ou moins complète et qui se caractérise par un rapport liquide/solide faible (soit  $L/S = 0,5 - 1,5$ ), s'accompagne de la précipitation de **nouvelles phases notamment des zéolithes et des phases géopolymériques amorphes avec un réseau d'alumino-silicates imparfaitement arrangés (Figure 99).**



**Figure 99. Analyse minéralogique des matériaux alcali-activés (MAA) formés à partir d'un kaolin Tunisien Kb calciné à  $750^\circ\text{C}$  (température optimale) pour donner le métakaolin Mk en présence de solution (a) NaOH ou (b) KOH (Nmiri et al, 2017), avec KOH +  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (G1) et avec NaOH +  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (G2) (Nmiri et al. 2016) et NaOH (A-G), NaOH +  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (B-G) et NaOH+ fumée de silice (SFG2-G) (Nmiri et al, 2019). Présence à forte concentration en base d'une zéolite cristallisée de type Faujassite-Na ou -K mélangé à une phase amorphe identifiée par une large bosse autour de  $25^\circ 2\theta$  (Cu) et  $35^\circ 2\theta$  (Co)**

Les matériaux alcali-activés MAA (ou les géopolymères qui représentent une classe de MAA) correspondent à un réseau d'unités sialate (pour silicon-oxo-aluminate) qui vont se condenser à la manière d'un polymère, tels que sur la **Figure 100a**, pour donner des structures poly(sialate) de type  $\text{M}_n\{-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2\}_n, w\text{H}_2\text{O}$  avec  $M = \text{K}$  ou  $\text{Na}$ ,  $n$  le degré de condensation et « $z$ » est égal à 1, 2, 3 (voir **Figure 100b**).

La structure est composée de tétraèdres de silice et d'octaèdres d'aluminium reliés de manière alternative en partageant tous leurs oxygènes pour obtenir au final une structure tridimensionnelle. Si les OH assurent l'hydrolyse (dissolution) du précurseur aluminosilicaté, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  apportés par la solution alcaline activante sont présents dans le réseau de cavités formées par la structure néoformée, afin de compenser la charge négative des atomes  $\text{Al}^{3+}$  de coordination IV.

Or, les solutions activantes KOH ou NaOH agissent de manière différente sur la dissolution des argiles (Nmiri et al. 2016). La taille du cation  $\text{Na}^+$  (102 pm) et  $\text{K}^+$  (13 pm) (tous deux monovalents -

<https://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/rayon-ionique>) affecte la morphologie et la porosité des matériaux alcali-activés. KOH produit généralement un matériau avec un degré de condensation n plus élevé par rapport à NaOH (on obtient des géopolymères avec une plus faible porosité et donc on devrait obtenir de meilleures performances mécaniques dans ce cas). D'un autre côté, la dissolution des aluminosilicates est favorisée par la présence des cations  $\text{Na}^+$ . Généralement, ces solutions à concentration similaire présentent des viscosités variables ce qui peut limiter leur mise en œuvre. Aussi afin de rester dans la zone d'ouvrabilité des géopolymères, des solutions (MOH) de concentrations différentes sont généralement utilisées. Cet état de fait rend complexe la comparaison des performances obtenues par des géopolymères pour établir une formulation donnant les performances optimales une fois le matériau durci (impossibilité de ne faire varier qu'un seul paramètre à la fois).

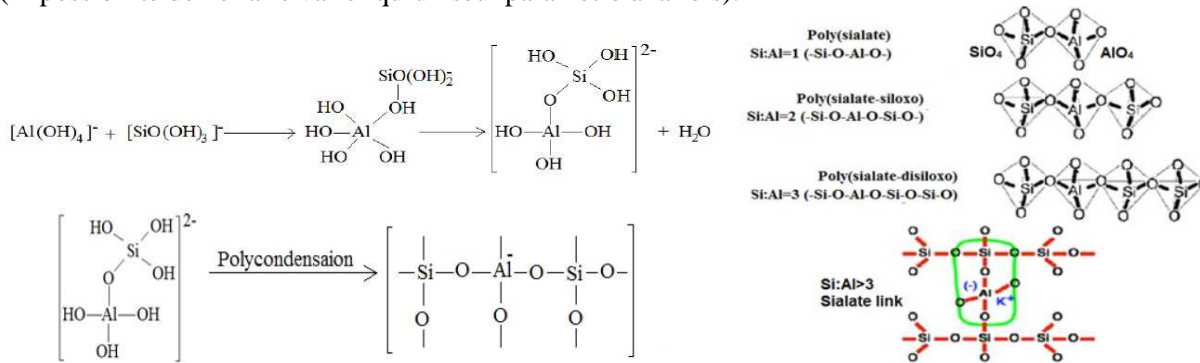


Figure 100 a) Schéma de la polycondensation des unités sialate dans un géopolymère et appariation de cation Al (IV) chargé négativement, b) schématisation des structures polysialates pour différents rapport Si/Al correspondant à des valeurs de z variable dans la formule  $\text{Mn}\{-(\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2\}_n, w\text{H}_2\text{O}$  (Davidovits, 2008)

En présence de calcium (ou plus largement de carbonates de calcium ou de magnésium), la précipitation de silicates hydratés de Ca et/ou Mg contenant potentiellement de l'Al peut se mêler aux précédentes phases. La précipitation de phases carbonatées au contact du  $\text{CO}_2$  de l'air est également possible lorsque les systèmes sont ouverts. Dans le cadre de notre étude sur la géopolymérisation à base d'argile verte de Romainville du bassin Parisien, dont la minéralogie est représentée sur la **Figure 103b**, les carbonates représentent moins de 6% du matériau argileux. Les processus secondaires de formation d'hydrates seront donc négligés lors de notre étude (même si leur présence est sans doute avérée mais en faible quantité). Ces processus secondaires deviennent par contre prédominants si on prend la marne bleue d'Argenteuil comme précurseur pour l'alcali-activation. En effet, cette seconde formation argileuse du bassin parisien possède une quantité variable de carbonates dans une gamme de teneur  $> 30\%$ . Dans ce cas, une activation thermique autour de  $850^\circ\text{C}$  provoque la transformation des carbonates de Ca en chaux CaO autour de  $850^\circ\text{C}$ . La chaux est une phase fortement réactive en présence d'eau, formant de la portlandite soluble ce qui facilite la disponibilité du Ca pour former des hydrates. Une activation mécano-chimique, telle que développée dans nos recherches, couplée à une température de calcination inférieure à  $850^\circ\text{C}$ , devrait permettre de conserver les carbonates sous leur forme première et ainsi réduire fortement les processus secondaires de précipitation d'hydrates tels que rencontrés dans les matériaux cimentaires. Un abaissement de la température jusqu'à l'élimination pure et simple de l'étape de calcination peut être envisagée mais cela mène à des matériaux utilisables, quoique de plus faibles performances.

Ainsi, les systèmes chimiques à étudier lors de l'élaboration de MAA sont complexes du point de vue thermodynamique, d'autant plus qu'il est possible de jouer sur de nombreux paramètres lors de la formulation. Cela explique la multiplicité des résultats obtenus dans la littérature et empêche souvent une comparaison directe des performances développées par les matériaux durcis. Il est possible de faire varier :

- la concentration et la composition de la solution alcaline (solution industrielle ou fabriquée en laboratoire avec des rapports Si/Na ou Si/K variables),
- le rapport liquide/solide (L/S),
- la quantité d'eau dans la solution,
- les caractéristiques du précurseur soit sa surface spécifique, son degré d'amorphisation, la taille des particules qui le composent, la charge de surface des particules...

Ces paramètres se conjuguent avec le protocole d'élaboration (étape de fabrication avec une pré-activation chimique possible (ajout de solution alcaline), moule clos ou ouvert (gestion du CO<sub>2</sub> et du séchage pendant la prise), température et durée de la cure...). La cinétique de dissolution de l'argile qui dépend de son activation (thermique, mécanique, chimique) de même que la congruence de la dissolution vont agir sur le processus de formation d'un géopolymère amorphe tri-dimensionnellement organisé ou de zéolite. On observe par exemple que le relargage de Al lors de l'attaque alcaline de l'argile est plus rapide dans certains cas par rapport à celui de Si. Cela dépend de conditions telles que la température de calcination de l'aluminosilicate (Garg et al. 2019). La congruence et la cinétique de dissolution vont ensuite impacter le processus de germination, nucléation et croissance des phases néoformées dans le matériau alcali activé (Emmanuel, 2019). Dans le cadre de l'étude de la dissolution de la bentonite MX80, Duc et al. (2006) ont montré également que le Mg est un élément très labile qui est relargué en ne respectant pas la stoechiométrie de la montmorillonite dont il est issu.

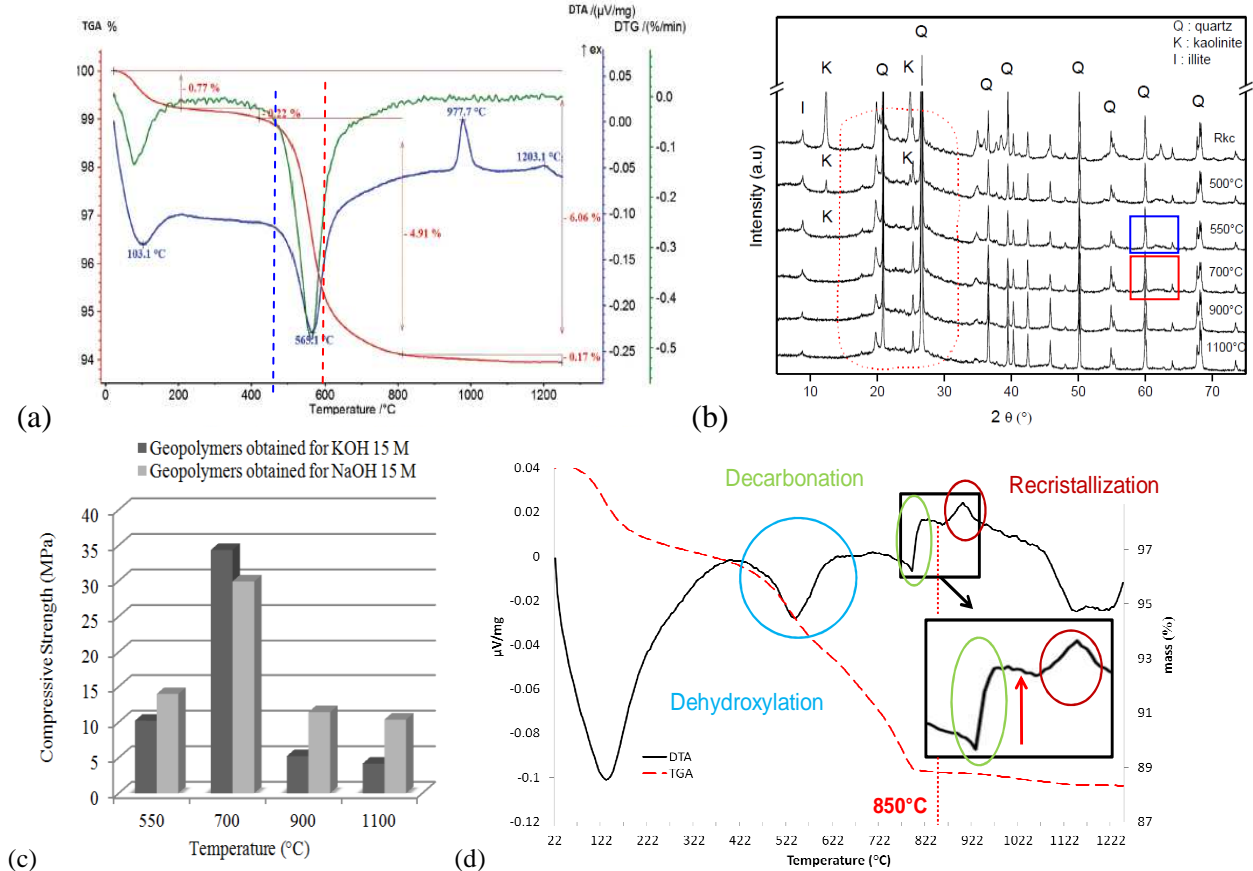
Par ailleurs, le mécanisme de dissolution des feuillets argileux se produit généralement à partir du bord des feuillets (surface latérale), zone à partir de laquelle se font la croissance et le développement des feuillets. La dissolution par attaque directe de la surface basale du feuillet n'est pas complètement démontrée. Cette dissolution ou plus exactement la fragilisation du feuillet pouvant entraîner sa fragmentation, entraîne dans ce cas la création de surface latérale supplémentaire. Or, rares sont les études par microscopie à force atomique (AFM) montrant une évolution de la morphologie des feuillets au cours de la dissolution. Dans le cas de la calcite ou du gypse (des matériaux massifs), ce type d'étude montre l'apparition de « marche » correspondant à une dissolution couche par couche avec la création d'un « cratère ». Une orientation préférentielle de la croissance cristalline peut également entraîner l'apparition de faces ou plans cristallins plus sensibles à la dissolution. Notez qu'une mesure de surface par adsorption de gaz sur les matériaux argileux post-dissolution est une autre solution à envisager pour montrer l'évolution des surfaces latérales. Villieras et al. (1992) cité dans l'étude de Duc et al. (2004) ont utilisé cette technique pour évaluer la surface spécifique latérale d'une montmorillonite. Cette méthode ne peut cependant être appliquée que sur des suspensions argileuses au contact d'une solution alcaline. En effet, il est nécessaire de récupérer les argiles après altération en milieu alcalin, ce qui est difficile au cours du processus de synthèse des géopolymères.

En l'absence d'une mesure directe des modifications du précurseur argileux au cours de l'attaque alcaline lors de la géopolymérisation, l'approche consiste à relier les propriétés du précurseur et les propriétés du matériau à l'état durci, soit ses propriétés mécaniques. Ces dernières dépendent de la microstructure et de la minéralogie des phases présentes ou néoformées. Une analyse des matrices géopolymériques ou MAA par nano-indentation ou par micro-indentation devrait permettre de caractériser séparément les éléments qui composent le matériau (matrice géopolymère, phases secondaires du matériau non dissoutes, précurseurs partiellement dissous...). Cette analyse est en prospective dans le cadre de la thèse de Luzu B. (2017-2020). Un calcul par la méthode d'homogénéisation telle que pratiquée sur les bétons pourrait alors être envisagé à partir des propriétés micromécaniques des phases qui composent le matériau : soit la matrice, les phases secondaires intactes du précurseur dont les particules/agrégats argileux qui n'ont pas réagi ou les feldspaths et le quartz. Les mesures pour caractériser la matrice s'avèrent cependant compliquées compte tenu de l'hétérogénéité nano/micrométrique des matériaux (difficulté à repérer des zones homogènes pour appliquer les mesures de nano-indentation comme on peut le voir par exemple sur la **Figure 106**).

Afin de favoriser la dissolution du précurseur aluminosilicaté avant polymérisation pour former un MAA (ou un géopolymère), plusieurs méthodes sont possibles pour amorphiser le matériau. En effet, en augmentant le désordre dans une structure cristalline, on abaisse l'énergie des liaisons dans le matériau ce qui facilite la dissolution (hydrolyse des liaisons). On rencontre couramment :

- **une activation thermique** soit une calcination à une température particulière selon la minéralogie de l'argile (Autef et al., 2013). Si l'amorphisation peut être suivie par diffraction de rayons X, la disparition des pics cristallins n'est cependant pas suffisante pour optimiser la température de calcination du précurseur à la géopolymérisation. Dans le cas des kaolins, si les pics de diffraction disparaissent classiquement à partir de 550°C, il faut atteindre 750°C environ pour obtenir des propriétés mécaniques optimales du géopolymère durci. En effet, la structure cristalline est désorganisée à 550°C par coalescence des OH pour former de l'H<sub>2</sub>O, cependant il faut atteindre 700-750°C pour permettre une complète élimination des molécules d'eau par diffusion hors de la structure

cristalline et obtenir des propriétés mécaniques élevées. Il faut donc attendre la fin de la perte de masse enregistrée sur les courbes d'analyse thermogravimétrique par ATD/ATG (**Figure 101a**). Dans le cas des illites qui composent majoritairement l'argile verte de Romainville (qui sont des terres actuellement excavées dans les travaux du Grand Paris), la structure TOT de cette argile rend difficile l'élimination des molécules d'eau provenant de la couche octaédrique O, étant donné la nécessité de leur migration à travers les couches tétraédriques T de part et d'autre de la couche O. La température doit atteindre 850°C selon les analyses thermogravimétriques de la **Figure 101d** pour stabiliser la perte de masse suite à la déshydroxylation de l'argile. Une température plus élevée mène à la recristallisation bien connue sous forme de mullite autour de 910-920 °C qui se traduit par un pic exothermique sur la courbe d'analyse thermique différentielle de la **Figure 101d**. Cette recristallisation diminue alors la réactivité du précurseur. Notez que dans le cas de l'illite, si la déshydroxylation est achevée, la structure cristallographique de l'argile semble encore conservée compte tenu que la raie (001) de l'illite est toujours présente sur les diffractogrammes. Ce phénomène est lié à une modification des liaisons dans le matériau (ce n'est pas le cas dans la montmorillonite).

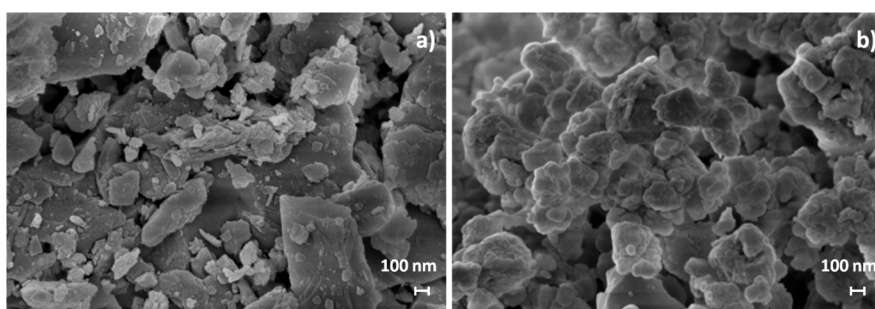


**Figure 101.** (a) Courbe ATG/ATD d'un kaolin Tunisien (Nmiri, 2017), (b) Diffraction de rayons X (Anode Cu) d'un kaolin tunisien calciné à différentes températures, (c) Résistance à la compression simple uni-axiale  $R_c$  sur les géopolymères formés à partir des kaolins calcinés à différentes températures et (d) courbe ATG/ATD d'un prélèvement d'argile verte de Romainville riche en illite déshydratée entre 550°C et 850°C avant recristallisation en mullite vers 900°C avec la présence conjointe de kaolinite déshydratée à 550°C et de calcite décarbonatée à 850°C (Luzu, 2019).

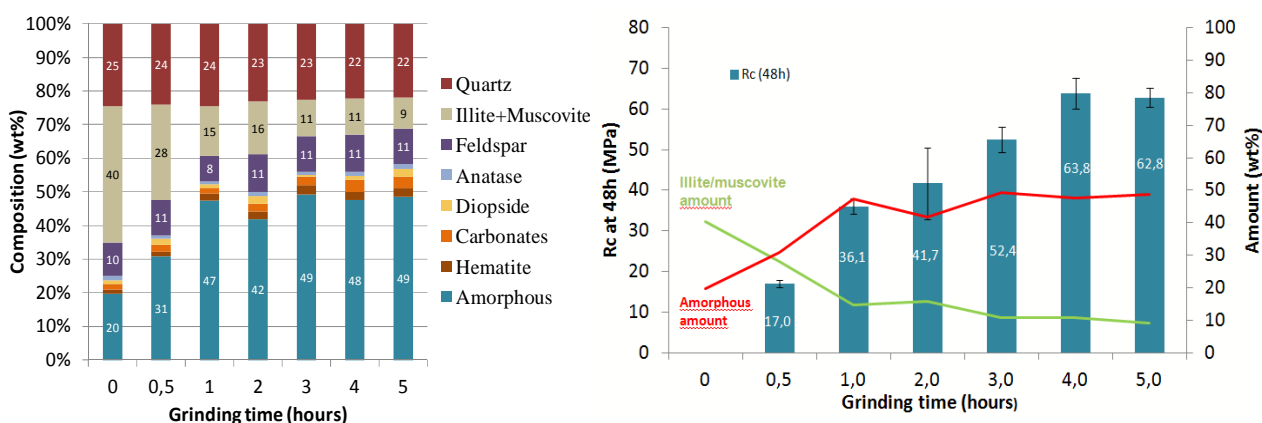
- une activation chimique.** Il s'agit d'un prétraitement de l'argile à l'aide de solutions basiques concentrées NaOH ou KOH (Emmanuel, 2019). Une attaque chimique avant ajout de silicate de K ou Na permet d'aider à libérer le Si et l'Al qui doivent se combiner avec les solutions alcalines. Le rapport Si/Al est alors calculé à partir de la composition chimique après dissolution totale du matériau. Or, il est possible que tout le Si ou Al ne soient pas libérés lors de la géopolymérisation. Il est difficile dans ce cas de donner un rapport Si/Al réel afin de le corrélérer avec la structure alcali-activée formée.

Rappelons que pour équilibrer la structure, un rapport optimal M/Al (M= Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup>) égal à 1 est recherché. La composition chimique de l'argile précurseur et son taux de dissolution (y compris la congruence de la dissolution et la vitesse de la réaction) sont par conséquent des paramètres déterminants. En présence de phases secondaires (quartz, silice, feldspaths...) comme c'est le cas de l'argile verte dont la minéralogie est donnée sur la **Figure 103a**, plusieurs silicates ou aluminosilicates sont également susceptibles de réagir le plus souvent partiellement.

- **une activation mécano-chimique en utilisant le broyage** (Tole et al. 2019 ; Hamzaoui et al. 2015). Dans le cadre de l'activation des matériaux illitiques (Luzu, 2017-2020), une simple activation thermique n'est pas suffisante pour obtenir les performances les plus élevées au niveau des géopolymères formulés (quels que soient les paramètres de formulation). Une activation combinée, thermique et mécano-chimique, est nécessaire. Le type de broyeur a alors un impact sur les performances atteintes (variation de l'énergie du broyage). Un broyage au broyeur giratoire G est apparemment à l'origine d'une fragmentation des particules (réduction de la taille) alors que le broyage planétaire P (avec un nombre de bille variable et une vitesse plus élevée) entraîne une modification profonde de la structure cristalline du matériau (**Figure 102**). Les illites peuvent dans ce cas être amorphisées par action mécanique de manière plus efficace que par action thermique (disparition de la raie (001) de l'illite sur les diffractogrammes). A contrario, ce processus d'amorphisation doit être évité lors de la préparation des échantillons pour une analyse classique par diffraction de rayons X. C'est pourquoi l'utilisation de certain broyeur comme le McCrone par exemple est recommandée.

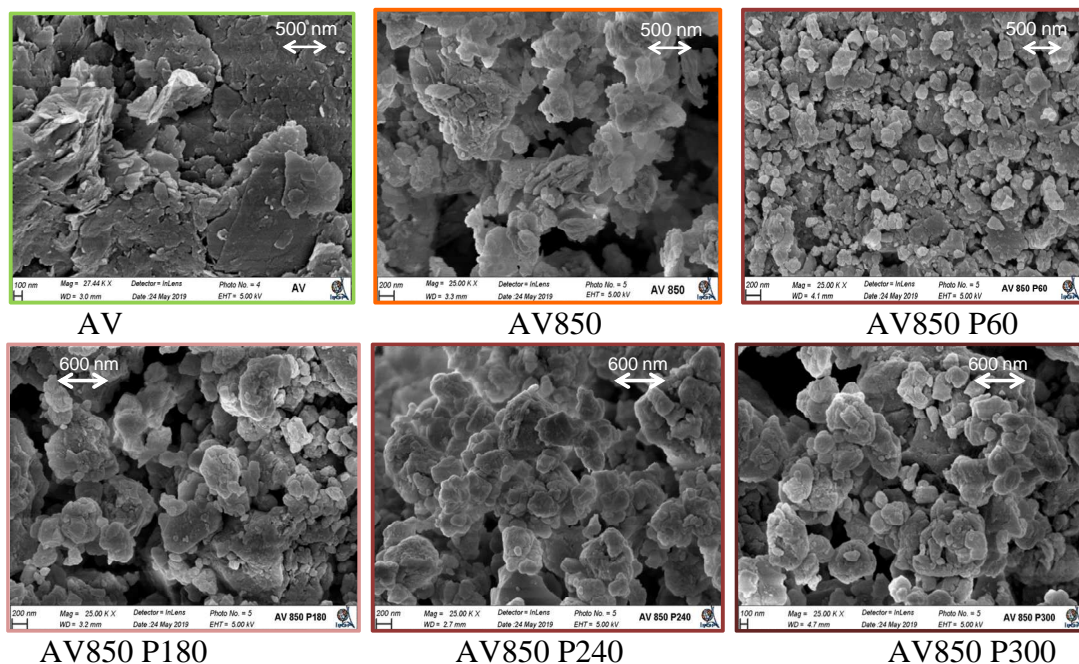


**Figure 102.** Comparaison au MEB de la morphologie des particules d'argile contenue dans l'argile verte de Romainville AV calcinée à 850°C pendant 2h et broyée 4h avec (a) le broyeur giratoire (ration bille poudre b:P = 3,7) et (b) un broyeur planétaire avec b:p = 7,7 (Luzu, 2019)



**Figure 103.** a) Minéralogie de l'argile verte de Romainville AV calcinée à 850°C pendant 2h et broyée pendant un temps croissant avec un broyeur planétaire avec b:p = 7,7, b) Corrélation entre la diminution de l'illite quantifiée par DRX et l'augmentation de l'amorphe avec l'évolution de la Rc des géopolymères obtenus à 48h. (géopolymérisation avec Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> = 0.54), L/S = 1, cure à 40°C 24h + 70°C 24h) (Luzu, 2017-2020)

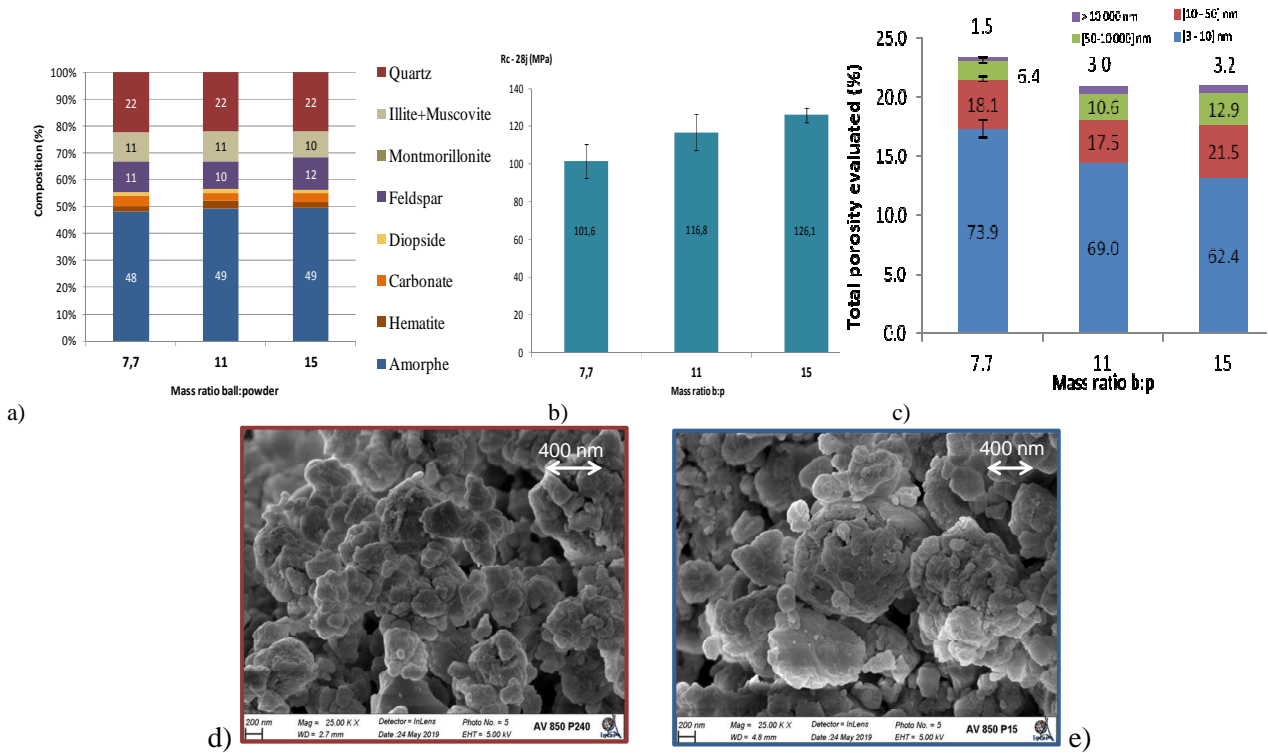
Parmi les objectifs de recherche dans le cadre de la thèse de (Luzu, 2017-2020), l'activation de l'illite/muscovite contenue dans l'argile verte de Romainville a constitué un défi. L'utilisation d'un broyeur planétaire sur une durée croissante de 1 à 5 h montre une évolution de la minéralogie soit une augmentation de l'amorphe de 20 à 49% combinée à une diminution de l'illite/muscovite (de 40% à 9%) (**Figure 103a**). Conjointement la taille des particules est modifiée avec une micronisation maximale au bout d'une heure alors que la poursuite du broyage semble ré-augmenter la taille des particules (réaggrégation par effet électrostatique, frittage, réaction mécano-chimique...) (**Figure 104**). On note que l'amorphe atteint un maximum alors que les particules se ré-agrègent. On s'attendrait alors à une augmentation de la réactivité puis une diminution, la surface spécifique des précurseurs étant un paramètre impactant. Or, les résistances en compression des géopolymères formulés et durcis obtenues par réaction des précurseurs activés mécano-chimiquement (avec  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.54$ ), L/S = 1, cure à 40°C 24h + 70°C 24h) augmentent sur la **Figure 103b** pour se stabiliser à partir de 4h. La surface spécifique n'est donc pas le paramètre le plus impactant alors que l'évolution du taux d'amorphe se stabilisant après 3h de broyage semble mieux expliquer les évolutions des Rc (les Rc sont mesurées sur des cylindres de 33x50 mm).



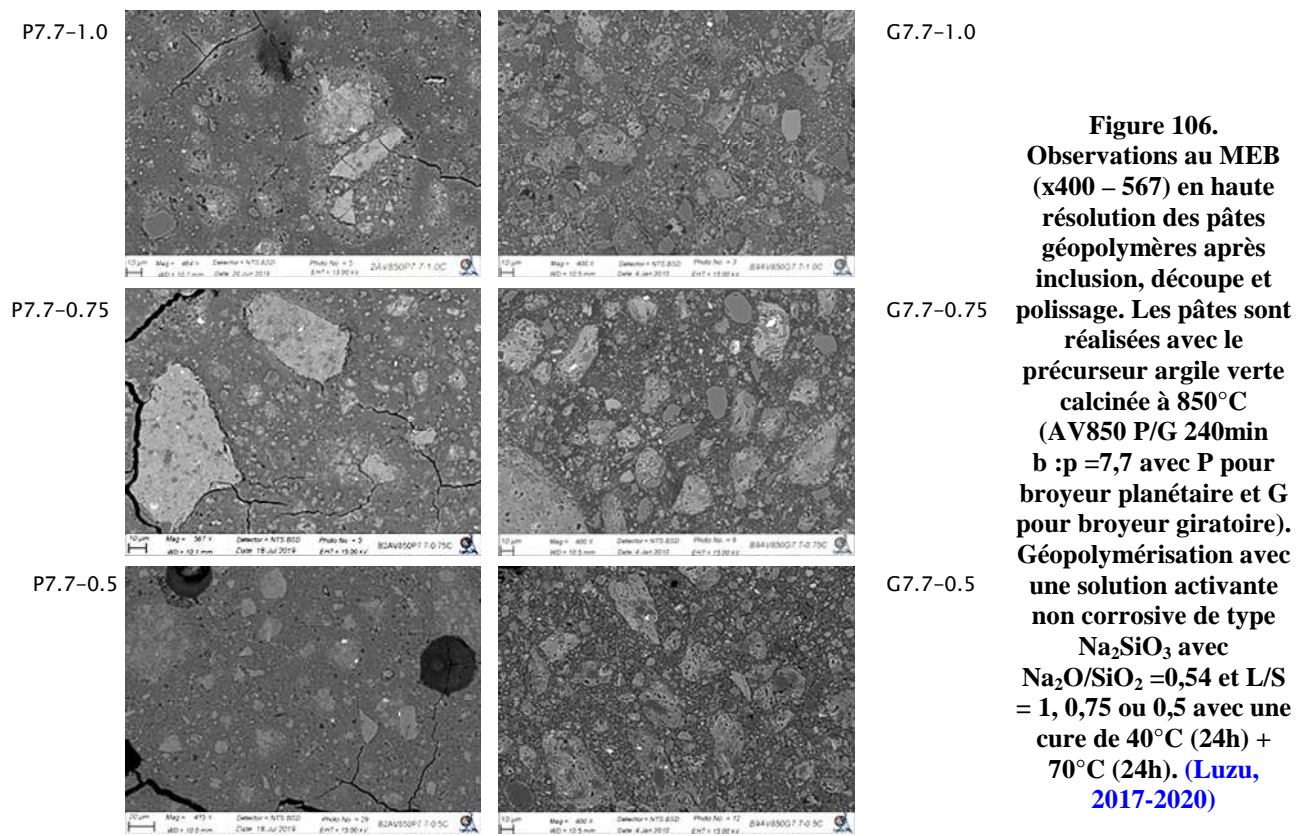
**Figure 104. Observation MEB de l'argile verte pré-broyée AV, de AV pré-broyée calcinée à 850°C, AV850 broyée 60 min (P60), AV850 P180, AV 850 P240 et AV 850 P300. (Luzu, 2019)**

Une observation similaire est faite sur l'argile verte calcinée à 850°C broyée au broyeur planétaire avec un rapport bille/poudre (b:p) croissant de 7,7 à 15 (soit une augmentation de l'énergie de broyage). Ce traitement mécano-chimique ne semble pas faire évoluer la minéralogie du précurseur argileux sur la **Figure 105a** ainsi que le taux d'amorphisation. D'un autre côté, la Rc sur la **Figure 105b** augmente de 101 MPa à 126 MPa. Notez que la minéralogie du géopolymère formé ne se modifie pas et que les zéolites sont toujours absentes du matériau formulé.

Ainsi, l'application d'un broyage à haute énergie permet d'obtenir des géopolymères de très haute performance et la modification des propriétés du gel polymérique via l'évolution de la réactivité des argiles est très probablement à l'origine de cette évolution. Cette hypothèse cependant doit être validée ce qui reste difficile et d'autres explications doivent être explorées. Parmi ces explications, la légère réduction de la porosité de 23 à 21% des pâtes géopolymères durcis sur la **Figure 105c** contribue à expliquer l'augmentation de la Rc. Cette porosité est associée pour une grande part à la matrice géopolymère mais également pour les pores les plus grands, à piégeage de l'air (lié à la viscosité de la pâte) voire à la présence d'inclusions dans la matrice (comme des particules massives de quartz ou des agrégats argileux qui n'ont pas ou partiellement réagi comme on peut le voir sur les photos MEB de la **Figure 106**).

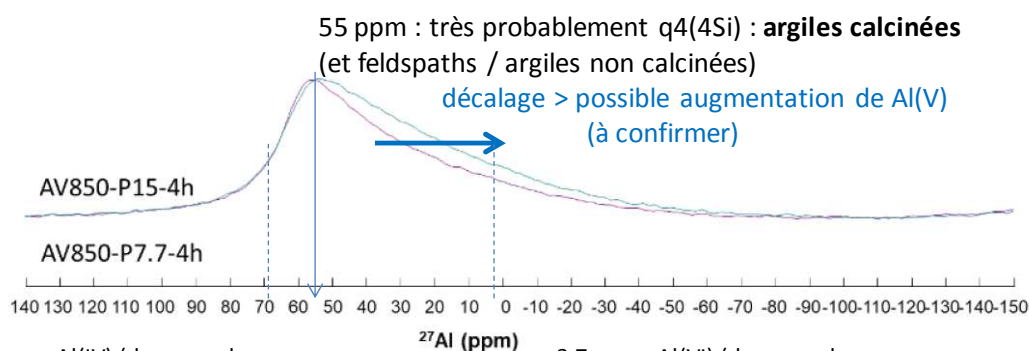
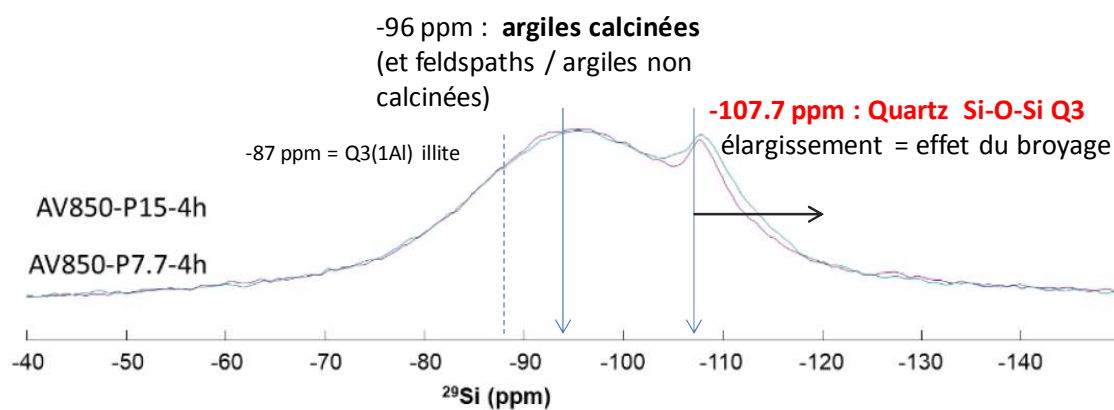
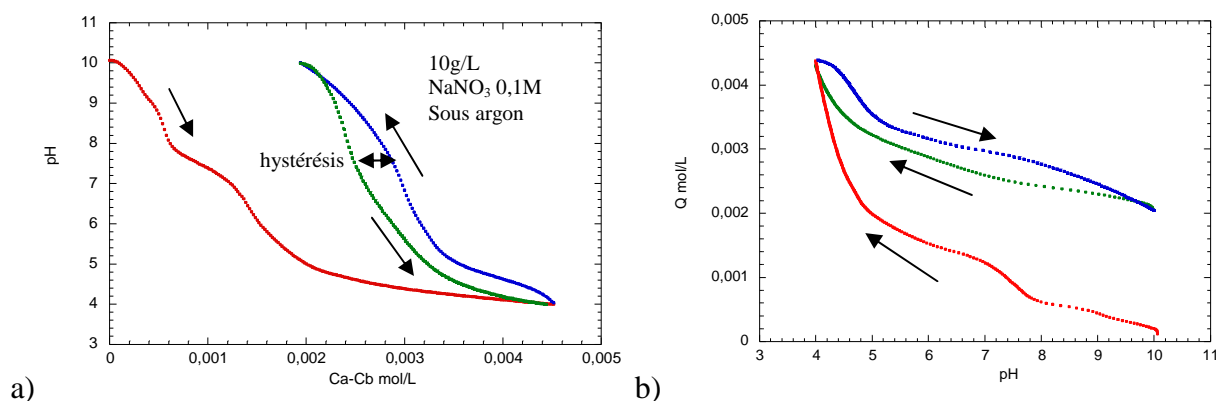


**Figure 105. (a) Non évolution de la minéralogie lorsque le ratio bille/poudre dans le broyeur planétaire est augmenté de 7,7 à 15. (b) Evolution de la Rc des géopolymères correspondant (avec  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$  ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.54$ ),  $L/S = 1$ , cure à  $40^\circ\text{C}$  24h +  $70^\circ\text{C}$  24h) (c) évolution de la porosité des géopolymères correspondant, Observations au MEB de la microstructure des argiles AV850P240b : p=7,7 (d) et AV850P240b : p=15 (e). (Luzu, 2019)**





Certains auteurs proposent également comme explication à l'augmentation de la réactivité du précurseur, une évolution de la surface spécifique des particules argileuses qui s'arrondissent et se recouvraient de particules ultrafines issues du broyage, ou bien à un effet de marche ou d'un feuilletage des particules. Cependant, nous n'avons pas observé un tel phénomène sur les particules de la **Figure 105d/e**.



70 ppm : Al(IV) (dans couche tétraédrique) en q3(3Si) de l'illite

3.7 ppm : Al(VI) (dans couche octaédrique) de l'illite

**Figure 107.** a) Exemple de courbe de titrage potentiométrique sur le précurseur AV850P7,7-4h (hydratation 3j/0,01 ml ajouté toutes les 60s) et b) Courbe de charge de surface en fonction du pH calculée à partir de la courbe de titrage précédente (en rouge : titrage par ajout d'acide à partir du pH initial, en bleu : titrage par des ajouts de base et en vert : titrage par des ajouts d'acide). Analyse RMN du  $^{29}\text{Si}$  (c) et  $^{27}\text{Al}$  (d) sur la poudre d'argile verte de Romainville calcinée à  $850^\circ\text{C}$  et broyée au broyeur planétaire P durant 4h avec un rapport bille/poudre de 7,7 (AV850P7,7-4h en violet) ou de 15 (AV850P15-4h vert) (Luzu, 2017-2020)

L'explication du comportement de la Rc peut d'un autre coté être recherchée dans l'abaissement de l'énergie d'hydrolyse du matériau soumis à une attaque alcaline. Il s'agit de l'action consistant à briser les liaisons covalentes de surface du matériau, processus favorisé grâce à l'amorphisation mécanique du matériau soit sa

désorganisation entraînant une évolution de l'entropie. Cette évolution de la réactivité des sites de surface des argiles calcinées/broyées peut être explorée à l'aide de titrage acide/base (présentés au chapitre 3). Ces titrages permettent de calculer la charge de surface des matériaux (

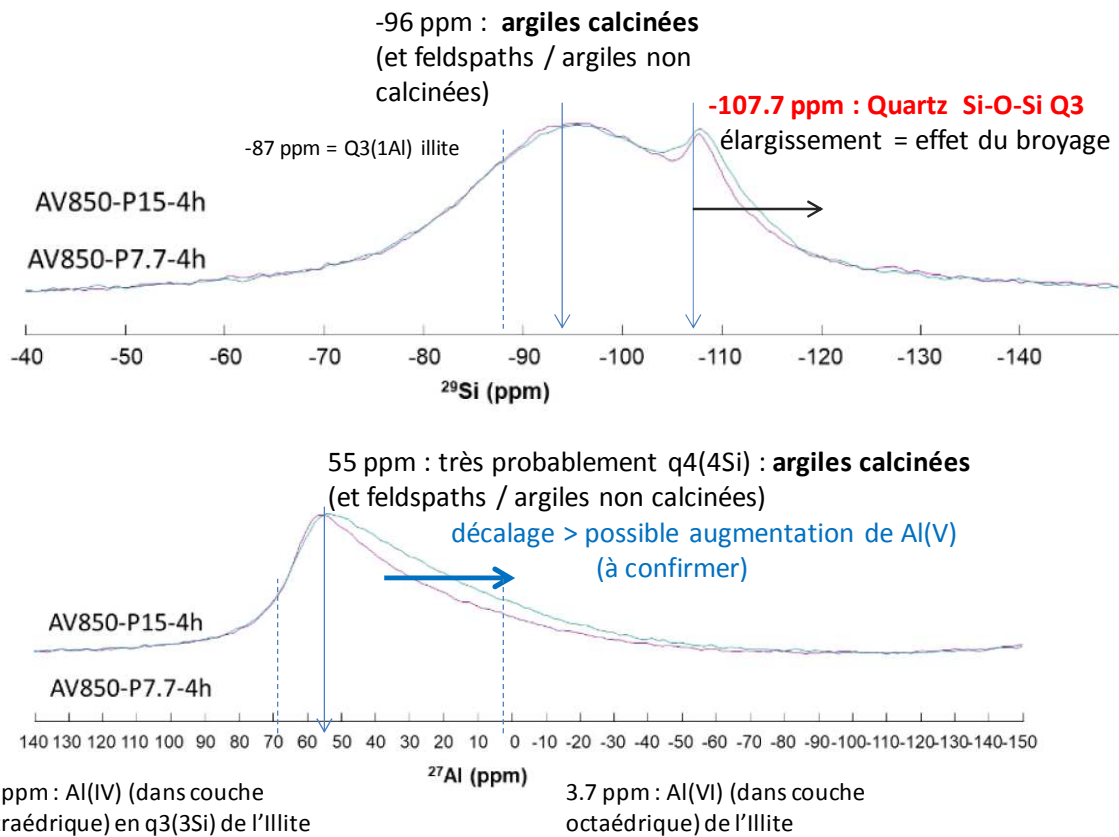


Figure 107b). En effet, certaines études citées par Emmanuel (2019) montrent que la quantité de charge de surface négative portée par l'argile favorise l'hydrolyse des sites de surface par les OH de la solution basique.

De manière simple, une évolution du nombre ou de la réactivité des sites de surface du précurseur est visible en observant les sauts sur la courbe de titrage. Ces sauts sont associés aux pKa des réactions qui se produisent dans le réacteur contenant la suspension. Les expériences de titrages potentiométriques décrits dans le chapitre traitant des interfaces mettent également en évidence la sensibilité du matériau à la dissolution via le développement plus ou moins important d'une hystérèse. La cinétique à laquelle le titrage se déroule ainsi que les quantités d'acide ou de base consommées pour atteindre un pH donné (par exemple un pH acide égal à 4 sur la

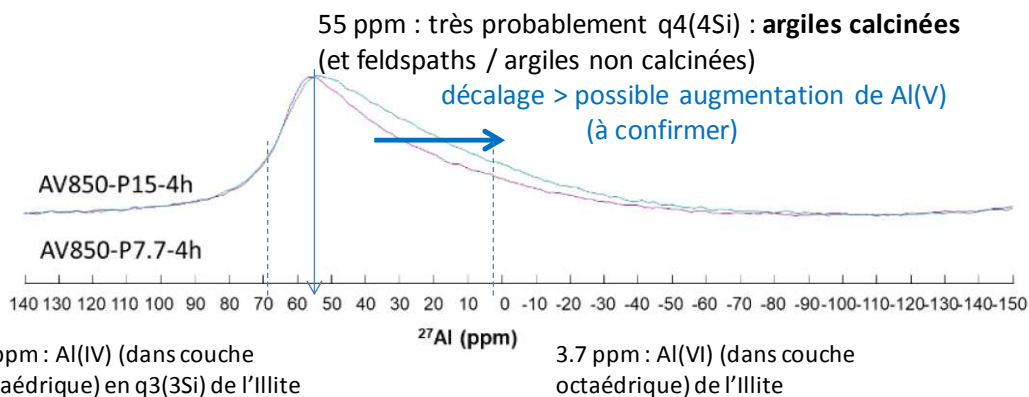
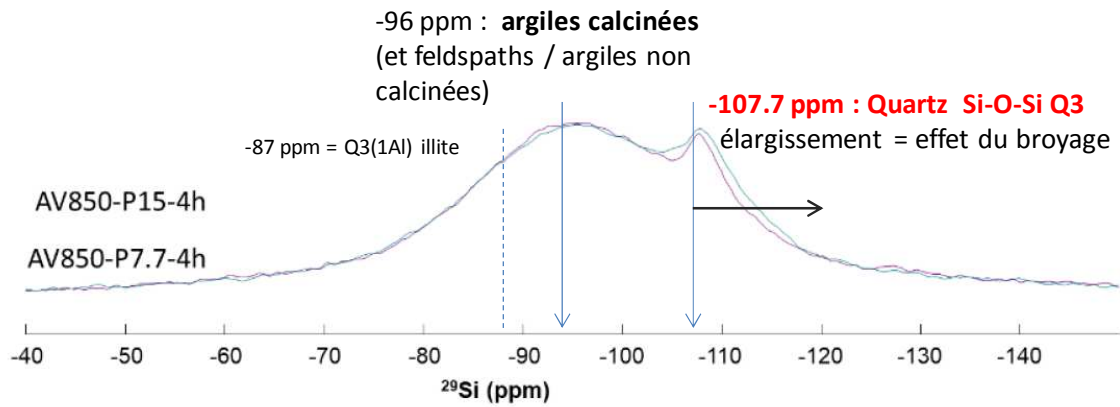


Figure 107 **a et b**) sont également des indications quant à la réactivité de surface du matériau. La

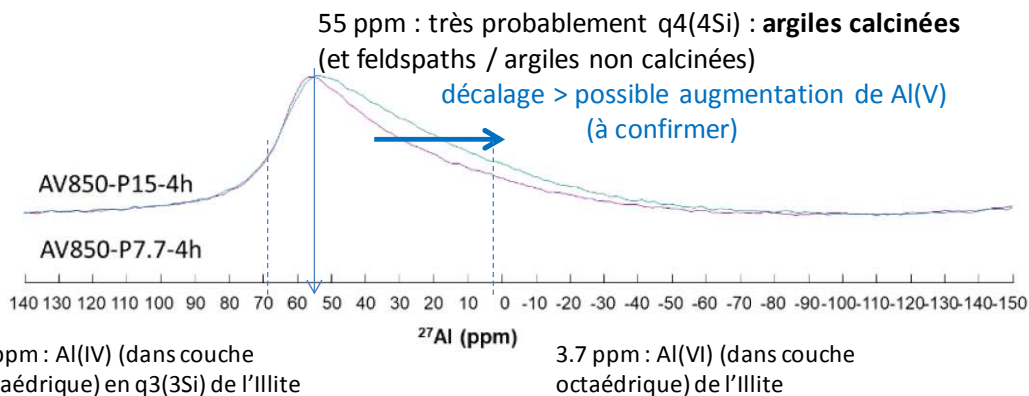
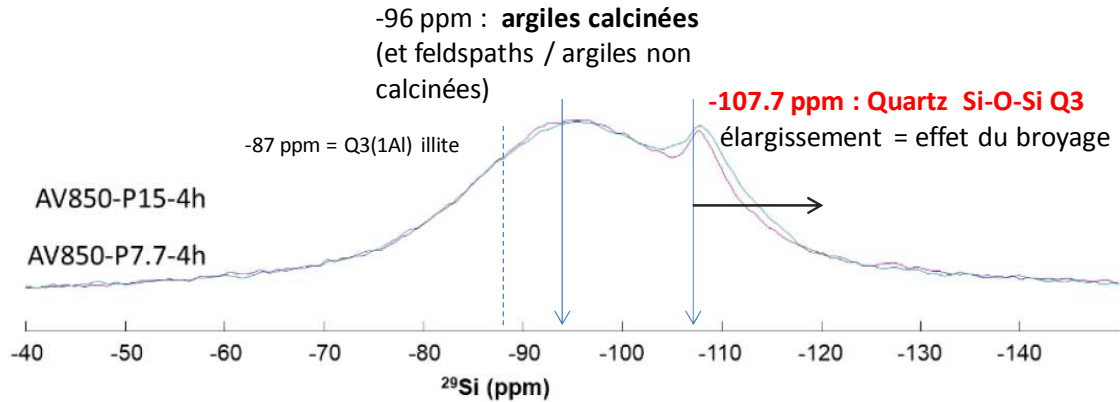


Figure 107**a** montre une décarbonatation lors du titrage acide à partir du pH initial de la suspension (élimination des carbonates de surface issus de l'adsorption de  $\text{CO}_2$  et/ou de la chaux carbonatée formée lors

de la calcination de l'argile verte sous air). On observe également une surconsommation d'acide pour atteindre le pH 4 (effet potentiellement attribué au séchage/calcination de l'argile mais dont l'origine n'a pas été cernée dans le chapitre précédent).

De manière complémentaire, l'évolution de l'environnement chimique du Si ou Al communément mesurée sur les géopolymères a été mesurée par RMN du  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ . Les structures locales des échantillons se distinguent très peu les unes des autres comme le montrent la

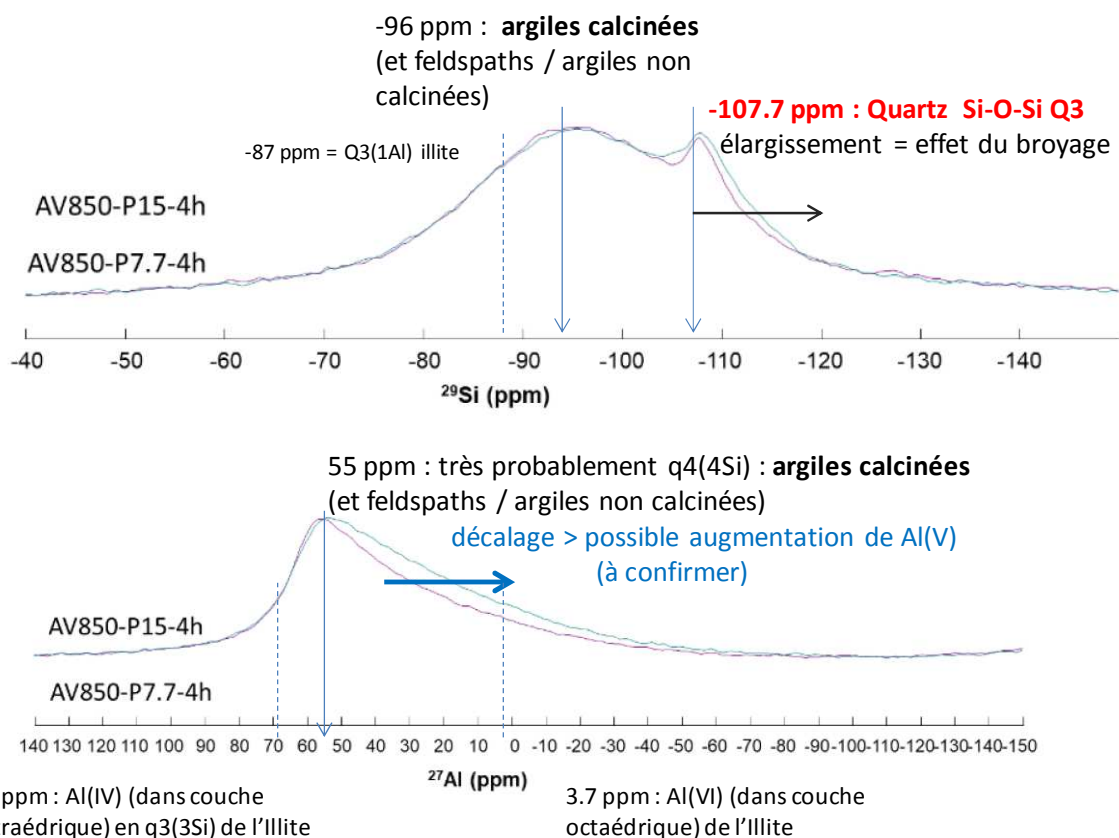


Figure 107 (c et d). La largeur du pic du  $^{29}\text{Si}$  à -96 ppm reflète une très grande distribution d'environnement des atomes de silicium marquant l'amorphisation de l'illite après calcination et broyage. Le signal large et dissymétrique de  $^{27}\text{Al}$  avec un maximum à 55 ppm confirme l'amorphisation de l'argile (illite) observée par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Les présences d'Al(VI), Al(V) et Al(IV) sont difficilement discernables. En première estimation cependant, Al(IV) et Al(V) représentent environ 90 et 10% respectivement. La présence d'Al(V) pourrait expliquer le décalage des spectres de  $^{27}\text{Al}$ . Or cette configuration de l'aluminium (mesurée en masse) est instable et particulièrement réactive, voire corrélée avec l'activité pouzzolanique du matériau (Fernandez, 2011). Cette modification en masse de l'aluminium qui doit avoir des répercussions sur les sites de surface et leur réactivité, pourrait expliquer du moins partiellement l'augmentation des Rc via une quantité ou une composition variable du gel géopolymérique.

Enfin, la spectroscopie infrarouge FTIR sur la **Figure 108** montre de manière complémentaire une évolution des pics associés aux liaisons interatomiques présentes en masse dans les précurseurs. Les liaisons de surface sont présentes mais sous forme de signaux plus faibles compte tenu de leur faible quantité par rapport aux liaisons dans la masse du matériau. Le pic associé aux -OH disparaît après 30 min de broyage puis réapparaît et augmente pour atteindre un maximum après 3h de broyage. Partiellement éliminée par la calcination, des OH issus de l'eau atmosphérique semble se réadsorber (en surface ou en masse) au cours du broyage. Un maximum d'intensité des pics liés aux liaisons Al-O-Si et Si-O-Si est également observé après 3h de broyage alors que le maximum de Rc est atteint après 4h de broyage. Enfin, le développement d'une bande de vibration associée à Si-O-Si à  $1090\text{ cm}^{-1}$  (observée dans les structures tridimensionnelles de silice) corrélé à la disparition de la bande des Al-O-Si montre le remaniement profond de la structure de l'argile lors de l'amorphisation. La encore, ces remaniements doivent avoir un impact sur la réactivité des sites de surfaces

qui sont testés lors des titrages potentiométriques. Notez en particulier la disparition des groupements XY-OH lors de la calcination (X et Y = Al, Si, Fe, Mg).

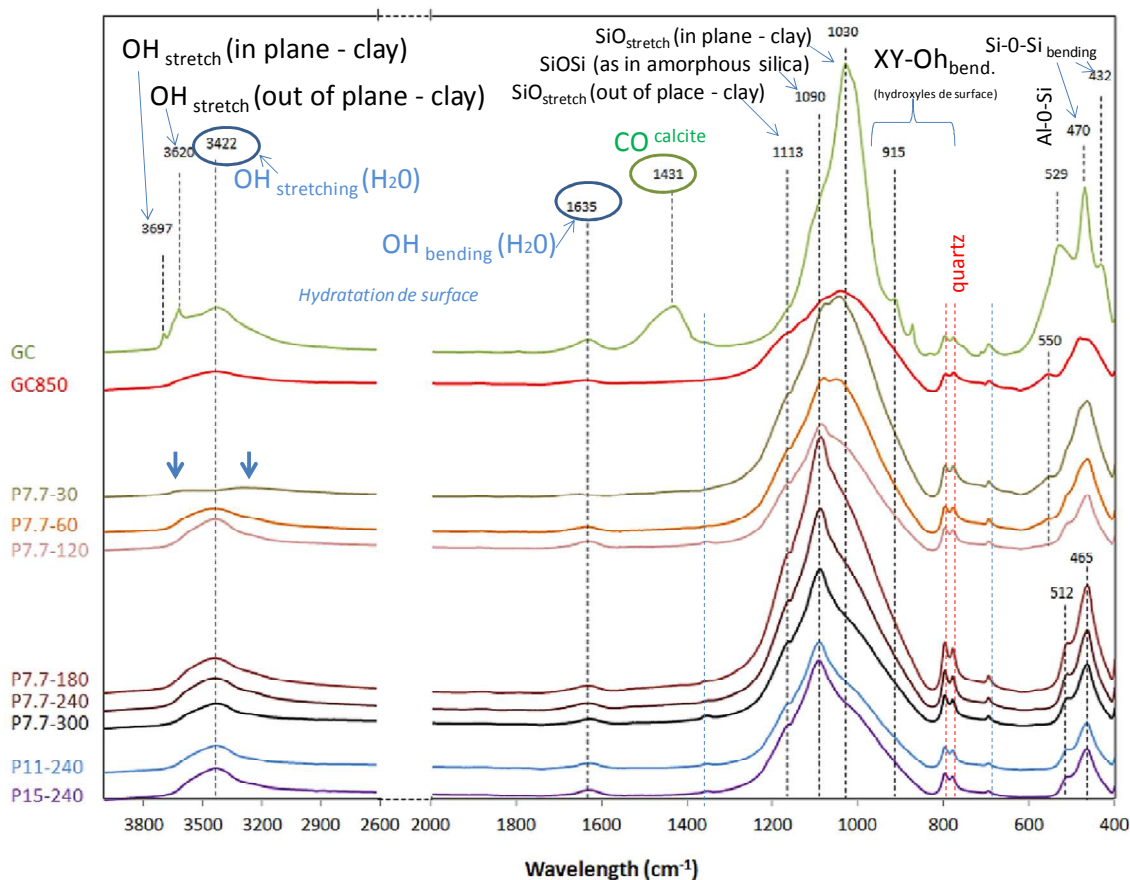


Figure 108. Analyse FTIR sur poudre d'argile verte de Romainville (Green clay ou GC) calcinée à 850°C et broyée durant un temps croissant (Luzu, 2017-2020)

## Conclusions

Cette étude sur les géopolymères s'est concentrée non pas sur la structure du géopolymère durci mais sur la compréhension de la réactivité du précurseur argileux en milieu alcalin. Les propriétés mécaniques mesurées après géopolymérisation sont utilisées comme paramètres pour mesurer la réactivité du précurseur. Cette étude a mis à profit mes connaissances sur la structure des argiles et leurs propriétés de surface pour mieux comprendre leur modification lors de leur activation (amorphisation par calcination et broyage). Les réactions aux interfaces argiles/solution (morphologie des feuillets, charge de surface...) peuvent dans ce cas être corrélées à des observations en FTIR ou en RMN du solide. Cette étude (toujours en cours) met en avant les multiples paramètres qui peuvent expliquer une aptitude plus grande à se dissoudre des argiles de type illite/muscovite dans un environnement fortement alcalin et mon expérience acquise sur les argiles au cours des différents sujet d'étude m'a permis de proposer/imaginer les paramètres potentiels pouvant influencer la dissolution.

Une interrogation demeure cependant sur le rôle du traitement thermique qui permet apparemment de retirer tous les OH de la structure argileuse des illites (résultat obtenu par analyse ATD/ATG et confirmé par les spectres FTIR sur l'argile calcinée) sans pour autant éliminer la structure cristalline de cette argile. Un traitement mécano-chimique est nécessaire pour rendre « amorphe » l'illite/muscovite (disparition des pics de diffraction). L'élimination des OH de la structure de l'argile n'est donc pas le seul processus à prendre en compte dans l'amorphisation mais également

l'augmentation du désordre dans les couches T et O (notamment avec l'apparition de liaisons Si-O-Si telles qu'observées dans la structure tridimensionnelle de la silice).

## 4.2 Interaction sol-chaux / sol-ciment dans un sol compacté

De nombreuses études (Le Runigo, 2008 ; Lemaire, 2012 ; Maubec, 2010...) montrent les effets bénéfiques d'un ajout de chaux à un sol riche en argiles notamment des smectites. Il s'agit majoritairement de chaux vive CaO en France, et dans une moindre mesure de chaux éteinte Ca(OH)<sub>2</sub> ou de chaux sous forme de lait de chaux. Dans le Guide technique de traitement des sols à la chaux et /ou aux liants hydrauliques (GTS, 2000), le traitement à la chaux des sols fins avant leur compactage permet de les utiliser en remblais ou en couches de forme. Le traitement au ciment ou au liant hydraulique routier (LHR) est plutôt préconisé dans le cas des sols peu plastiques ou peu argileux destinés à une utilisation en remblais ou en couches de forme alors qu'un traitement mixte à la chaux puis au ciment de type liant hydraulique routier concerne les sols destinés à une utilisation en couches de forme.

### 4.2.1 Comparaison des effets des ajouts de ciment et/ou de chaux à l'échelle micro

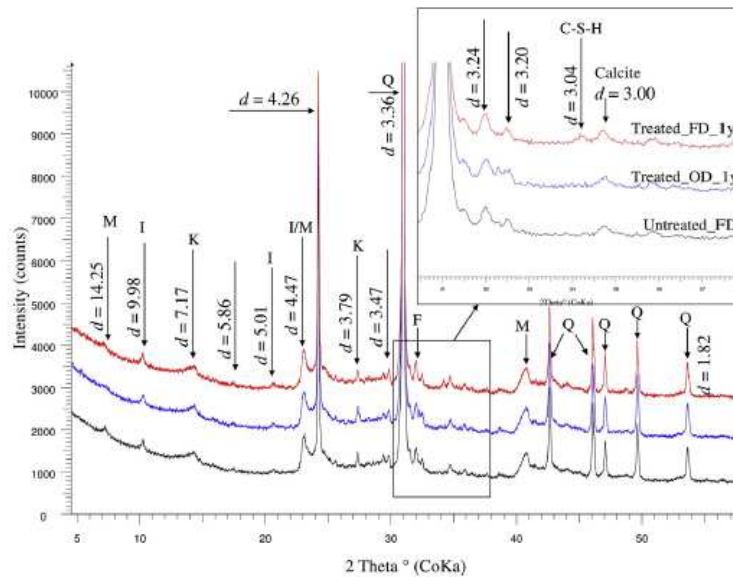
Les traitements à la chaux et/ou au ciment présentent certaines **similitudes** (ajout d'un composé qui alcalinise le sol à son contact) mais également des **différences** au niveau de l'intensité de l'effet flocculant (plus marqué en présence de chaux) et de l'effet pouzzolanique.

L'ajout de ciment va plus spécifiquement remplir la porosité du sol grâce à la présence de particules de ciment initialement anhydres et qui s'hydratent au cours du temps. Au fur et à mesure de l'hydratation des particules de ciment, la porosité se colmate. Ce processus est beaucoup moins marqué en présence de chaux.

De son côté, la chaux est un composé qui va s'hydrater instantanément au contact de l'eau pour donner de la portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> ou chaux éteinte qui elle-même se dissout au contact de l'eau (solubilité de Ca(OH)<sub>2</sub> ou CaO autour de 1,65 -1,75 g/L). Dans le cas du traitement d'un sol initialement avec une teneur en eau de 20%, une partie de l'eau initiale est consommée pour hydrater la chaux vive et l'eau restant dans le sol est rapidement saturée en calcium issu de la dissolution de la chaux hydratée. Les ions calcium relâchés dans l'eau porale du sol provoque la floculation des argiles présentes, parallèlement au processus d'alcalinisation du sol en présence des OH<sup>-</sup> issus également de la portlandite (pH autour de 12,5). La floculation s'opère par adsorption des ions calcium par les argiles (échange d'ions) ce qui tend à diminuer la concentration en Ca dans l'eau de pore ce qui entraîne la poursuite de la dissolution de la portlandite pour saturer l'eau de pore en Ca. Ainsi, la portlandite en tant que « particule néoformée » tend à disparaître au cours de ce processus contrairement aux particules de ciment composé de clinker et de substituts/additifs tels que les laitiers de hauts fourneaux. Ces particules ont des tailles généralement autour de 20-30 µm et les grains de ciment jouent alors le rôle de « filler réactif » entre les grains/agrégats du sol. Les réactions d'hydratation à partir de la dissolution de leur surface est plus lente contrairement à la chaux. Dans les sols traités à la chaux, il est possible d'un côté de trouver une quantité de chaux qui n'a pas réagi si la quantité d'eau initiale n'est pas suffisante. D'un autre côté, la présence de portlandite cristalline est également rarement détectée car soit elle est totalement dissoute, soit elle a réagi avec les argiles pour former des CSH, soit elle est en trop faible quantité pour être détectée.

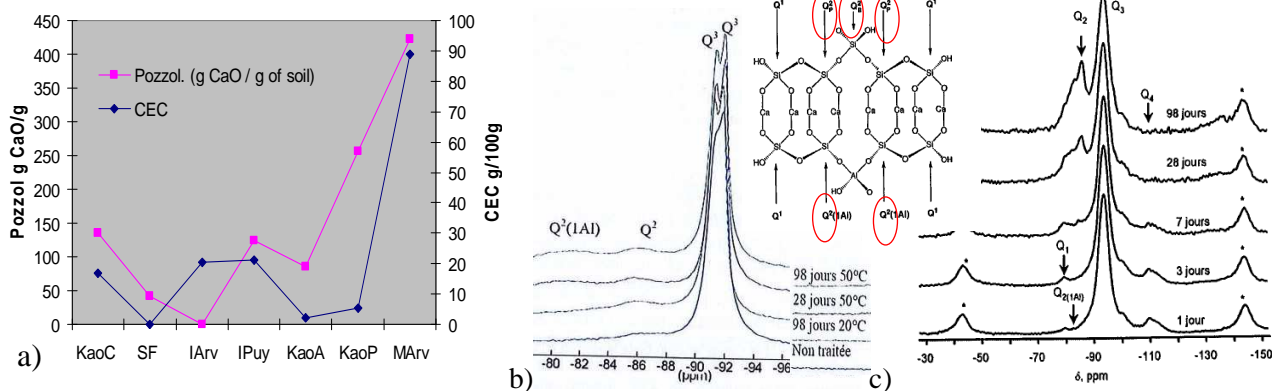
Dans le traitement des sols, les **effets des ajouts de ciment et/ou de chaux sur la minéralogie des sols** restent dans tous les cas difficiles à mettre en évidence compte tenu de la faible quantité de ciment (autour de 5%) ou de chaux ajoutée (autour de 1-2%). C'est en cela que réside une des difficultés de l'étude des systèmes sol/chaux ou sol/ciment. La détection des hydrates cimentaires ou la quantification des phases dissoutes en milieu alcalin est de ce fait souvent impossible. La détection (voire quantification) des hydrates cimentaires reste rare par diffraction de rayons X ou par analyse thermique (ATD/ATG) compte tenu du caractère souvent amorphe de ces derniers et de la limite de détection de ces appareils.

De plus, la présence de calcite (ou plus largement de carbonates de Ca/Mg) dans le sol, et dont le pic majeur de diffraction se positionne dans la gamme de 2θ où apparaissent le pic majeur des hydrates cristallisés, empêche de visualiser clairement ces phases. Notez que la présence d'hydrates sous forme cristalline (par exemple la tobermorite) comme observée par Wang et al. (2017) sur le limon de Héricourt après 1 an de cure reste exceptionnelle (**Figure 109**).



**Figure 109.** Observation de l'apparition d'un pic associé à des CSH cristallisés dans le limon d'Héricourt avec une mouture de sol à 1 mm, après un traitement à la chaux (2%) et une cure de 1 an (Wang et al., 2017)

De plus, toutes les argiles n'ont pas le même potentiel de réaction en présence de chaux, ce qui contribue à l'apparition de plus ou moins d'hydrates (la montmorillonite est plus facilement dissoute en milieu alcalin contrairement à l'illite puis la kaolinite par ordre de sensibilité à la dissolution en milieu alcalin). Pour preuve, les mesures de pouzzolanité (à l'aide du test chapelle modifié - NF P 18-513) sur la **Figure 110** mettent en évidence une consommation plus importante de chaux en présence de montmorillonite ou plus largement des argiles à forte capacité d'échange cationique ou CEC telle que la kaolinite de Provins.



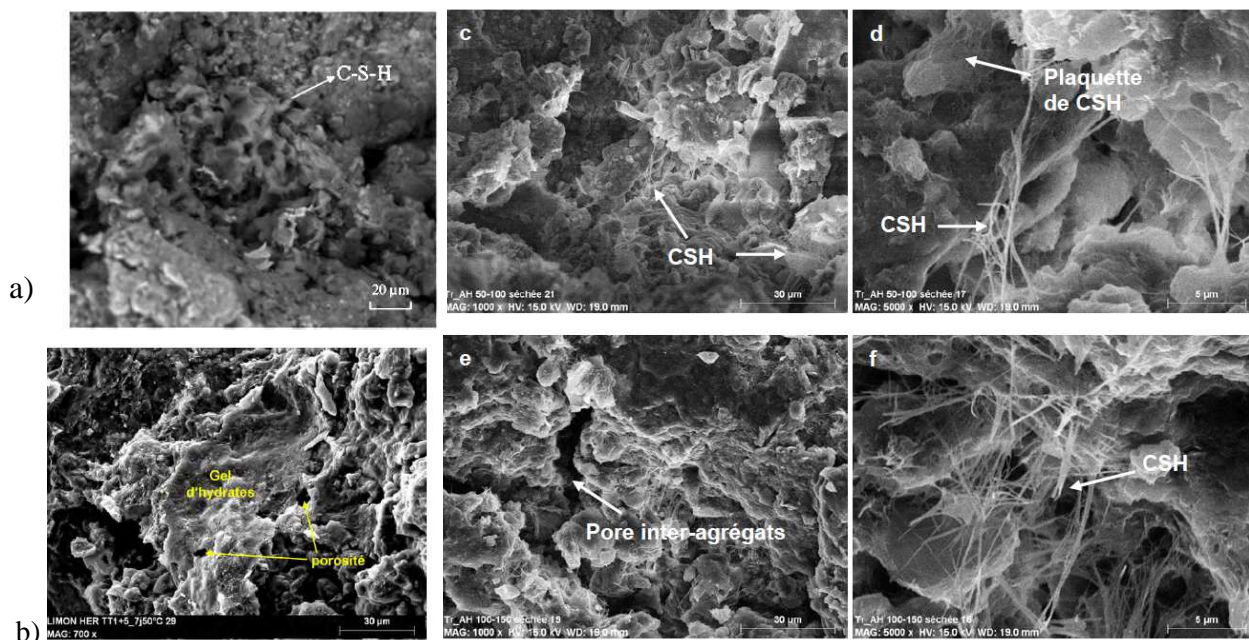
**Figure 110.** a) Capacité d'échange cationique (CEC) et valeur de pouzzolanité mesurées par le test Chapelle modifié pour différents matériaux argileux : KaoC : Kaolinite Clérac, SF : sable de Fontainebleau, IArv : Illite Arvel, IPuy : Illite du Puy, KaoA : Kaolinite Armoricaine, Kao P : kaolinite de Provins, MArv : Montmorillonite Arvel) (Duc et al., 2019). Spectres de RMN  $^{29}\text{Si}$  de Deneele (2012) sur la kaolinite (b) et la bentonite (riche en montmorillonite) (c) traitées à la chaux et représentation schématique des atomes de Si dans la structure des CSH (présence de Si de type  $\text{Q}_2$  cerclés de rouge). Les CSH se forment par réaction de la chaux avec les argiles.

Malgré une identification en tant que kaolinite, cette argile très particulière présente une plasticité qui la rapproche des montmorillonites ce qui explique sans doute également sa forte pouzzolanité en comparaison de celle de la kaolinite Armoricaine ou de Clérac (les argiles de la **Figure 110** sont décrites plus largement dans les paragraphes décrivant ci-après le comportement du matériau soil mixing). On retrouve sur cette figure une certaine corrélation entre la charge de surface des argiles et l'indice de pouzzolanité qui représente la quantité de matériau susceptible de réagir avec de la chaux à chaud (c'est-à-dire dans les conditions imposées par le test Chapelle modifié développé pour mesurer la pouzzolanité des métakaolins). Cependant, la corrélation n'est pas parfaite ce qui démontre que d'autres paramètres que la charge de surface



doivent être pris en compte dans la dissolution des argiles tels que la cristallinité ou la taille des particules (surfaces spécifiques). Cette réactivité des montmorillonites est mise également en évidence par [Deneele \(2012\)](#) par des mesures de RMN du solide (RMN  $^{29}\text{Si}$ ) et d'évolution de la composition minéralogique.

A cela s'ajoute une variabilité de la nature des hydrates supposés similaires à ceux qui apparaissent dans les mortiers à base de liants hydrauliques. Ils sont à base de calcium comme les silicates de calcium hydratés (CSH), incluant de l'aluminium comme les aluminosilicates de calcium hydratés (CASH) ou à base de magnésium ce qui donne des hydrates peu liants de type silicate de magnésium hydratés (MSH) ([Roosz, 2006](#)). Ces phases peuvent également lors de leur précipitation inclure dans leur réseau des éléments polluants comme cela a été proposé par exemple par [Shawabkeh \(2005\)](#). Leur formation du point de vue thermodynamique est « localement » possible lorsque la saturation du milieu en élément chimique devient favorable à une précipitation. Il s'en suit la formation d'un réseau discontinu d'hydrates entre les particules du sol. Si minéralogiquement parlant les hydrates sont difficiles à identifier/quantifier, les **effets macroscopiques** des hydrates formés au cours des traitements à la chaux et/ou au ciment sur les propriétés mécaniques et hydrauliques sont clairement établis et utilisés depuis longtemps par les terrassiers. Il est possible également de les observer au microscope électronique à balayage (généralement à haute résolution) de manière 'ponctuelle', en quantité variable, avec des faciès sous forme de filaments, de feuilletts ou plaquettes ou de gel floconneux informe (**Figure 111**). Ces différents faciès ne sont généralement pas expliqués.



**Figure 111. Observation MEB (a) du limon de Héricourt traité à la chaux après 1 an de cure ([Wang et al., 2017](#)), (b) du limon de Héricourt traité à la chaux et au ciment compacté à 98,5 de l'optimum Proctor (7j de cure 50°C) ([Lemaire, 2012](#)), (c-f) de l'argile d'Héricourt traitée à la chaux ([Tran, 2014](#))**

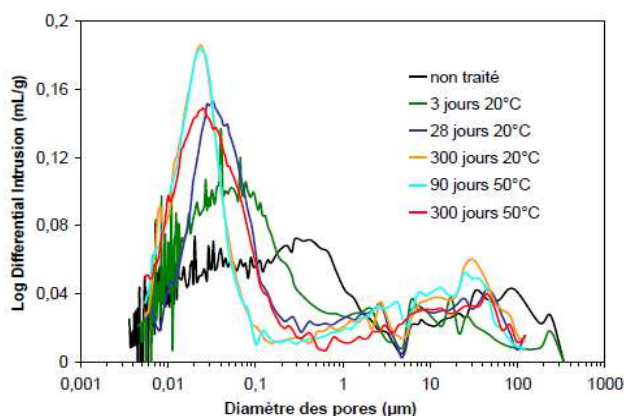
Pour aller plus loin dans la détection des hydrates, la RMN du solide (de type  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ ) apportent des informations précieuses puisque l'évolution de l'environnement de l'aluminium ou du silicium peut être mis en relation avec la formation d'hydrates sous forme bidimensionnelle. En l'absence de mesures RMN, la **modification de la distribution de taille de pore dans le sol avant et après traitement** apparaît comme un bon indicateur indirect de la minéralogie et un outil incontournable pour expliquer les propriétés macroscopiques. En effet, la porosité se modifie compte tenu du développement de produits d'hydratation dans des pores après dissolution de certains composés, ou bien suite à la modification de l'organisation des particules et agrégats lors de la floculation des argiles. Les produits cimentaires combler certains micropores ou tapissent la macroporosité et peuvent être responsables également de l'apparition d'une nanoporosité entre les feuilletts ou agrégat de feuilletts d'hydrates néoformés. Les produits cimentaires sont associés à une modification par effet chimique (lors de la libération de calcium au contact de l'eau de pore)

le taux d'agrégation des particules argileuses. Enfin, leur formation ne génère généralement pas de fissuration ou de gonflement du matériau de type sol compacté compte tenu de la présence d'une macroporosité suffisamment importante pour que le volume global du sol ne soit pas modifié par les néoformations.

Si les travaux montrant l'effet macroscopique de la chaux et/ou du ciment sont nombreux dans la littérature, les **comportements des sols traités à l'échelle microscopique (développement de la porosité) peuvent apparaître de prime abord assez disparates** compte-tenu :

- de la variabilité des conditions de mise en œuvre des sols avant analyse (variation par exemple la teneur en eau, du mode de compactage et de l'intensité du compactage, de la taille de la mouture du sol ...),
- des spécificités du sol lui-même comme la nature des argiles présentes dans le sol, la quantité d'argile et plus largement la distribution de taille des particules du sol. Notez que si les sols argileux (caractérisé par une fraction  $< 2 \mu\text{m}$  supérieure à environ 30%) présentent des comportements assez facilement expliqués, les sols limoneux, quoique considérés comme moins problématiques, ont une microstructure (ou distribution de taille de pores) plus subtile à décrypter.

La porosité, dont l'étude va être détaillée dans le présent manuscrit, dépend en effet de la taille des particules (polydisperse/monodisperse), de leur quantité (forme et étendue de la courbe granulométrique), de la forme des particules impactant leur mode d'empilement (taux de compacité) et des points de contact potentiels entre particules (jouant sur la compacité maximale) (Nimmo, 2013). Or, la cimentation entre particules ou agrégats, comme celle qui se développe lors du traitement des sols à la chaux et/ou au ciment, modifie la porosité comme l'illustre clairement la **Figure 112**. On observe une augmentation de la nanoporosité autour de 30 nm associée à un développement des hydrates qui remplissent les pores réduisant ainsi la largeur de la distribution des tailles de pores de 5 nm à 200 nm. La présence de nanopores avec des tailles autour de 1,4 Å (espace interfoliaire de la tobermorite par exemple) reste en dehors de la gamme de taille de pores accessible par porosimétrie mercure. Le fait d'observer des pores qui se forment avec des tailles supérieures à 1,4 Å est associé à la présence d'un mélange d'hydrates et d'argiles initialement présentes avec des tailles comparables à ceux des hydrates (pores intra-agrégat argileux). A partir de cette observation, l'analyse de l'évolution de la distribution de taille de pore semble bel et bien permettre la description de l'évolution 'minéralogique' des sols après traitement à la chaux et/ou au ciment. Or tous les sols traités ne présentent pas une telle évolution au niveau des courbes de porosimétrie mercure alors qu'un renforcement mécanique est bien observé. Cela amène à se poser des questions quant à la microstructure des sols selon leur nature.



**Figure 112. Evolution de la distribution de taille de pores dans le limon de Héricourt traité avec 1% de chaux et 5% de ciment CEM II avec un temps de cure variable (Lemaire, 2012)**

Si la courbe de distribution de taille de particules du sol détermine en grande partie la porosité macro, méso, micro et nano de ce dernier, peu d'études récentes décrivent les relations entre ces deux caractéristiques. Cet axe de recherche via l'utilisation des fractales a fait cependant l'objet d'un certain nombre de publication dans les années 90 (Wu 1987 ; Rieu et al. 1991). De nombreuses tentatives de corrélation entre ces paramètres sont apparues dans le domaine de l'hydraulique des sols pour mieux comprendre la perméabilité

des sols ou sa capacité de rétention de l'eau (Boadu, 2000; Arya et al. 1981). Une **meilleure compréhension des relations entre granulométrie du sol qui intègre le paramètre quantité d'argiles et le développement de la porosité** doit aider au final à mieux appréhender l'évolution des systèmes sol/chaux et/ou ciment. Cette dernière dépend non seulement de la structure poreuse du sol mais également de la nature des argiles dont la solubilité est variable en milieu alcalin, de même que leur réactivité en termes d'adsorption d'eau ou d'échange d'ions ou leur capacité à se disperser au contact de l'eau.

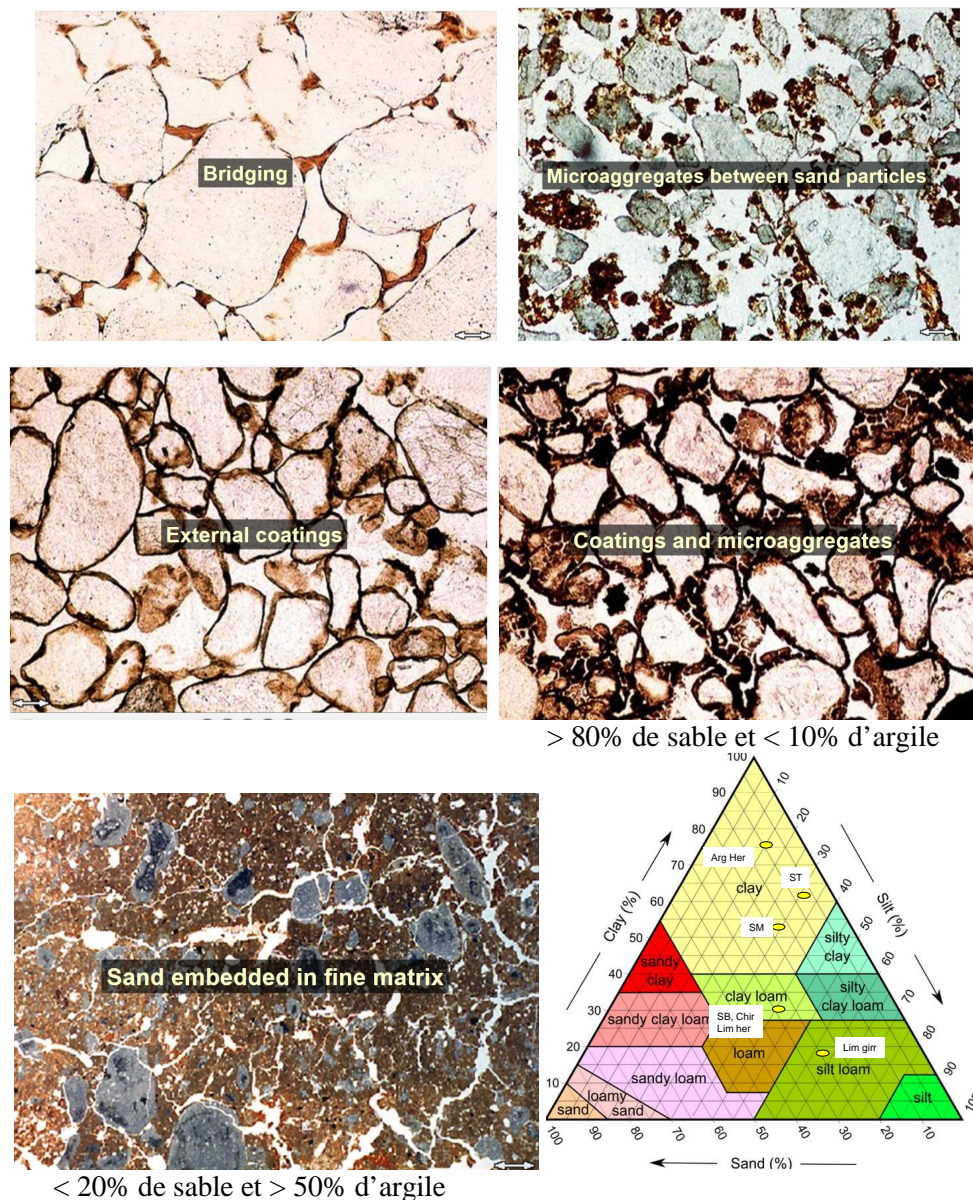
#### 4.2.2 Ajouts de ciment et/ou de chaux dans les sols argileux ou limoneux : couplage de l'échelle micro et macro

La suite de ce chapitre présente les comportements différenciés de sols argileux (à forte valeur de bleu Vbs) ou limoneux (à faible valeur de Vbs) et dont les caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau 21**. Notez en particulier la présence de sols avec des fractions fines < 2 µm assez proches mais des Vbs (et donc des natures minéralogiques) différentes. Les exemples que je vais détailler dans ce chapitre proviennent de différents travaux de thèse que j'ai co-encadrée et pour lesquels j'ai apporté mes connaissances en termes de minéralogie et microstructure des sols. Il est rare en effet qu'une même thèse porte sur une variété de sol, ce qui permettrait pourtant de porter un regard plus large sur les effets des traitements à la chaux et/ou au ciment des sols. Ce chapitre est donc l'occasion de rassembler des informations acquises sur des sols argileux ou limoneux, de comparer leurs propriétés en fonction des caractéristiques de ces sols afin au final d'en tirer des conclusions sous forme de généralités.

**Tableau 21. Caractéristiques des sols traités à la chaux et/ou au ciment dont les microstructures sont comparées dans le présent manuscrit. Q quartz, C calcite, D dolomite, F feldspaths, G gypse, Argiles : K kaolinite, I/M illite/muscovite, M montmorillonite, Anat anatase, Chl Chlorite.**

Paramètres	Argile SB	Argile SM	Argile ST	Argile de Chir	Argile Héricourt	Limons Héricourt	Limons Salin-de-Giraud.
	Bekhouche (2018)			Duc et al. (en cours) Bahloul et al. (en cours)	Wang (2017) Lemaire (2012) Tran (2014)		Ying (2017-2021)
	Ciment CEM II	ciment CEM II	ciment CEM II	Ciment chaux Chaux/ciment CEM II	Chaux CaO	chaux CaO	Chaux CaO
Limite de liquidité LL (%)	68.1	82.5	95.3	72,4	70-86	47-51	29
Limite de plasticité PL (%)	26	32.7	36.6	24,3	40- 44	23-28	19
Indice de plasticité PI (%)	42.1	49.8	58.7	48,1	26 -46	23-24	10
≤ 2mm (%)	<b>94.7</b>	<b>96.2</b>	97.4	94,2	100	89	100
< 80µm -- 2µm ≤ x ≤ 80µm (%)	<b>70,8 -- 39,8</b>	<b>82,5 -- 29,5</b>	<b>95,1-- 33,1</b>	72,5 -- 40,5	<b>86 -- 14</b>	<b>68 -- 38</b>	<b>75 -- 58</b>
≤ 2µm (%)	<b>31</b>	<b>53</b>	<b>62</b>	32	<b>72-78</b>	<b>30</b>	<b>17</b>
Valeur de bleu Vbs (g/100g)	10.5	13.5	15.3	12,3	8	2,1	0.98
Minéralogie des argiles (modèle Rietveld)	11% Q, 50% C, 4% G, 2,5% F, 14%K +2,5% I/M + 13% M. 1,5% Anat	19% Q, 20% C, 5% D, 4% G, 4,5% F, 19%K + 6% I/M + 20% M. 2% Anat	19% Q, 29% C, 3,5% D, 2,4% G, 3% F, 13%K + 5% I/M + 22% M 1,6% Anat	10,87% Q 41% C 2,5% F 30,1% M 14 % K 1,5% Anat	10% Q 5% F 85% argiles (I/M + smectite S et interstratifiés S/ I)	55% Q 6,5% G F 11% 4 % M 12% K 10% I/M 0.6% C	39% Q, 35% C 9,5% F, 0,8% NaCl 10,8% I/M 3,6% Chl 1,3% K
Paramètres Proctor Teneur en eau opt (%) Densité Opt g/cm <sup>3</sup>	20.5 %, 1,62 g/cm <sup>3</sup>	19.8%, 1,66 g/cm <sup>3</sup>	20.8%, 1,68 g/cm <sup>3</sup>	22,5%, 1,62 g/cm <sup>3</sup>	26,4%, 1,5 g/cm <sup>3</sup>	17,5%, 1,76 g/cm <sup>3</sup>	16,5%, 1,71 g/cm <sup>3</sup>

Pour mieux comprendre les distributions de taille de pores dans un sol traité, on peut s'inspirer de la description pédologique des sols telle que celle présentée sur la **Figure 113**. Les 7 sols testés dans le **Tableau 21** ont été placés dans le triangle des textures de sol, classification adoptée par le département de l'Agriculture américain (USDA) (pour cela, nous avons utilisé le seuil à 80 µm au lieu de 63 µm ou 50µm que l'on trouve dans la littérature comme seuil entre les limons et les sables).



**Figure 113. Observation au microscope optique de textures de sol avec une quantité variable de fines** (<https://slideplayer.com/slide/8231726/>). Triangle des textures de sol avec les argiles :  $d < 2 \mu\text{m}$ , silt ou limon :  $2\mu\text{m} < d < 63 \mu\text{m}$  sable :  $> 63\mu\text{m}$ , loam ou limon argileux : 40–40–20% de sable/limon/argile. (<http://edafologia.ugr.es/micgraf/indexw.htm>)

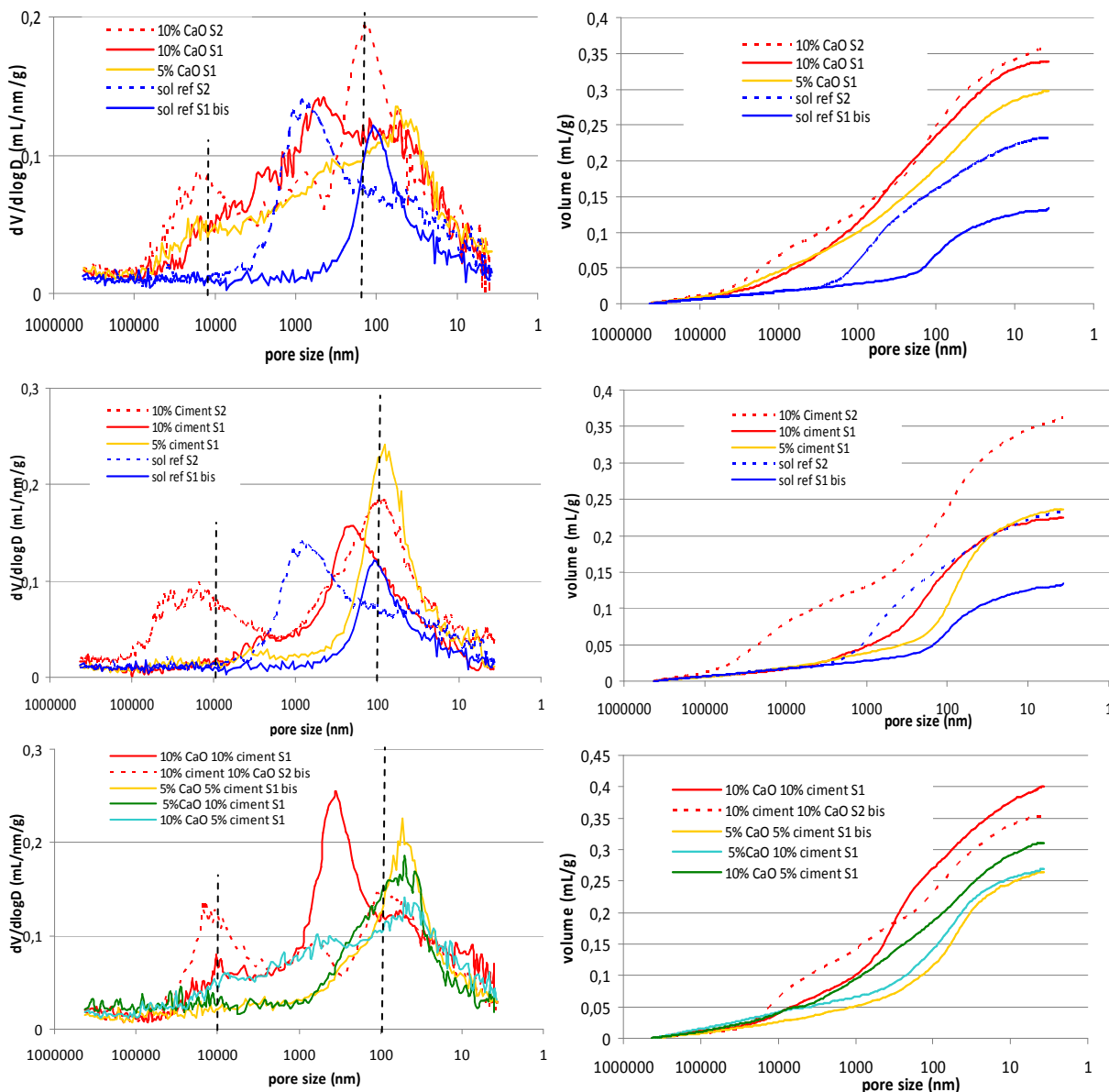
Si les sols naturels considérés en géotechnique (en-deçà de la couche riche en matière organique de surface) ont une microstructure avec souvent une compacité optimale héritée de leur histoire géologique, ces sols une fois remaniés sont mottés ou réduits en agrégats. Il s'agit de la « mouture » des sols considérée en terrassement ou bien imposée lors de la préparation des sols en laboratoire pour des essais géotechniques. Cette préparation, compte tenu des outils utilisés, impose une microstructure différente de celle obtenue sur site, voire une microstructure « atypique » si le sol est complètement « reconstitué » artificiellement. Une fois compactés, les sols présentent au final une **double porosité** avec l'apparition d'une macroporosité caractéristique (mais pas systématiquement). Cependant, plusieurs configurations des fractions fines peuvent être considérées en fonction de leur quantité et leurs caractéristiques soit :

- une localisation ponctuelle qui favorise les actions de pontage entre les grains plus massifs du sol (tels les ponts capillaires) lorsque les fractions fines sont en faible quantité,
- un « coating » ou enrobage des grosses particules par les fines (adsorption à la surface),

- un regroupement des fines sous la forme d'agrégats,
- la création d'une matrice argileuse enveloppant les autres fractions lorsque les argiles sont > 30%.

Dans ce dernier cas, si on considère une courbe granulométrique continue comme on la trouve habituellement dans un sol naturel, les grains de sable ou silt sont enveloppés dans la matrice argileuse potentiellement sans contact entre eux. Cette valeur autour de 30% représente la limite entre un sol gouverné par la fraction sableuse et un sol gouverné par une argile. Notez également que les particules ajoutées de ciment avec des tailles de l'ordre de 20-30  $\mu\text{m}$  contribuent à la fraction silteuse.

Une première comparaison des effets des ajouts de ciment et/ou de chaux sur l'argile de Chir par [Bahloul et al. \(en cours\)](#) présente des profils de porosités bien différenciés sur la **Figure 114** (argile de Chir : < 2 $\mu\text{m}$  = 32%,  $V_{\text{bs}}$  = 12,3 meq/100g montrant la présence d'argiles gonflantes).



**Figure 114. Courbe de porosimétrie mercure sur des échantillons du sol argileux de Chir (Algérie) après un traitement à la chaux vive (5% ou 10%), un traitement au ciment CEM II (5% et 10%), un traitement chaux/ciment (entre 5 et 10%) et un compactage à l'OPN suivi d'une cure endogène de 28 jours. S2 : porosité mesurée après lyophilisation de l'échantillon humide et S1 : porosité du sol après séchage à l'air puis lyophilisation. La différence entre S1 et S2 permet d'évaluer l'évolution des pores lors du retrait/séchage ([Bahloul et al. en cours](#))**

L'effet flocculant de la chaux est nette avec l'apparition d'une macroporosité autour de 10  $\mu\text{m}$  après traitement. Cela entraîne une augmentation de la perméabilité du sol par rapport à celle d'un sol compacté sans traitement comme montré par Bellagh (2017) sur un sol urbain hétérogène. Cette porosité est suffisamment « rigide » pour ne pas disparaître lorsque le sol sèche et donc se rétracte sous l'effet des forces de succion. Le développement d'hydrates formés par le calcium issu de la chaux et le Si libéré par dissolution des argiles en milieu alcalin, se manifeste quant à lui par l'apparition d'une nanoporosité < 50 nm, qui se superpose aux pores intra-agrégats argileux. La micro/méso-porosité entre 10  $\mu\text{m}$  et 120 nm est associée aux pores interagrégats du sol fortement impactés par le séchage qui entraîne l'effondrement de certaines populations au profit d'une autre (constriction d'une porosité et fissuration/ouverture d'une autre porosité). Globalement, le traitement à la chaux a un impact fort sur les variations volumiques des sols lors des cycles d'humidification/séchage grâce à la rigidification acquise (Duc et al, 2013).

Le traitement au ciment montre un effet assez différent sur la porosité avec un effet flocculant beaucoup plus faible (sauf à forte teneur en ciment). La macroporosité autour de 10  $\mu\text{m}$  présente initialement à l'état humide disparaît lors du séchage ce qui démontre l'absence d'une rigidification de la microstructure au bout de 28 jours de cure. Ce temps de cure qui est court pour la prise d'un ciment CEM II riche en laitiers, contribue à expliquer ce résultat corroboré par une faible évolution de la nanoporosité < 50 nm. A contrario, l'effet de la chaux en 28 jours est rapide et quasiment instantané. Enfin, le couplage de la chaux et du ciment montre une action flocculante réduite en présence de ciment pour un taux de chaux inférieur à 10% alors que la nanoporosité liée aux hydrates cimentaires évolue pour un ajout de chaux > 10%.

Ces évolutions de porosité peuvent être couplées à des évolutions de propriétés ou caractéristiques macroscopiques. Bekhouche et al. (2018) ont couplé par exemple la microstructure de 3 sols gonflants (ST, SM, ST dans le Tableau 21) avant et après traitement avec 1%, 3%, 5%, 7% et 9% de CEMII et les caractéristiques géotechniques des sols telles que les limites d'Atterberg, l'adsorption au bleu de méthylène, les paramètres de compactage Proctor, le potentiel gonflement et de retrait, les paramètres issus du test de cisaillement direct. Un comportement caractéristique des sols gonflants traités au ciment est observé dans ce cas. Après un temps de cure de 28 jours, le potentiel de gonflement se réduit de même que le potentiel de retrait  $P_r$  (ce dernier a été mesuré lors du séchage des échantillons soumis en premier lieu à un gonflement), la pression de gonflement  $P_g$ , la valeur de bleu de méthylène  $V_{bs}$ , la limite de liquidité  $w_L$ , de l'indice de plasticité  $I_p$  et la teneur maximale en eau à la fin du test de gonflement (diminution de la prise d'eau lors du gonflement). La densité sèche maximale  $\gamma_{OPT}$  issue du test Proctor diminue également après le traitement au ciment (voir Figure 115), tandis que la limite de plasticité  $w_p$ , la limite de retrait  $w_r$  ainsi que la valeur du point d'entrée d'air  $w_a$  et la teneur en eau optimale  $w_{OPT}$  du test Proctor ont augmenté (voir Figure 115).

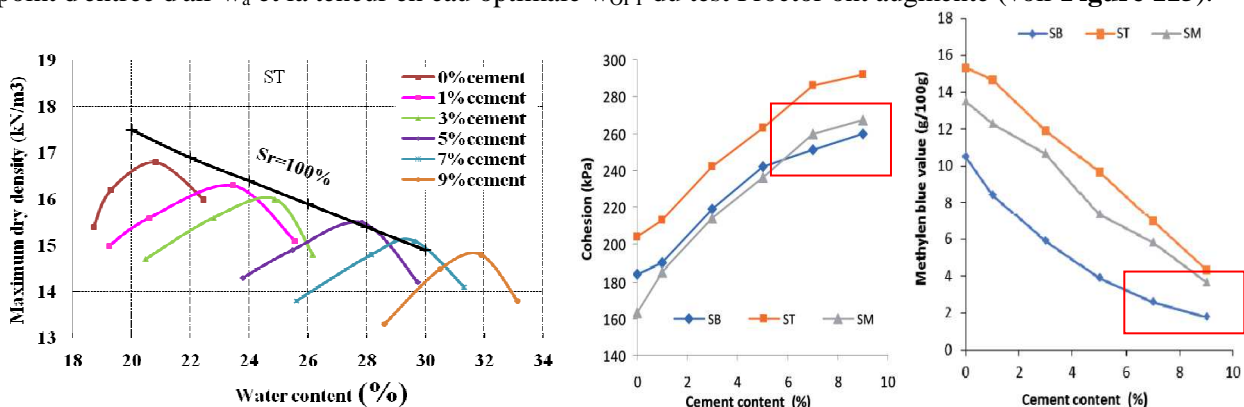
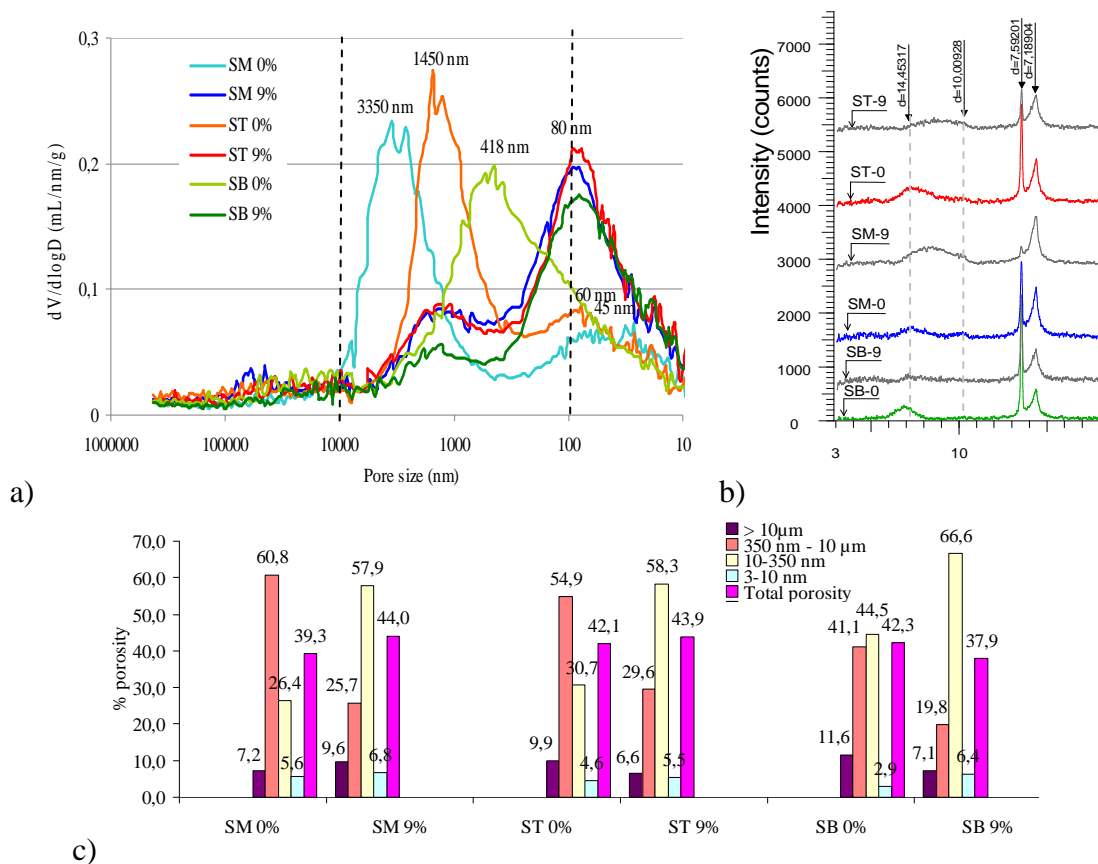


Figure 115. Effet de la quantité de ciment CEMII sur les courbes Proctor normal du sol argileux ST non traité/compacté et traité au ciment. Evolution de la cohésion du sol traité et de la valeur de bleu de méthylène du sol après des ajouts de différentes quantités de ciment (Bekhouche et al., 2018).

Un traitement des sols à l'aide de 9% de ciment CEM II réduit le potentiel de gonflement de 75% pour le sol ST avec une diminution de 70% de la pression de gonflement. Il s'agit donc d'une solution efficace pour pallier au problème de tassement sous les fondations des structures en période de sécheresse. Une augmentation de la cohésion  $c'$  et de l'angle de frottement  $\phi'$  (à partir de l'essai de cisaillement direct) indique une amélioration significative des caractéristiques mécaniques des trois sols testés lors de l'étude.

Cependant on constate également l'apparition d'un pourcentage de traitement au-delà duquel les propriétés mécaniques ne semblent plus évoluer. Cet optimum se situe autour de 7-10% max selon la littérature et une valeur légèrement inférieure est généralement retenue pour des raisons économiques. Cet optimum n'a pas réellement reçu d'explication à l'échelle microstructurale mais il doit être relié :

- à l'**enrobage** plus ou moins complet des grains/agrégats de sol par le ciment
- au **remplissage des vides** par le ciment de manière à obtenir une compacité optimale (cela dépend de la courbe granulométrique du sol initial).
- à un **effet de saturation des argiles en calcium** (l'effet floculant atteint son maximum pour une certaine quantité de Ca). La floculation, quoique plus faible qu'avec la chaux est néanmoins, visible sur les diffractogrammes réalisés sur des poudres des sols argileux ST, SB et SM avant et après traitement au ciment CEM II sur la **Figure 116b**. En effet, on observe un déplacement du pic (001) des montmorillonites initialement à 14Å (échantillon lyophilisé) vers des valeurs plus faibles. On a une contraction de la double couche par changement de force ionique et par échange des ions avec le Ca divalent plus liant.



**Figure 116. (a) Familles de pores données par porosimétrie par intrusion de mercure des sols argileux ST, SB et SM non traité et traité avec 9% de ciment CEM II après 28 j de cure et séchage à l'air libre puis lyophilisation. (b) Diffractogramme poudre des sols argileux ST, SB et SM non traités et traités avec 9% de ciment CEM II après 28 j de cure (c) Quantification des nanopores (3-10 nm), des micropores (10-350 nm) et des macropores (350 nm-10 µm sur le sol humide lyophilisé).**

Par ailleurs, l'optimum de teneur en ciment à partir duquel la cohésion est maximale (**Figure 115b**) semble intervenir lors de la stabilisation de la valeur de bleu  $V_{bs}$  mesurée sur le sol après des ajouts 1%, 3%, 5%, 7% et 9% de ciment. Je rappelle que la valeur de bleu (molécule chargée positivement) est une mesure de la charge de surface des argiles et indirectement de la surface spécifique des argiles (cette mesure varie en fonction des conditions du milieu et se pratique en général pour un sol neutre). Le sol SB sur la **Figure 115** atteint une cohésion maximale plus rapidement que les sols ST et SM or il possède la plus faible quantité d'argile et atteint ainsi sans doute une saturation en calcium plus rapidement que les deux autres sols. Le calcium est libéré très rapidement lors de la dissolution du clinker contenu dans le ciment, clinker qui forme

de la portlandite qui se dissout à son tour dans l'eau de pore. Le calcium est ensuite libéré de manière limitée par dissolution lente des laitiers contenus dans le CEMII. Les 28 jours de cure ne sont pas suffisants pour une dissolution importante du laitier ou des argiles à l'origine de l'effet pouzzolanique. Cette durée de cure n'est ainsi pas suffisante pour voir des évolutions significatives de la cohésion.

Des mesures par porosimétrie par intrusion de mercure sur la **Figure 116** permettent d'observer le changement de microstructure associé à l'ajout de ciment sous l'effet à court terme du calcium (effet flocculant limité par rapport à la chaux) et l'effet à long terme des produits précipités provenant de l'hydratation du ciment (effet liant par coalescence des hydrates qui se rejoignent pour former une phase continue et rigide). On retrouve bien comme sur l'argile de Chir dont la texture est proche de celle du sol SB, une augmentation de la porosité totale après traitement pour les sols les plus argileux (ajout de particule de ciment donc de porosité entre les grains), une augmentation de la nanoporosité autour de 100 nm (voir **Figure 114**) de même que la diminution de la microporosité pour ST, SB ou SM ou l'argile de Chir avec persistance d'une microporosité autour de 1500  $\mu\text{m}$ .

Au final, les comportements en présence de ciment sont sensiblement les mêmes pour l'argile de Chir et le sol argileux SB. **Qu'en est-il du limon de Héricourt qui a une texture similaire à ces deux sols (Figure 113) mais une minéralogie très différente (avec une Vbs plus faible) ?**

Wang (2017) a comparé le comportement du limon plastique de Héricourt avec une fraction  $< 2\mu\text{m}$  de 27% avec l'argile de Héricourt, tous deux traités à la chaux. Un paramètre supplémentaire a été introduit dans l'étude soit la mouture des sols traités (soit la taille des agrégats de sol remanié). Ce paramètre peu pris en compte généralement dans les études paramétriques de la littérature peut expliquer un certain nombre de différences entre les comportements rencontrés. A quantité de ciment introduit dans le sol équivalent, la mouture va imposer un enrobage plus ou moins épais des agrégats (micrométriques) ou des mottes (millimétriques à centimétriques) par le ciment ou la chaux. Ce comportement est d'autant plus vrai que les agrégats/mottes se dispersent peu ou pas en présence de l'eau ajoutée pour le compactage. Les quantités d'eau limitées utilisées pour compacter, contrairement au coulis autoplaçant du matériau soil-mixing décrit plus loin, ne permettent pas une désagrégation totale des mottes. Pour des agrégats très petits, le mélange intime entre additif et sol permet de fabriquer un matériau plus homogène ce qui augmente ses propriétés mécaniques, comme montré par Wang (2017) avec la chaux ajoutée au limon ou argile de Héricourt. Des agrégats millimétriques ne peuvent cependant se rencontrer qu'en laboratoire alors que la mouture des sols sur les sites de terrassement est plutôt centimétrique.

A partir de test sur des moutures de 0,4 mm, 1 ou 5 mm d'un même sol et un ajout de 2% de chaux, Wang et al. (2017a) a mis en évidence des différences de comportements reliées à la localisation de la chaux. Contrairement aux observations de Lemaire (2012) sur la **Figure 117 a/b**, la diffusion du calcium est rapide dans tout le matériau après hydratation des 2% de chaux vive CaO au contact de l'eau (effet flocculant rapide) et le calcium semble se concentrer dans des zones ponctuelles très localisées (voir la cartographie par EDX sur la **Figure 117c/d**). Cette diffusion se produit même en présence d'une quantité limitée d'eau qui ralentit la diffusion/mobilité des ions. Ce phénomène devrait pourtant entraîner la concentration du calcium à la surface des mottes comme l'observe Lemaire (2012). Une différence de teneur en eau ou de mode de malaxage peut expliquer une telle différence.

**L'effet de flocculation** par le calcium est dû à l'augmentation de la salinité et l'effet spécifique du cation divalent  $\text{Ca}^{2+}$  qui entraîne la diminution des capacités de gonflement des argiles et l'augmentation du nombre de feuillet par particules argileuses. Parallèlement **l'élévation de la température** lors de l'hydratation de la chaux (processus exothermique) assèche le sol lors d'un traitement in situ ce qui contribue également à la fermeture des feuillets par déshydratation. **L'augmentation de la basicité** du milieu entraîne de son côté la dissolution « locale » des phases solubles comme les argiles ( $S_{\text{montmorillonite}} > S_{\text{illite et kaolinite}}$ ) ou les matériaux amorphes comme la silice présente dans certains sables. Les feldspaths, quoique cristallisés, semblent également subir le processus de dissolution. Notez que les feldspaths recouvrent une grande variété de minéraux plus ou moins altérés qui sont quasi systématiquement présents dans les sols en présence d'argiles. Cependant, ces phases ne font l'objet que de peu d'attention ou d'étude spécifique. Ils sont cependant les minéraux prédominants de la phase silteuse.



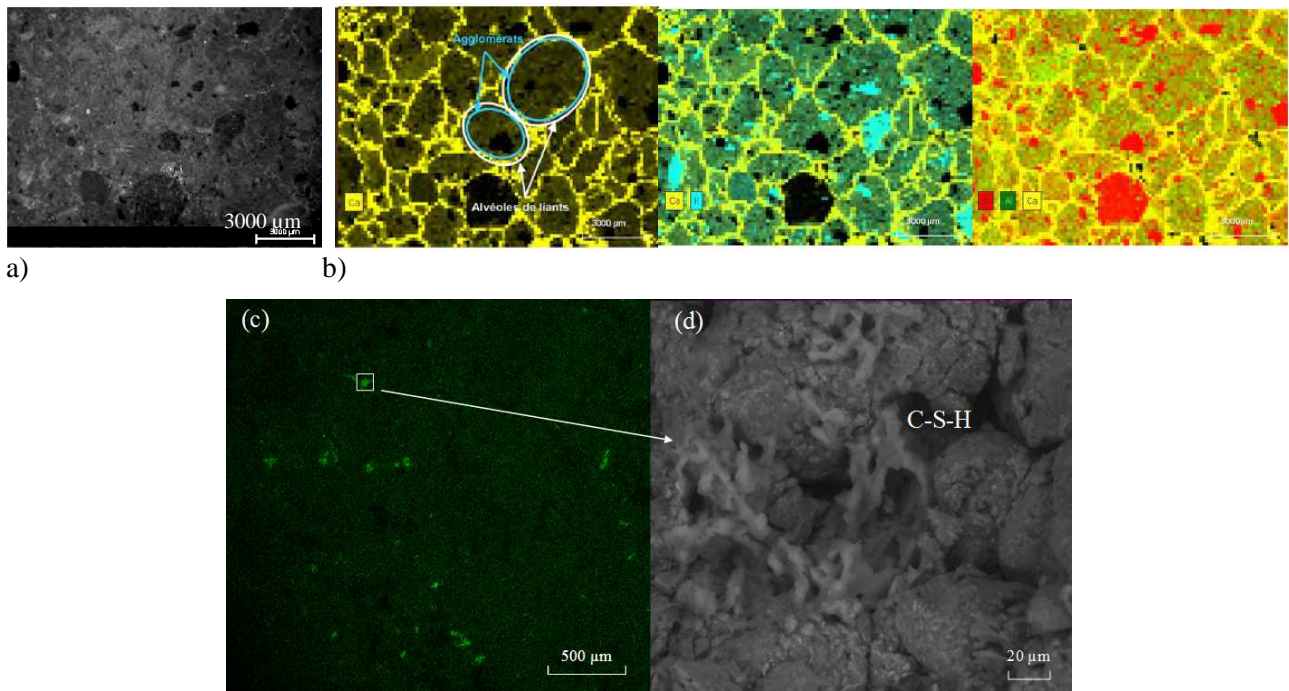


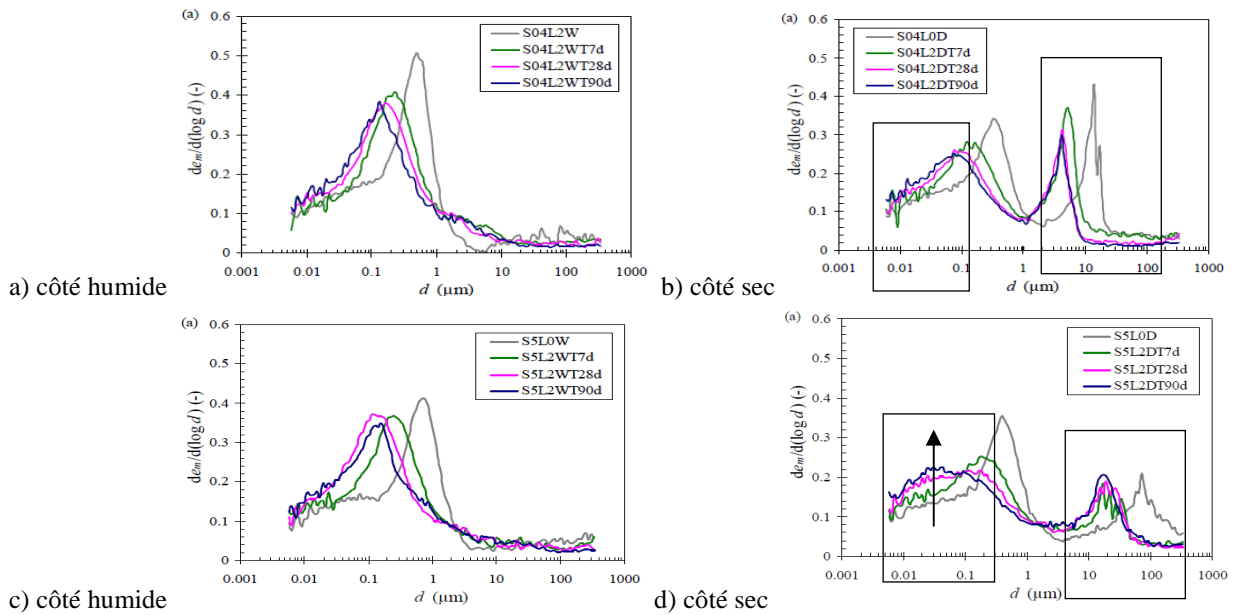
Figure 117. (a) Limon de Héricourt traité à la chaux 1% et au ciment CEM II 5% compacté à 98,5% de l'Opt Proctor et (b) en jaune, distribution du Ca autour des agrégats/mottes de sol dont la taille définit la mouture (de l'ordre de 1-5 mm). En rouge : Si, en turquoise : K et en vert : Al (Lemaire, 2012) (c) Limon de Héricourt avec une mouture de 1 mm compacté du côté sec de l'Opt Proctor avec 2% de chaux : localisation 'isolée' de la chaux repérée en vert sur la cartographie EDX (Wang, 2017) et (d) Observation du faciès des hydrates cimentaires

Si on en revient à l'effet de la taille de la mouture, faire varier cette dernière et donc l'épaisseur de la couche de chaux vive enrobant les agrégats/mottes de sol entraîne l'apparition selon Wang et al. (2017a) d'une forme cristalline d'hydrates de ciment sur la mouture la plus grosse après un an de cure. En effet, une mouture plus grosse suggère une surface externe des mottes plus faible, lieu où se colle la chaux anhydre. La chaux réactive se concentre donc sur ces surfaces ce qui permet d'atteindre une concentration favorable à la précipitation de nouvelle phase plus rapidement ou favorablement (sans diffusion lente des produits). Cette hypothèse va dans le sens des observations de Lemaire (2012) alors que Wang et al. (2017a) en voient les effets indirects c'est-à-dire l'apparition d'une forme cristalline d'hydrates bien développés et détectables en DRX.

Si on regarde maintenant l'évolution des courbes de porosimétrie mercure qui donne une vision plus globale (moyennée) du phénomène opérant dans le mélange limon de Héricourt/chaux on note une diminution de la porosité totale du mélange après 90 jours de cure pour la mouture la plus grande (soit 5 mm) alors qu'elle reste sensiblement invariante pour les moutures à 1 et 0,4 mm (Figure 118). Le temps ne semble pas avoir non plus une forte influence sur l'évolution des pores comme observé sur la Figure 112, hormis lorsque le limon est compacté côté sec avec une mouture de grande taille (Figure 118d). Les variations de porosités peuvent être interprétées comme une modification de la porosité initialement présente (constriction / floculation) ou bien comme le comblement de la porosité initiale par des phases néoformées produisant une nouvelle porosité de plus petite taille.

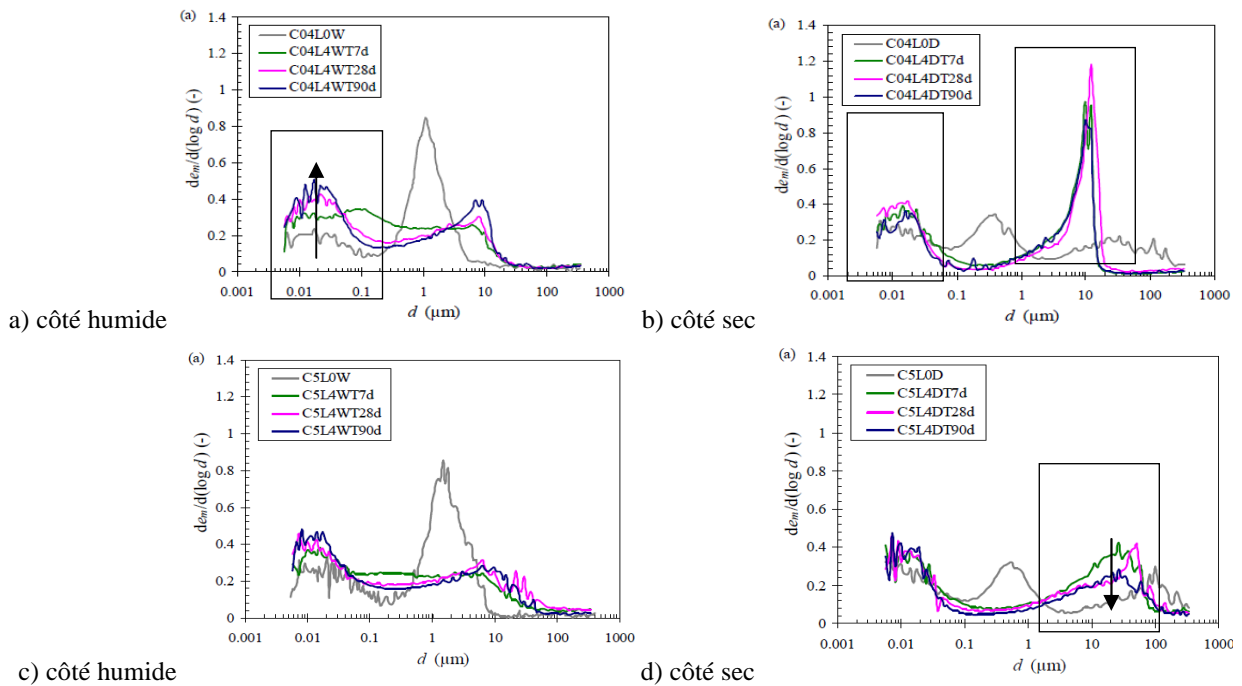
Cet exemple montre que la porosimétrie est bien un indicateur indirect de l'évolution minéralogique des sols traités (la DRX détecte des hydrates cimentaires cristallisés (lorsque en quantité suffisante) et la porosimétrie détecte une évolution des nanopores).

Plus encore, la Figure 118 montre également que la teneur en eau de compactage modifie la courbe de distribution de la taille des pores et donc le développement des hydrates cimentaires. Une quantité d'eau importante lors du compactage entraîne l'absence de macroporosité. Ce paramètre doit donc être pris en compte tout comme la courbe de granulométrie du sol pour interpréter la distribution de taille des pores dans un sol.



**Figure 118.** Distribution de taille de pores mesurée par porosimétrie mercure sur le limon de Héricourt (S pour Silt) préparé avec une mouture de 5 (S5) ou 0,4 mm (S0.4) et traité à la chaux (2%) après un temps de cure de 7, 28 et 90 jours (Wang, 2017). Le côté humide et le côté sec se réfère à des teneurs en eau de part et d'autre de l'OPN (optimum proctor normal).

Côté humide, la plus grande plasticité du sol permet le remaniement (réorganisation) des particules jusqu'à obtenir une compacité maximale. Côté sec, le matériau étant moins plastique, la réorganisation est limitée jusqu'à ce que les agrégats (micrométriques) ou les mottes (millimétriques à centimétriques) de sol soient au contact les unes des autres et dans ce cas, la mouture du sol joue un rôle sur les caractéristiques de la macroporosité (taille et quantité). Une plus grande quantité d'eau permet aussi une meilleure diffusion des ions calcium dans le sol et réduit donc l'effet de l'enrobage des agrégats/mottes par la chaux variable avec la taille de la mouture.



**Figure 119** Distribution de taille de pores mesurée par porosimétrie mercure sur l'argile de Héricourt (C pour clay) préparée avec une mouture de 5 (S5) ou 0,4 mm (S0.4) et traité à la chaux (2%) après un temps de cure de 7, 28 et 90 jours après lyophilisation dans leur état humide (Wang, 2017). Le côté humide et le côté sec se réfère à des teneurs en eau de part et d'autre de l'OPN (optimum proctor normal).

Dans le cas de l'argile de Héricourt (avec plus de 70% de particules < 2 $\mu$ m), la teneur en eau de compactage génère de la macroporosité et de la microporosité (côté sec) et de la microporosité (côté humide) (Figure 119). Dans tous les cas, une nanoporosité (pores intra-agrégat argileux) est présente et elle semble augmenter quelle que soit le mode de préparation. Dans ce cas, la présence d'une quantité d'argile plus importante (réaction pouzzolanique plus importante) et une plus grande mobilité des ions (côté humide) favorise la floculation et l'apparition d'hydrates cimentaires.

Enfin, l'étude du limon Salin de Giraud (Ying, 2017-2021) avec une teneur en fines de l'ordre de 17% (< 30%) montre que le comportement des limons peut s'avérer plus complexe. Ce limon présente, comme le limon ou l'argile d'Héricourt, une macroporosité variable en fonction de la teneur en eau de compactage (Figure 120). Cependant, le compactage côté humide ne permet pas de les éliminer complètement ce qui est une conséquence directe de la courbe granulométrique (particules de plus grande taille et indéformables). Ce limon proche du milieu marin se caractérise également par une teneur en sel (majoritairement NaCl) variable entre 0,05 et 6,76 g de sel par kg de sol, ce qui impacte l'épaisseur de la double couche des particules et donc leur degré de dispersion/agrégation. Une augmentation de la quantité de sel augmente en conséquence la macroporosité alors que la microporosité semble invariable (Figure 120a).

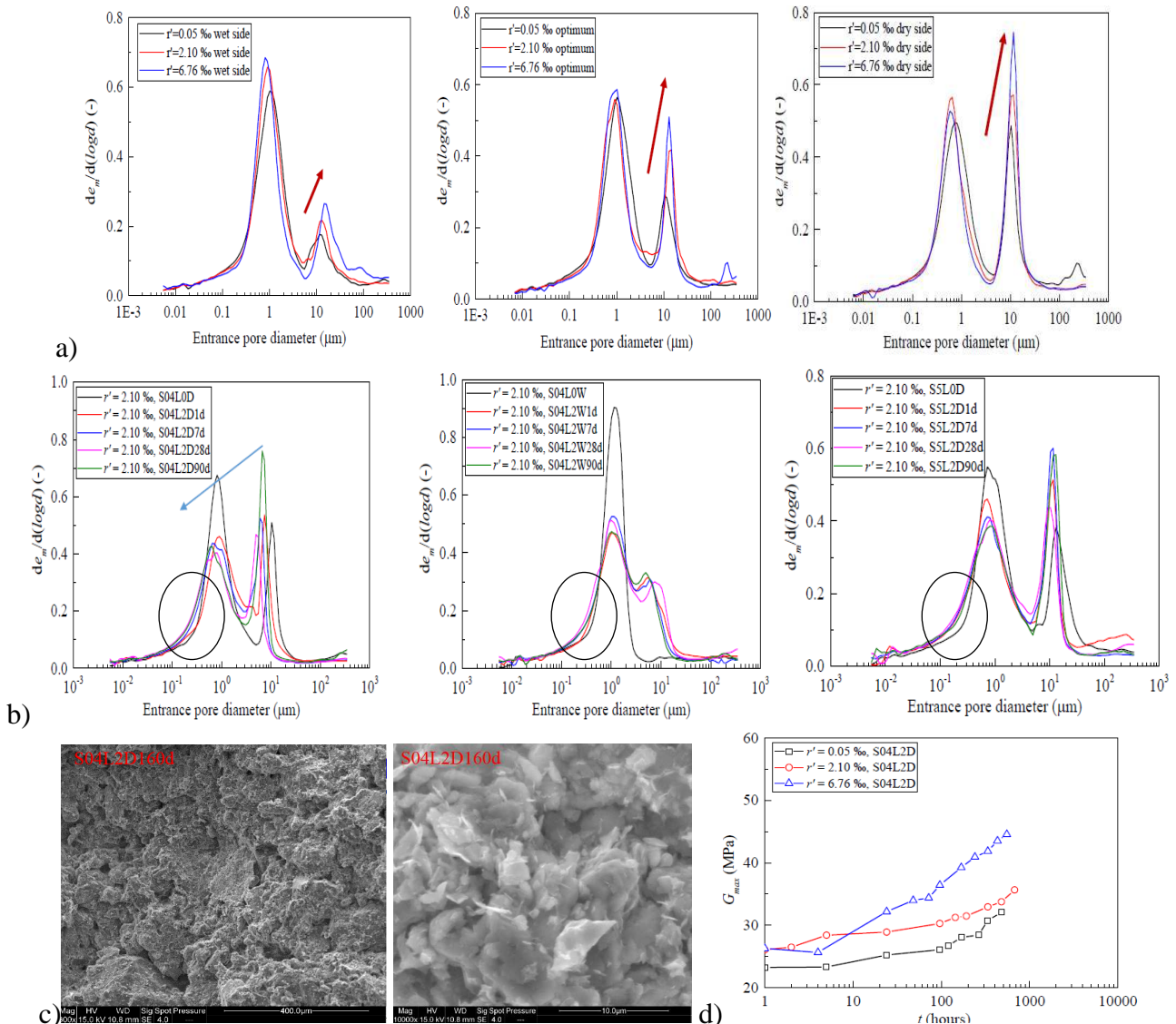


Figure 120. Distribution de taille de pores du limon de Salins de Giraud (a) avec une mouture de 5 (S5) ou 0,4 mm (S0.4) (a) avec une teneur en sel variable et compacté côté sec, humide ou à l'Opt Normal Proctor, b) traité à la chaux (2%) compacté du côté sec ou humide après un temps de cure de 7, 28 et 90 jours après lyophilisation dans leur état humide, (c) Observation MEB du limon traité après 160j de cure, (d) Evolution de  $G_{max}$  (module de cisaillement maximal représentatif de la rigidité du sol. Ce paramètre est mesuré à l'aide de vitesse de propagation des ondes dans le matériau (méthode des Bender element) (Wang, 2017)

Fait plus surprenant, malgré la présence de 17% de fines dans le limon de Salins de Giraud, on n'observe pas de nanoporosité avec ou sans traitement ce qui remettrait en cause le lien réalisé entre la minéralogie des hydrates cimentaires et la nanoporosité. On imagine dans ce cas une structure avec des particules fines qui enrobent en couche mince les particules silteuses ou sableuses. La nanoporosité serait limitée par l'absence d'une matrice argileuse continue importante et se manifeste alors dans la largeur ou le pied des pics représentatifs de la famille de pores autour de 1  $\mu\text{m}$  (pore inter particules silteuses). Une nanoporosité avec des pores < 3 nm (non détectables) n'est pas à exclure si on considère que les particules argileuses sont agrégées de manière forte compte tenu de la présence de sel (**Figure 120c**). Cette hypothèse est renforcée par le fait que seule de la kaolinite (avec des particules de très grande taille), de la chlorite et de l'illite/muscovite en agrégats peu dispersables en solution sont présents dans le sol. De plus, la faible quantité d'argiles et l'absence de montmorillonite au profit d'illite/muscovite peu réactive en présence de chaux doit contribuer à réduire ou ralentir la formation des hydrates cimentaires non observés au MEB. Néanmoins, le renforcement mécanique (rigidification) du sol se produit avec le temps de cure (**Figure 120d**) et il est favorisé par la présence de sel qui augmente la dissolution des phases par effet de la force ionique.

Au final, la thèse de [Ying \(2017-2021\)](#) d'où proviennent ces résultats est encore en cours aussi elle continue de livrer de nouveaux résultats qui doivent venir conforter les hypothèses émises quant à la microstructure de ce limon traité et le rôle du sel (de type eau de mer) sur le comportement des sols traités. Les premiers résultats corroborent le fait que les sels de type NaCl ou CaCl<sub>2</sub> renforcent les propriétés mécaniques des sols traités ([Mohd Yunus et al. 2012](#); [Mohd Yunus et al. 2017](#); [Li et al, 2014](#)) et favorise l'agregation des particules fines voire la microfissuration des agregats argileux. Les interactions entre sels et hydrates cimentaires dans les sols traités à faible quantité de traitement (en comparaison des quantités de ciment dans les bétons et mortiers) doivent également être creusées ([Xing et al. 2009](#); [Modmoltin et al, 2009](#); [Viallis-Terrisse, 2000](#)).

Parmi les autres processus qui interfèrent avec la formation des hydrates cimentaires, j'ai abordé la **carbonatation** au cours des travaux de thèse de [Si Ho \(Si Ho et al, 2018\)](#). Le ciment Portland (CEMI) a été utilisé dans cette étude contrairement à la plupart des études de traitement de sol qui mettent en œuvre des liants hydrauliques routiers ou des ciments de fondation, tous deux riches en laitiers. Dans le cadre de la thèse de [Bellagh \(2017\)](#), la **présence de sulfates** bien connus pour perturber la prise des ciments avec la formation d'ettringite, ne semble pas être un frein du point de vue géotechnique à la valorisation des sols urbains testés (sol testé avec une faible quantité d'argile et des argiles non gonflantes). Quoique contenant une teneur en sulfates supérieure à 1,5 %, les sols urbains traités avec 1% de chaux ou 5% de ciment CEM II atteignent les classes mécaniques minimales (soit 4 ou 5) ce qui permet leur utilisation en couche de forme ou en remblai. Notez que la valeur de 1,5% est souvent rencontrée dans la littérature comme seuil à partir duquel la tenue mécanique diminue à cause des réactions sulfatiques. Dans notre cas, la présence de sulfates ne semble pas poser de problème. Par contre, cette teneur en sulfates est néfaste du point de vue environnemental si on considère les résultats des tests de lixiviation. Enfin, la microstructure des sols urbains sulfatés n'a pas été abordée au cours de ce travail compte tenu de la complexité des sols testés qui sont un mélange de sol naturel et d'artefacts anthropiques, avec en plus une granulométrie caractérisée par un D<sub>max</sub> de 20 mm ce qui demande des prises d'essais ou des échantillonnages de masse importante. Rappelons que la porosimétrie par intrusion de mercure nécessite des échantillons de moins d'1 cm<sup>3</sup> ce qui ne permet généralement pas l'analyse des matrices avec des particules > à 2-5 mm.. Cette étude du comportement des sols sulfatés (avec présence de sel NaCl) devrait se poursuivre dans le cadre des thèses en cours de [Hafhiouf I. \(2018-2021\)](#) et [Kitcheh M. \(2018-2021\)](#) pour lesquelles je suis conseillère scientifique pour la partie microstructurale. Les sols étudiés dans ce cas proviennent de sebkhas algériennes.

Enfin, la **durabilité des sols traités** doit faire l'objet de beaucoup d'attention notamment dans le contexte de changement climatique. Ces matériaux sont soumis généralement à des cycles d'humidification/séchage qui doivent représenter les sollicitations climatiques subies in situ dans l'ouvrage qui va contenir le matériau traité. Ces cycles d'humidification/séchage couplé à des cycles de température et de gel concernent les parties des ouvrages les plus superficiels qui sont soumis à l'érosion de surface (ou par surverse) lorsqu'il s'agit de digues ou de remblais. Cette partie ne sera pas abordée dans ce mémoire mais elle fait l'objet des préoccupations dans le cadre d'une nouvelle thèse à partir d'octobre 2020 (thèse axée sur le couplage entre les modèles géochimiques de dégradation des géomatériaux et les conséquences mécaniques/hydrauliques sur le matériau)

### 4.3 Effet des argiles sur les mélanges autoplaçant sol/ciment - méthode du deep soil mixing ou trench mixing

Dans la méthode du « deep soil mixing » ou du « trench mixing », un sol en place est mélangé à du ciment soit sous forme anhydre soit sous forme de coulis. Cette technique est économique et ne produit pas de déchets car elle ne prévoit pas l'excavation de terres. Un vaste programme a été mené sur la technique de renforcement des sols à l'aide de cette technique à l'IFSTTAR (anciennement Laboratoire Central des Ponts et Chaussées ou LCPC et nouvellement Université Gustave Eiffel) depuis une dizaine d'années (Szymkiewicz, 2011 ; Guimond Barrett, 2013). Ce sont essentiellement les propriétés géotechniques du matériau (propriétés mécaniques et hydrauliques) qui ont été visées et plus récemment les propriétés microstructurales (notamment la porosité mesurée par intrusion de mercure).

#### Quelques éléments pour expliquer la fabrication du matériau soil mixing.

Afin de mieux comprendre les propriétés géotechniques des matériaux mixés in-situ, il est indispensable de passer par une étape d'essais en laboratoire. Le sol à traiter est séché à 40°C pendant 24h puis mélangé à sec avec du ciment anhydre spécial pour fondation CEM III/C 32.5 N CE PM-ES NF « HRC » (85% de laitier de hauts fourneaux + 15% de clinker) pour atteindre la teneur de C kg/m<sup>3</sup> de sol (C = 140 soit 8%, 170, 210 ou 280 kg/m<sub>3</sub>). Ce ciment est choisi pour sa résistance à des eaux à hautes teneurs en sulfates ou à des environnements chimiques moyennement et fortement agressifs (car potentiellement des ouvrages hydrauliques et des sols en place potentiellement sulfatés). La quantité d'eau à ajouter se situe dans la gamme d'ouvrabilité du matériau (pour avoir un matériau autoplaçant). La méthode pour obtenir un optimum de résistance mécanique consiste à se placer au début de la zone d'ouvrabilité du mélange sol/ciment en termes de rhéologie (Szymkiewicz et al., 2013). La masse d'eau ajoutée pour obtenir un mélange autoplaçant correspond alors à :

$$m_{\text{eau}} = w_L \times (\text{masse de sol sec} + \text{masse de ciment ajoutée au mélange})$$

avec  $w_L$  la limite de liquidité du sol à traiter.



Figure 121. Réalisation des mélanges sol-ciment dans un malaxeur de type Hobart (Duc et al, 2019)

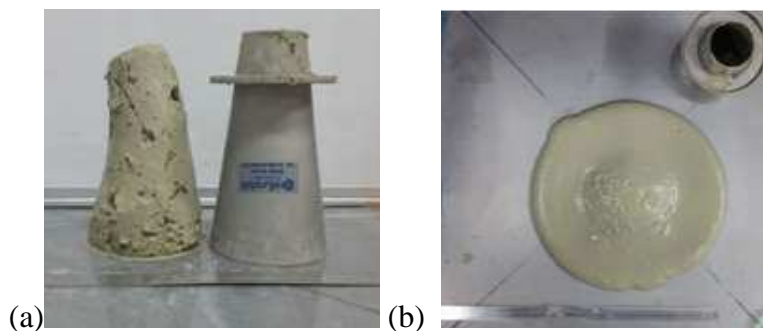


Figure 122 Exemple de l'utilisation du cône d'Abrams sur un mélange (a) avec la quantité d'eau requise pour se situer au début de la zone d'ouvrabilité et (b) avec une teneur en eau permettant d'obtenir un étalement de 30-32 cm) (Le Kouby et al, 2020)

D'autres quantités d'eau peuvent être ajoutées ce qui conduit à des mélanges plus fluides donnant des matériaux plus poreux et donc des propriétés mécaniques plus faibles avec une perméabilité plus grande. Les paramètres perméabilité et porosité (dont la relation reste difficile à estimer) sont particulièrement importants pour obtenir un matériau durable. En effet, une faible porosité permet en général de limiter l'accès des éléments chimiques agressifs ou plus simplement de l'eau à pH neutre (eau agressive pour un mélange soil mixing à pH 10-12). Pour déterminer les teneurs en eau plus élevée, un essai d'étalement au cône d'Abrams (NF EN 12350-2) de 30-32 cm a été utilisé pour réaliser des matériaux soil mixing (Le Kouby et al, 2020). Cet essai normalisé est couramment utilisé dans le domaine des bétons et mortiers alors que l'utilisation de la limite de liquidité  $w_L$  pour calculer la teneur en eau du mélange fait appel à la pratique des géotechniciens. Le matériau soil mixing est à la croisée de ces deux disciplines dont les pratiques diffèrent. Après un coulage en 3 fois dans les moules, avec tapage manuel de l'éprouvette à chaque couche pour éliminer les bulles d'air, une cure endogène (soit à teneur en eau constante) dans les moules fermés placés dans des sacs plastiques hermétiques est imposée avant essai.

### Caractéristiques microstructurales du matériau soil mixing

Les caractéristiques microstructurales des matériaux soil mixing ont été corrélées aux paramètres de la formulation du matériau soit la teneur en eau, la teneur et nature des argiles dans le sol, le temps de cure voire la température de cure et la quantité de ciment. Ces paramètres seront discutés dans le présent chapitre.

Outre l'explication des performances du matériau, les mesures de porosité permettent d'aborder l'aspect durabilité du matériau soil mixing, durabilité dont on n'a aucun aperçu par retour d'expérience sur le terrain, compte tenu que la technique reste assez récente. Or le transport des agents agressifs dépend de la porosité et des familles de pores présents dans le matériau. La taille et la quantité des pores (porosité associée à chaque famille et porosité globale) varient avec les paramètres de formulation. Contrairement aux bétons ( $C > 280 \text{ kg/m}^3$ ) qui montrent une gamme de pores très petits ( $< 50 \text{ nm}$ ) compte tenu du fait que le ciment est en quantité suffisamment importante pour envelopper tous les grains de sable ou les cailloux alors que les quantités de fines sont contrôlées (apport de filler inerte), les matériaux soil mixing présentent une distribution bimodale ce qui modifie la classification des pores rencontrés dans les bétons (**Tableau 22**).

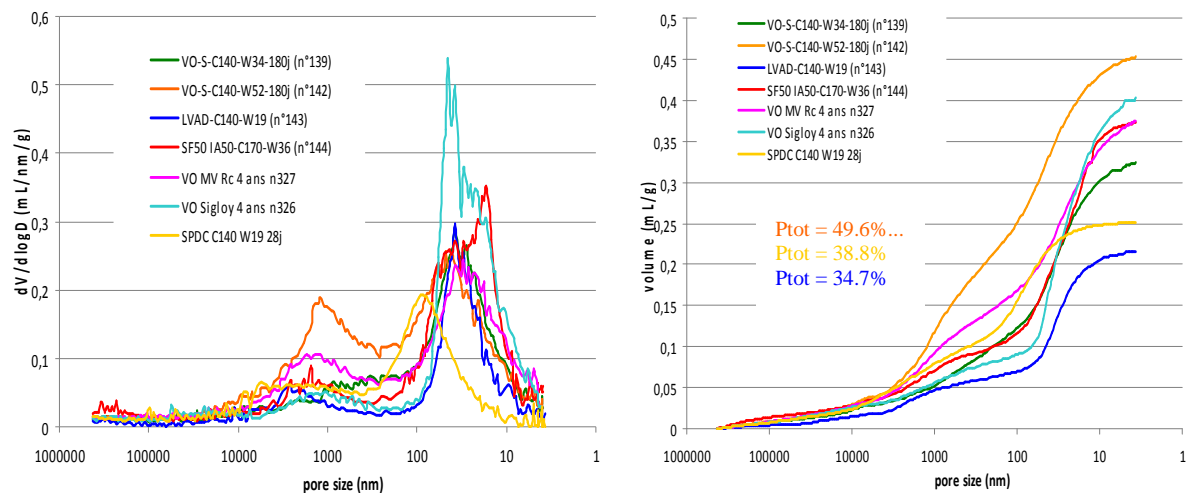
**Tableau 22. Classification des pores dans le domaine des bétons (Mehta, 1986; Mindess et al. 2002 cité par Aligizaki (2006) ; Nauleau, 2013) et classification des pores utilisée dans ce rapport pour le matériau soil-mixing.**

Identification	Diamètre moyen	Caractéristique du pore dans le béton	Caractéristique de l'eau
Micropores	$< 10 \text{ nm}$	Font partie intégrantes des CSH/pores de gel	Eau très fortement adsorbée
Mésopores	$10 - 50 \text{ nm}$	Pores capillaires	Eau soumise à des tensions de surface
Macropores	$50 - 100 \text{ nm}$	Pores capillaires	Eau libre
Bulles d'air	$> 10 \mu\text{m}$	-	Eau libre
Macropores	$50 - 100 \text{ nm}$	Pores capillaires	Eau libre

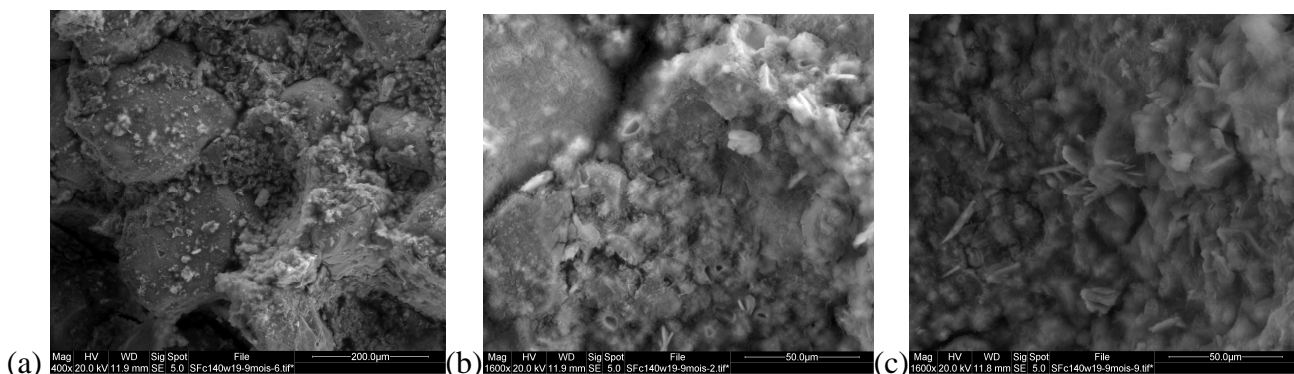
Identification	Diamètre moyen	Caractéristique du pore dans le soil mixing
Nanopores	$< 10 \text{ nm}$	Pores de gel des CSH – peu visibles
Mésopores	$10 - 150 \text{ nm}$	Pores intra-agrégat du sol notamment agrégat argileux $10-15 \text{ nm}$ Pores du mélange sol/ciment et de l'empilement des grains de ciment (clinker + laitiers) comme le montre la <b>Figure 119</b>
Micropores	Autour de $1 \mu\text{m}$	Pores capillaires (relatif au sol) associés aux espaces interagréats ou inter-particules (de sable/limon)
Macropores (et bulle d'air)	$> 10 \mu\text{m}$	Pores contenant de l'eau gravitaire (relatif au sol) associés aux espaces interagréats ou inter-mottes ou inter-particules (de sable)

Deux familles de pores sont systématiquement présentes dans les matériaux soil mixing à base de sol naturel de site comme le montre la **Figure 123** et illustrée sur la **Figure 124** alors que la porosité totale peut fortement varier d'un échantillon à l'autre soit entre 34.7 et 49.6%. Notez que les matériaux testés sur la **Figure 123** proviennent de prélèvements sur les digues de Loire sur plusieurs sites distants de plusieurs kilomètres (VOS Sigloy, VOMV Maison Vieille, SDEV (Saint Denis en Val), SPDC (Saint Pierre des

corps), SPSM, LAVD (La ville aux Dames). Une origine géologique commune des différents matériaux est renforcée par les analyses minéralogiques de la **Figure 7** qui montrent une certaine constance dans la nature des phases présentes dans ces sols (quartz feldspaths, carbonates et argiles de type illite accompagnée de kaolinite/chlorite avec peu/pas de smectite). La distribution de taille des pores est la même pour l'ensemble des matériaux soil mixing formulés à partir des matériaux des digues de Loire (avec une quantité d'eau au début de la zone d'ouvrabilité lors de la formulation) mais la quantité globale de porosité est différente (entre 35 et 49%). On observe la présence d'une famille de macropores autour de 1  $\mu\text{m}$  (pore capillaire) et la présence de nanopores entre 6 et 100 nm (matrice cimentaire mélangée à la fraction argileuse). Cette distribution vaut pour les sols qui présentent dans le squelette granulaire une distribution de taille de particules continue et avec une fraction sablo-limoneuse car la courbe granulométrique des sols renforcés par la méthode du deep soil mixing sur la **Figure 125** contrôle en grande partie la distribution des tailles de pores de la **Figure 123**. Notez que la teneur en fraction  $< 2 \mu\text{m}$  des sols de sites testés se situe entre 15 et 45%, de part et d'autre de la valeur seuil de 30% qui sépare les sables argilo-limoneux des argiles sablo-limoneuses.



**Figure 123. Porosimétrie mercure sur des matériaux soil mixing avec des sols issus de sites (site VO Sigloy et site VO Maison Vieille, site LVAD, site SPDC) ou des sols artificiels (mélange de sable de fontainebleau d'illite Arvel : SF50IA50) a) famille de pores et b) volume cumulé de mercure introduit dans le matériau (relié à la porosité totale)**



**Figure 124. Observation de la microstructure du sable de fontainebleau mélangé avec du CEM III (C140 w19 et 9 mois de cure. a) x400, b) et c) zoom sur les grains de laitiers hydratés qui développent entre eux une microporosité. La macroporosité se développe entre les grains de laitiers et les grains de sable ou entre grains de sable**

Pour les mélanges de ciment et d'argiles (ou matériau fin) réalisés en laboratoire et pris comme des matériaux modèles, la distribution de la taille des pores est le plus souvent monomodale comme on le verra dans la suite de ce chapitre. La reconstitution de sol artificiel présentant une granulométrie discontinue, crée des cas d'étude et des systèmes poreux qui ne correspondent pas au cas réel. Leur étude est intéressante pour comprendre certains phénomènes mais les résultats sont difficiles à transposer sur des sols naturels car tous les paramètres sont interdépendants et leurs effets peuvent se compenser.

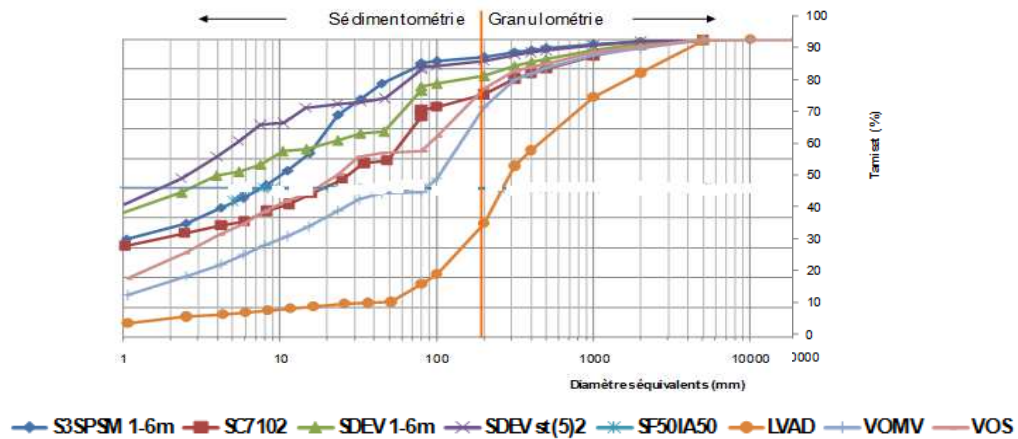


Figure 125. Courbe de distribution de taille de pores dans les matériaux naturels de sites sur les digues de Loire utilisés pour réaliser des matériaux soil mixing

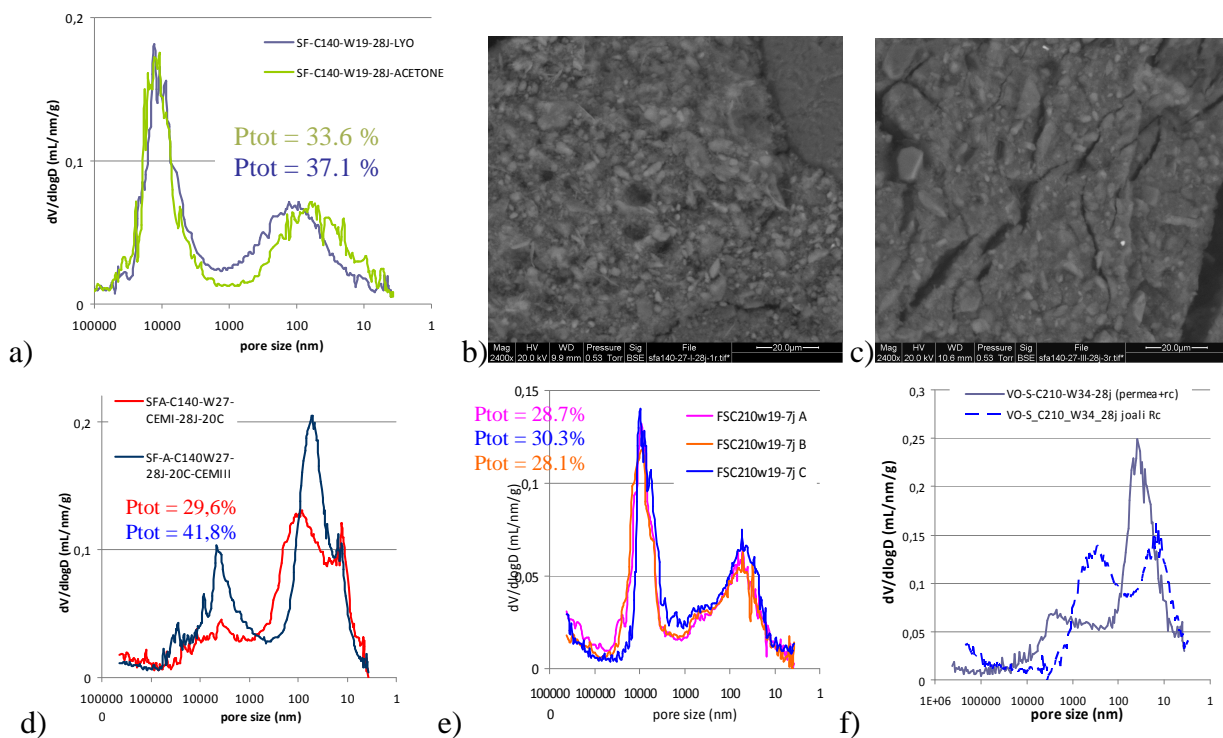


Figure 126 (a) Effet du séchage par lyophilisation ou échange eau/acétone de l'échantillon SF C140 w19 à 28j, Observation MEB de l'effet de la lyophilisation sur un matériau soil mixing avec CEM III (c/d) ou CEM I (c/d) avec C140-w27-28j, (e) Répétabilité des essais de porosimétrie mercure, (f) Essai de porosimétrie mercure après un essai de compression simple Rc et après un essai de perméabilité à l'eau en cellule triaxiale suivi d'une mesure de Rc

Les mesures de poromercure étant au centre de ce chapitre, il est important de faire quelques remarques sur cette méthode avant d'aller plus loin. Ces mesures présentent:

- une bonne répétabilité (**Figure 126e**)
- une variabilité en fonction de la technique de séchage si on compare la lyophilisation (prise comme technique de référence pour toutes les analyses de ce mémoire) à un séchage par échange eau/acétone (**Figure 126a**). La lyophilisation semble avoir un léger effet constricteur sur le réseau poreux au niveau des pores les plus petits c'est-à-dire les pores reliés à la matrice argiles/ciment. Notez que l'apparition d'une microfissuration superficielle au niveau de la pâte en présence de CEMIII (contrairement au CEMI) (**Figure 126 b, c, d**) ne semble pas ou peu contribuer à la courbe de poromercure comme le montre (**Figure 126a**). Cette fissuration spécifique au CEM III permet au MEB de visualiser des zones riches en ciment (différentiation des hétérogénéités et boulettes de sol).



- une variabilité en fonction de l'histoire de l'échantillon. L'application d'un essai de Rc avant la mesure de la porosité est peu visible (même si des microfissures sont supposées se créer) alors qu'un essai de perméabilité à l'eau réalisé à l'aide d'une cellule triaxiale a un fort impact (**Figure 126f**). Lors de cet essai, on impose une pression de 30 à 300 kPa (la valeur de 30 kPa est habituelle dans nos mesures) pour pousser le fluide dans l'espace poreux,
- La porosité totale par poromercure est somme toute assez proche de la porosité à l'eau mais elle reste généralement sous estimée compte tenu que la poromercure n'explore pas les pores en dessous de 3 nm. Des écarts de 4 à 16% sont enregistrés sur nos mesures.

Notez enfin que les points de mesure correspondant aux plus petits pores sont toujours très bruités sur nos courbes (forte variabilité de la mesure), sans doute à cause de la cinétique rapide de mesure (soit 30 s par point). Une cinétique plus longue d'acquisition des courbes de porosimétrie par intrusion de mercure serait nécessaire mais pourrait entraîner des effets similaires à ceux observés après un essai de perméabilité soit une déformation par compression du squelette poreux compte-tenu du fait qu'il ne s'agit pas d'une matrice extrêmement rigide comme dans un béton classique.

De manière synthétique, l'ensemble des résultats obtenus sur les échantillons de sol mixing prélevés sur site ou réalisés en laboratoire avec du matériau de site ou recomposés artificiellement a permis d'aboutir aux conclusions du **Tableau 23**. Dans la suite du chapitre, une illustration des résultats ayant permis de réaliser cette synthèse sera détaillée. En particulier les interactions entre argiles et ciment selon la nature de l'argile, seront décrites, de même que quelques résultats sur l'effet du temps, de la granulométrie du sol (sur des mélanges sable/argile), de la quantité d'eau du mélange et de la quantité de ciment dans le mélange. Si la plupart des résultats suivent un schéma classique, d'autres résultats notamment en faisant varier la nature de l'argile ont été plus difficiles à décrypter.

**Tableau 23. Synthèse des corrélations entre l'évolution de la Rc des mélanges de sol mixing et l'évolution de la porosité du matériau et le développement des différentes familles de pores (Le Kouby et al., 2018).**

Evaluation des variations	Résistance en compression	Porosité totale	Nano/micro porosité Intra-agrégat du mix argile/laitier	Macroporosité Inter-agrégat (effet du sable)
Temps de cure 7j -28j = court terme	↑ rapidement	↑ rapidement (formation des hydrates qui assurent une rigidification)	↑ beaucoup	↓ beaucoup
Temps de cure 28j à 365 j = long terme	Non stable à 90j ↑ lente	(au delà de 28j) ↓ peu à long terme (remplissage pas les hydrates/ effet pouzzolanique)	↑ lentement	↓ lentement
Teneur en ciment (140 à 210 kg/m <sup>3</sup> )	↑	↑ ou constant (le ciment n'est pas en quantité suffisante pour combler tous les vides)	↑ (mais parfois non visible en présence d'argile)	↓
Teneur en eau % (w début d'ouvrabilité à w étalement de 30+/-2 cm)	↓	↓	-non observé-	↑
Température de cure : 20°C à 38°C	↑ (à cours terme)	↑ (à court terme – développement des hydrates de ciment plus rapide)	Pas/peu d'effet propre de la T°C sur les diamètres ou quantité mais évolution plus rapide:	
Quantité d'argile entre 0 et 100%	↓	↑ 32 à 65% = valeur sup. à celle d'un béton durable qui doit présenter P <sub>tot</sub> < 15%	↑ liée à la présence des agrégats d'argiles et grain de laitiers – peu lié au développement des CSH	↓ effet filler de remplissage
Nature de l'argile : sensibilité à l'eau CEC, Ip ou Vbs ↑	↓	↑	↓	Micro- macroporosité ↑
Nature de l'argile Taille de particules ↑	↓	↑	↓	↑
Nature de l'argile Taux de dispersion ↑	↑ Effet filler si non sensible à l'eau	Le couplage des effets (taille particules /dispersion) peuvent de compenser	Nanoporosité ↑ (avec la porosité interne des agrégats argileux)	↓
Qualité du malaxage	↓	-non observé-	-non observé-	-non observé-

## Impact de la nature des argiles sur les performances mécaniques du matériau soil mixing : discussion autour des interactions argile/ciment

Plusieurs matériaux argileux contenant majoritairement un minéral argileux (**Tableau 24**) ont été choisis pour réaliser en laboratoire des mélanges sol/ciment. Après moulage et une cure endogène (à teneur en eau constante), la résistance en compression simple des mélanges des matériaux s'avère variable en fonction de la nature de l'argile testée. Globalement, la Rc augmente avec le temps de cure entre 28 et 90 jours (**Figure 127**) et après 3 mois de cure, la Rc n'est pas stabilisée. Ce phénomène est expliqué par la lente activation/dissolution du laitier dans le CEM III/C 32.5 N CE PM-ES NF « HRC ». Ce processus s'apparente à un processus pouzzolanique activé par le pH alcalin imposé par l'hydratation/dissolution des 15% de clinker que le ciment contient suivi potentiellement de la formation « transitoire » de portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui se dissout pour libérer des  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ . Or aucun mélange avec ou sans argile ne contient de la portlandite cristalline détectable par diffraction de rayons X (après 7 jours de cure). L'absence de précipitation de portlandite est également envisagée si les conditions thermodynamiques requises ne sont pas atteintes dans le cas d'un ciment CEM III c'est-à-dire une compétition avec des processus mettant en jeu l'argile (adsorption ou dissolution comme mentionné ci-après).

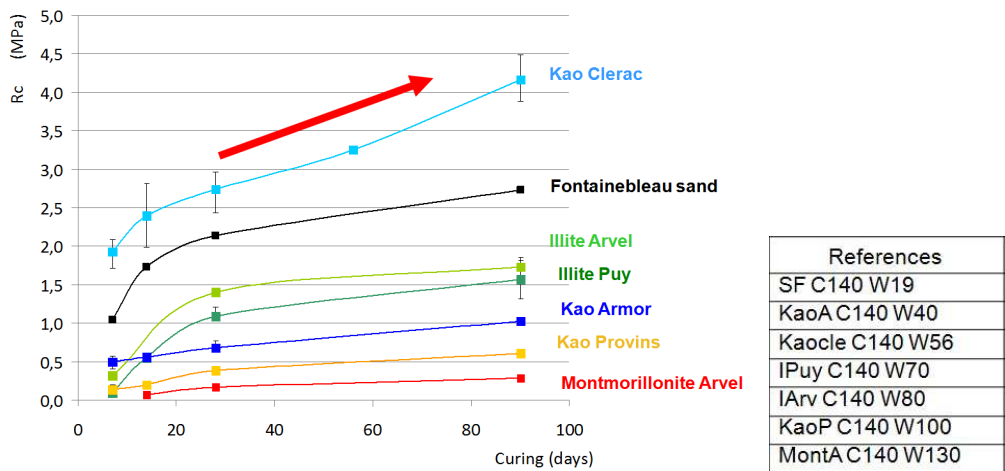
La lente évolution des propriétés mécaniques des mélanges de matériau soil mixing avec le temps est également reliée aux réactions lentes pouzzolaniques entre l'argile et le ciment. Ces réactions sont responsables de l'apparition à long terme d'hydrates cimentaires supplémentaires issus de la précipitation du silicium libérés par la dissolution de l'argile et le calcium apporté par le clinker et le laitier du ciment.

Rappelons que la composition chimique classique des laitiers de hauts fourneaux est celle d'un aluminosilicate calcique:  $\text{CaO}$  30-50%,  $\text{SiO}_2$  28-38%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8-24%,  $\text{MgO}$  1-18%,  $\text{SO}_3$  1-2,5% (max 4%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1-3%  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 2\%$  +  $\text{Mn} + \text{Ti}$  et éléments mineurs ([Johnson, 2017](#)). Celle du clinker est plus riche en  $\text{CaO}$  avec  $\text{CaO}$  62-64%  $\text{SiO}_2$  20-22%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5-6%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3-4%,  $\text{MgO}$  3-4%,  $\text{SO}_3 < 1\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 2\%$ .

**Tableau 24. Composition minéralogique obtenue par diffraction de rayons X sur poudre en appliquant la méthode chimique décrite au chapitre 1 (couplage de la méthode Rietveld, de la CEC, des mesures thermiques par ATD/ATG et des mesures chimiques par ICP/OES) ([Duc et al., 2019](#))**

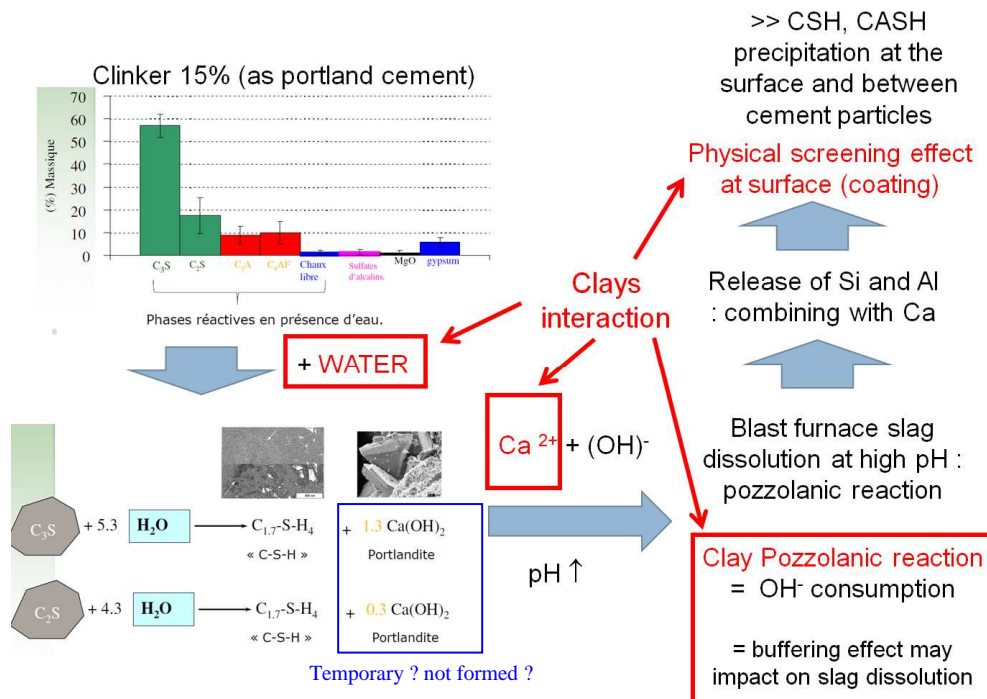
Echantillons	Quartz %	Kaol. %	Illite %	Montm. %	Feldsp. %	Calcite %	TiO <sub>2</sub> %	Teneur en eau du mélange	w <sub>L</sub>
Sable Fontainebleau (NE34) SF	100							19	--
Kaolinite Armoricaïne KaoA	12.2	74.6	12.4			0.3		40	40
Kaolinite Clérac Kao C	0.25	83	10		4		2.5	56	45,5
Illite Puy I Puy	2.8	6.8	42.8		23.3	24.1		70	50,2
Illite Arvel IA	15.5	2	70			12		80	56,7
Kaolinite Provins Kao P	12.3	76.5			6.2		4.9	100	89
Montmorillonite Arvel Mont.A	6.7		9.8	76.3	5.6	1.6		130	118

Contre toute attente, on observe que les performances mécaniques atteintes sur la **Figure 127** ne décroissent pas stricto sensu en fonction de la quantité d'eau du mélange donnée dans le **Tableau 24**, quantité corrélée à la limite de liquidité du sol mixé avec le ciment soit w<sub>L</sub> et donc indirectement à la sensibilité de l'argile à l'eau ou bien sa nature minéralogique. Comme lors de l'étude sur l'impact du séchage des argiles sur la mesure de la valeur de bleu, ce sont les kaolinites qui ne suivent pas l'ordre pré-établi par la minéralogie (soit une décroissance des Rc pour les kaolinites puis les illites et enfin les montmorillonites). La kaolinite de Clérac présente même des performances plus importantes que le sable de Fontainebleau (insensible à l'eau), la kaolinite armoricaïne quoiqu'elle demande peu d'eau présente de très faibles performances et la kaolinite de Provins présentent des performances faibles en accord avec sa demande en eau importante mais pas avec sa nature minéralogique. **Ces résultats montrent une grande variabilité de comportement au niveau des kaolinites.**



**Figure 127. Evolution des résistances en compression  $R_c$  en fonction du temps de cure pour des mélanges de matériaux argileux avec du ciment CEM III (C140 soit 8%) et une teneur en eau permettant un mélange autoplaçant (au début de la zone d'ouvrabilité – les teneurs en eau de mélange sont données dans le tableau de références sous la forme Wxx).**

Pour mieux comprendre de quelle manière l'argile interagit avec un ciment au laitier au cours de la prise du mélange, peu de littérature existe malheureusement même s'il est communément admis par tous que l'argile est nocive pour la prise cimentaire. Peu de liens clairs existent entre propriétés du granulat (ici l'argile sera considérée plus comme un filler compte-tenu de sa taille) et les pâtes durcies correspondantes. La littérature semble plus importante si on se réfère à l'action au jeune âge des matériaux substitués au ciment tels que les pouzzolanes que l'on trouve sous forme de fines (voir par exemple Heikal et al. 2000 ; Backe et al. 2001). Des mesures de conductivité sur pâte (Bennabi, 2019), de calorimétrie de réaction, de la composition chimique de l'eau de pore des pâtes en cours d'hydratation et de rhéologie sur pâte doivent permettre dans de futurs travaux (notamment la thèse de J. Amrioui qui devrait commencer en octobre 2020) de mieux comprendre les interactions argiles-ciment et potentiellement de donner des pistes sur les processus qui permettent le développement des propriétés une fois durcies.



**Figure 128. Graphique d'interactions potentielles entre l'argile et le ciment lors de son hydratation et de la phase de durcissement (Duc et al, 2019).**

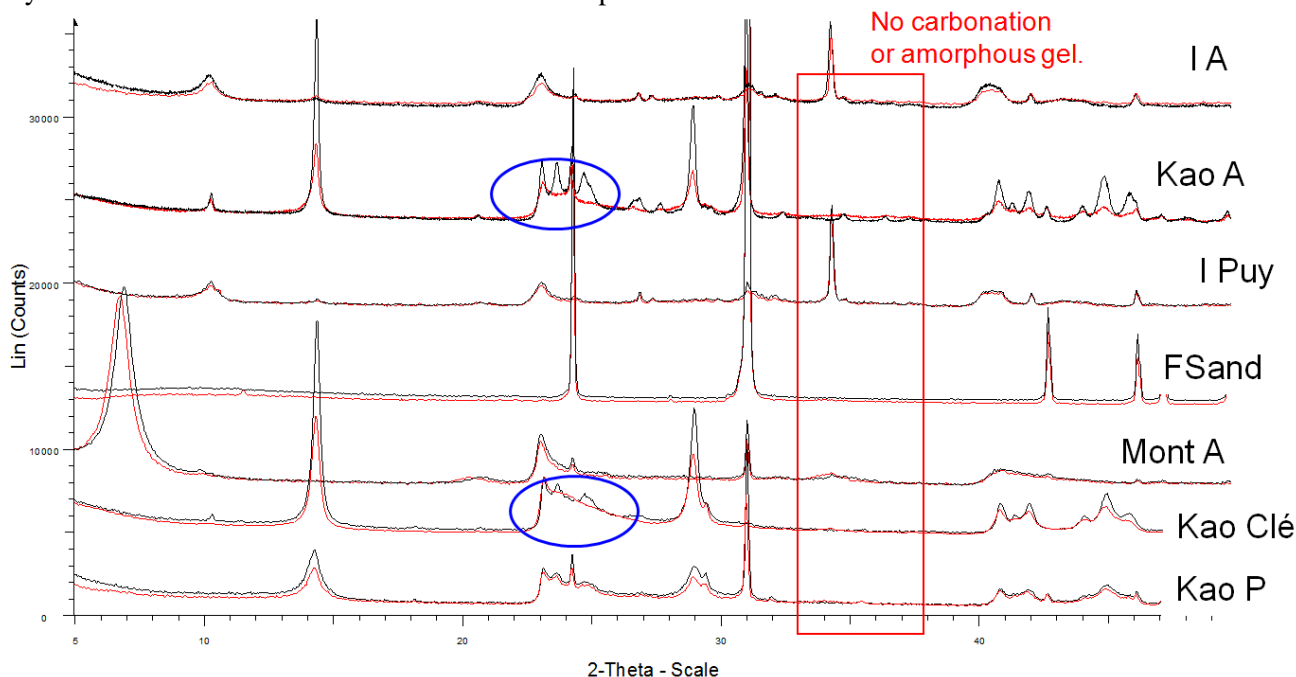
Basé sur ma connaissance actuelle, la **Figure 128** propose un certain nombre d'hypothèses pour expliquer les interactions entre le ciment et les argiles :

- **La compétition pour l'eau entre le processus d'hydratation des argiles (notamment les argiles gonflantes) et l'hydratation du ciment anhydre.** Du point de vue thermodynamique (soit les enthalpies de réaction), il devrait être possible de décrire la réaction dominante. Il faut également tenir compte de la disponibilité de l'eau selon sa quantité, sa capacité à migrer dans le milieu plus au moins fluide (la mobilité de l'eau est plus importante dans un mélange autoplaçant que dans le cas des sols traités au ciment compactés).
- **La capacité des argiles à capter par échange d'ions à leur surface le calcium provenant de la dissolution** soit de la portlandite initialement formée et responsable de l'élévation du pH (si tant est que ce minéral puisse précipiter compte-tenu des paramètres du milieu), soit de la dissolution du laitier. Si le calcium est capté par les argiles, il n'est plus disponible pour précipiter sous forme de Calcium Silicate Hydrate (CSH) ou de CASH ou autres hydrates. Si la compétition pour l'eau ou pour le Ca est le processus déterminant le comportement des matériaux soil mixing, alors la CEC des argiles devrait être un paramètre déterminant pour expliquer l'évolution des Rc.
- **L'effet tampon sur le pH de la dissolution de l'argile en milieu alcalin** imposé lors de l'hydratation des composés du clinker (qui représente seulement 15% dans le CEM III utilisé). Or le ciment CEM III réalise une prise en utilisant des réactions pouzzolaniques initiées par un pH élevé au niveau des grains de laitier. Le laitier se comporte de manière différente du clinker qui réalise une prise hydraulique seulement en présence d'eau. Le laitier nécessite un pH basique pour son activation. Or, si l'argile tamponne ce milieu (en particulier les montmorillonites qui se dissolvent facilement), les réactions de prise du laitier pourraient être inhibées. A long terme, cet effet tampon associé aux réactions pouzzolaniques mobilisant les argiles, a un effet bénéfique avec l'accroissement de la résistance mécanique par croissance de CSH additionnel (multiplication des liaisons rigidifiantes) accompagnée généralement d'un remplissage de la porosité. Si on considère que la réaction d'hydratation du laitier compte tenu de son caractère amorphe est plus rapide que la dissolution des argiles, les deux processus pourraient ne pas entrer en compétition. Si ce processus est déterminant, la mesure de la pouzzolanité (test Chapelle modifié selon [NF P18-513](#)) sur les matériaux argileux devrait être corrélée à l'évolution de la Rc sur le long terme comme par exemple entre 28 et 90 jours. Des mesures à plus long terme seraient préférables pour établir cette évolution.
- **L'effet d'écrantage physique par les argiles.** En tant que particules fines dont la taille est considérée comme inférieure à 2µm et qui se trouvent généralement plus ou moins agrégées sous forme d'amas de 10-40µm, les argiles recouvrent ou entourent les particules de ciment de taille de l'ordre de 20-40 µm. Dans ce cas, la croissance des hydrates à la surface des grains de laitiers puis leur coalescence entre grains de laitier pour former une structure rigide tridimensionnelle avec une certaine continuité est gênée par les argiles qui écrantent les liaisons. Une observation de la microstructure fine des pâtes durcies doit permettre de valider un tel phénomène proposé par [Unikowski \(1982\)](#).

Les mesures de pouzzolanité, de CEC, d'observation de la microstructure par microscopie électronique à balayage, de porosité (par intrusion mercure) et de diffraction de rayons X permettent d'aider à valider/vérifier chacun des processus cités précédemment d'interaction entre l'argile et le ciment. **Or on constate qu'aucun des paramètres mesurés ne permet d'expliquer parfaitement l'ordre des Rc mesurées sur la série des pâtes durcies réalisées à partir des argiles testées comme le montre le tableau ci-dessous ([Duc et al, 2019](#)).**

Matériau	% < 80µm	% < 2 µm	Vbs (g/100g)	wL %	wP %	Ip %	Pouzzol. gCaO/g	CEC meq /100g	Porosité totale n%	Rc kPa
KaoC	100	73	1.5	45.5	28.7	16.8	136	17	39,9	2738
IArv	--	75	5,9	56,7	30,6	26,1	124	20,4	64,7	1400
IPuy	96	57,4	5,4	50,2	34,9	15,3	124	21	54,1	1089
KaoA	100	83,7	0,8	40	27	13	86	2,3	51,2	680
KaoP	100	91	6,7	89	30,4	58,6	257	5,2	67,2	380
MARv	100	52	28	118,1	44,7	73,3	423	89	67,5	164

Pour mettre en évidence la prise hydraulique, la diffraction de rayons X est également appliquée mais elle ne montre pas de différence entre le matériau argileux avant ou après ajout de ciment (**Figure 129**): pas/peu de carbonatation, pas de portlandite formée, pas de large pic autour de  $d = 3-3.3 \text{ \AA}$  signe de la présence d'amorphe associé aux hydrates et pas d'hydrates cristallisés malgré la quantité non négligeable de ciment ajouté au mélange (12-15%). En l'absence de signe du développement des hydrates cimentaires sur les diffractogrammes et constatant une évolution incontestable des résistances mécaniques, la trace de ces hydrates est recherchée au travers des mesures de porosité.



**Figure 129. Diffractogrammes poudre sur les argiles du Tableau 24 en noir et sur les mélanges argiles 100%/ciment en rouge (C140, w au début de la zone d'ouvrabilité et 28j) (Duc et al, 2019)**

La porosité est alors utilisée comme outil pour décrire de manière indirecte l'évolution de la prise cimentaire en l'absence d'information minéralogique par DRX. Le développement d'une nanoporosité est plus particulièrement recherchée alors que la mesure de la porosité entre les feuillets d'hydrates ou intra-gel d'hydrate est hors du champ de mesure de la porométrie soit  $< 3-5 \text{ nm}$ . Notez que le protocole de préparation des matériaux soit leur commercialisation sous la forme de poudre broyée à  $20-40 \text{ }\mu\text{m}$  pour l'ensemble des argiles, excepté l'illite du Puy ou la kaolinite de Clérac broyées au laboratoire  $< 500 \text{ }\mu\text{m}$ , peuvent induire un biais dans notre étude (observation de la porosité intra-agrégat qui peut ne pas être observée dans un sol naturel non séché/broyé). Là encore, la « mouture » du sol testé soit la taille des agrégats argileux broyés industriellement, et plus encore sa saturation en eau avant le traitement comme le sont les matériaux traités sur site peuvent impacter les résultats obtenus.

La **Figure 130** présente des distributions de taille de pores très variées selon l'argile mélangée au ciment. En recherchant la trace d'une nanoporosité dans la gamme des  $3-50 \text{ nm}$  qui se développe au cours de la prise du CEM III et des mélanges sable/ciment (preuve a priori que la prise se fait correctement), on se rend compte que ce paramètre n'est pas utilisable pour attester de la prise des mélanges argiles/ciment. En effet, cette population est présente avec la kaolinite de Provins à faible  $R_c$  et absente dans la kaolinite de Clérac qui présente pourtant une  $R_c$  supérieure à celle des mélanges sable/ciment. De plus, la porosité entre  $3$  et  $50 \text{ nm}$  observée en porométrie en présence des illites Arvel ou du Puy n'est pas, comme escompté, la preuve du développement d'hydrates mais elle correspond à la porosité interne des agrégats d'illite. Une observation au MEB sur la **Figure 131** des échantillons valide le fait que les **illites ne se dispersent pas ou peu dans le milieu cimentaire lors du malaxage contrairement aux kaolinites**. Ce comportement très spécifique peut expliquer le fait que les illites, malgré une plus forte sensibilité à l'eau que les kaolinites présentent des performances supérieures. Les illites se comportent comme un « limon » sensible à l'eau. Cette difficulté à se disperser est également observée lors de la préparation des lames orientées avec l'apparition de

sédimentation sélective (les illites sédimentent plus vite que les autres argiles). Reste à savoir si un tel comportement est également observé sur des sols riche en illite initialement saturés en eau et mixés en place. Sinon il s'agit du biais énoncé ci-dessus étant donné l'utilisation d'argiles préparées industriellement.

Concernant les kaolinites, la **taille des particules argileuses** semble être un paramètre déterminant. La kaolinite de Clérac se disperse dans le milieu cimentaire comme les autres kaolinites et compte-tenu de la petite taille de ces particules, elle joue le rôle de filler « inerte » (faible CEC) ce qui explique la faible porosité totale du matériau soil mixing obtenu soit  $n = 39\%$ . A l'opposé, la kaolinite Armoricaine présente des particules sous la forme de très grandes plaquettes non flexibles qui ne permettent pas l'enchevêtrement et la coalescence correcte des hydrates cimentaires développés autour et entre les grains de ciment (grain de clinker et de laitier) localisés à la surface et entre les plaquettes. Ces plaquettes créent une porosité totale de l'ordre de  $64\%$ , porosité monomodale autour de  $500 \mu\text{m}$  et elles écrantent le développement des hydrates.

Enfin la kaolinite de Provins ou la Montmorillonite présente de fortes porosités soit  $n = 67\%$  avec sans doute dans ce cas une compétition pour l'eau et le calcium doublée d'un écrantage physique intime à l'échelle des particules.

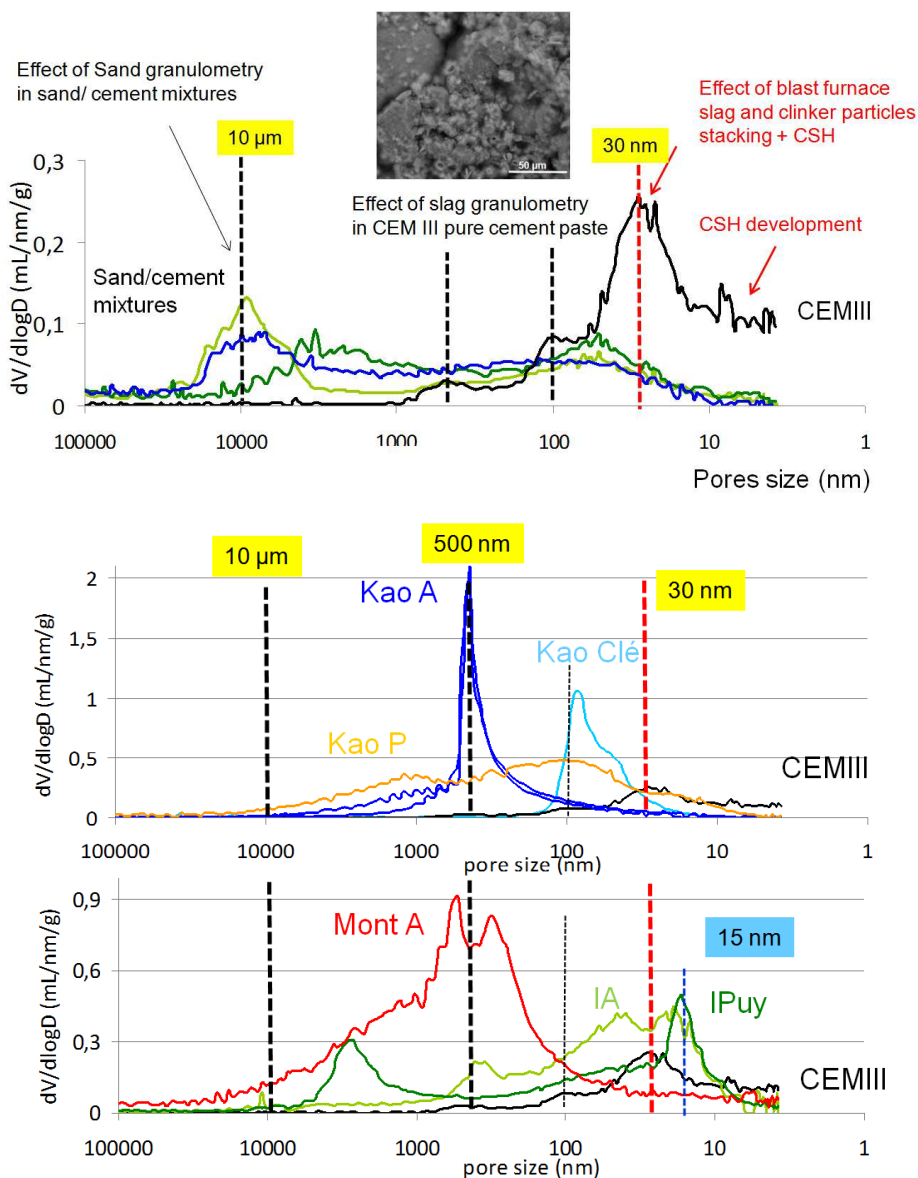
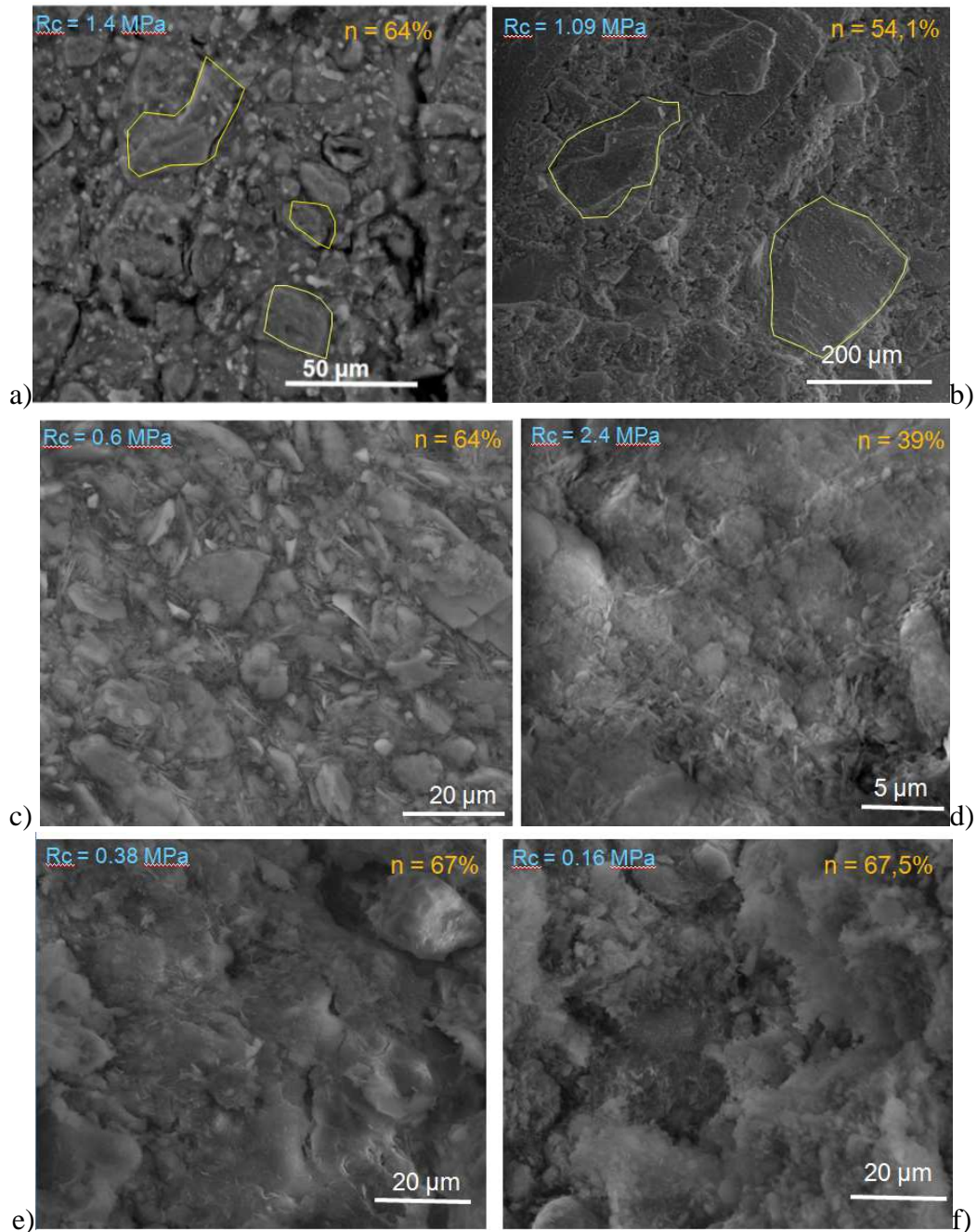
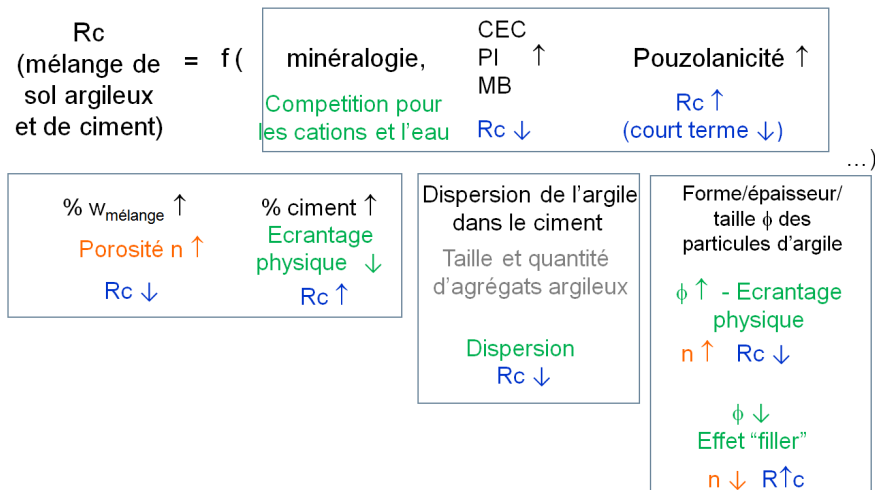


Figure 130. Observations de la porosité des échantillons de CEMIII seul ( $w=19\%$ , 28j) et de soil mixing de type sable/ciment (C210-140, 7 -28j) ou de type argile 100%/ciment (C140,  $w$  au début de la zone d'ouvrabilité et 28j) (Duc et al, 2019)



**Figure 131.** Observations au MEB de la microstructure des échantillons de sol mixing de type argile 100% / ciment (C140, w au début de la zone d'ouvrabilité et 28j). a) Illite d'Arvel, b) Illite du Puy (entourés en jaune les agrégats d'argile non dispersée de taille variable en fonction du broyage initial de la poudre), c) kaolinite Armoricaïne, d) kaolinite de Clérac, e) kaolinite de Provins, f) Montmorillonite Arvel.

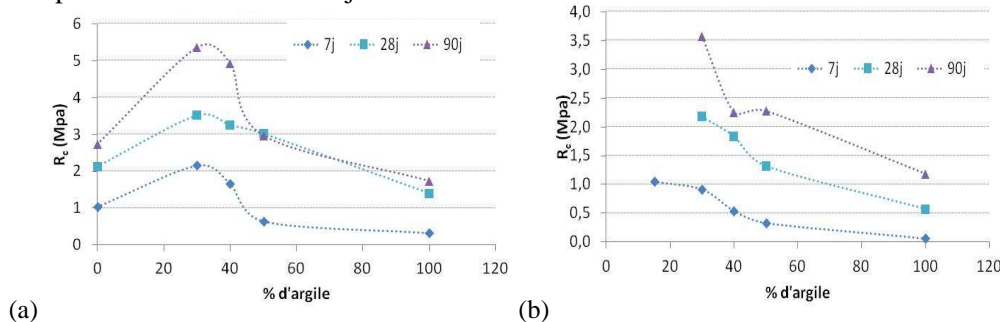
En conclusion la minéralogie des argiles testées n'est pas suffisante pour en déduire un niveau de performance mécanique des mélanges sol/ciment. Chacune des caractéristiques du matériau argileux décrites sur la **Figure 132** (couplées aux paramètres de formulation soit la teneur en eau, la quantité de ciment, le type de malaxage...) impactent la mesure de Rc. La difficulté réside dans le classement de ces paramètres selon leur importance (identification du paramètre déterminant), classement qui varie en fonction des caractéristiques du sol traité au ciment. Dans un cas, il s'agit de la faible dispersion des argiles et dans l'autre par exemple la taille des particules argileuses ou encore sa capacité à adsorber l'eau, du Ca ou à se dissoudre en milieu alcalin. La suite de ce chapitre décrit comment certaines caractéristiques des mélanges sol/ciment impactent la microstructure des mélanges durcis (et par conséquent leur performance et leur durabilité).



**Figure 132. Paramètres impactant la mesure de la résistance en compression  $R_c$  de matériau soil mixing de type argile/ciment.**

### Impact de la fraction sableuse, de la quantité d'eau du mélange et du temps de cure

La distribution de la taille des pores dans les échantillons de matériau soil mixing est corrélée à la courbe de granulométrie des mélanges sable/argile/ciment. Notez que le sable de Fontainebleau NE34 utilisé dans nos études possède 95 % de particules entre 100 et 315  $\mu\text{m}$ , les grains de ciments CEM III (clinker et laitier) possèdent des tailles de 20-30  $\mu\text{m}$  comme les agrégats d'illite Arvel (issus du broyage industriel). Avec une quantité d'argile supérieure à 30%, la quantité d'argile est suffisante pour gouverner le comportement du matériau: les grains de sable sont inclus dans la matrice argileuse qui parvient à remplir en majeure partie les vides entre les grains du sol en contact ce qui explique les courbes de  $R_c$  en cloche de la **Figure 133**. L'augmentation de la fraction argileuse au-delà de 30% entraîne une diminution de la  $R_c$ . Pour une fraction < 30%, la porosité totale du sol (notamment la macro/microporosité liée à la fraction sableuse) va impacter la  $R_c$  (argile  $\downarrow$  porosité  $\uparrow$  et  $R_c \downarrow$ ) alors que pour le matériau avec 100 % argile, l'écrantage par les argiles et/ou la compétition pour l'eau ou le Ca vont jouer.



**Figure 133. Evolution de  $R_c$  pour des mélanges de sable de Fontainebleau et d'illite Arvel en proportion variable à trois temps de cure 7, 28 et 90 jours pour un dosage en ciment de  $140 \text{ kg/m}^3$  (a) avec une teneur en eau du mélange au début de la zone d'ouvrabilité, (b) avec une teneur en eau pour obtenir un étalement à l'aide de l'essai au cône d'Abrams de 30-32 cm (b) (Le Kouby et al, 2020)**

La prise cimentaire se manifeste dans les mélanges sable / illite / ciment de la **Figure 134** par la création d'hydrates sous forme de filaments ou feuilletés distants d'environ 0,14 nm selon la littérature autour des particules du ciment (porosité non explorée par la pomomercure). Une double porosité est également observée comme attendu sur la **Figure 134**:

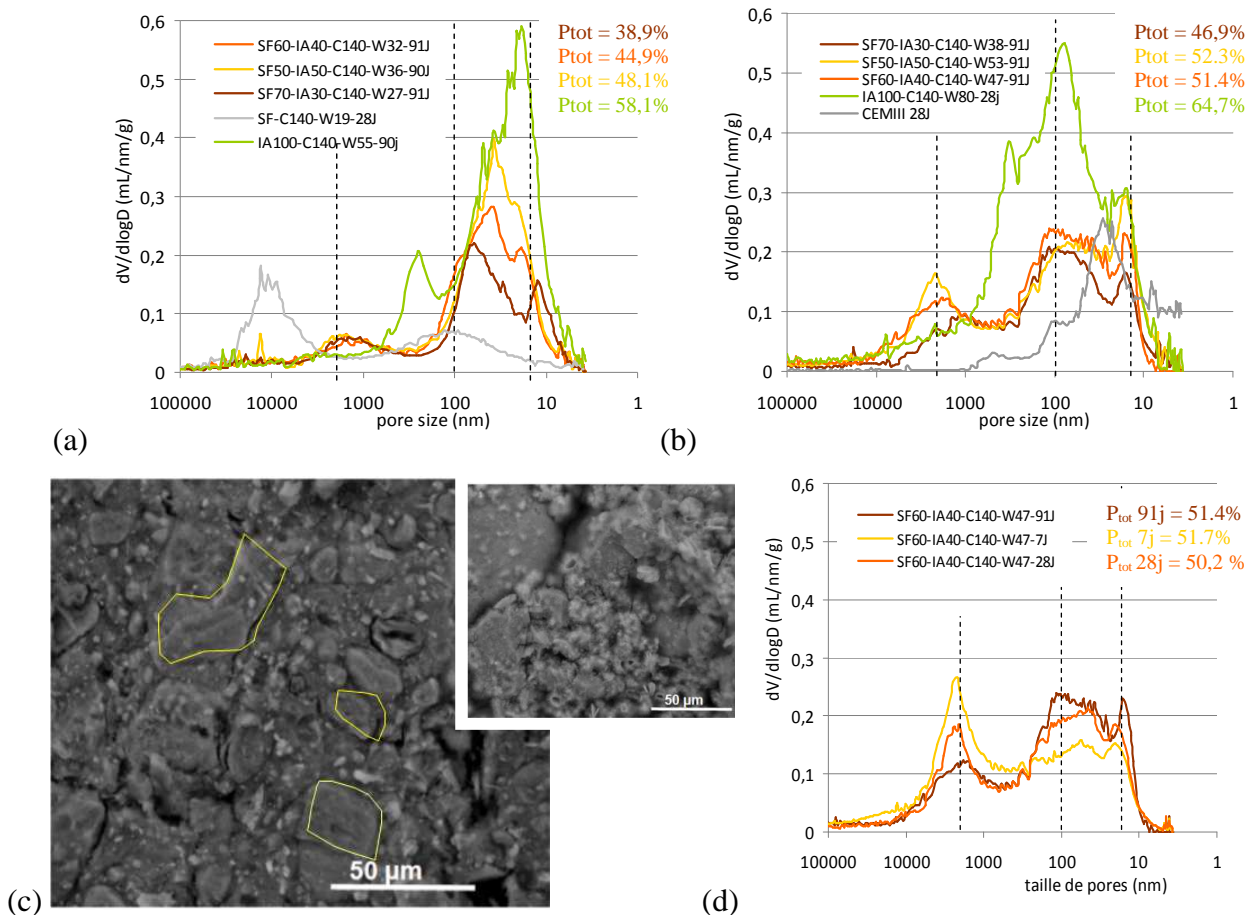
- une porosité capillaire à 1-2  $\mu\text{m}$  correspondant aux espaces interagrégats ou inter-particules,
- une porosité mésoscopique à 30-150 nm liée à la matrice cimentaire composée des grains de clinker et de laitiers qui s'hydratent et qui peuvent se mélanger aux particules/agrégats argileux (plus ou moins dispersés),



- une porosité nanoscopique intra-agrégat argileux non dispersés à 15 nm qui ne disparaît pas même en présence d'une quantité d'eau importante lors de la mise en œuvre du matériau (comme c'est le cas de la méthode 2 sur la **Figure 134b**).

Si on regarde l'effet de la quantité d'eau w% du mélange en comparant les méthodes 1 à faible w% (**Figure 134a**) et méthode 2 à forte w% (**Figure 134b**), les tailles des pores présents sont assez similaires. A forte teneur en eau, les pores capillaires (1-2  $\mu\text{m}$ ) sont plus nombreux et augmentent avec la quantité d'argile alors que les pores mésoscopiques (100 nm) ont des quantités assez similaires mais des tailles plus importantes que dans les mélanges avec une quantité d'eau plus faible. Par contre en présence d'une plus faible quantité d'eau sur la **Figure 134a**, les mésopores augmentent avec la quantité d'argile alors que les micropores peu nombreux ne semblent pas sensibles à la quantité d'eau du mélange. L'augmentation de la quantité d'eau se traduit également comme attendu par une légère augmentation de la porosité totale de 39 à 48% (méthode 1 à faible w%) contre 47 à 51% (méthode 2 à forte w%) ce qui contribue à augmenter les  $R_c$ .

Concernant l'effet du temps de cure sur la **Figure 134d**, les pores capillaires (1-2  $\mu\text{m}$ ) diminuent au cours du temps (avec le développement des phases cimentaires amorphes non visibles par diffraction de rayons X mais qui précipitent dans ces pores) et les mésopores entre 30 et 150  $\mu\text{m}$  augmentent. Ces derniers sont reliés à la création d'une porosité avec la précipitation des hydrates cimentaires autour des grains anhydres de clinker et les grains de laitiers en cours de dissolution, tous deux intimement liés avec la fraction d'argile dispersée. Ces hydrates assurent la rigidification du matériau et l'augmentation de la  $R_c$  avec le temps



**Figure 134. Effet de la quantité d'illite Arvel mélangée avec du sable de Fontainebleau et du ciment sur la courbe de distribution de taille de pores des matériaux soil mixing : (a) teneur en eau en début de la zone ouvrabilité (méthode 1), 90j de cure, (b) teneur en eau pour obtenir un étalement à l'aide de l'essai au cône d'Abrams de 30-32 cm (méthode 2), 90j de cure, (d) SF60 IA40 C140, w% par la méthode 2 à 7, 28 et 91 j de cure. (c)**

**Observations MEB des agrégats d'illite non dispersés dans la matrice cimentaire d'un échantillon d'illite/sable/ciment et observations MEB (en encart) des grains de ciment en cours d'hydratation entre les grains de sable (mélange sable/ciment)**

On retrouve ce phénomène très visible sur les mélanges de sable et de ciment (**Figure 135a**). Par contre en présence de kaolinite Armoricaïne, l'effet du temps est plus difficile à discerner. La porosité monomodale à 500 nm liée à la grande taille des particules de kaolinite semble rester invariante alors que la microporosité autour de 1-2  $\mu\text{m}$  (peu visible) diminue et la mésoporosité autour de 30-200  $\mu\text{m}$  augmente de manière encore plus ténue. La présence des pores à 500 nm écran les évolutions liées à la présence du ciment. Fait important, si les Rc diminuent avec l'augmentation de la teneur en eau (et donc avec l'augmentation de la porosité), les Rc augmentent avec le temps de cure alors que la porosité là encore augmente dans le mélange sable/ciment. Dans ce cas, la création de porosité interne au gel d'hydrates est plus importante que le remplissage des pores de plus grande taille. Dans le cas de la kaolinite et de l'illite, la porosité totale ne semble pas ou peu varier avec le temps sans doute par compensation entre les porosités créées et remplies au cours du processus de prise cimentaire.

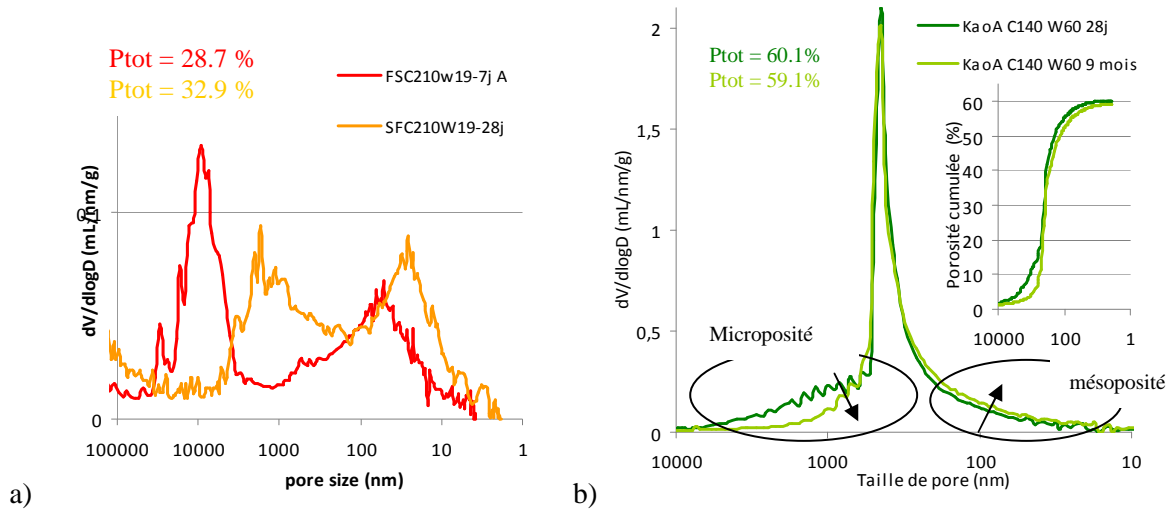


Figure 135. Effet du temps de cure sur la distribution de tailles des pores des mélanges : a) sable/ciment (C210 w 19, 7/28 j), b) Kaolinite Armor. /ciment (C140 w60, 28/90 j)

Quelques essais ont été réalisés pour mettre en évidence l'effet de la température sur la prise du ciment. En effet, afin de réduire les temps de cure, il est souvent suggéré d'augmenter la température. Si la température augmente les performances sur le court terme, il arrive généralement un moment sur le long terme où une prise à température ambiante va atteindre des performances plus importantes que le matériau curé à plus haute température. Au-delà de  $38^\circ\text{C}$  (potentiellement  $60^\circ\text{C}$ ), il est communément admis que les réactions d'hydratation ne suivent plus le même chemin thermodynamique (les phases formées ne seront plus forcément les mêmes).

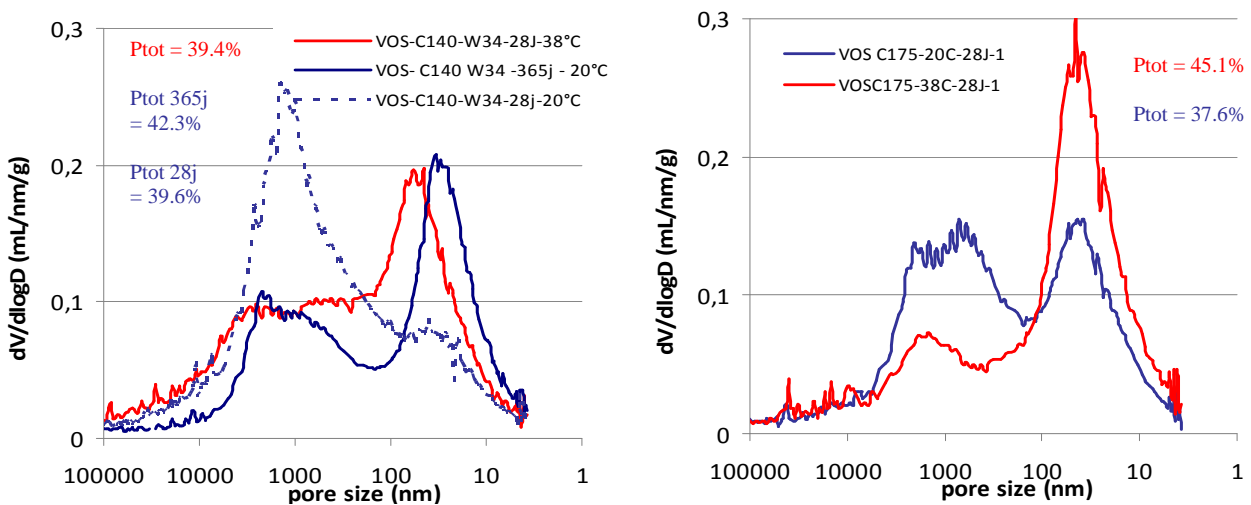
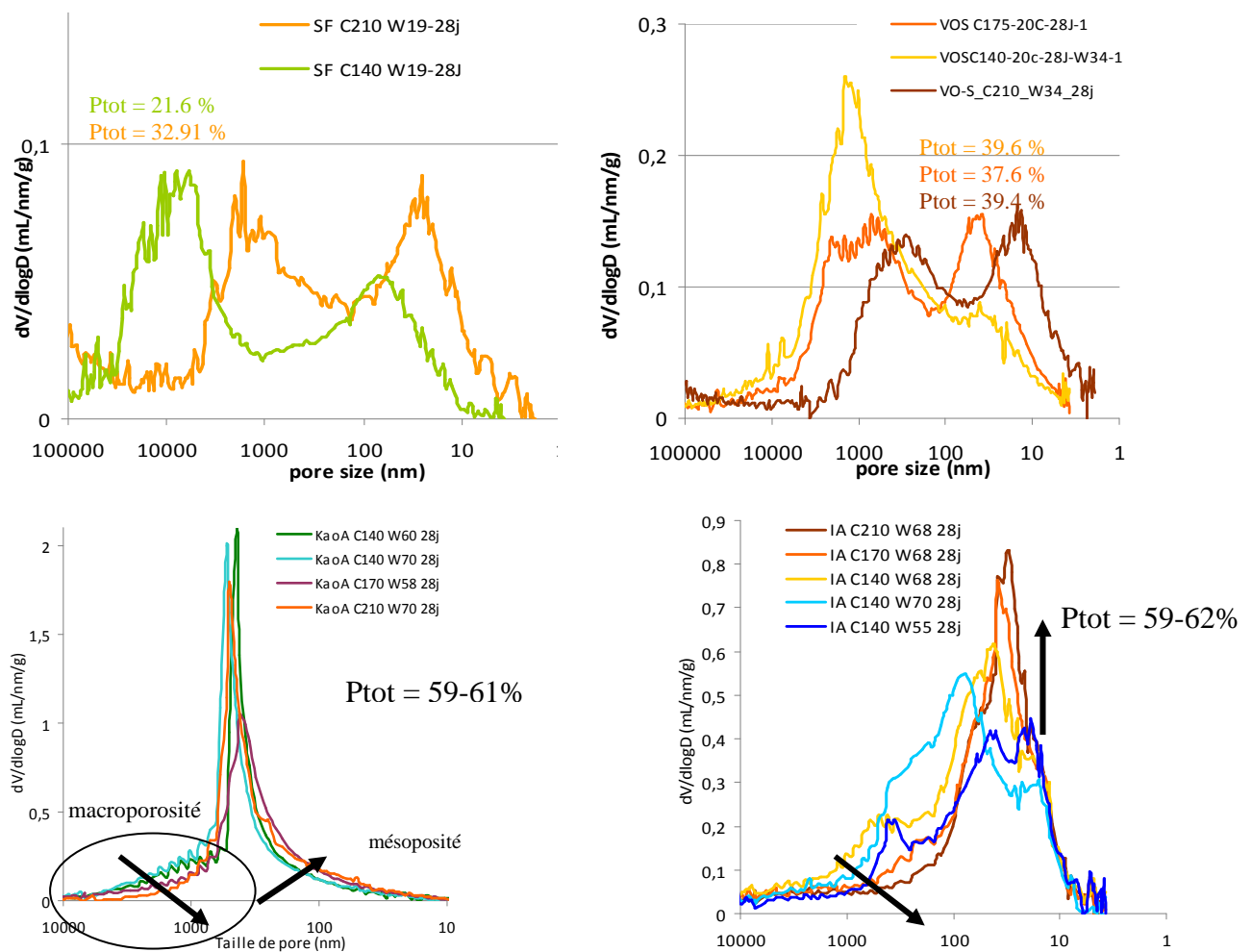


Figure 136. Effet de la température de cure sur la distribution de tailles des pores dans un mélange de sol argilo-sableux du site Val d'Orléans – Sigloy (VOS)

Les tests réalisés sur le sol du site de Val d'Orléans -Sigloy (**Figure 136**) avec  $140 \text{ kg/m}^3$  de ciment confirment qu'une cure à  $38^\circ\text{C}$  pendant 28 jours permet de se rapprocher de la structure poreuse du matériau curé 1 an en condition endogène à  $20^\circ\text{C}$ . On observe cependant quelques différences. Dans le doute, l'utilisation de la température pour accélérer des cycles de sollicitation des éprouvettes pour tester leur durabilité est à proscrire. Rappelons également qu'un séchage rapide avec de fort gradient hydrique comme c'est le cas en présence d'une température élevée va endommager fortement le matériau en générant de la fissuration. Ce même séchage réalisé très lentement ne va par contre pas générer de fissuration. La température outre sa capacité à activer les cinétiques de réaction (effet thermodynamique) va jouer aussi sur l'endommagement des matériaux au cours des cycles de sollicitations.

### Impact de la quantité de ciment et de la quantité d'eau du mélange

Lorsque la quantité de ciment augmente (de  $140$  à  $210 \text{ kg/m}^3$  alors que la quantité de ciment est de  $280\text{-}300 \text{ kg/m}^3$  dans un béton traditionnel), la quantité d'hydrates cimentaires augmente et donc la mésoporosité associée aux grains de laitiers mélangés aux agrégats argileux potentiellement présents augmente également. L'augmentation des hydrates et la diminution de la macroporosité comblée par les hydrates, explique l'augmentation de la  $R_c$  renforcée par le fait que plus les hydrates sont nombreux et plus les effets négatifs des argiles sont compensés. En effet, les argiles se trouvent enveloppées par les hydrates et non pas le contraire (l'effet d'écrantage des argiles diminue). Notez que la  $R_c$  augmente dans le sable traité au ciment par rigidification de la structure alors que la porosité totale dans ce cas augmente. La porosité dans le mélanges argilo-sableux de sol naturel du site de Val d'Orléans - Sigloy sur la **Figure 137** reste quasi constante avec l'augmentation de la quantité de ciment de même que dans l'illite ou la kaolinite armoricaine.



**Figure 137.** Effet de la teneur en ciment sur la distribution de tailles des pores des mélanges a) sable/ciment (C140/210, W19 28j), b) sol sablo-argileux du site Val d'Orléans-Sigloy/ciment (C144/175/210, w34, 28j), c) Kaolinite Armor/ciment (C140/170/210, w60-70, 28j), d) Illite Arvel/ciment 5C140-170, w 68, 28j)

## Conclusions

Ce chapitre a permis de discuter les similitudes et les différences de comportement des matériaux argileux (ou limoneux voire sableux) dans un contexte alcalin, soit en présence de solution alcaline concentrée, de chaux et/ou de ciment. Si des éléments de réactivité des argiles restent communs dans les différents systèmes étudiés, il est nécessaire de prendre en compte l'environnement spécifique du matériau (concentration de l'alcalinité, teneur en eau, type de ciment...).

Ma contribution dans ce chapitre a consisté à faire le lien entre les différents systèmes et de comprendre plus particulièrement les interactions entre argiles et ciment aux laitiers. Si l'effet des argiles est bien connu dans le génie civil qui a fixé des seuils de « propreté » ou de teneur en fines dans les granulats destinés aux mortiers/bétons, les explications claires des interactions des argiles avec le ciment restent difficiles à trouver dans la littérature. Mon travail apporte donc de nouveaux éléments ou met en avant des éléments établis voila plusieurs décennies puis oubliés.

La compréhension du mécanisme d'interaction entre ciment et argile doit permettre au final d'améliorer par exemple la formulation des matériaux soil mixing ce qui participe à la promotion d'une technique de mise en œuvre sans production de terre d'excavation ce qui est un avantage indéniable. Une meilleure compréhension de l'évolution des systèmes sol/ciment permet également d'anticiper l'évolution de ce matériau à long terme et de prévoir ainsi sa durabilité. La réflexion menée sur la durabilité des parois de soil mixing mise en œuvre pour renforcer les corps de digue est donnée pour exemple en **Annexe 3**. Ce sujet doit faire l'objet d'une nouvelle thèse qui va débiter en octobre 2020.

## Conclusions et perspectives

Comme évoqué dans l'introduction, j'ai choisi de décrire dans ce manuscrit d'habilitation à diriger des recherches de quelle manière les outils et connaissances en physico-chimie des matériaux sont utiles aux praticiens du génie civil. Les géomatériaux naturels, de par leur complexité et leurs hétérogénéités (en particulier les matériaux argileux) ont été abordés à la manière d'un « naturaliste de laboratoire ». Il s'agit d'observer le comportement à plusieurs échelles de ces matériaux grâce à un panel d'essais allant du plus simple (avec des applications sur chantier) au plus complexe (réalisé en laboratoire en milieu contrôlé) tout en laissant jusqu'à présent volontairement de côté l'approche numérique (aspect modélisation). L'objectif est de mieux comprendre les propriétés macroscopiques (hydrauliques et mécaniques) de ces matériaux à partir de leur microstructure et de leur minéralogie, une fois placés dans un environnement donné. Les comportements observés et l'origine des processus en action, sont alors expliqués en utilisant des notions simples issues de plusieurs domaines et souvent tirées de la littérature.

Mon travail a consisté à prendre en main voire développer des outils de la physico-chimie tels que la quantification de la minéralogie à l'aide de l'analyse Rietveld, validée ou affinée grâce au croisement de plusieurs techniques (DRX, CEC, ICP, ATD/ATG, granulométrie), puis de les appliquer aux cas problématiques du génie civil touchant les fondations, ouvrages hydrauliques, terrassements, granulats... Sans aller jusqu'à établir la structure minéralogique des minéraux présents dans les matériaux étudiés, il est important en tant qu'utilisateur des outils minéralogiques de connaître la robustesse et le degré de confiance que l'on peut avoir dans ces outils. Je me suis attachée à tester différentes méthodes pour juger de l'impact des modes de préparation, des protocoles de mesures et finalement de la fiabilité de ces mesures. Quoique simples de prime abord, ces aspects méthodologiques sont d'autant plus importants en géotechnique, que la variabilité des éprouvettes à tester n'est pas assez systématiquement prise en compte pour des raisons pratiques (prélèvements et échantillonnages compliqués), de coût ou de délais avec des durées d'essai longues. Cet état de fait amène donc à faire des compromis ce qui peut conduire à des résultats contestables, mais sur lesquels pourtant vont se baser des calculs de dimensionnement des structures. En cela, les tests en géotechnique et en physico-chimie se distinguent car ces derniers concernent le plus souvent de petites quantités de matériaux, avec des essais relativement rapides et surtout répétables, sous peu qu'une homogénéisation ait été faite auparavant. Les mesures en géotechnique sont quant à elles non répétables compte tenu du fait que deux éprouvettes de sols naturels pluri-centimétriques, quoique jugées similaires, ne seront jamais « parfaitement identiques ». Il faut donc raisonner sur des séries statistiques ce qui suggère un nombre d'essais important et donc des quantités de matière première à tester de l'ordre de la tonne (pour une thèse) ce qui implique un coût et du temps. De plus, extraction et conservation des échantillons de sols/roches avant les essais au laboratoire sont des étapes clé trop souvent négligées au cours de l'étude de laboratoire. De même, les matériaux naturels commercialisés (extraits, séchés, broyés...) qui sont utilisés dans les essais paramétriques de laboratoire sur sols reconstitués ne sont pas toujours représentatifs d'un matériau naturel. En effet, l'histoire du matériau avant son arrivée au laboratoire a un impact sur son état de surface comme démontré dans ce manuscrit. Cela implique un impact sur sa réactivité et très souvent (mais pas systématiquement) sur le résultat des tests macroscopiques imposés ultérieurement.

Ma contribution a donc consisté ces dernières années à étendre la pratique de la physico-chimie et des études microstructurales pour les rendre plus accessibles et systématiques en les associant à la caractérisation des propriétés d'usage des matériaux (telles que les essais mécaniques). On ne recherche généralement pas une précision au dixième près sur les mesures pratiquées mais une estimation de l'importance des processus et phénomènes pouvant opérer. L'objectif est d'identifier

le processus le plus probable qui détermine l'évolution d'un système complexe, c'est aussi ce dernier qui détermine la précision du résultat que l'on est en droit d'attendre d'un essai. Pour cela, il faut avoir une connaissance assez générale et diversifiée de l'ensemble des processus. Si la précision n'est pas toujours requise, l'estimation du pourcentage d'erreur sur les mesures obtenues comme par exemple la quantification minéralogique d'un sol doit être connue et précisée dans les études (ce qui est rarement le cas). Enfin, il est souvent nécessaire dans la pratique (par exemple des prestations d'essai) de faire un compromis entre précision des mesures et moyens/temps pour obtenir le résultat en tenant compte de l'enjeu que revêt cette mesure. Je cherche donc à avancer en ce sens en intégrant pas à pas des connaissances variées en utilisant les outils à ma disposition.

Parallèlement à l'étude des aléas afin de mieux anticiper des situations à risques, la formulation de nouveaux matériaux et la valorisation des déchets pour une économie des ressources ont constitué un des mes objectifs de recherche. Mes études ont porté initialement sur l'impact de la sécheresse sur les constructions ou le développement de l'érosion dans les ouvrages en terre de protection contre les inondations, qui sont tous deux des phénomènes liés au problème de changement climatique. Assurer la durabilité des matériaux formulés par rapport à un usage donné et dans des conditions climatiques et un environnement donné (par exemple le soil mixing, les matériaux terrassés ou les matériaux alcali-activés...) s'est imposé comme une suite logique. Dans ce contexte, l'eau est à l'origine de la majeure partie des dégradations des géomatériaux aussi les interactions entre l'eau et les argiles ont été abordées. L'originalité a été de traiter ce phénomène non seulement à l'échelle microstructurale avec l'observation de ce qui se passe à l'échelle du feuillet (par DRX par exemple) mais également dans un cadre beaucoup plus large avec la gestion d'un projet pluri-partenaire sur les impacts de la sécheresse géotechnique sur les constructions ou la construction d'un démonstrateur dans le cadre du projet Alluvium sur la construction en terre Crue. Ce travail très enrichissant, mais éloigné des laboratoires, passe par la rédaction de protocoles, de guides et recommandations pour les praticiens, en collaboration avec assureurs, bureaux d'études et constructeurs. Cette aventure menée sur plusieurs années dans le cadre du projet ARGIC (sur l'aléa retrait-gonflement des argiles) m'a permis d'appréhender la portée des actions menées en laboratoire et leur intérêt dans la pratique.

Coté laboratoire, mon intérêt s'est porté tout particulièrement sur l'approche microstructurale des géomatériaux. Afin de la rendre plus quantitative, l'utilisation de la distribution de taille de pores s'est avérée non seulement utile à la description de l'organisation des structures dans le sol mais également comme analyse minéralogique indirecte dans les systèmes évolutifs avec le temps. La porosimétrie par intrusion de mercure (quoique dépendant d'un produit toxique amené potentiellement à disparaître des laboratoires) est en effet un moyen adapté pour caractériser l'apparition de phases amorphes (tels que les produits cimentaires) ou les effets des additifs ou réactifs en faible quantité. Leur détection n'est pas possible compte tenu de la limite de détection des équipements classiques de laboratoire mais pourtant, leurs effets sont indéniables sur les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique. En l'absence d'outils puissants comme la tomographie de rayons X (souvent inadaptée aux matériaux argileux) ou la RMN du solide (particulièrement intéressante pour l'étude des matériaux cimentaires ou géopolymériques amorphes), les mesures de distribution de taille de pores plus accessibles permettent de donner de précieuses informations. Au final, si la porosité des sols est mesurée, il serait intéressant de mieux comprendre son origine et notamment sa relation avec les paramètres de taille et de forme des particules élémentaires et agrégats. Ce développement devrait à terme aider à généraliser l'explication du comportement des différentes classes de sols (par exemple lors du traitement aux liants hydrauliques ou à la chaux) voire de les regrouper selon d'autres caractéristiques non encore utilisées pour les classer. La chose n'est pas aisée compte tenu de l'interdépendance de tous les paramètres lorsque les études sur sols reconstitués sont réalisées.

Quant aux phénomènes de surface, ils gouvernent la cohésion des matériaux, la stabilité des structures et les phénomènes d'agrégation ou de dispersion des particules. Les théories de la double couche et DLVO d'interaction entre particules associées à la connaissance des propriétés thermodynamiques des matériaux (condition de dissolution, de précipitation, adsorption, dégradation thermique au gel ou au feu, oxydo-réduction...) s'avèrent souvent suffisante pour expliquer en majeure partie les changements de microstructure et de composition selon les conditions environnementales imposées. Une approche plus poussée que j'ai menée durant mon travail de thèse sur les phénomènes de surface, a permis de produire une description fine de la charge variable des argiles en prenant en compte les processus secondaires qui opèrent (échange d'ions, dissolution et réadsorption). C'est sur ces bases que je tente de comprendre désormais des systèmes naturels complexes potentiellement réactifs.

Concernant la réactivité des argiles, mon action s'est concentrée sur les interactions des argiles placées dans un milieu basique (ciment, chaux, solution alcaline). Il ne s'agit pas d'une juxtaposition des milieux (argile au contact de béton comme rencontré dans le domaine du stockage des déchets nucléaires) mais bien d'un mélange intime des argiles avec un additif. Selon la concentration de cet additif et le ratio solide sur liquide, la réactivité du système est variable de même que la microstructure obtenue au final ainsi que son évolution au cours du temps. On différencie nettement les matériaux compactés des matériaux autoplacants. Etablir les interactions possibles entre argile et ciment (notamment des ciments aux laitiers) s'est avéré une tâche assez longue, rendue difficile compte tenu des spécificités des argiles testées. Phénomène d'écrantage, compétition pour l'eau ou le calcium sont autant de processus qui expliquent l'effet néfaste des argiles présentes dans les bétons. Au final, l'expérience a montré que la minéralogie des argiles ne permet pas à elle seule d'expliquer les faibles performances mécaniques enregistrées sur certain mélange de sol et ciment mais que la taille et forme des particules ainsi que leur capacité à se disperser jouent un rôle particulier.

Enfin dans les perspectives de ce travail, j'ai identifié deux voies que je souhaiterais poursuivre. **Le premier axe de développement concerne l'introduction des outils numériques pour modéliser le transport réactif.** Plusieurs études de cas m'ont été soumises ces dernières années dans le cadre de chantier de construction. L'étude des origines d'un tassement différentiel autour d'un bâtiment construit au Qatar (**Figure 138**) m'a amené à cerner rapidement les limites d'une simple étude expérimentale et que des outils numériques étaient nécessaires notamment pour modéliser le transport réactif. En l'absence de ces outils, la démarche a consisté à traiter séparément chacun des paramètres du système et de se positionner à chaque fois dans le cas le plus défavorable. Le but était de déterminer si une couche de sol de l'ordre de 10 m, plus ou moins compacté et à base d'argile de type palygorskite et de carbonates (avec prélèvement à l'appui) était en mesure de se dissoudre suffisamment sur une période de 5 ans pour engendrer un tassement superficiel de 30 cm. Dans ces conditions et sans outils numériques, il est difficile d'apprécier la dissolution des carbonates par renouvellement d'eau de composition donnée. Trois sources possibles étaient à considérer avec des renouvellements à des fréquences variables : eau retraitée pour un arrosage superficiel quotidien, remontée capillaire d'eau de mer à proximité du site avec pompage continu en place de ces eaux, et écoulement des eaux de nappes à l'équilibre avec le milieu. Le sol était considéré comme un sol plus ou moins saturé, permettant la pénétration et la dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau de pore, condition nécessaire pour alimenter le phénomène de dissolution des carbonates. Les réactivités de la calcite et de la dolomite ont également été prises en compte. Au final, compte tenu de multiples hypothèses sur les données manquantes et avec des paramètres variables dans une certaine gamme, positionnés dans le cas le plus défavorable, la quantité maximale de carbonates dissous a été évaluée comme non compatible avec le tassement enregistré de 30 cm. Le phénomène de suffusion ayant été écarté, un défaut initial de compactage a été incriminé dans ce cas.

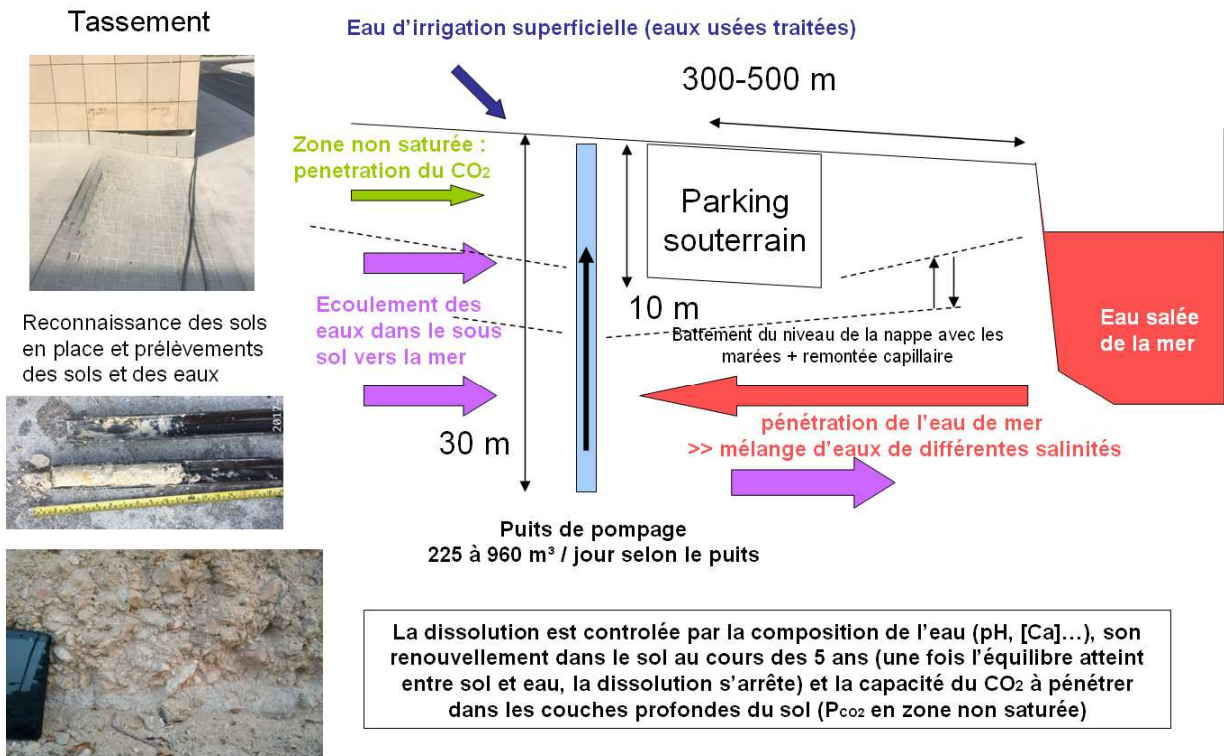


Figure 138. Schématisation du cas d'étude du Qatar : détermination de l'origine d'un tassement différentiel.

Un second cas d'étude (Figure 139) m'a fait prendre conscience également des limites des études expérimentales, soit l'étude de la dissolution d'un massif gypseux plus ou moins altéré (c'est-à-dire contenant des plans et inclusions d'argiles pour partie gonflantes).

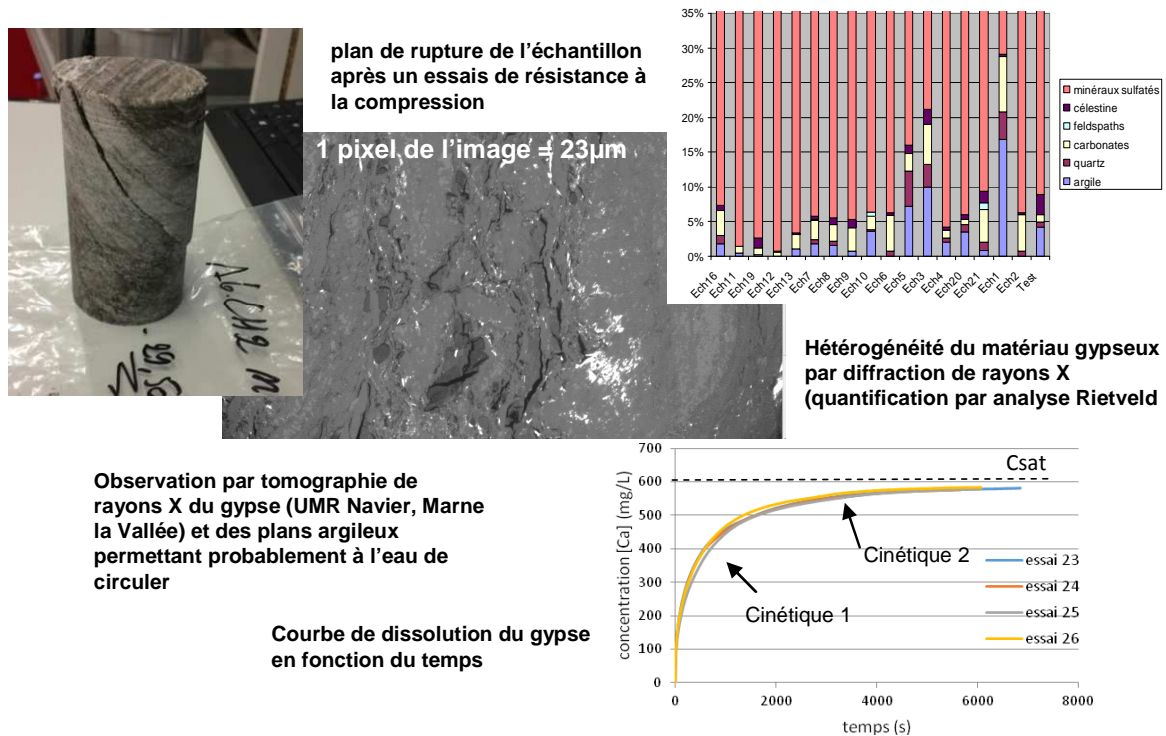


Figure 139. Schématisation du cas d'étude d'un massif gypseux : détermination de la cinétique de dissolution du gypse.



Cette étude de même que les essais de percolation réalisés sur des sols urbains grossiers et multiphasiques réalisés dans le cadre de la thèse de Bellagh (2017) m'amène à orienter mes recherches vers la modélisation du transport réactif compte tenu des besoins. Si l'évolution des systèmes en fonction du temps avec la création de gradient sera abordée, l'originalité de l'approche est de tenter de coupler altérations physico-chimiques et conséquences sur les propriétés mécaniques et hydrauliques des matériaux altérés. Ainsi les modélisations THM+GeoChim seront développées dans le cadre d'une nouvelle thèse à la rentrée 2020. Au final, cette approche devrait s'appliquer aussi bien pour évaluer la durabilité des ouvrages (par exemple l'altération des matériaux de renforcement des ouvrages enfouis dans le sol) que le développement de zones ou sites à risque (effondrement de toit de cavités, tassement d'ouvrage avec possible rupture...).

**Le second axe de développement identifié concerne les interactions entre les argiles et les composés organiques.** Jusqu'à présent mes recherches se sont concentrées sur les minéraux et composés « minéraux ». Dans le cadre de l'étude de la stabilisation du matériau terre crue, des surfactants organiques ont été introduits en tant qu'inhibiteurs de gonflement. Ces composés s'avèrent de précieux alliés dans la formulation des boues de forage ou comme additifs pour traiter des sables argileux destinés aux bétons hydrauliques ou aux bétons bitumineux (objectif économie de ressources). Ce traitement des argiles sera potentiellement appliqué dans le cadre du Projet National Terre (axe durabilité) en mettant en œuvre des essais de laboratoire mais également des tests à l'échelle 1:1 dans l'Equipex Sense City (chambre climatique de 400 m<sup>2</sup>).

Plus largement, les interactions des argiles avec des molécules organiques naturelles du sol comme la matière organique (interactions depuis longtemps étudiées par les agronomes) ou des biopolymères (comme par exemple des composés issus du bois) offrent des pistes intéressantes afin de remplacer des additifs « toxiques » ou jugés non compatibles avec les objectifs de diminution des gaz à effet de serre. Néanmoins, l'efficacité de ces « nouveaux » traitements (compatibles ou non avec une origine bio-sourcée), leur coût et la durabilité de leur effet devront également être considérés dans l'approche envisagée.

# Références

## Introduction et Annexe 1

- Andrejkovičová S., Velosa S., Gameiro A., Ferraz E., Rocha F., 2013, Palygorskite as an admixture to air lime–metakaolin mortars for restoration purposes. *Applied Clay Science*, 83–84, 2013, Pages 368–374
- Alonso-Domínguez D., Pico M. P., Álvarez-Serrano I., López M.L., 2018, New Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Clay@C Nanocomposite Anodes for Li-Ion Batteries Obtained by Facile Hydrothermal Processes *Nanomaterials*, 8(10): 808.
- Arbizzi S., Kreziak C. sous la coordination de Magnan J.-P. et Duc M., 2009, Analyse de dossiers de sinistres en vue d'établir une pathologie des désordres. *Analyse économique des techniques de confortements. Rapport scientifique du LCPC/LREP dans le cadre du projet ANR ARGIC (tâches 5 et 6)*, 65 p., 11 tabl., 35 ill., 3 ann.
- Bindu Sharmila T.K, Ayswarya E. P., Abraham B. T., Begum P.M.S., Thachil E. T., 2014, Fabrication of partially exfoliated and disordered intercalated cloisite epoxy nanocomposites via in situ polymerization: Mechanical, dynamic mechanical, thermal and barrier properties, *Applied Clay Science*, 102, 220-230
- Duc M. (2018) "Lusail Car Parks Settlement Study. Report on the sensitivity to dissolution of soils" Expertise pour QDVC (Qatar). 62p
- Frost R. L., Kristof J., 2004, Raman and Infrared Spectroscopic Studies of Kaolinite Surfaces Modified by Intercalation *Interface Science and Technology* 1, 184-215
- Gannouni A., Bagane A.B., 1999, Activation of a clay for bleaching olive oil, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 24, 6, 407-416
- Horri N., Sanz-Pérez E. S., Arencibia A., Sanz R., Frini-Srasra N., Srasra E., 2019, Amine grafting of acid-activated bentonite for carbon dioxide capture, *Applied Clay Science*, 180, 105195
- Le Berre P, 1989, Menmento Roches et minéraux industriels – les attapulgites (palygorskite) et les sépiolites. Rapport BRGM Infoterre.brgm.fr/rapports/RR-30001-FR.pdf
- Liewig N., Rautureau M., Gomes C., 2012, Les argiles et la santé humaine : D'hier à aujourd'hui, *Etude et Gestion des Sols*, 19, 3 et 4, 267 à 277. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00787066>
- Papin R., 1956, L'utilisation des argiles dans l'industrie du pétrole, *Bulletin du Groupe français des Argiles*, 7-2, 1-14 [https://www.persee.fr/doc/argil\\_0429-3320\\_1956\\_num\\_7\\_2\\_923](https://www.persee.fr/doc/argil_0429-3320_1956_num_7_2_923)
- Přikryl R., Török Á., Theodoridou M., Gomez-Heras M., Miskovsky K., 2016, Geomaterials in construction and their sustainability: understanding their role in modern society, *Geological Society, London, Special Publications*, 416, 1-22, 26 <https://doi.org/10.1144/SP416.21>
- Reiffsteck P., Duc M., (2019) Etude de la dissolution du gypse : impact de la dissolution du gypse sur les propriétés macroscopiques, Expertise pour la société ERG. 59p.
- Rudmin M., Banerjee S., Makarov B., Mazurov A., Ruban A., Oskina Y., Tolkachev O., Buyakov A., Shaldybin M., 2019, An investigation of plant growth by the addition of glauconitic fertilizer, *Applied Clay Science* 180, 105178.
- Williams L. B., Haydel S. E. Giese, R. F. Jr., Eberl D. D., 2008, Chemical and mineralogical characterization of french green clay used for healing, *Clays Clay Miner.* 56(4): 437–452.
- Yue Zhao Y., Zhang Q., Yuan W., Hu H., Li Z., Ai Z., Li Y., 2019, High efficient coagulant simply by mechanochemically activating kaolinite with sulfuric acid to enhance removal efficiency of various pollutants for wastewater treatment, *Applied Clay Science* 180, 105187.

## Chapitre 1 – Minéralogie

- ARGIC, 2009, Analyse du Retrait-Gonflement et de ses Incidences sur les Constructions. Rapport final : BRGM/RP-57011-FR, mai 2009, 92p **Duc M. Participant**
- ARGIC 2, 2015, Analyse du Retrait-Gonflement et de ses Incidences sur les Constructions - Rapport de synthèse générale du Projet ARGIC2. IFSTTAR, octobre 2015, 29 p. **Duc M. Participant**
- Bailey S. W., 1980, Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals, *American Mineralogist*, 65, 1-7.
- Baroghel-Bouny V., 2005, Nouvelle approche de la durabilité du béton. *Techniques de l'Ingénieur*. 17p.
- Bergaya F., Lagaly G., 2006, General Introduction: Clay, Clay Minerals and Clay Science. In *Hand Book of Clay Science*; Bergaya F., Theng B.K.G., Agaly G., Eds. Elsevier.
- Blanc P., 2002, Analyse pondérale des roches argiles (phase1). Report BRGM/RP-51505-FR.
- Brindley G.W., 1980, Quantitative X-Ray Mineral Analysis of Clays. In *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, Mineralogical Society Monograph, N°5. Mineralogical Society, London, 485pp
- Bur N., 2012, Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l'environnement dans le cadre du développement durable, thèse de l'université de Strasbourg.

- Caner L., 2011, Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification, HDR de l'Université de Poitiers, France.
- Casagrande A., 1932, Research on the Atterberg limits of soils. *Public Roads*, 13 8, 121-130
- Chen C-W., 2016, A mineralogical approach to use the non-qualified fine aggregates in asphalt concrete pavement, thèse de l'Université Paris Est, France. **Duc M. Co-encadrante**
- Duc M.**, 2018, "Lusail Car Parks Settlement Study. Report on the sensitivity to dissolution of soils" Expertise pour QDVC (Qatar). 62p
- Duc M.**, 2019a, Caractérisation géotechnique et environnementale des sols urbains, article soumis dans la revue Technique 'Travaux', septembre 2019.
- Duc M.**, Chen C-W., Descantes Y, Magnan J-P, 2014, Rapport bibliographique dans le cadre du contrat UNPG sur les relations entre minéralogie et valeur de bleu, 86 p
- Goodman R.E., 1980, Introduction to soil mechanics, John Wiley and Sons, New York, 478p.
- Hubert F. Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempéré. Implication minéralogique et pédologique. 2008. Thèse de l'Université de Poitiers.
- Inoue A., Bouchet A., Velde B, Meunier A., 1989, Convenient technique for estimating smectite layer percentage in randomly interstratified illite/smectite minerals, *Clays and Clay Minerals*, 37, 3, 227-234.
- Jozanikohan G., Sahabi F., Norouzi G.H., Memarian H., Moshiri B., 2016, Quantitative analysis of the clay minerals in the Shurijeh Reservoir Formation using combined X-ray analytical techniques, *Russian Geology and Geophysics*, 57, 1048–1063
- Jozanikohan G., Sahabi F., Norouzi G.H., Memarian H., Moshiri B., 2016, Quantitative analysis of the clay minerals in the Shurijeh Reservoir Formation using combined X-ray analytical techniques, *Russian Geology and Geophysics*, 57, 1048–1063
- Kleeberg, 2015, Euroclay 2015: Reinhard Kleeberg - Pioneer in Clay Science, Lecturer, <https://www.youtube.com/watch?v=2X9ExvOw5nQ>.
- Laruaz R.; Jeanneau E.; Vera R. 2013 Extraction des fractions argileuses contenues dans un échantillon brut en vue de leur analyse par diffraction des rayons x sur poudres. Centre de diffraction Henri Longchambon, Université Claude Bernard 1.
- Lautrin D., 1987, Une procédure rapide d'identification des argiles, *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 152.
- Lanson B., 2005, Crystal structure of mixed-layer minerals and their X-ray identification: New insights from X-ray diffraction profile modeling. *Clay Science, The Clay Science of Japan*, 12 (suppl. 1), pp.1-5. hal-00107001
- Lenoir T., **Duc M**, Lassabatere L., Bellagh K., 2018, A least-absolute residuals procedure for geo-environmental tagging of technosols, *Journal of Soils and Sediments*, 1-19 <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2074-4>.
- Lemee L., 2004, Caractérisation structurale de la matière organique complexe des sols et des sédiments - Dynamique et réactivité, Rapport d'HDR de l'Université de Poitiers, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00131020>
- Luzu B., **Duc M.**, Djerbi A., Gautron L., 2019, Illitic clay-based geopolymer: the study of the coupling of thermal activation with mechanochemical activation, Euroclay, 1-5 juillet 2019, Paris, France.
- Luzu B., 2017 – en cours, 'Durabilité des géopolymères' Thèse IFSTTAR/UPEM **Duc M. Co-encadrante**
- Magnan J-P., Youssefian G., 1989, Essai au bleu de méthylène et classification géotechnique des sols. *Bulletin de liaisons des laboratoires des Ponts et chaussées*, Paris, 159, 17-28.
- Mikhail R.S., Selim S.A., 1966, Adsorption of organic vapors in relation to the pore structure of hardened Portland cement paste. Highway Research Board Special Report.
- Monjoie A., Schroeder C., 2007, Phénomènes de gonflement/ retrait dans des marnes, ou schistes cartons, du Toarcien, *Revue Française de Géotechnique*, n°120-121, 183-189
- Moore D.M., Reynolds R.C., 1989, X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press, Science - 332 p.
- NF X31-130, 1999, Qualité des sols - Méthodes chimiques - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles
- Myers R.J., Bernal S.A., Gehman J.D., Van Deventer J.S.J., Provis J.L. (2015) The Role of Al in Cross - Linking of Alkali - Activated Slag Cements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (3), 996–1004..
- Neumann R., Costa G.E.L., Gaspar J.C., Palmieri M., eSilva S.E., 2011, The mineral phase quantification of vermiculite and interstratified clay minerals-containing ores by X-ray diffraction and Rietveld method after K cation exchange, *Minerals Engineering*, 24, 12, 1323-1334
- Olivari G., 1980, Mécanique des sols. Cours de l'Ecole nationale des Travaux publics de l'Etat cité par Magnan J-P., 1999, cours de Mécanique des sols et des roches de l'école National des Ponts et Chaussées.
- Pichler, B. Hellmich C., 2011, Upscaling quasi-brittle strength of cement paste and mortar: A multi-scale engineering mechanics model. *Cement and Concrete Research*, 41, 467–476.
- Pichler B., Hellmich C., Eberhardsteiner J., 2013, Effect of gel–space ratio and microstructure on strength of hydrating cementitious materials: An engineering micromechanics approach. *Cement and Concrete Research*, 45, 55–68
- Pédro G., 1994, Les minéraux argileux, 47-64, dans *pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol*. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.

- Richardson I., 1999, The nature of CSH in hardened cements, *Cement and Concrete Research*, 29, 1131-1147.
- Reiffsteck P., **Duc M.**, 2019, Etude de la dissolution du gypse : impact de la dissolution du gypse sur les propriétés macroscopiques, Expertise pour la société ERG (rapport en cours).
- Srodon J., Drits V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C.C., Eberl D.D., 2001, Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Clay-Bearing Rocks From Random Preparations. *Clays and Clay Minerals*, 49, 514-528.
- Scrivener K., Snellings R., Lothenbach B., 2016, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials* (Crc Press, 2016).
- Thiry M., Carrillo N., Franke C., Martineau N., 2013, Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes, rapport N) RT1311010MTHI du centre de géosciences CGI, <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00872214>
- Voinovitch I.A. 1971 L'analyse minéralogique des sols argileux, collection du laboratoire central des Ponts et Chaussées, Editions Eyrolles.
- Ural N., 2018, The Importance of Clay in Geotechnical Engineering, in Zoveidavianpoor M. 'Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications', ed. Petronas, open access peer-reviewed edited volume, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.75817>
- Wei X., **Duc M.**, Hattab M., Reuschlé T., Taibi S., Fleureau J.-M. 2017 Effect of decompression and suction on macroscopic and microscopic behavior of a clay rock *Acta Geotechnica* 12 (1), pp.47
- Wilson M.J. 1999, The Origin and Formation of Clay Minerals in Soils: Past, Present and Future Perspectives. *Clay Minerals*, 34, 7-25.
- Wei X., **Duc M.**, Hattab M., Reuschlé T., Taibi S., Fleureau J.-M., 2017 Effect of decompression and suction on macroscopic and microscopic behavior of a clay rock *Acta Geotechnica*, 12 (1), 47.
- Zhou X., Liu D., Bu H., Deng L., Liu H., Yuan P., Du P., Song H., 2018, XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review, *Solid Earth Sciences* 3, 16e29

## Chapitre 2 - Retrait gonflement

- Alonso E.E., Gens A., Lloret A. (1991) Double structure Model for the prediction of long term movements in expansive materials. *Proceeding of 7th International Conférence on computer methods and Avances in geomechanics*, Cairns, vol1, 541-548.
- Anderson R.L., Ratcliffe I., Greenwell H.C., Williams P.A., Cliffe S., Coveney P.V. (2010) Clay swelling - A challenge in the oilfield, *Earth-Science Reviews*, 98, 201–216
- Audiguier M. Cojean R., Geremew Z., Laribi S., Fleureau J.-M., Souli H., Cui Y.J., Tang A.-M., Mantho A., Masroufi F., Mrad M., Djeran-Maigre I., Pothier C., Didier G., Alimi-Ichola I., Tessier D., Breda N., Coquet Y., Vincente M. (2007) *Projet ARGIC (Tache 10) – synthèse bibliographique sur l'aptitude des sols argileux au retrait-gonflement*. Rapport coordonné par Armines (Centre de Géosciences) 153 p., 30 tabl., 112 fig (ANNEXE B1).
- Alshihabi O. (2002) *Etude au laboratoire du comportement d'un sol compacté non saturé : influence des cycles de séchage-humidification*, thèse de l'université des Sciences et Technologies de Lille, France 124p.
- Braudeau E., Frangi J.P., Mohtar R. H (2004) Characterizing Nonrigid Aggregated Soil–Water Medium Using its Shrinkage Curve, *Soil Science Society of America Journal*, 68 (2), 359-370.
- Bergere A., Ropers F. (2018) Les Argiles Plastiques de l'Yprésien et leur comportement capricieux, actes de la conférence JNGG 2018, Marne la Vallée. <https://www.ifsttar.fr/collections/ActesInteractifs/AII3/byAuthors.html>
- Bouziri-Adrouche S. (2007) *Etudes des mécanismes de déformation des argiles surconsolidées*, thèse de l'Ecole Centrale Paris, France.
- Bouterf A. (2010) *Fissuration des sols fins argileux et infiltration de l'eau dans les sols soumis au retrait gonflement*, rapport de Projet d'initiation à la recherche dans le cadre du master MSROE de l'ENPC /ECP/Université Paris VI.
- Duc M. Encadrante**
- Bultel. F (2001) *Prise en compte du gonflement des terrains dans le dimensionnement des revêtements des tunnels*. Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France.
- Briaud J.L, Zhang X., Moon S. (2003) Shrink Test–Water Content Method for Shrink and Swell Predictions, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 129(7), 590-600
- Colas E. (2011) *Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel de grès du du Buntsandstein : contribution à la sélection de faciès de restauration*, thèse de Université de Reims Champagne Ardenne, France.
- Collins, K., McGown, A. (1974). The form and function of microfabric features in a variety of natural soils. *Geotechnique*, 14(2), 222-254.
- Chen Y. (2018) Soil–Water Retention Curves Derived as a Function of Soil Dry Density, *GeoHazards*, 1, 3–19, doi:10.3390/geohazards1010002

- Cornelis W. M., Corluy J., Medina H., Hartmann R., VanMeirvenne M., Ruiz M. E. (2006) A simplified parametric model to describe the magnitude and geometry of soil shrinkage, *European Journal of Soil Science*, 57, 258–268
- Desbois G., Urai J.L., De Craen M. (2010) In-situ and direct characterization of porosity in Boom Clay (Mol site, Belgium) by using novel combination of ion beam cross-sectioning, SEM and cryogenic methods Motivations, first results and perspectives, external report of the Belgian Nuclear Research Centre, SCK•CEN-ER-124 10/MDC/P-26
- Delage P., Cui Y.J. (2000) L'eau dans les sols non saturés, *Technique de l'Ingénieur*, Réf : C301-1 à C301-20.
- Duc M.**, Y. J.Cui, A.M. Tang, L. Makki, J.F. Serratrice, H. Calissano, G. Bertaina, P. Reiffsteck, V. Ferber, M. Khay, A. Maloula, JP Magnan. (2008) Caractérisation du comportement de retrait gonflement de l'argile de Bavent, communication avec actes au congrès SEC2008, 1-3 septembre 2008, Marne la Vallée.
- Duc M.**, Makki L. (article non soumis NS2) Swell-shrink properties of clayey and marly soils: the density effect.
- Duc M.**, Makki L., Maloula A. (2013) Effet du séchage sur la déformation de l'argile verte de Romainville traitées à la chaux. Communication avec actes sous forme de poster au Symposium Terdouest (18-20 juin 2013), Marne la Vallée, France.
- Duc M.** Makki L. Lamas-Lopez F. J-P. Magnan (2014) Impact des cycles d'humidification-séchage sur le comportement des marnes et argiles intactes et remaniées, Actes aux Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur JNGG2014, Beauvais du 8 au 10 juillet 2014.
- Duc M.**, Serratrice J-F., Makki L., Maloula A., Magnan J-P (2009) Analyse de l'influence de la densité du sol et de sa teneur en carbonates sur son aptitude au retrait-gonflement, Rapport scientifique du LCPC/LRPC d'Aix en Provence dans le cadre du projet ANR ARGIC (tâches 18), 77 p
- Duchauffour P. (1991) *Pédologie*, ed. Masson.
- Fleureau J.M., Kheirbek-Saoud S., Soemiro R., Taibi S. (1993) Behavior of clayey soils on drying-wetting paths. *Revue Canadienne de Géotechnique*, vol. 30, pp. 287-296.
- Faure P. F., Coussot P. (2010) Drying of a model soil. *Physical Review E : Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, American Physical Society, 82 (3), pp.036303. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00541797>
- Ferber V. (2005) Sensibilité des sols fins compactés à l'humidification : apport d'un modèle de microstructure, Thèse de l'Ecole Centrale de Nantes, France.
- Gens A., Alonso E.E (1992) A Framework for the behavior of unsaturated expansive clays, *Can. Geotech. J.* 29, 1013-1032
- Ifsttar et Armines (2017) Retrait et gonflement des argiles - Caractériser un site pour la construction, guide 1. Techniques et méthodes, GTI 4-1, 46 pages. Participation à la rédaction du Guide 1 « sécheresse » commandés par la DGPR/DGALN suite au projet ARGIC et ARGIC2.
- Keren, R. (1988) Rheology of aqueous suspension of sodium/calcium montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 924-928.
- Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Zhukhlistov A.P., Belousov P.E., Timofeeva M. N. (2017) Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions, *Minerals* 2017, 7, 49; doi:10.3390/min7040049
- Kaveh H. F. (2010) Apport de l'interférométrie radar (DinSAR et PSI) pour l'étude des effets de la sécheresse géotechnique. Applications à l'Est de la région Île-de-France. Thèse de l'université Paris Est Marne la Vallée.
- Le Roy S., Plat E., Vincent M. (2009) Projet ARGIC (module B, tâches 11 et 14) – Suivi expérimental in situ de l'évolution dans le temps des teneurs en eau et des déplacements verticaux dans les sols argileux sur deux sites. Rapport BRGM/RP-56990-FR, 72 p., 67 ill.
- Makki L., **Duc M.**, Droniuc N., Reiffsteck P., Maloula A., Magnan J-P. (2008) Essais de retrait pour une meilleure classification de la sensibilité des sols à la sécheresse, communication avec actes au congrès SEC2008, 1-3 septembre 2008, Marne la Vallée
- Makki L. (2009) Comportement de retrait-gonflement des sols en période de sécheresse, thèse de l'Université Paris 6.
- Duc M. Co-encadrante**
- Makki L., **Duc M.** (article non soumis NS1) The remoulding effect on the swelling-shrinkage properties of clay-rich soils
- Merz S. (2017) Drying front formation in topmost soil layers as evaporative restraint, Non-invasive monitoring by magnetic resonance and numerical simulation, these de doctorat de la Faculté d'Agriculture de l'Université rhénane Friedrich Wilhelm à Bonn, Allemagne
- M'Ewen N.B., Pratt M.I. (1957) The gelation of montmorillonite, Part I. The formation of a structural framework in soils of Wyoming bentonite. *Trans. Faraday Soc.* 53: 535 - 547.
- Mouroux P., Margron P., Pinte J-C. (1988) La construction économique sur sols gonflants, Manuel et méthodes 14, éditions BRGM, 125p.
- Merlin F., Lombois H., Joly S., Lequeux N., Halary J-L, Van Damme H. (2002) Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites: spotting the difference, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3308-3315
- Nowamooz H. (2007) Retrait/gonflement des sols argileux compactés et naturels, thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.

- Ouffroukh H. (2004) Hydromechanical behaviour of the granular rock and localization of the deformation, these de l'Ecole Nationale des Ponts Paris, Paris, France.
- Pel L., Huinink H., Kopinga K. (2002) Ion transport and crystallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance, *Applied Physics Letters* 81, 2893-2895.
- Peron H. (2008) Desiccation Cracking of Soils. Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique de Lausanne, Suisse
- Robinet J.C. (2008) Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure (Meuse, Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique, thèse de doctorat de l'Université de Poitiers, France.
- Sridharan A., Rao A.S., Sivapullaiah Puvvadi (1986) Swelling Pressure of Clays, *Geotechnical Testing Journal* 9(1):24-33. DOI: 10.1520/GTJ10608J
- Serratrice J.F. (2009) Densité et retrait-gonflement des sols argileux et marneux. Document CETE Méditerranée, jfs i09-015, 05/02/2009, 12 p.
- Sawdy-Heritage A. M., Heritage A., Pel L. (2008) A review of salt transport in porous media : assessment methods and salt reduction treatments. In Salt weathering on buildings and stone sculptures (SWBSS), 22 – 24 October 2008, Copenhagen, Denmark.
- Saiyouri N., Hicher P. Y., Tessier D. (2000) Microstructural approach and transfer water modelling in highly compacted unsaturated swelling clays, *Mech. Cohes.-Frict. Mater.*, 5, 41-60, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1484\(200001\)5:1<41::AID-CFM75>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1484(200001)5:1<41::AID-CFM75>3.0.CO;2-N)
- Saiyouri N, Tessier D, Hicher PY (2004) Experimental study of swelling in unsaturated compacted clays. *Clay Minerals* 39: 469–479
- Truche C. (2010) Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain. Thèse de l'université de Toulouse 3, France.
- Tuller M., Or D. (2004) Clays, Clay Minerals and Soil Shrink/Swell Behavior, cours dans le cadre du CE/ENVE 320 – Vadose Zone Hydrology/Soil Physics, Spring 2004.
- Tovey, N.K. (1971) A selection of scanning electron micrographs of clays. University of Cambridge, Department of Engineering.
- Touret, O., Puns, C.H., Tessier, D. and Tardy, Y. (1990) Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg 2+ aux fortes teneurs en eau. *Clay Miner.*, 25: 217-233.
- Tessier, D. (1984) Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la ré-humectation. Thèse de l'Université Paris VII, 361 p.
- Valès F. (2008) Modes de déformation et d'endommagement de roches argileuses profondes sous sollicitations hydro-mécaniques, Thèse de l'Ecole Polytechnique, France.
- Weiss V.A., Frank R. (1961) Über den Bau der Gerüste in thixotropen Gelen
- Windaal T. (2001) Etude en laboratoire du gonflement des sols : mise au point d'un oedomètre flexible et étude du gonflement tridimensionnel, thèse de l'école Universitaire d'Ingénieurs de Lille, France.
- Yeşilbaş M., Boily J.-F. (2016) Particle Size Controls on Water Adsorption and Condensation Regimes at Mineral Surfaces. *Sci. Rep.* 6, 32136; doi: 10.1038/srep32136
- Ying Z, Cui Y-J, Benahmed N., **Duc M.** (2019) Salinity assessment for salted soil with an emphasis on the determination of dissolved salt quantity, *Geotechnical Testing Journal*, 44, <https://doi.org/10.1520/GTJ20190301>
- Yven B, Sammartino S, Geraud Y, et al (2007) Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin). *Mémoires la Société Géologique de France* 0249–7546:73–90.
- Yigzaw Z.G. (2009) Analyse des processus de retrait-gonflement de sols argileux en réponse à des sollicitations hydriques cycliques : rôle de la microstructure, thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.

### Chapitre 3 - Surface et interfaces

- ASTM D6572 (2006) Standard Test Method for Determining Dispersive Characteristics of Clayey Soils by the Crumb Test, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 04.08, ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 1–5.
- Abend, S., Lagaly, G. (2000) Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. *Applied Clay Sci.*, 16, 201-227
- Abu-Zreig M.M., Al-Akhras N. M., Nabil Attom M. F. (2001) Influence of heat treatment on the behavior of clayey soils. *Applied Clay Science*. 2001, Vol. 20(3), p. 129-135.
- Albenque T. (2012) Influence des propriétés physico-chimiques de l'eau lors des phénomènes d'érosion, Stage de master MSROE de l'Université Pierre et Marie Curie, France. M. Duc co-encadrante
- Amadu M., Pegg M.J. (2019) Analytical derivation of a pH dependent contact angle equation and the relationship to industrial processes of energy concerns *Journal of Petroleum Science and Engineering* 174 844–858
- Baird J.C., Walz J.Y. (2006) The effects of added nanoparticles on aqueous kaolinite suspensions: I. Structural effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 161-169.
- Beene G. M., Bryant R., William D. J. A. (1991) Electrochemical Properties of Illites. *J. Colloid Interface Sci.* 147, 358-369.

- Bentahar B. (2010) La nocivité des fines argileuses sur la tenue à l'eau des enrobés tièdes. Rapport du Centre d'Etude Technique de l'Equipement (CETE) d'Aix en Provence.
- Boek E.S. 2014. Molecular dynamics simulations of interlayer structure and mobility in hydrated Li-, Na- and K-montmorillonite clays. *Molecular Physics* 112 (9–10): 1472-1483
- Chassin, P., Jouany, C., Quiquampoix, H. (1986) Measurement of the surface free energy of calcium montmorillonite. *Clay Minerals*, 21, 899-907
- Chen C.W. (2016) A mineralogical approach to use the non qualified fine aggregates in asphalt concrete pavement, these de l'Université Paris Est, France **M. Duc co-encadrante**
- Chen C.W. (2012) Physical-chemical study of the possibilities for clayey sand use in road bituminous binders. Relation between methylen blue adsorption on clayey sand and clay mineralogy. Rapport de stage de Master 2 Argiles (Université de Poitiers en collaboration avec G. Christidis de l'Université La Canée (Crète). **M. Duc co-encadrante**
- Delhomme M., Labbez C., Caillet C., Thomas F. (2010) Acid-Base Properties of 2:1 Clays. I. Modeling the Role of Electrostatics, *Langmuir*, 26(12), 9240–9249
- Dios Cancela G., Huertas F.J., Romero Taboada E., Sanchez-Rasero F., Hernandez Laguna A. (1997) Adsorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites. Heats of Adsorption and Desorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 185, 343–354
- Duc M.** (2002) Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, thèse de l'Ecole Centrale Paris, France.
- Duc M.**, Gaboriaud F., Thomas F. (2003) Détermination et modélisation de la charge de surface des argiles - Rapport bibliographique. Rapport ANDRA référence C.RP.OMLE.03.001, 1-48.
- Duc M.**, Gaboriaud F., Thomas F. (2004) Détermination et modélisation de la charge de surface des argiles, Rapport ANDRA référence C. RP.OLME.04.0001 (Rapport de l'étude jan. 2003 à jan. 04). 133p.
- Duc M.**, Gaboriaud F., Thomas F. (2005a) 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, 139-147.
- Duc M.**, Gaboriaud F., Thomas F. (2005b) Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement: 2. Evidence from continuous potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 148-156.
- Duc M.**, Guedon-Dubied S., Maloula A. (2006a) 'La zétamétrie: Principe, applications et potentialité' proceeding of the JSI2006, Marnes la Vallée, 5-6 december, France.
- Duc M., Thomas F., Gaboriaud F. (2006b) Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface: A batch titration study of Na-montmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 616-625.
- Fattahi, S. M., Soroush, A., Shourijeh, P. T. (2017) The Hole Erosion Test: A Comparison of Interpretation Methods, *Geotechnical Testing Journal*, Vol. 40, No. 3, pp. 494-505.
- Fletcher P., Sposito G. (1989) The chemical modelling of clay/electrolyte interactions for montmorillonite. *Clay Minerals* 24, 375-391.
- Fowkes F.M. (1964) Dispersion force contributions to surface and interfacial tensions, contact angles, and heats of immersion. *Advances in Chemistry Series*, 43, 99-111
- Goldman L. J., Greenfield L. I. (1990) Clay liners for waste management facilities: design, construction and evaluation. Australian Groundwater Research Resource for Students and Scientists. Research Triangle Institute Research Triangle Park, North Carolina.
- Haghighi I. (2012) Caractérisation des phénomènes d'érosion et de dispersion : développement d'essais et applications pratiques, thèse de l'Université Paris Est, France.
- Haghighi I., Chevalier C., **Duc M.**, Reiffsteck P., Guédon S. (2013) Improvement of Hole Erosion Test and Results on Reference Soils, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, Vol. 139, No. 2, pp. 330-339.
- Haghighi I. , Martin T., Reiffsteck P., **Duc M.**, Szymkiewicz F., Chevalier C. (xxxx) An automated crumb test procedure to estimate the soil disaggregation properties in contact with water, soumis dans *European Journal of Environmental and Civil Engineering*.
- Huttinger K.J., Hohmann-wien S., Krekel G. (1992) A method for the determination of the acid-base interactions of the work of adhesion at solid liquid interface, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6, 3, p 317-331.
- Israelachvili J.N. (1992) Intramolecular and surface forces. Harcourt Brace Jovanovich, publishers academic press, 450p.
- Katti D.R., Srinivasamurthy L., Katti K.S. (2015) Molecular modeling of initiation of interlayer swelling in Na-montmorillonite expansive clay, *Revue canadienne de géotechnique*, 52(9): 1385-1395, <https://doi.org/10.1139/cgj-2014-0309>
- Luzu B. (2017-2020) Durabilité des géopolymères, thèse en cours de l'Université Paris Est, France. **M. Duc co-encadrante**
- Luzu B., Duc M., Djerbi A., Gautron L. (xxxx) High performance illitic clay-based geopolymer: influence of thermal/mechanochemical activation on strength development, soumis en mai 2020 dans *Applied Clay science*, soumis.

- Masson L., **Duc M.**, Guédon J-S., Bourgès A., Mertz J-D., Keita E. (2020a) Stabilisation du gonflement d'une montmorillonite par l'utilisation d' $\alpha,\omega$ -diaminoalcanes en tant qu'inhibiteur de gonflement, actes des JNGG2020, Lyon, France.
- Masson L., Guédon J-S., Mertz J-D., Keita E., **Duc M.**, Bourgès A. (2020b) Swelling inhibitors for clay materials: Comparison of industrial and natural surfactants, 14e International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone (STONE 2020), 7-12 September 2020, Gottingen, Germany <http://stone2020.uni-goettingen.de/>
- Mosser-Ruck R., Devineau K., Charpentier D., Cathelineau M. (2005) Effects of ethylene glycol saturation protocols on XRD patterns: a critical review and discussion. *Clays and Clay Minerals*, Clay Minerals Society, 53 (6), 631-638. hal-01876678
- Newton A.G., Sposito G. Molecular (2015) Dynamics Simulations of Pyrophyllite Edge Surfaces: Structure, Surface Energies, and Solvent Accessibility, *Clays and Clay Minerals*, 63, 277-289
- Paineau E. N. (2011) Transition de phases dans les argiles. Influence de la minéralogie et de la morphologie. Comportement sous écoulement et sous champs, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Pham T-L., Maloula A., **Duc M.**, Reiffsteck P., Chevalier C., Guedon J.S. (2007) Dispersion par un fluide de la fraction fine argileuse contenue dans les milieux poreux que sont les sols, actes des 32ème journées du Groupe Francophone d'Humidité et transferts en milieux poreux (GFHN) à Nantes, 21-22 novembre 2007.
- Pham T.L. (2008) Erosion et dispersion des sols argileux par un fluide, thèse de l'Université Paris Est, France. **Duc M. co-encadrante**
- Prélot B. (2001) Mesure de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- Reddi L.N., Lee I.M., Bonala M.V.S. (2000) Comparison of Internal and Surface Erosion Using Flow Pump Tests on a Sand-Kaolinite Mixture, *American Society for Testing and Materials*, pp. 116-122.
- Riddick T. (1968) Control of colloid stability through zeta potential. Livingstone, Bull. Co. Wynnewood, Pennsylvania.
- Souto E. (1994) Effet des échanges ioniques sur la stabilité des milieux poreux argileux, thèse de l'INPL, Nancy, France.
- Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. (1970) Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems, *Croat. Chem. Acta*, 42, p 223-245.
- Tazi S., Rotenberg B., Salanne M., Sprik M., Sulpizi M. (2012) Absolute acidity of clay edge sites from ab-initio simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier, 94, 1 - 11.
- Thomas, F., Michot, L.J., Vantelon, D., Montarges, E., Prélot, B., Cruchaudet, M., Delon J.F. (1999). Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159, 351-358.
- Tournassat C., Greneche J-M., Tisserand D., Charlet L. (2004) The titration of clay minerals. Part I. Discontinuous backtitration technique combined CEC measurements, *J. Colloid Interface Sci.*, 273(1), 224-233.
- Tournassat C., Ferrage E., Poinsignon C., Charlet L. (2004) The titration of clay minerals. Part II. Structural-based model and implications for clay reactivity, *J. Colloid Interface Sci.*, 273(1), 234-246.
- Villieras F., Yvon J. Cases J.M., Zimmermann J.L., Baeza R. (1992a), Titration and location of iron II in talc and chlorite: a new method based on mass spectrometric analysis of the gases released during thermolysis. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Serie II: Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de la Terre et de l'Univers* 315, 1201-1206.
- Villieras F., Cases J. M., François M., Michot L. J., Thomas F. (1992b) Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789-1795.
- Vittoz C. (1992) 'Etude de l'acido-basicité des surfaces par mouillage et XPS. Applications aux aciers inoxydables.' thèse de l'institut national polytechnique de Grenoble.
- Wan, C.F., and Fell, R. (2004) Investigation of rate of erosion of soils in embankment dams. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, Vol. 30, No. 4, pp. 373-380.
- Wang M. C., Jao M., Ghazal M. S. (2008) Heating effect on swelling behaviour of expansive soils, *Geomechanics and Geoengineering*, 3, 2, 121-127. 10.1080/17486020802069067.
- Whitesides G. M.; Laibinis P. E. (1990) Wet chemical approaches to the characterization of organic surfaces: self-assembled monolayers, wetting, and the physical-organic chemistry of the solid-liquid interface *Langmuir*, 6, 87-96 DOI: 10.1021/la00091a013
- Yao P. (2015) Propriétés de surface des matériaux argileux : étude de l'effet du séchage, Rapport de stage de la formation de technicien physico-chimiste de l'AFPA Champs sur Marne, 15/07-15/09/2015. M. Duc encadrante
- Ying Z, Cui Y-J, Benahmed N., **Duc M.** (2019) Salinity assessment for salted soil with an emphasis on the determination of dissolved salt quantity, *Geotechnical Testing Journal*, 44, 1 <https://doi.org/10.1520/GTJ20190301>.
- Ying Z. (2017-2021) Etude des propriétés thermo-hydro-mécanique des sols fins salés après un traitement à la chaux application au cas des digues maritimes, thèse en cours de l'Université Paris Est, France. **M. Duc co-encadrante**
- Zhang X., Yi H., Zhao Y., Song S. (2017) Quantitative determination of isomorphous substitutions on clay mineral surfaces through AFM imaging: A case of mica, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 533, 55-60.



- Hillier S. (2000) Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals*, 35(1):291-302.
- Masson L., **Duc M.**, Guédon J-S., Bourgès A., Mertz J-D., Keita E. (2020) Stabilisation du gonflement d'une montmorillonite par l'utilisation d' $\alpha,\omega$ -di-aminoalcanes en tant qu'inhibiteur de gonflement, actes des JNGG2020, Lyon, France.
- Masson L., Guédon J-S., Mertz J-D., Keita E., **Duc M.**, Bourgès A. (2020) Swelling inhibitors for clay materials: Comparison of industrial and natural surfactants, 14e International Congress on the Deterioration and Conservation of Stone (STONE 2020), 7-12 September 2020, Gottingen, Germany <http://stone2020.uni-goettingen.de/>

## Chapitre 4 – Réactivité en milieu alcalin

- Aït-Mokhtar, A., Amiri, O., Sammartinoj, S., (1999), Analytic modelling and experimental study of the porosity and permeability of a porous, *Magazine of Concrete Research*, vol. 51, n°6, p. 391-396.
- Aldabsheha I., Khourya H., Wastielsb J., Rahier H. (2015) Dissolution behavior of Jordanian clay-rich materials in alkaline solutions for alkali activation purpose. Part I, *Applied Clay Science*, 115, 238-247.
- Aligizaki K.K. (2006) Pore structure of cement based materials, ed. Taylor and Francis, New York,
- Arya L.M., Paris J.F. (1981) A Physicoempirical Model to Predict the Soil Moisture Characteristic from Particle-Size Distribution and Bulk Density Data, *Soil Science Society of America Journal*, 45, 6, 1023-1030.
- Autef A., Joussein E., Gasgnier G., Pronier S., Sobrados I., Sanz J., Rossignol S. (2013) Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Powder Technology*, 250, 33-39
- Backe K.R., Lile O.B., Lyomov S.K. (2001) Characterizing Curing Cement Slurries by Electrical Conductivity, *SPE Drilling & Completion*, 16, 4, <https://doi.org/10.2118/74694-PA>.
- Bahafid S., Ghabezloo S., **Duc M.**, Faure P., Sulem J. (2017) Effect of the hydration temperature on the microstructure of Class G cement: C-S-H composition and density, *Cement and Concrete Research* 95, 270-281. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.008>
- Bahafid S., Ghabezloo S., Faure P., **Duc M.**, Sulem J., 2018, Effect of the hydration temperature on the pore structure of cement paste: Experimental investigation and micromechanical modelling, *Cement and Concrete Research*, 111, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.014>.
- Bahloul O., **Duc M.** (xxxx) Comparison of CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, lime, cement and lime/ciment soil treatments on swelling soil geotechnical properties, en cours.
- Bakaiyang L. (2017- 2021) Caractérisation, stabilisation et fissuration des argiles gonflantes rencontrées en construction routière : Cas du sol Karal du Cameroun, thèse de l'université de Yaoundé 1, Cameroun. **M. Duc co-encadrante**
- Baroghel-Bouny, V. (2005). Nouvelle approche de la durabilité du béton. *Techniques de l'Ingénieur*. 17p.
- Bekhouche H., Abbeche K., **Duc M.**, Bahloul O., Delage P. (2018) The swelling and shrinkage properties of clay-rich soils after cement treatment: a microstructural approach, *Italian Journal of Engineering Geology and Environment*, 18, 2, 1-22. DOI: 10.4408/IJEGE.2018-02.O-01
- Bellagh K. (2017) Valorisation des sols urbains en techniques routières, thèse de l'Université Paris Est, France. **M. Duc encadrante de thèse**
- Bennabi Y. (2019) Propriétés au jeune des mélanges argile/ciment : application dans le cadre de la méthode du deep soil mixing pour le renforcement des corps de digue, Rapport de stage de master 1 de l'Ecole Inge. Polytech Sobonne, option matériau (MTX-4). M. Duc encadrante
- Boadu F. K. (2000) Hydraulic conductivity of soils from grain-size distribution: new models, *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 2000, 126(8): 739-746
- Boucheour H. (2019). Simulation de la réponse mécanique d'un matériau de type soil mixing à l'aide de l'analyse d'image et d'un modèle de comportement de matériau traité. 35 p.
- Buchwald A., Hohmann M., Posern K., Brendler E. (2009) The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders, *Applied Clay Science*, 46(3),300-304
- Cimbéton (2009) Terrassements et assises de chaussées. Traitement des sols aux liants hydrauliques, 148 p. (Collection technique Cimbéton; T 70).
- Cui Y-J, Wang Y., Benahmed N. Tang A-M, **Duc M.** (2019) Changes of small strain shear modulus and suction for a lime-treated silt during curing, Technical note, *Geotechnique*. <https://doi.org/10.1680/jgeot.18.T.018>
- Davidovits, J. (2008) *Geopolymer Chemistry and Applications*. Institut Geopolymere, Saint-Quentin.
- Denies N., Huybrechts N., De Cock F., Lameire B., Maertens J., Vervoort A., A. Guimond-Barrett (2015) *Geotechnical Engineering for Infrastructure and Development*. 1403-1408.
- Denies et Huybrechts (2016) ou CSTC (2016). *Handbook – Soil mix walls – Design and execution*. CRC Press / Balkema, BBRI.be, 413p.
- Deneele D. (2012). *Le traitement des sols aux liants. Processus physico-chimiques*. Livrables du projet ANR Terdouest. Terrassements Durables – Ouvrages en sols traités (projet ANR 2008-2012).

- De Baecque M. (2019) Caractérisation multi-physique de la durabilité d'un sol traité à la chaux pour une application aux digues maritimes, Thèse de l'Université Paris Est, France. <http://www.theses.fr/s167121>
- Deng, Y., Yue, X., Liu, S., Chen, Y., Zhang, D. (2015). Hydraulic conductivity of cement-stabilized marine clay with metakaolin and its correlation with pore size distribution. *Engineering Geology*, 193, 146–152.
- Duc M.**, Gaboriaud F., Thomas F. (2004) Détermination et modélisation de la charge de surface des argiles, Rapport d'étude menée au LEM/LCPME (Nancy), post doc ANDRA de Duc M. (2003-2004).
- Duc M.**, Thomas F., Gaboriaud F. (2006) Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface: A batch titration study of Na-montmorillonites *Journal of Colloid and Interface Science* 300 (2), pp.616
- Duc M.**, Makki L., Maloula A., (2013) Effet du séchage sur la déformation de l'argile verte de Romainville traitées à la chaux. Communication avec actes sous forme de poster au Symposium Terdouest (18-20 juin 2013), Marne la Vallée, France.
- Duc M.**, Le Kouby A., Szymkiewicz F., Paredes-Marino J. (2019) Behavior of clay-rich soil/cement mixtures prepared by deep soil mixing method, presentation orale, Euroclay, 1-5 juillet 2019, Paris, France.
- Duc M.**, Bahloul O. (xxxx) Comparison of  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , lime, cement and lime/ciment soil treatments on swelling soil microstructure and mineralogy, en cours.
- Emmanuel E. (2019) Description physico-chimique de l'activation alcaline de kaolins, thèse de l'Université de Nantes, France.
- Fernandez R., Martirena F., Scrivener K. L. (2011) The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite *Cement and Concrete Research* 41 113–122
- Ghaffari S.N. (2018) Relation entre porosité et perméabilité dans les sols traités par la méthode du Deep soil mixing, Rapport de stage de master 2 MSROE de l'Université Sorbonne). **M. Duc Co-encadrante de stage**
- Garg N., Skibsted J. (2019) Dissolution kinetics of calcined kaolinite and montmorillonite in alkaline conditions: Evidence for reactive Al(V) sites, *Journal of The American Ceramic Society*, 102, 12, 7720-7734.
- GTS (2000) Traitement des sols à la chaux et /ou aux liants hydrauliques – Application à la réalisation des remblais et des couches de formes. : Guide technique. – Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) ; SETRA, 2000. – 246 p. <http://dtrf.setra.fr/notice.html?id=Dtrf-0002335>
- Guimond Barrett (2013) Influence des conditions de mise en œuvre et de dosage sur la durabilité des sols traités aux liants hydrauliques utilisés en renforcement de fondations ou de plateforme d'infrastructures, thèse de l'université du Havre, France.
- Hafhiouf I. (2018-2021) Etude de l'endommagement des sols salés soumis à des sollicitations d'humidification séchage (température-humidité), thèse en cours de l'université de Batna 2, Algérie.
- Haghighi I. (2012) Caractérisation des phénomènes d'érosion et de dispersion : développement d'essais et applications pratiques, Thèse de l'Université Paris Est, France <http://www.theses.fr/2012PEST1133>
- Hamzaoui R, Muslim F, Guessasma S, Bennabi A, Guillin J (2015) Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. *Powder Technol* 271:228–237.
- Heikal M., El-Didamony H., Morsy M.S. (2000) Limestone-filled pozzolanic cement, *Cement and Concrete Research*, 30, 1827-1834
- Helson, O. (2017), Comportement thermo-hydro-mécanique et durabilité des bétons de sol: influence des paramètres de formulation et conditions d'exposition, Université de Cergy Pontoise.
- Johnson W.J. (2017) The Effect of Chemical Composition of Blast-Furnace Slag on Compressive Strength and Durability Properties of Mortar Specimens, Graduate Theses and Dissertations, University of South Florida <https://scholarcommons.usf.edu/etd/7410>
- Katz, A. J., Thompson, A. H., (1986), Quantitative prediction of permeability in porous rock, *Physical review B*, vol. 34, n°11, p. 8179.
- Kitcher M. (2018-2021) Etude du comportement des sols salés après traitement (chaux-ciment) : approche Géotechnique et microstructurale, thèse en cours de l'université de Batna 2, Algérie.
- Konan K.L. (2006) Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. 144 p.
- Le Kouby, A., **Duc, M.**, Marino-Paredes, J., Fanelli, S. (2016). Approche multi-échelle du traitement des argiles par la méthode du deep soil mixing. Actes des JNGG 2016, 205-212, Nancy.
- Le Kouby, A., **Duc, M.** (2017) Durabilité des ouvrages (de type digues) renforcés par la technique des mélanges en place (ou Soil-Mixing), Rapport d'avancement remis à la DGPR, 77p.
- Le Kouby, A., **Duc, M.**, Szymkiewicz, F., Shen, S. (2018). Impact du type de sol, du dosage en ciment et de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques et la porosité des matériaux traités au ciment. JNGG 2018, 1-8.
- Le Kouby A., Saussaye L., **Duc M.** (2020) Impact des propriétés physiques d'un sol sur les propriétés mécaniques d'un mélange sol-ciment, actes des JNGG2020, Lyon, France.
- Lemaire K. (2012) Evolution des caractéristiques physico-chimiques, microstructurales et hydromécaniques de limon traités aux liants lors d'une circulation d'eau, thèse de l'Ecole centrale de Nantes, France.

- Lemankreo B. (2017- 2021) Caractérisation, stabilisation et fissuration des argiles gonflantes rencontrées en construction routière : Cas du sol Karal du Cameroun, thèse en cours de l'Université Yaoundé 1, Cameroun. **M. Duc co-encadrante**
- Lenoir T., **Duc M.**, Lassabatere L., Bellagh K. (2018) A least-absolute residuals procedure for geo-environmental tagging of technosols, *Journal of Soils and Sediments*, 1-19 <https://doi.org/10.1007/s11368-018-2074-4>.
- Le Runigo, B. (2008) Durabilité d'un limon traité à la chaux et soumise à différentes sollicitations hydrauliques: comportement physico-chimique, microstructurale, hydraulique et mécanique. Thèse de l'Ecole Centrale de Nantes, France.
- Li Q., Chen J., Shi Q., Zhao S. (2014) Macroscopic and Microscopic Mechanisms of Cement-Stabilized Soft Clay Mixed with Seawater by Adding Ultrafine Silica Fume, *Advances in Materials Science and Engineering*, 9, DOI: 10.1155/2014/810652
- Luzu B. (2017-2020) Durabilité des géopolymères, thèse en cours de l'Université Paris Est, France. **M. Duc co-encadrante**
- Luzu B., **Duc M.**, Djerbi A., Gautron L. (2019) Illitic clay-based geopolymer: the study of the coupling of thermal activation with mechano-chemical activation, *Euroclay*, 1-5 juillet 2019, Paris, France.
- Makki L. (2009) Comportement de retrait gonflement des sols en période de sécheresse, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, France. **M. Duc co-encadrante**
- Maubec, N. (2010) Approche multi-échelle du traitement des sols à la chaux. Etude des interactions avec les argiles. Thèse de l'Université de Nantes, France
- Mehta P.K. (1986) *Concrete : structures, properties and Materials*, Prentice Hall, New Jersey, p450p
- Modmoltin C., Voottipruex P. (2009) Influence of salts on strength of cement-treated clays. *Proceeding of the Institution of Civil Engineers-Ground Improvement*, 162, 1, 15-26.
- Mohd Yunus N. Z. (2012) Effects of humic acid and salt additives on the behaviour of lime-stabilised organic clay. Conference: Second International Conference on Geotechnique, Construction Materials and Environment, Kuala Lumpur, Malaysia, 14-16 nov 2012, DOI: 10.13140/2.1.4143.4885
- Mohd Yunus N.Z., Wanatowski D., Marto A., Jusoh S.N. (2017) Strength improvement of lime-treated clay with sodium chloride *Geotechnical Research*, 4, 4, 192-202
- <http://www.theses.fr/2013PEST1132><http://www.theses.fr/2013PEST1132> Nauleau E. (2013) Évolution au cours du temps des propriétés physiques et mécaniques des matériaux cimentaires d'un puits géothermique basse énergie, thèse de l'Université Paris Est, France
- NF EN 206-1 (2004) remplacée par NF EN 206+A1 (Novembre 2016) (P18-325) Béton - Spécification, performances, production et conformité
- NF EN 12350-2 (Juin 2019) ou P18-431-2 Essais pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement (essai d'affaissement au cône d'Abrams)
- NF P11-300 (1992-09-01) Exécution des terrassements – Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières
- NF EN 459-1 (2012-03-01) Chaux de construction – Partie 1 : définitions, spécifications et critères de conformité
- NF EN 459-2 (2012-08-01) Chaux de construction – Partie 2 : méthodes d'essai
- NF EN 197-1 (2012-04-01) Ciment – Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants
- NF P15-108 (2000-12-01) Liants hydrauliques – Liants hydrauliques routiers – Composition, spécifications et critères de conformité
- NF EN 13282-1 (2014-05-23) Liants hydrauliques routiers – Partie 1 : liants hydrauliques routiers à durcissement rapide – Composition, spécifications et critères de conformité
- PR NF EN 13282-2 (2014-11-12) Liants hydrauliques routiers – Partie 2 : liants hydrauliques routiers à durcissement normal – Composition, spécifications et critères de conformité
- NF EN 13282-3 (2014-05-23) Liants hydrauliques routiers – Partie 3 : évaluation de la conformité
- NF P 18-513 (2012 09) Addition pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité - Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons
- NF P 18-545 (2011) Granulats - Éléments de définition, conformité et codification, Norme AFNOR.
- Nimmo J.R. (2013) Porosity and Pore Size Distribution, *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.05265-9.
- Nmiri A., Yazoghli-marzouk O., **Duc M.**, Hamdi N., Srasra E. (2016) Temperature effect on mechanical and physical proprieties of Na or K alkaline silicate activated metakaolin-based geopolymers *Italian Journal of Engineering Geology and Environment* 16 (1), pp.5 DOI: 10.4408/IJEGE.2016-01.O-01
- Nmiri A., Hamdi N., Yazoghli-Marzouk O., **Duc M.**, Srasra, E. (2017) Synthesis and characterization of kaolinite-based geopolymer: Alkaline activation effect on calcined kaolinitic clay at different temperatures *Journal of Materials and Environmental Science* 8 (2), p276

- Nmiri A., **Duc M.**, Hamdi N., Yazoghli-Marzouk O., Srasra E. (2019) The replacement of alkali silicate solution by silica fume in NaOH metakaolin-based geopolymer, *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*, 26(5),555-564, DOI: 10.1007/s12613-019-1764-2
- Perret P. (1977) Contribution à l'étude de la stabilisation des sols fins par la chaux: étude globale du phénomène et applications. Thèse de doctorat de l'INSA de Rennes, France.
- Ranaivomanana H., Razakamanantsoa A., Amiri O. (2016) Permeability prediction of soils including degree of compaction and microstructure, *International Journal of Geomechanics*, vol. 17, n°4, p. 04016107.
- Rieu M, Sposito G. (1991) Fractal Fragmentation, soil porosity and soil water properties. I Theory. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55, 1231-1238.
- Roosz C. (2006) Propriétés thermodynamiques des phases cimentaires hydratées : C-S-H, C-A-S-H et M-S-H THÈSE de l'université de Poitiers, France.
- Sánchez L., Cuevas J., <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131706000706> - Ramírez S., De León D.R., Fernández R., De la Villa R.V., Leguey S. (2006) Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface, *Applied Clay Science*, 33, 2, 125-141 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.008>
- SEDDRe (2018) Valorisation des matériaux par traitement à la chaux sur les installations de recyclage, Guide technique National du syndicat des entreprises de déconstruction, dépollution, et recyclage, 40p.
- Shawabkeh R.A. (2005) Solidification and stabilization of cadmium ions in sand–cement–clay mixture *Journal of Hazardous Materials B125*, 237–243
- Si Ho L., Kenichiro Nakarai, K., **Duc M.**, Le Kouby A., Maachi A., Sasaki T. (2018) Analysis of strength development in cement-treated soils under different curing conditions through microstructural and chemical investigations, *Construction and Building Materials* 166, 634–646. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.112>
- Szymkiewicz F. (2011) Évaluation des propriétés mécaniques d'un sol traité au ciment, thèse de l'Université Paris Est, France.
- Szymkiewicz F. Tamga F. S., Le Kouby A., Reiffsteck P. (2013) Optimization of the strength and homogeneity of the Deep Mixing material by means of the determination of the workability limit and optimum water content. *Canadian Geotechnical Journal*, 50, 1034 – 1043.
- Szymkiewicz F., Guimond Barrett A., Le Kouby A., Reiffsteck P. (2012) Influence of grain size distribution and cement content on the strength and aging of treated sandy soils. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2012, 1–21.
- Tole I., Habermehl-Cwirzen K., Cwirzen A. (2019) Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review, *Mineralogy and Petrology* volume 113, pages449–462
- Tran T-D (2014) Rôle de la microstructure des sols argileux dans les processus de retrait-gonflement : de l'échelle de l'éprouvette à l'échelle de la chambre environnementale, thèse de Mines Paris Tech, France.
- Unikowski, Z. (1982). Influence des argiles sur les propriétés des mortiers de ciment. *Rapports de recherche des Laboratoires des Ponts et Chaussées*.
- Venuat M (1980) Le traitement des sols à la chaux et au ciment. 459 p
- Viallis-Terrisse H. (2000) Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les Chlorure d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de l'université de Bourgogne, France.
- Villieras F., Cases J. M., Francois M., Michot L. J., Thomas F. (1992) Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* 8, 1789-1795.
- Wang Y. (2017) Etude des propriétés thermo-hydro-mécanique des sols fins traités à la chaux, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France. M. Duc co-encadrante
- Wang, Y., Duc, M., Cui, Y.-J., Tang, A.M., Benahmed, N., Sun, W.J., Ye, W.M. (2017a) Aggregate size effect on the development of cementitious compounds in a lime-treated soil during curing, *Applied Clay Science*, 136, 58
- Wang Y., Cui Y-J, Tang, A.M., Benahmed, N., **Duc M.** (2017b) Effects of aggregate size on the compressibility and air permeability of lime-treated fine-grained soil, *Engineering Geology*, 228, 167-172.
- Wu L. (1987) Relationship between particle size, aggregates size, pore size and water characteristics, master thesis from Oregon State University.
- Xie Y., Xujian Lin X., Xiaoxin Pan X., Ji T. (2020) Preliminary investigation of the hydration mechanism of MgO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> cement, *Construction and Building Materials*, 235 117471
- Xing H., Yang X., Xu C., Ye G. (2009) Strength characteristics and mechanisms of salt-rich soil–cement, *Engineering Geology* 103(1):33-38 DOI: 10.1016/j.enggeo.2008.07.011
- Ying Z. (2017-2021) Etude des propriétés thermo-hydro-mécanique des sols fins salés après un traitement à la chaux application au cas des digues maritimes, thèse en cours de l'Université Paris Est, France. **M. Duc co-encadrante**

# Annexe 1. Principales utilisations des argiles

Les minéraux argileux ou matériau argileux sont utilisés dans différents domaines tels que :

- la **céramique** dont ils sont les composants majeurs et des **produits réfractaires** (briques, ciments, mortier). Le kaolin est utilisé par exemple en Chine depuis 2000 ans pour la confection de porcelaine. La stéatite, roche dont le talc est le constituant essentiel, est ou a été utilisée comme matériau de fours, d'éviers, de centraux électriques, d'habillage de résistances électriques (chauffe-eau), dans la construction des poêles de masse...
- la décoloration des huiles végétales ou des cheveux ([Gannouni et al., 1999](#))
- l'**industrie papetière** pour les kaolins (en tant que charge ou traitement de surface), ou le talc comme charge. Le kaolin permet de réduire la quantité de pâte à papier, qui est assez chère, et il améliore les propriétés optiques du papier. Sa blancheur augmente l'éclat et l'opacité à la surface du papier, tandis que la taille et la forme des particules individuelles de kaolin lui procurent le brillant et la qualité d'impression requis pour certains types de papier.
- la **fabrication du caoutchouc ou des plastiques** utilisent le talc ou le kaolin. Le kaolin permet d'améliorer la résistance à l'abrasion et la résistance mécanique des mélanges caoutchouc.
- le kaolin est présent comme charge minérale inerte dans bon nombre de formulations de **peintures** conventionnelles ou écologiques et il sert également de charge principale des peintures dites « à l'argile ». La palygorskite est connue par exemple pour avoir été un constituant clé du pigment appelé « bleu Maya », qui a été utilisé notamment par la civilisation maya précolombienne de la Mésoamérique sur la céramique, les sculptures, les peintures murales et (très probablement) les textiles mayas. La coloration bleue observée sur les codex mayas et aztèques, ainsi que sur les manuscrits et les cartes de l'ère coloniale, est en grande partie produite par le mélange organique-inorganique de feuilles d'*Indigofera suffruticosa* (communément appelé indigo guatémaltèque) et de palygorskite, avec de plus petites quantités d'autres minéraux additifs.
- **en cosmétique**, les argiles sont utilisées principalement pour leurs propriétés absorbantes, dans les champoings et soins de beauté (crème) ou de poudre à talquer. Sous forme de poudre, la montmorillonite est un ingrédient de base classique pour réaliser des shampoings secs et de traitement de l'acné.
- **dans l'industrie pharmaceutique et le domaine médical** ([Liewig et al. 2012](#)), le talc est utilisé comme excipient dans certains médicaments, le plus souvent comme lubrifiant. La montmorillonite est employée principalement pour ses propriétés d'adsorption sur les muqueuses. On l'utilise sous forme de suspension dans l'eau dans les produits communément trouvés en pharmacie tels que Smecta mais également Beidellix ou Attapulgit qui sont des noms de médicaments commercialisés. Les principaux domaines d'emploi de ces produits sont les traitements d'affections œsogastroduodénales (par exemple des ulcères) et contre les douleurs ou dysfonctionnements gastriques, les diarrhées et des gastroentérites. Elle est employée comme support pour préparation d'onguents (traitement de la peau). En chirurgie, le talc est utilisé pour rétablir le contact entre la plèvre thoracique et la plèvre pulmonaire, en particulier à la suite d'un pneumothorax. Le kaolin est utilisé comme activateur pour tester la coagulabilité du plasma dans certains tests biologiques. Il est également utilisé comme anti diarrhéique.

- **dans l'agro-alimentaire**, des argiles comme les kaolins sont utilisés comme antiagglomérant notamment dans les colorants ou pour empêcher les pâtes alimentaires de coller. Les argiles sont également utilisées en tant qu'additifs alimentaires ou agents de blanchiment (pour la kaolinite). La bentonite (montmorillonite) est utilisée dans l'industrie alimentaire pour clarifier les vins, les bières (pour éliminer les protéines produites par les levures dans la bière et limiter l'action des enzymes), les jus de fruits et le beurre de cacao lors de leur fabrication. On la retrouve aussi dans l'alimentation animale.
- La montmorillonite (bentonite) est utilisée comme échangeur de cations. C'est un additif pour les détergents et sous le nom de terre de Sommières, elle est utilisée comme détachant naturel à sec sur diverses surfaces telles que les tapis, cuirs fragiles et textiles délicats comme la soie. La montmorillonite sert également d'adjuvant de filtration (traitement des eaux usées – [Zhao et al., 2019](#)) ou comme agent de viscosité pour des dispersions.
- Sépiolite, attapulgite ou montmorillonite peuvent être utilisées comme absorbant (pour gérer des déversements accidentels, dans les litières absorbantes pour chats...)
- La bentonite à base de sodium augmente de volume lorsqu'elle est humide et elle peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est utilisée dans les mastics. La montmorillonite (bentonite) sert de liant dans la fabrication de moules en sable pour la fonderie (afin de coller les grains de sable entre eux) et dans le domaine de la pêche à la ligne de loisir, utilisée en additif d'autres composants (farines, terre, graines) pour constituer une amorce de fond collante. On la retrouve dans les huiles pour transformateurs ou dans la conception de feux d'artifices et de divers engins pyrotechniques afin de sceller ces derniers en la compactant.
- Dans le domaine du raffinage du pétrole, les bentonites (activées par traitement acide) servent de **catalyseur** ([Papin, 1956](#)). Les premiers catalyseurs étaient constitués par des silices-aluminées (notamment des argiles) dont le caractère acide active la rupture des liaisons entre les atomes de carbone. Ces catalyseurs ont été améliorés par l'incorporation des tamis moléculaires (des zéolites) et de terres rares. Ainsi, les opérations de craquage peuvent être conduites à des températures moins élevées sous pression normale. Les dépôts de coke constituent un problème technique principal à résoudre car il impose une régénération permanente du catalyseur ([https://fr.wikipedia.org/wiki/Raffinage\\_du\\_p%C3%A9trole](https://fr.wikipedia.org/wiki/Raffinage_du_p%C3%A9trole))
- Les argiles sont utilisées comme **support de catalyseur** ([Le Berre, 1989](#)). En effet, la plupart des catalyseurs de l'industrie soient des métaux tels que Zn Cu Ni Co et Mo sont imprégnés sur un support ayant une bonne stabilité mécanique et thermique et une grande surface spécifique. Ces caractéristiques sont celles des argiles fibreuses telles que la sépiolite ou l'attapulgite (ou la palygorskite) qui peuvent être trouvées à l'état naturel ou après traitement acide ou thermique. Le catalyseur est déposé en surface ou peut aussi se substituer partiellement au magnésium de la couche octaédrique de l'argile.

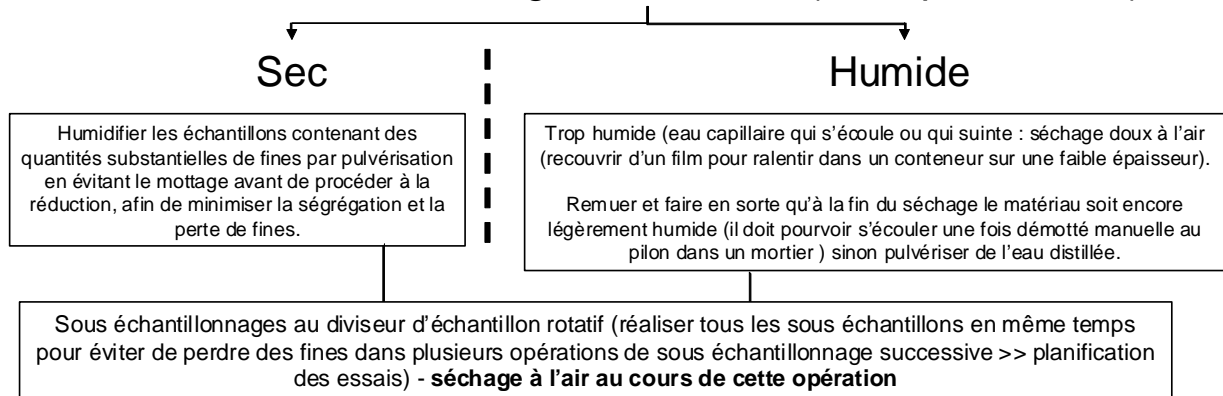
# Annexe 2. Diffraction de rayons X

**Figure 140. Organigramme pour la préparation des échantillons de géomatériau afin de subir des tests physico-chimique (en particuliers la diffraction de rayons X) ou géotechnique**

Pour les granulats contenant des fines qui se ségrègent lorsqu'elles sont sèches, ou pour les granulats contenant des mottes d'argile visibles à l'œil nu, il est recommandé de les soumettre à la réduction d'échantillon dans l'état où ils arrivent au laboratoire, sans les sécher. Il en va de même pour un sol sableux.

Compte tenu de l'impact du séchage sur les mesures de surface comme la valeur de bleu et par conséquent potentiellement sur tout essai réalisé, le matériau sera testé si possible sans séchage au préalable. La masse prélevée sera corrigée de la teneur en eau de l'échantillon (mesure sur un sous échantillon non testé)

## Matériau - taille des grains < D mm (exemple 2-4 mm)



**Sur l'échantillon : division par 8 à chaque sous échantillonnage**  
**objectif : sous échantillonner le nombre de fois le plus faible pour atteindre les masses requise pour les essais**

- >> atteindre 1 kg environ puis 250 g environ par recomposition de 2 sous échantillons de 125 g
- >> atteindre 10-15 g par sous échantillonnage de 125 g puis 1-2 g par une nouvelle division

Conservation : sachet hermétique (humidité constante pour le stockage) - Ne pas laisser les sacs ouverts pendant les manips : faire des teneurs en eau sur les sachets du même sous échantillonnage (variation de la teneur en eau pour les échantillons les plus sous-divisés)

Sous échantillonnage de quantités précises en tenant compte de la teneur en eau pour la CEC (ajuster la qtt de Cobaltih. ajoutée à la masse de la prise d'essai sous échantillonnée)

Granulométrie (lavage puis tamisage) 1 kg  
 Sédimentométrie (sur < 63 µm) sans séchage des fines avant essai (80 g de < 63µm)

CEC 3 X 1-2-10 g selon la CEC de l'argile

Teneur en eau à réaliser sur un sous échantillon non test : 125 ou 250 g

DRX Lames 10-125 g selon teneur en argile (avec extraction et optionnellement homo-ionisation)

### Séchage à l'air ou max 40°C si humidité résiduelle dans le matériau

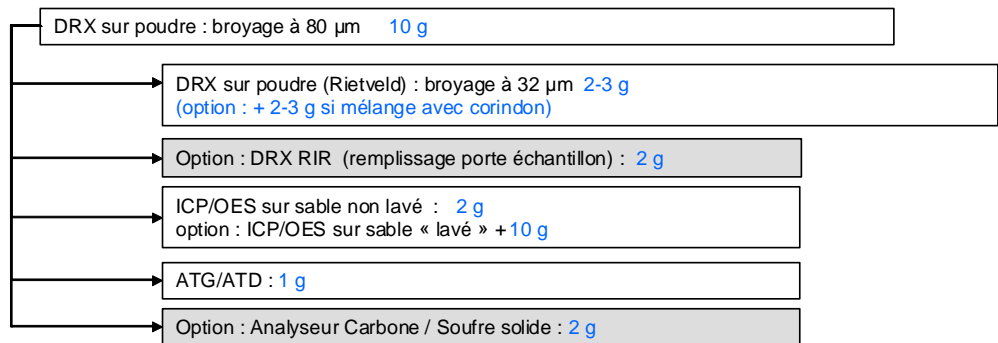
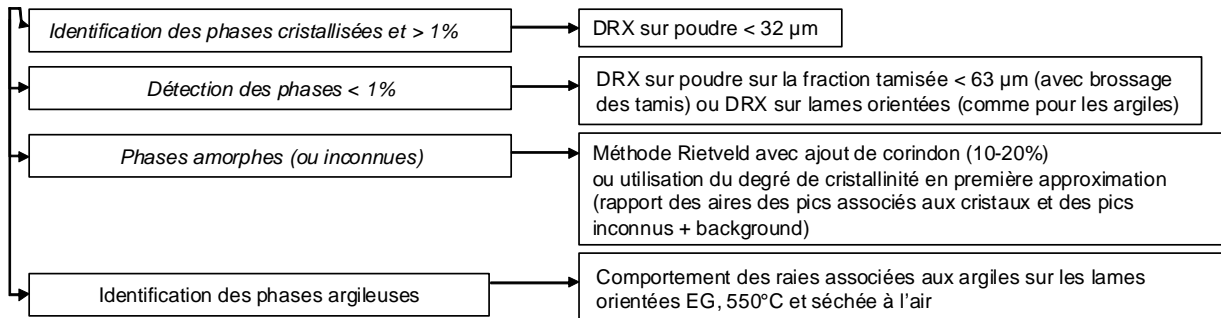
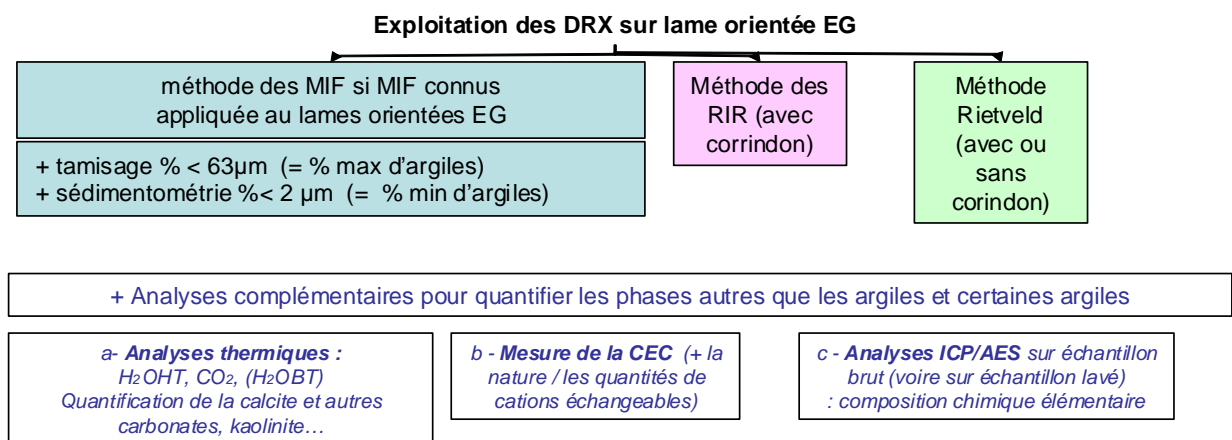


Figure 141. Organigramme pour la quantification des phases en utilisant la méthode minéralo-chimique

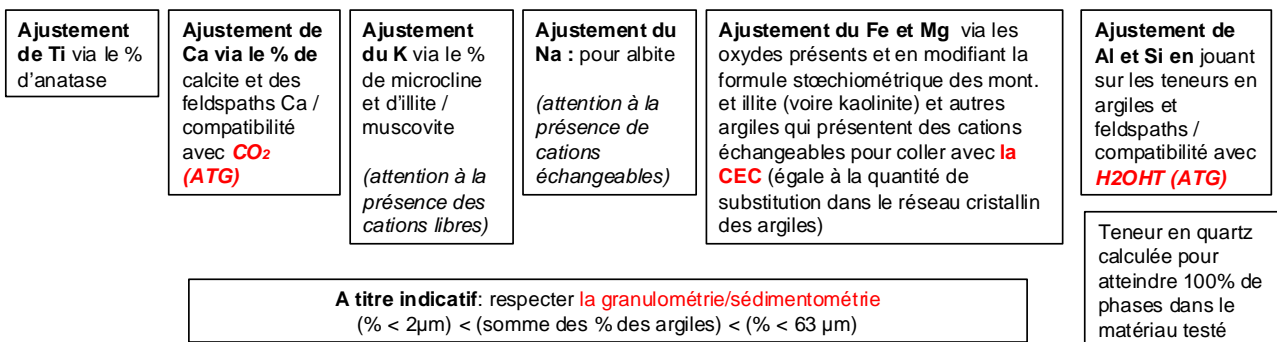
1 - Identification des phases



2- Quantification des phases - étape 1 : obtenir un premier jeu de pourcentages des phases minérales qui composent le matériau testé



3- Quantification des phases - étape 2 : validation / affinement des pourcentages issus de l'étape 1 en utilisant une feuille de calcul Excel : les pourcentages de phases sont modifiés manuellement jusqu'à ce que les mesures d'analyse chimique, de la CEC et de l'analyse thermique calculées correspondent aux mesures expérimentales

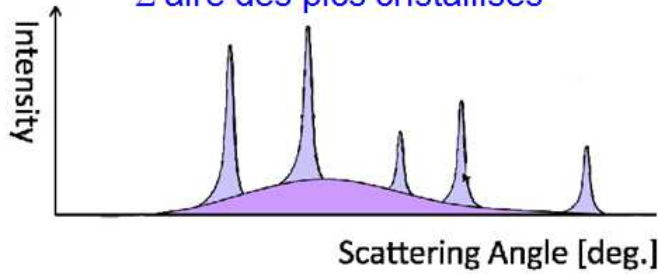




# Analyse quantitative : calcul du % d'amorphe

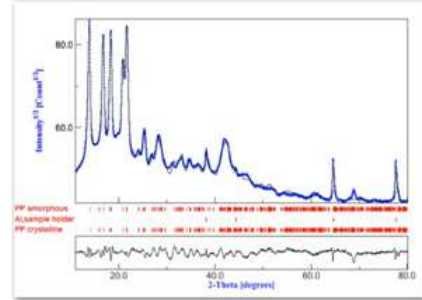
Degré de cristallinité :

$$d_{\text{cryst}}^{\circ} = \frac{\text{Aire background}}{\Sigma \text{ aire des pics cristallisés}}$$



Crystalline fraction for polypropylene

- ◆ Same crystal structure for amorphous and crystalline
- ◆ Results: 43(1) % crystalline - 57(1) % amorphous

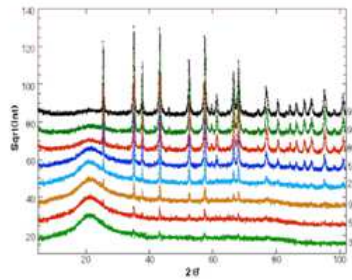


Utilisation d'un étalon interne : corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $w_{\text{std}} = 10\%$  ajouté à la poudre)

$$I_i^{\text{calc}}(\chi, \phi) = \sum_{n=1}^{N_{\text{phases}}} \frac{S_n}{V_n} \sum_k L_k |F_{k,n}|^2 S(2\theta_i - 2\theta_{k,n}) P_{k,n}(\chi, \phi) A + bk g_i$$

$$W_{\text{am}} = \frac{1 - \frac{W_{\text{std, ajouté}}}{W_{\text{std, calc topas}}}}{(1 - W_{\text{std, ajouté}})}$$

Corindon + silice



Résultat de l'analyse Rietveld

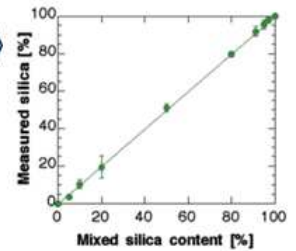


Figure 142. Feuille de calcul Excel développée permettant un ajustement manuel des pourcentages de minéraux dans un géomatériau pour reproduire les résultats des analyses chimiques, CEC, ATD/ATG et granulométrique.

matériau: kaolinite armor C		résultats % massique		coef ox-element		% massique élémentaire mesuré		% massique élémentaire : les cations en solution (CEC)		% massique élémentaire calculé		différence calculé - mesuré		illite : hypothèse 1K sur 10 s'échange en moyenne / kaolinite pas de contribution					
analyse ICP	SiO2	51,73	0,467465468	Si	24,21	0,467465468	24,21	0,467465468	24,48	0,27	1,3 meq/100g								
	Al2O3	33,68	0,529227148	Al	17,82	0,529227148	17,82	0,529227148	17,86	0,03	CEC mesurée	1,3E-05	mol/g						
	TiO2	0,5	0,599348942	Ti	0,30	0,599348942	0,30	0,599348942	0,30	0,00	CEC calculée	3E-05	mol/g						
	Fe2O3	1,1	0,693436443	Fe	0,77	0,693436443	0,77	0,693436443	0,66	-0,10									
	CaO	0,2	0,714693295	Ca	0,14	0,714693295	0,14	0,714693295	0,12	-0,02	0,3% de calcite ou bien Ca en solution								
	MgO	0,22	0,60307616	Mg	0,13	0,60307616	0,13	0,60307616	0,08	-0,05									
	Na2O	0,18	0,74185221	Na	0,13	0,74185221	0,13	0,74185221	0,00	-0,13									
	K2O	1,81	0,83014862	K	1,50	0,83014862	1,50	1,235502206	1,29	-0,21									
	SO3		0,400524541	S	0,00	0,400524541	0,00	0,400524541	0,00	0,00									
	MnO		0,774457288	Mn	0,00	0,774457288	0,00	0,774457288	0,00	0,00									
	P2O5		0,43638157	P	0,00	0,43638157	0,00	0,43638157	0,00	0,00									
	tot		89,48		tot	45,02			tot masse	44,79271421									
	perte au feu 1100°C		11,68																
	tot		101,16																
	analyse thermique	H2O basse T°C	0,56																
H2O haute T°C			10,99855104																
CO2		11,12	0,131881307	11,13043235															
total	1																		
pour 1 gramme de matériau humide		Masse molaire élémentaire (g/mol)		28,09	26,98	47,87	55,85	40,08	24,31	22,99	39,1	32,07	35,45	54,94	30,97	16	1	12,	
minéral identifié par DRX	pourcentage massique = masse en g	formule	Masse molaire (g/mol)	nombre de mole n du minéral	Si	Al	Ti	Fe	Ca	Mg	Na	K	S	Cl	Mn	P	O	H	C
quartz	tr	SiO2	60,09	0,001764021	1	0,001764021	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00353	0	0
calcite		CaCO3	100,09	2,9973E-05	0	0	0	0	2,9973E-05	0	0	0	0	0	0	0	9E-05	0	3E-05
dolomite		MgCO3	84,32	0	0	0	0	0	0,001201319	0	0	0	0	0	0	0	0,00144	0	0,0002
kaolinite	xxx	Al2Si2O5(OH)4	258,14	0,002889905	2	0,005779809	0,0057798	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02601	0	0,01156
montmorillonite	x, Cat	(Al2-xMg ou Fe)xSi4(OH)2(Ca, Na, K)x.nH2O	404,6617	0	4	0,162354846	0,1559393	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,41615	0	0,01156
illite	P,x	(Al1,75Fe)Si3,5Al0,5(OH)2K0,75	423,6048	0,000330497	3,54	2,54	0	0,36	0	0,1	0	1	0	0	0	0	12	2	0
muscovite		Al2(Si3Al)(OH)2K			0,00169958	0,0008395	0	0,00018979	0	3,3E-05	0	0,000330497	0	0	0	0	0,00337	0,00066	0,00066
chlorite		(Mg,Fe)(Si4-xAl2-x)(OH)2K1-y avec x+y=0,75 à 1	591,22	0	1	9	0	0,006644967	0	0,000603	0	0,012922422	0	0	0	0	0,06346	0,00066	0,00066
		(Fe,Mg,Al)x(Si,Al)y(OH)z			1	9	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	18	8	0

**Tableau 25. Semi-quantification à partir des lames orientées EG**

Echantillon	Argile(%)			
	Kao. <b>0.5<sup>b</sup></b>	Illite <b>1<sup>b</sup></b>	Montm. or V. <b>1.5<sup>b</sup></b>	Chl. <b>1<sup>b</sup></b>
Sable A	0.25-1.6	0.7-4.7	2.85-19.2	0.06-0.4
Sable B	0.02-0.15	--	0.8-5.8 <sup>V</sup>	--
Sable C	--	0.45-1.4	9.9-26.5 <sup>V</sup>	0.4-0.9
Sable D	10-16.4	0.15-0.3	--	--
Sable E	2.05-7.6	3.7-13.6	1.6-6.05 <sup>V</sup>	--

<sup>b</sup> (Holzapffel 1985) V. vermiculite

**Tableau 26. Quantification par la méthode des RIR**

Echantillon	Argile(%)				Autres minéraux (%)				
	Kao. <b>0.5<sup>a</sup></b>	Mica group <b>1<sup>a</sup></b>	Montm. or V. <b>1.5<sup>a</sup></b>	Chl. <b>1<sup>a</sup></b>	Calcite <b>3.2<sup>b</sup></b>	Quartz <b>3<sup>b</sup></b>	Feld. K <b>0.6<sup>b</sup></b>	Feld. Na <b>0.6<sup>b</sup></b>	Autres <b>2.6<sup>b</sup> (J)</b>
Sable A	1.7	3.5	M <sup>c</sup>	1.3	<b>1.05</b>	<b>51.2</b>	<b>11.8</b>	<b>29.4</b>	
Sable B	M <sup>c</sup>		M <sup>c</sup>		<b>93.05</b>	<b>5.1</b>			1.9 (J)
Sable C		14.6	M <sup>c</sup>	13.4	<b>7.2</b>	<b>52.2</b>	<b>2.3</b>	<b>10.3</b>	
Sable D	10.3	M <sup>c</sup>				<b>89.7</b>			
Sable E	M <sup>c</sup>	M <sup>c</sup>		M <sup>c</sup>	<b>99.7</b>	<b>0.3</b>			

<sup>a</sup> Mineral intensity factor (MIF) proposés par Holzapffel (1983) <sup>b</sup> Reference Intensity Ratio RIR donnés par ma base de données ICDD-PDF <sup>c</sup> M: phase minérale manquante lors de l'analyse DRX sur poudre mais phase mise en évidence sur les lames orientée, J jennite

**Tableau 27. Quantification par la méthode Rietveld**

Echantillon	Argile(%)				Autres minéraux (%)					R <sub>wp</sub> <sup>a</sup>
	Kao.	Mica group	Montm. or V	Chl.	Calcite	Quartz	Feld. K	Feld.N <sub>a</sub>	autres	
Sable A	1.8	5.7	M (V)	1.8	<b>2 (A)</b>	<b>34.9</b>	<b>19.6</b>	<b>34.2</b>		<b>6.38</b>
Sable B	M		M *		<b>95</b>	<b>3.9</b>			1.05 <b>J</b>	<b>6.95</b>
Sable C		24.2	8.1 <b>C</b>		<b>8.5</b>	<b>25.5</b>	<b>12.75</b>	<b>21</b>		<b>4.61</b>
Sable D	11.1	M				<b>87.8</b>			1.15 <b>A</b>	<b>5.96</b>
Sable E	M	M	M (V)		<b>99.4</b>	<b>0.6</b>				<b>6.45</b>

<sup>a</sup> facteur R<sub>wp</sub> pour weighted pattern . (A) phase minérale ajoutée lors de l'ajustement Rietveld, M: phase minérale manquante lors de l'analyse DRX sur poudre mais phase mise en évidence sur les lames orientée (phase en faible quantité ou phase inadaptée pour l'ajustement par la méthode Rietveld) \* argile plus ou moins amorphe, V vermiculite, J jennite, A anatase, C corrensite (argile interstratifiée de type vermiculite-smectite)

**Tableau 28. Rappel des quantifications par la méthode chimique**

Feld. K	Argile(%)				Autres minéraux (%)				Autres
	Kao.	Mica group	Montm. or V	Chl.	Calcite	Quartz	Feld. K	Feld.N <sub>a</sub>	
Sable A	0.2	2	7	0.35	<b>1.15<sup>a</sup></b>	<b>32.05</b>	<b>27</b>	<b>30</b>	0.2 (D) 0.05 (A)
Sable B	0.1		2 (V)		<b>90</b>	<b>4.6</b>			1.20 (D) 2 (J) 0.03 (A)
Sable C		3	12 (V)	3	<b>7</b>	<b>26.5</b>	<b>26</b>	<b>20</b>	2 (D) 0.50 (A)
Sable D	11	0.3			<b>0.05<sup>a</sup></b>	<b>88.5</b>			0.12 (A)
Sable E	0.8	1	0.3(V)		<b>97</b>	<b>0.9</b>			0.03 (A)

<sup>a</sup> phase minérale additionnelle introduite dans le calcul pour expliquer la présence de certains éléments chimiques, V vermiculite, D dolomite, A anatase, J jennite

## Annexe 3: La double couche électrique

La charge contenue dans la couche diffuse correspond à :

$$Q_d = (8 R T \epsilon \epsilon_0 I \cdot 10^3)^{1/2} \sinh (z \Psi F / 2 R T) \quad \text{avec} \quad Q_o = - Q_d$$

- I force ionique du milieu (mol.L<sup>-1</sup>),
- z valence de l'électrolyte,
- ε constante diélectrique de l'eau (ε = 78,5 à 25°C),
- ε<sub>0</sub> permittivité du vide (8,854. 10<sup>-12</sup> C.V<sup>-1</sup>. m<sup>-1</sup>),
- F constante de Faraday (e × N<sub>Avogadro</sub> = 96485 C. mol<sup>-1</sup>),
- R constante des gaz parfaits (8,314 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),
- T température (T<sub>K</sub>=273.15 + x°C).
- n<sub>i</sub> concentration de l'ion i en solution (mol/L)
- e charge élémentaire (1,602×10<sup>-19</sup> C)

Le profil de décroissance du potentiel en fonction de la distance x au solide est donné pour x > x<sub>d</sub> (distance minimale d'approche) par :

$$\Psi(x) = \Psi_d \exp (-\kappa x)$$

$$\text{avec} \quad \kappa = [ 2 F^2 I 10^3 / \epsilon \epsilon_0 R T ]^{1/2} \text{ cm}^{-1} \text{ ou } [ e^2 \sum_i (z^2 n_i) / \epsilon \epsilon_0 k T ]^{1/2} \text{ en m}^{-1}$$

= inverse de l'épaisseur de la couche diffuse

Cette décroissance reflète l'écrantage de la charge de surface par l'excès de contre-ions dans la solution. Pour une température de 25° C, on obtient :

$$Q_d = 0,1174 I^{1/2} \sinh ( \Psi * 19,46)$$

Pour un faible potentiel, la linéarisation de cette expression donne une expression simplifiée de la charge de surface soit :

$$Q_d = \kappa \epsilon \epsilon_0 \Psi \text{ ce qui donne à } 25^\circ \text{ C : } Q_d = 2,3 * I^{1/2} \Psi \quad (21)$$

Le terme **2,3 \* I<sup>1/2</sup>** peut être assimilé, dans ce cas, à une **capacitance C\*** dont les valeurs pour différentes forces ioniques sont représentées dans le Tableau 29.

**Tableau 29.** Valeur de la capacitance C\* calculée par le modèle DLM et épaisseur de double couche κ<sup>-1</sup> en fonction de la force ionique du milieu

	I = 0,001 M	I = 0,01 M	I = 0,1 M
C* ( F.m <sup>-2</sup> )	0,07	0,23	0,72
κ <sup>-1</sup> en nm	9,61	3,04	0,96

## Annexe 4. Aspect énergétique des surfaces

Les surfaces d'un point de vue thermodynamique sont habituellement caractérisées par leur énergie de surface : description des interfaces solide-liquide par des tensions de surface  $\gamma$ . Or les mesures du potentiel zêta renseignent sur les interactions électrostatiques (liées aux réactions acido-basiques) entre particules en suspension qui sont l'une des composantes de l'énergie de surface. Notez que les énergies de surface peuvent être utilisées pour caractériser par exemple les surfaces de granulat du point de vue de leur compatibilité ou non avec des applications béton ou bitume.

### Mesure des angles de contact

Dans la pratique, les mesures d'angle de contact sont une des méthodes utilisées pour caractériser les énergies des surfaces planes (granulat en coupe poli). En effet, lorsqu'on dépose une goutte sur une surface solide, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions qui se produisent à l'interface. Suite aux travaux de Young et Dupré, une relation entre l'angle  $\theta$  relatif à la forme de la goutte et l'énergie de l'interface  $W_{SL}$  a été établie. En considérant les énergies libres superficielles  $\gamma$  entre les phases vapeur V, liquide L et solide S, on obtient la relation de Young et Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) + \Pi e \quad (1)$$

$$\text{avec } \Pi e = \gamma_s - \gamma_{sv} \text{ (pression d'étalement)} \quad (2)$$

Pour les matériaux de basse énergie, on peut admettre que  $\Pi e$  est nulle (pour les oxydes ce n'est généralement pas le cas). Pour s'affranchir des pressions d'étalement, une méthode consiste à remplacer la phase vapeur par un second liquide (Huttinger, 1992).

Fowkes (1964) propose de décomposer l'énergie libre superficielle  $\gamma$  en plusieurs termes : le terme d'interaction de Lifshitz - van der Waals  $\gamma^{LW}$  ou  $\gamma^d$  (interactions à longue distance – composante dispersive) et un terme d'interaction acide-base ou composante polaire  $\gamma^{ab}$  ou  $\gamma^p$  (interaction à courte distance, interaction dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, de type liaison hydrogène)

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{ab} \quad \text{ou} \quad \gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

Le travail d'adhésion acido-basique (relié à la zétamétrie) peut s'écrire selon Fowkes (1987) à l'aide du facteur  $f$ , facteur de conversion enthalpie / énergie libre et de  $n_{ab}$ , la densité des liaisons acide-base à l'interface par unité d'aire. On obtient l'expression (4).

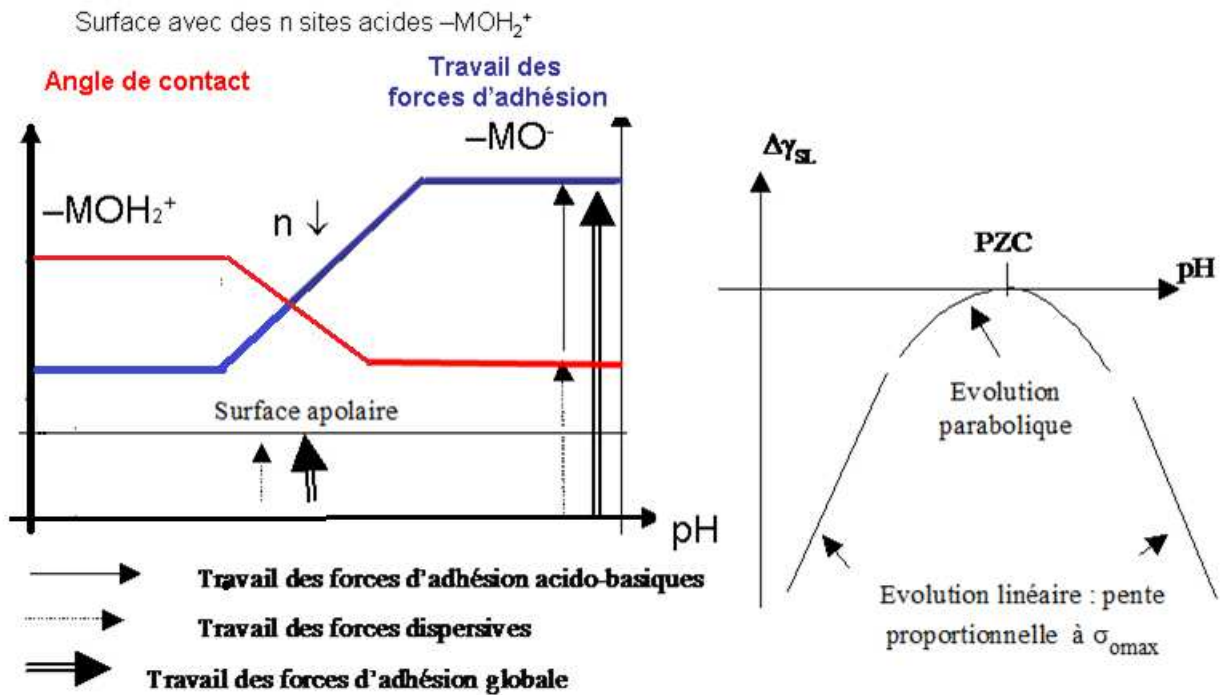
$$W^{ab} = f (-\Delta H^{ab}) n_{ab} \quad (4)$$

Suite aux premiers travaux de Whitesides (1990) sur les polymères, Huttinger (1992) a développé la méthode de titration de surface c'est-à-dire le suivi de l'évolution de l'angle de contact en fonction du pH de la solution au contact de la surface, en supposant que l'addition d'acide ou de base en faible quantité ne modifie pas la tension de surface de l'eau.

A partir de la relation (1) et (4) dans le cas de la méthode à deux liquides (L pour la solution aqueuse et H pour le liquide environnant souvent un hydrocarbure), on obtient :

$$dW_{SL}^{ab} / dpH = \sum f_i (dn_{i,ab} / dpH) (-\Delta H_i^{ab}) = \gamma_{LH} d(\cos\theta) / dpH \quad (5)$$

**La variation de l'angle de contact en fonction du pH est donc directement reliée à la variation du travail acido-basique et donc du nombre de liaisons acide-base mises en jeu.**



**Figure 143. Méthode de la goutte posée : représentation de l'évolution de l'angle de contact et du travail des forces acido-base et des forces dispersives (étiquette grisée) en fonction du pH pour des surfaces acides, basiques ou neutres. Evolution observée sur des surfaces portant des sites uniquement acides, basiques ou neutres. B : Evolution de l'énergie libre interfaciale du système solide-liquide en fonction du pH déterminé à partir des mesures d'électrocapillarité.**

L'évolution des angles de contact et du travail des forces dispersives et acido-basiques, en fonction du pH de la solution en contact de différentes surfaces qui portent uniquement des sites acides, basiques ou neutres, est représentée **Figure 143**.

Une surface apolaire se caractérise par une absence de variation d'angle de contact en fonction du pH. En présence d'une surface acide et d'une solution acide, il ne se produit pas d'interaction acido-base donc le terme  $n_{i_{ab}}$  dans l'expression (1) est nul, d'où l'absence de variation d'angle de contact. Par contre, lorsque le pH croît, les sites acides réagissent avec la solution. Par conséquent,  $n_{i_{ab}}$  et l'angle de contact diminuent et le travail des forces acido-base augmente. On raisonnera de la même manière pour une surface basique.

### Autres méthodes : mesures d'électrocapillarité

Contrairement aux mesures d'angle de contact qui supposent qu'un site est soit acide, soit basique, indépendamment du milieu environnant (ce n'est pas vrai dans le cas des oxydes), les mesures d'électrocapillarité prennent en compte l'hypothèse que les sites de surface peuvent être amphotères (à la fois acides et basiques).

La courbe d'électrocapillarité (Vittoz, 1992 ; Iverson, 2000 - variante de la méthode applicable sur les poudres en introduisant la pression capillaire), obtenue sur un oxyde supposé modèle, peut être modélisée compte tenu de la relation d'adsorption de Gibbs (qui explicite la variation de l'énergie interfaciale  $\gamma_{SL}$  en fonction de la densité d'adsorption du constituant  $i$  à la surface et du potentiel chimique de ce constituant) et du modèle électrostatique de double couche. On obtient la relation suivante :

$$d\gamma_{SL} = -\sigma_0 d\Phi = -2 \sigma_0 \frac{RT}{F} d(\ln [H^+]) \quad (2)$$

avec  $\sigma_0$  la charge de surface,  $\Phi$  le potentiel de surface,  $F$  la constante de Faraday.

Soit  $\gamma_{SL}^0$  la valeur de la tension interfaciale à  $pH = PZC$  c'est-à-dire lorsque  $\Phi$  et  $\sigma$  sont nuls. En utilisant l'expression de  $\sigma_d$ , la charge diffuse décrite par Gouy et Chapman ( $\sigma_d + \sigma_o = 0$ ), l'intégration de l'expression (2) donne les relations suivantes:

Aux  $pH$  proches du  $PZC$  :

$$\Delta\gamma_{SL} = \gamma_{SL}(pH) - \gamma_{SL}^0(PZC) = -4 C (RT/K) (PZC - pH)^2 \quad (3)$$

avec  $C$  la concentration de la solution aqueuse et  $K^{-1}$  la longueur de Debye et Hückel.

Loin du  $PZC$ , la charge de surface atteint son maximum  $\sigma_{o\max}$ . Le potentiel devient constant :

$$\Delta\gamma_{SL}/\Delta pH = 4,6 (RT/F) (\sigma_{o\max}) = \text{const} \quad (4)$$

L'évolution de l'énergie libre interfaciale du système solide-liquide  $\Delta\gamma_{SL} = \gamma_{SL}(pH) - \gamma_{SL}^0(PZC)$  en fonction du  $pH$  de la solution est décrite sur la Figure 143 d'après les équations (3) et (4). On obtient proche du  $PZC$  une évolution parabolique de  $\Delta\gamma_{SL}$  en fonction du  $pH$  et loin du  $PZC$  une évolution linéaire.

Finalement, si les surfaces présentent un  $PZC$  très acide ou très basique, ces deux approches c'est-à-dire les courbes d'électrocapillarité et les mesures d'angle de contact, donnent des évolutions d'énergies interfaciales semblables alors que pour un  $PZC$  intermédiaire, les courbes ont un comportement différent.

## Annexe 3. Réflexion sur la durabilité du matériau soil mixing dans les digues de Loire pour une contribution à l'évaluation d'un risque de rupture

Deux types d'approche soit l'approche prescriptive et l'approche performantielle existe pour estimer la durabilité des bétons. L'approche prescriptive (NF EN 206-1) impose seulement des valeurs limites sur la composition du béton (rapport maximal E/C, teneur minimale en liant, teneur limitée en addition) et la classe de résistance selon les classes d'exposition (classe de résistance minimale). On a une exigence seulement sur la Rc à 28j et la composition. L'approche performantielle appréhende la durabilité en considérant d'autres propriétés appelées « **indicateurs de durabilité** » présentant un intérêt pour prévoir l'évolution du matériau dans des conditions environnementales données. Ces indicateurs constituent des données d'entrée de certains modèles prédictifs du comportement des bétons dans différents environnements. Des seuils ont été proposés en fonction de la durée de vie souhaitée de l'ouvrage (Baroghel Bouny, 2005).

Dans le cas du matériau soil mixing mis en place dans des corps de digue (absence d'armatures et hors milieu marin), on pourrait se référer aux seuils des indicateurs en se plaçant dans les classes d'exposition XC1 (sec ou humide en permanence), XC2 (humide et rarement sec) relative aux fondations immergées ou non et aux parties enterrées des appuis, XC3 (humidité modéré) et XC4 (alternance d'humidité et de séchage) relative aux bétons exposés à l'air ou protégés par une étanchéité. On détermine ces différentes ambiances en décrivant les sollicitations auxquelles l'ouvrage va être soumis dans son environnement. Une instrumentation sur site et un suivi sur le long terme est alors nécessaire pour établir ces sollicitations. Pour exemple, le renforcement et l'étanchéité procurés à une digue en terre par la mise en place d'une paroi en soil mixing doit être suivi dans le temps afin de s'assurer que l'ouvrage fasse toujours office de protection en cas d'inondation. Or les mouvements d'eau dans le sol encaissant ou le matériau soil mixing (effets de succion, remontées capillaires...) ainsi que la migration des éléments agressifs et le relargage d'éléments ou de particules constitutifs de la digue peuvent impacter sur le long terme la microstructure/porosité du matériau. C'est pourquoi nous nous intéressons tout particulièrement là encore au paramètre porosité.

La Figure 144 présente les différentes zones de sollicitation dans une paroi en soil mixing mise en place sur une digue de Loire qui a fait l'objet d'une instrumentation (suivi en cours depuis deux ans). L'interface entre le sol et le matériau soil mixing peut être à l'origine de fissures (sous l'effet de retrait différentiel entre le sol et le soil mixing). Ces dernières peuvent devenir des zones d'infiltration privilégiées pour les eaux météoriques. Les zones d'interface doivent donc être observées pour identifier des zones avec perte de cohésion. S'ajoutent à cela plusieurs sources de dégradations potentielles en fonction de la localisation du matériau (en surface, sur ou sous le niveau de nappe, dans la zone de battement de nappe ou de remontée capillaire):

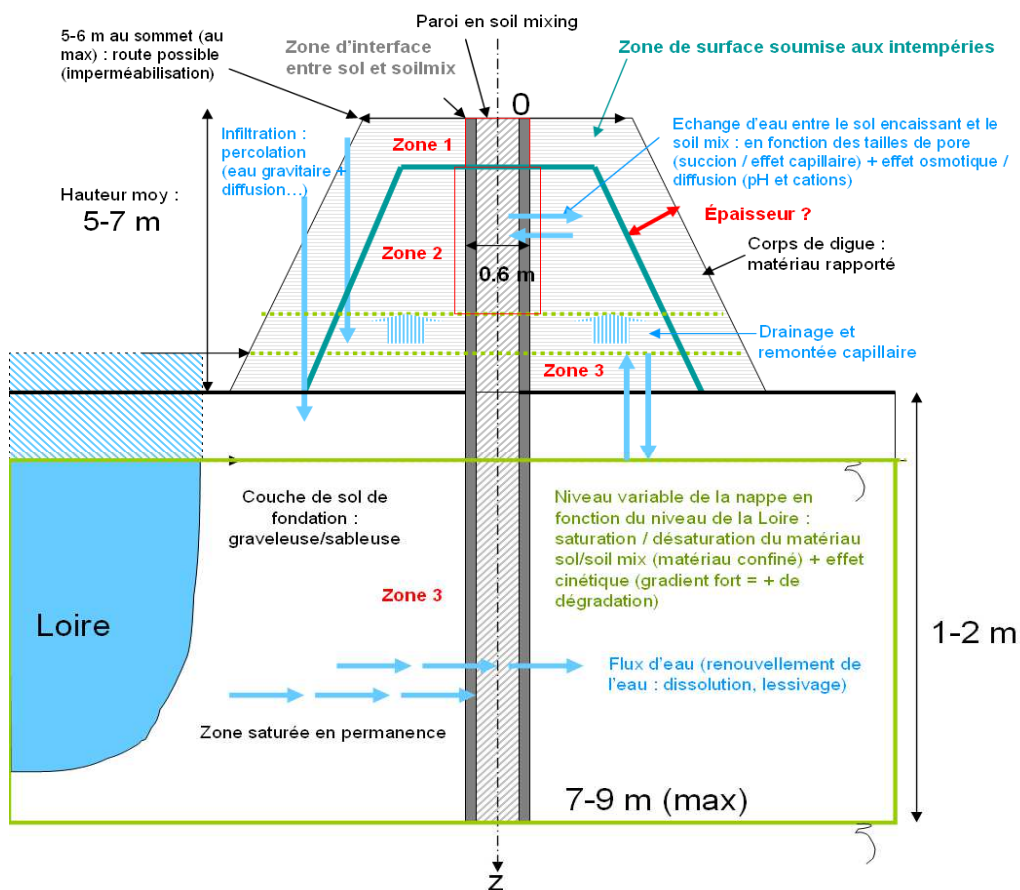
- **Dégradation par l'activité biologique** (bactéries et macrofaune)
- **Dégradation par la présence de sulfates** (gypse dans le sol ou percolation d'eau sulfatée) avec formation d'ettringite dont la croissance sous forme d'aiguille dans des pores ou la matrice cimentaire peut causer un gonflement suivi d'une fissuration (décohésion). La forte porosité des matériaux soil mixing (autour de 40-60%) par rapport aux bétons (autour de 15%) doit contribuer à minimiser l'effet d'une expansion via les réactions sulfatiques externes. Une conclusion similaire pourrait être faite quant à l'effet potentiel de **l'alcali réaction** (Cette réaction prend naissance lorsqu'un granulat contient des minéraux siliceux mal cristallisés. Dans le béton, ces derniers sont soumis à un milieu hyperbasique et la silice passe alors en solution pour se recombinaison avec les alcalins disponibles pour former un gel de composition silico-alco-alcaline qui s'avère gonflant (il peut contenir jusqu'à 600% d'eau),
- **Dégradation dans une couche de surface soumise au gel/dégel** (épaisseur maximale concernée de l'ordre de 40-50 cm). Là encore, la présence d'une forte porosité du matériau soil mixing doit contribuer



à réduire l'impact du gel/dégel avec la présence d'espaces poreux ou les cristaux de glace peuvent croître sans faire fissurer le matériau.

- Dégradation dans une couche de surface soumise au phénomène de désaturation/séchage en période de sécheresse.** La température max considérée est de 40°-50°C et l'épaisseur concernée dépend de la conductivité thermique du matériau soil mix et de la succion via la microstructure du matériau soil mixing. En l'absence d'eau, le matériau est soumis à l'effet du CO<sub>2</sub> ce qui va entraîner l'apparition de carbonates. En l'absence d'armatures métalliques, la carbonatation qui peut modifier la microstructure du matériau (variation de la porosité par remplissage de certains pores mais aussi la création d'autres pores entre les particules néoformées) pourrait être bénéfique à la résistance en compression si on considère l'augmentation massique du matériau. Son effet sur la perméabilité n'est cependant pas clairement établi. Notez que globalement la variation de teneur en eau du matériau soil mixing en fonction de la profondeur dans le corps de digue obtenue par des mesures en laboratoire sur des échantillons de paroi sortie du site après 1-5 ans de vieillissement in situ semble faible voire inexistante.

**Figure 144. Paroi en deep soil mixing dans le corps d'une digue en terre en protection sur la Loire (schéma personnel dans Le Kouby et al. (2017) .**



- Dégradation dans une couche de surface soumise aux intempéries avec la présence d'un phénomène de lessivage par les pluies et dégradation dans la couche de matériau soil mixing en zone saturée avec la présence d'un flux d'eau provenant du sol.** On assiste alors au lessivage du matériau soil mix par percolation/diffusion. Etant donné que le pH et la composition de l'eau du sol n'est pas en équilibre avec le milieu cimentaire, on s'attend à une dissolution des hydrates cimentaires ou du moins leur lessivage par relargage des Ca<sup>2+</sup>. La stœchiométrie des hydrates cimentaires est en mesure de se modifier et la résistance mécanique chute habituellement avec la perte de calcium. Ce même processus peut se produire de manière cyclique avec les eaux météoriques dans la zone non saturée. La cinétique du phénomène compte tenu de la taille des pores reste assez mal définie in situ même si cette évolution a été observée sur des colonnes de sol-ciment extraite après 10 ans de maturation in situ au Japon.

- **Dégradation par retrait-gonflement (déformation) des matériaux argileux notamment contenus dans les boulettes de sol.**
- **Enfin, dégradation dans la zone de battement de la nappe avec des cycles de saturation/ dé saturation combinée au phénomène de remontée capillaire.** Ce phénomène de dégradation que l'on reproduit en laboratoire en appliquant une immersion totale suivi d'un séchage plus ou moins poussé s'avère très dégradant vis-à-vis du matériau soil mixing. Les forts gradients imposés au matériau ne sont pas dans ce cas représentatifs des phénomènes se produisant in situ. Il est bien connu dans le domaine des argiles par exemple que la fissuration dépend de la cinétique du séchage : très lent ou dans une gamme de teneur en eau limitée, le séchage ne provoque pas de fissuration. Il faut donc bien faire la différence entre un essai qui permet de monter la résistance à la dégradation (essai au laboratoire) et un essai voulant reproduire l'endommagement in situ.

Si on en revient aux classes d'exposition des bétons auxquelles on pourrait associer le matériau soil mixing en place dans une digue, il existe des seuils sur la porosité à l'eau  $P_{90j}$  et le  $K_{\text{gaz}, 90j}$  ( $P_{90j} < 15\%$  ou  $P_{90j} < 13\%$  et  $K_{\text{gaz}, 90j} < 150 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$ ) pour établir si le matériau est durable ou non. Ces valeurs de seuils ne peuvent cependant pas être transposées directement au matériau soil mixing. Ces seuils sont spécifiques aux bétons et il serait nécessaire avec une approche similaire de créer un système de classes et de seuils pour le matériau soil-mixing. En effet, ce matériau doit atteindre des performances ou remplir un rôle spécifique, or sa composition lui confère des propriétés particulières. Par exemple, le rapport E/C n'est pas contrôlé avec une très grande précision sur les chantiers de soil mixing. De l'eau peut être drainée dans le milieu encaissant et généralement, le E/C est très élevé (de 1,14 à 12,7 pour les mélanges réalisés à l'IFSTTAR en laboratoire) par rapport à un béton ordinaire (E/C = 0,5). Les porosités qui en découlent sont beaucoup plus grandes pour les matériaux soil mixing ( $P = 40\text{-}60\%$ ) par rapport à un béton ( $P = 15\%$  au plus). De plus, les propriétés des sols (identifiés comme des 'granulats' dans le béton) sont imposées par le site (% des fines, plasticité, présence de polluants...) alors que pour le béton, les granulats sont choisis pour leurs caractéristiques (granulats propres, résistants, % de fine limité...). On a donc à l'heure actuelle une **absence de système de classes et de seuils pour le soil-mixing**.

**Tableau 30 Classes et valeurs limites (indicatives) relatives aux indicateurs de durabilité généraux pour évaluer la durabilité potentielle d'un béton vis-à-vis de la corrosion (Baroghel-Bouny, 2005).**

Indicateurs de durabilité généraux	Classes et valeurs limites				
	Durabilité potentielle				
	Très faible (TF)	Faible (F)	Moyenne (M)	Élevée (E)	Très élevée (TE)
Porosité accessible à l'eau $P_{\text{eau}}$ .....(en %)	> 16	14 à 16	12 à 14	9 à 12	6 à 9
Coefficient de diffusion effectif des chlorures $D_{\text{eff}}$ .....(en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	> 8	2 à 8	1 à 2	0,1 à 1	< 0,1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de migration) $D_{\text{app(mig)}}$ .....(en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	> 50	10 à 50	5 à 10	1 à 5	< 1
Coefficient de diffusion apparent des chlorures (mesuré par essai de diffusion) $D_{\text{app(dif)}}$ .....(en $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )				< 5	
Perméabilité apparente aux gaz (2) $K_{\text{app(gaz)}}$ ..... (en $10^{-18} \text{ m}^2$ )	> 1 000	300 à 1 000	100 à 300	30 à 100	< 30
Perméabilité à l'eau liquide (à $P_{\text{max}}$ , par mesure directe du flux, après saturation) $k_{\text{liq}}$ ..... (en $10^{-18} \text{ m}^2$ )	> 10	1 à 10	0,1 à 1	0,01 à 0,1	< 0,01
Teneur en $\text{Ca(OH)}_2$ (3).....(% massique par rapport au ciment)	< 10	10 à 13	13 à 20	20 à 25	≥ 25

Si on passe en revue les différents indicateurs généraux de durabilité pour les bétons (**Tableau 30**) :

- La porosité à l'eau est pertinente dans le soil mixing comme dans les bétons
- La **perméabilité au gaz**. C'est un essai qui permet par exemple d'étudier la carbonatation du matériau. Or, ce phénomène se produit de manière modérée en l'absence de contact direct du soil mixing avec l'air lorsque le matériau reste enterré. En cas d'excavation, ce phénomène peut cependant devenir particulièrement impactant. Cependant compte tenu du type de ciment et de l'absence de portlandite, la carbonatation est plus facile que dans un ciment CEM I.

- La **perméabilité à l'eau** est pertinente comme dans les bétons.
- La **diffusion des chlorures** (en relation avec la corrosion des armatures). En l'absence de milieu marin ou d'armatures métalliques, cette mesure n'est pas pertinente. Néanmoins, cette mesure permet d'évaluer la pénétration d'une espèce chimique potentiellement agressive dans le matériau, aussi elle peut s'avérer intéressante (mesure pour estimer par exemple l'effet du lessivage du matériau soil mixing par l'eau météorique à pH neutre)
- La **teneur en portlandite** n'est pas retenue comme indicateur de durabilité, étant donné le type de ciment utilisé, c'est-à-dire un ciment pour fondation de type CEMIII avec plus de 85% de laitier. En effet au-delà de 65%, la portlandite est non formée ou consommée par l'activation du laitier (portlandite non observable en DRX ou ATG).

On note que tous les indicateurs sont basés directement ou indirectement sur la microstructure des matériaux. L'observation de la microstructure des échantillons est donc essentielle pour comprendre et évaluer la durabilité des matériaux soil-mixing d'où le recours quasi systématique de la porosimétrie par intrusion de mercure qui permet à la fois:

- de mesurer la porosité totale P (%) du matériau. La porosité totale par poromercure est proche de la porosité à l'eau mais elle est généralement sous estimée compte tenu que les pores en dessous de 3 nm ne sont pas explorés. Des écarts de 4 à 16% sont mesurés sur nos échantillons de soil mixing réalisés en laboratoire. Pour des matériaux soil mixing hétérogènes issus de site, la mesure de porosité par porosimétrie mercure (sur des prélèvements locaux de moins d'un centimètre cube) demande de nombreux prélèvements afin de calculer une valeur moyenne de cette propriété.
- de déterminer les familles de pores qui peuvent être utilisées pour calculer la perméabilité à l'eau k (m/s) du matériau.

Dans la majorité des cas, la porosité du matériau soil mixing est en mesure d'expliquer les valeurs de Rc ou de perméabilité du matériau ce qui en fait un bon indicateur de durabilité. Si les relations P%-Rc ont été largement mises en évidences précédemment, les relations entre la perméabilité k (m/s) et la porosité P (%) ont été étudiées à partir d'une dizaine d'échantillon de matériau soil mixing (provenant de site ou réalisés en laboratoire) et font l'objet d'un rapport de stage (Ghaffari, 2018). Plusieurs modèles développés dans la littérature (Deng et al. 2015 utilisé par Helson (2017), Aït-Mokhtar et al. (1999), Katz et Thompson (1986) et Ranaivomanana et al. (2016) proche du modèle de Aït-Mokhtar et al.) ont été comparés.

Le modèle de Katz et Thompson (1986) bien connu dans le domaine des bétons montre globalement le meilleur ajustement de la perméabilité expérimentale (Figure 145).

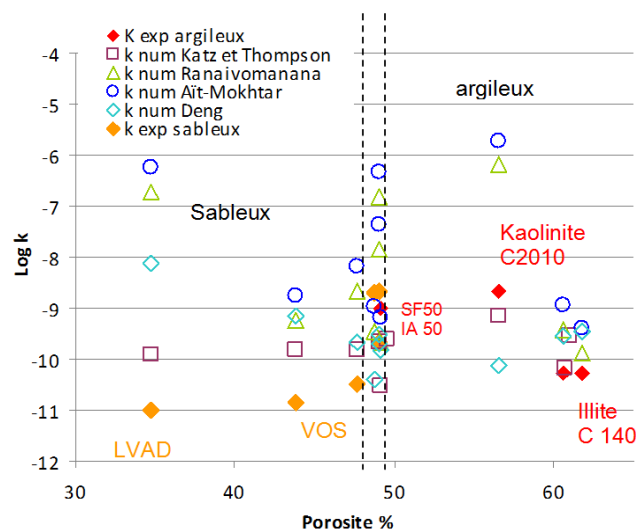


Figure 145. Comparaison des perméabilités mesurées et des perméabilités calculées avec le modèle de Katz et Thomson (1986), de Aït-Mokhtar et al. (1999), de Ranaivomanana et al. (2016), et de Deng et al. (2015)

La valeur calculée tantôt surestime, tantôt sous-estime la valeur expérimentale et l'amplitude de variation des perméabilités calculées est faible quel que soit le matériau soil mixing considéré. On ne peut pas dire que les perméabilités pour les matériaux sableux soient mieux ajustées que celles pour les matériaux argileux (un matériau argileux comporte dans notre cas un pourcentage de particules  $< 2 \mu\text{m}$  de plus de 30% ce qui entraîne une porosité  $> 50 \%$ ). Au final, utiliser la porosimétrie mercure pour estimer rapidement et plus simplement la perméabilité à l'eau des matériaux soil mixing est une piste à creuser en utilisant la base de données constituées au fil des ans lors de l'élaboration et le test (mécanique) d'environ 500 éprouvettes. Notez cependant que seul un nombre restreint d'éprouvettes ont été testées en poromercure et en perméabilité à l'eau.

Enfin contrairement aux bétons, l'élaboration du matériau soil mixing n'est pas contrôlée avec précision lors de son élaboration aussi des '**indicateurs de durabilité spécifiques**' à ce matériau devraient être proposés en supplément :

- **La quantité de mottes de sol non mixé présentes dans le matériau soil mixing** et dont la taille va de celle des agrégats de particules de sol (micrométriques) à celle de mottes de sol (millimétriques à pluri-centimétriques). Ce paramètre impacte la durabilité selon les travaux de [Helson \(2017\)](#). Leur quantité doit être déterminée voire leur taille et leur forme (travaux en cours à l'IFSTTAR). Ce facteur est difficilement appréciable par la poromercure qui teste un échantillon de 5 par 5 par 5 mm aussi ce paramètre doit donc être ajouté à la liste des indicateurs de durabilité.
- **La pouzzolanité des sols (test chapelle à appliquer sur le sol du site)**. Il s'agit d'estimer le potentiel de réactivité à long terme des argiles et autres phases telles que la silice amorphe des sables, les feldspaths... capables de libérer de la silice en milieu basique qui se combine avec le Ca issu du clinker/laitier. La pouzzolanité si elle se développe est plutôt en faveur du comblement de certains pores parallèlement à la création d'une nanoporosité. Son effet sur la porosité globale du matériau et sa compacité tout comme sur la perméabilité reste à démontrer. La Rc de son côté s'en trouve augmentée au cours du temps.
- **L'argilosité du sol** (fraction  $< 2 \mu\text{m}$ ) peut être prise en compte indirectement par son impact en termes de taille de particules sur la porosité. Cependant, la nocivité des argiles ou leur sensibilité à l'eau n'est pas prise en compte. Les facteurs  $I_p$  ou  $w_L$  ou  $A_c$  (Activité =  $V_{bs} / < 2\mu\text{m}$ ) ou  $V_{bs}$  (valeur au bleu) ou CEC (capacité d'échange cationique) sont reliés à cette sensibilité à l'eau et devraient être ajoutés à la liste des indicateurs de même qu'un indice de **dispersion des particules fines** (qui semble dépendre de la minéralogie).

