



HAL
open science

Le système "pouzzolanes naturelles-chaux-eau" à 38 et 100[C] : relations entre la réactivité chimique, les phases néoformées et les conséquences physico-mécaniques (application aux matériaux volcaniques du Massif Central français)

Herve Pichon

► **To cite this version:**

Herve Pichon. Le système "pouzzolanes naturelles-chaux-eau" à 38 et 100[C] : relations entre la réactivité chimique, les phases néoformées et les conséquences physico-mécaniques (application aux matériaux volcaniques du Massif Central français). Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 1994. Français. NNT: . tel-00785919

HAL Id: tel-00785919

<https://theses.hal.science/tel-00785919>

Submitted on 7 Feb 2013

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.



ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES
TECHNIQUES INDUSTRIELLES
ET DES MINES D'ALES

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
GRENOBLE I
U.J.F.G

THESE

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GÉOLOGIE
DOCUMENTATION
15, RUE MAURICE GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TÉL. (33) 76 63 59 66
FAX. (33) 76 87 82 43

12 JUIN 1995

PRESENTEE PAR

Hervé PICHON

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(ARRETES MINISTERIELS DU 5 JUILLET 1985
ET DU 30 MARS 1992)

SPECIALITE : SCIENCES DE LA TERRE

∞

LE SYSTEME "POUZZOLANES NATURELLES-CHAUX-EAU"
À 38 ET 100°C
RELATIONS ENTRE LA REACTIVITE CHIMIQUE, LES PHASES NEOFORMEES
ET LES CONSEQUENCES PHYSICO-MECANQUES
(application aux matériaux volcaniques du Massif Central Français)

Soutenue le 7 Juillet 1994 devant la commission d'examen suivante

M. M.PIBOULE	Professeur de Grenoble I	Président du Jury
M. F.P.GLASSER	Professeur de Aberdeen	Rapporteur
M. J.AMOSSE	Chercheur C.N.R.S.	"
M. G.CAMUS	Maître de Conférence	"
M. A.BENHASSAINE	Professeur de l'ENSTIMA	Examineur
M. O.ETERRADOSSI	Maître de Conférence	"
M. C.PICARD	Maître de Conférence	"

ECOLE NATIONALE
SUPERIEURE DES
TECHNIQUES INDUSTRIELLES
ET DES MINES D'ALES

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER
GRENOBLE I
U.J.F.G

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GÉOLOGIE
DOCUMENTATION
15, RUE MAURICE GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TÉL. (33) 76 63 59 66
FAX. (33) 76 87 82 43

THESE

12 JUIN 1995

PRESENTEE PAR

Hervé PICHON

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
(ARRETES MINISTERIELS DU 5 JUILLET 1985
ET DU 30 MARS 1992)

SPECIALITE : SCIENCES DE LA TERRE

**LE SYSTEME "POUZZOLANES NATURELLES-CHAUX-EAU"
À 38 ET 100°C
RELATIONS ENTRE LA REACTIVITE CHIMIQUE, LES PHASES NEOFORMEES
ET LES CONSEQUENCES PHYSICO-MECANIQUES
(application aux matériaux volcaniques du Massif Central Français)**

Soutenue le 7 Juillet 1994 devant la commission d'examen suivante

M. M.PIBOULE	Professeur de Grenoble I	Président du Jury
M. F.P.GLASSER	Professeur de Aberdeen	Rapporteur
M. J.AMOSSE	Chercheur C.N.R.S.	"
M. G.CAMUS	Maître de Conférence	"
M. A.BENHASSAINE	Professeur de l'ENSTIMA	Examineur
M. O.ETERRADOSSI	Maître de Conférence	"
M. C.PICARD	Maître de Conférence	"

10137006

AVANT-PROPOS

Je ne manquerai pas l'occasion de remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail.

Je remercie, en premier lieu Monsieur le Professeur PIBOULE pour la confiance qu'il m'a accordé depuis ces cinq dernières années, et ces encouragements.

Je remercie l'Institut des Matériaux et des Gisements Miniers de l'Ecole des Mines d'Alès dirigé par M. A.BENHASSAINE, et tout particulièrement des personnes à l'origine de ce sujet en l'occurrence M. A.BENHASSAINE et M. O.ETERRADOSSI.

Je remercie également l'ensemble des enseignants chercheurs, des techniciens et des élèves chercheurs de l'IMGM et du Laboratoire de Géologie de Dolomieu pour leurs conseils et leur participation à ce travail, et surtout pour la bonne humeur apportée pendant ces quatre années.

Je remercie enfin les étudiants grenoblois et alésiens qui se sont intéressés à certains aspects de ces matériaux et qui m'ont permis de progresser.

Chapitre I

LES POUZZOLANES NATURELLES

1/- Historique.....	4
2/- Les pouzzolanes volcaniques.....	5
2.1/ - Les principales microtextures	5
2.1.1/ - Les textures hyalines	6
2.1.2/ - Les textures vitroclastiques.....	7
2.1.3/ - Les textures felsitiques	7
2.1.4/ - Les textures microlitiques fluidales	7
2.1.5/ - Les textures trachytiques.....	8
2.2/ - La classification géochimique, minéralogique.....	8
2.3/ - La classification morphogranulométrique	8
2.3.1/- Les volcanites fines.....	9
2.3.2/- Les volcanites scoriacées.....	11
2.3.3/- Les volcanites massives.....	11
3/- Les pouzzolanes sédimentaires ou d'altération.....	12
3.1/- Les zéolites	12
3.1.1/ - La minéralogie.....	12
3.1.2/ - Origine pétrogénétique des zéolites	13
3.2/- la silice sédimentaire	14
3.2.1/ - La minéralogie de la silice "sédimentaire"	14
3.2.2/- Origine pétrogénétique de la silice.....	14
a) - Les roches d'origine chimique.....	14
b) - Les produits organogènes	15
3.3/- Les opales.....	15
3.3.1/ - La minéralogie.....	15
3.3.2/ - La genèse des opales	16
4/- Les domaines d'application et les classifications des pouzzolanes	
4.1/ - Les applications industrielles.....	17
4.1.1/ - L'industrie cimentière.....	17
4.1.2/- La construction routière.....	17
4.1.3/- Le bâtiment.....	18
4.2/- Les classifications des matériaux pouzzolaniques.....	18
4.2.1/- La classification de Mielenz (1950).....	18
4.2.2/- La classification de Massazza (1974)	18
4.2.3/- La classification de Sersale (1980).....	20
4.3/- Les pouzzolanes et la pouzzolanité.....	21
4.3.1/- Les pouzzolanes et les matériaux pouzzolaniques.....	21
4.3.2/- La pouzzolanité.....	23

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1/- Le protocole expérimental.....	25
2/- Les techniques expérimentales.....	27
2.1/- Caractérisations minéralogiques et texturales.....	27
2.1.1/- La microscopie optique.....	27
2.1.2/- La microscopie électronique à balayage.....	27
2.1.3/- L'étude diffractométrique de rayons X.....	27
2.1.4/- L'analyse thermique.....	27
2.1.5/- Révélation des microtextures par dissolution sélective.....	28
2.2/- Caractérisations chimiques.....	28
2.2.1/- La spectrométrie de fluorescence X.....	28
2.2.1/- La microanalyse in situ.....	29
2.3/- Caractérisation et quantification des phases amorphes	29
2.3.1/- Caractérisation des verres par diffractométrie de rayons X.....	29
2.3.2/- Dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique	30
2.4/- Mise en évidence de l'expression chimique des pouzzolanes	31
2.4.1/- Quantification de la chaux combinée à 100°C.....	31
2.4.2/- Quantification de la chaux combinée à 38°C.....	32
2.4.3/- Evaluation semi-quantitative des produits d'hydratation.....	32
2.5/- Evaluation de l'expression mécanique.....	34
2.5.1/- Confection et conservation des éprouvettes.....	34
2.5.2/- Essais de rupture en compression simple	34
3/- Analyse de données	35

Chapitre III

LES MATERIAUX ETUDIES

1/- Les roches volcaniques.....	36
1.1/- Sélection des échantillons étudiés.....	36
1.1.1/- Les matériaux du Devès.....	37
1.1.2/- Les matériaux de la chaîne des Puys.....	37
1.1.3/- Les matériaux des Monts- Dore.....	41
1.1.4/- Les matériaux volcaniques annexes.....	42
1.1.5/- Les roches volcaniques altérées.....	42
2/- Classification géochimique des volcanites étudiées.....	43
3/- Les matériaux sédimentaires siliceux.....	44
4/- Les dérivés industriels.....	45
4.1/- Les matériaux classiques.....	45
4.2/- Les sous-produits industriels.....	45
4.2.1/- Les laitiers de sidérurgie.....	45
4.2.2/- Les kaolinites calcinées (MK1, MK2).....	46

01 SEP. 2003

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES SCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

Chapitre IV

CARACTERISATION DES POUZZOLANES

1/- Caractérisation et quantification des phases amorphes.....	48
1.1/- Caractérisation des phases amorphes.....	48
1.1.1/- Observations	49
1.1.2/- Conclusions.....	51
1.2/- Quantification de la phase amorphe.....	51
1.2.1/- La dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique.....	51
1.2.2/- Quantification du taux de verre par dissolution	52
1.3/- Conclusions	59
2/- Etude du système globale de dissolution	60
2.1/- Les roches volcaniques et les produits d'altération.....	61
2.1.1/- Le fractionnement des éléments majeurs.....	61
a)- L'aluminium et le silicium	61
b)- Le fer et le titane	62
c)- Les éléments alcalins	63
2.1.2/- Le fractionnement des éléments mineurs.....	65
a)- Nickel, cobalt, chrome, vanadium	65
b)- Le rubidium.....	66
c)- Le zirconium	67
d)- Le strontium et la barium	67
2.2/- Les roches sédimentaires leurs dérivés industriels.....	69
2.2.1/- Les éléments majeurs	69
2.2.2/- Les éléments mineurs	69
2.3/- Les matériaux industriels	69
3/- Conclusions	70

Chapitre V
ETUDE DU SYSTEME
"POUZZOLANES-CHAUX-EAU" À
100°C
espérance et expression chimiques

1/- Détermination du Potentiel de Chaux Combinée à 100°C.....	76
2/- Corrélation entre solubilité dans HF et chaux combinée.....	78
3/- Les solides néoformés en équilibre	81
3.1/- Les gels silicocalciques hydratés	
3.1.1/- Etude cristallographique.....	83
3.1.2/- Etude thermogravimétrique	85
3.1.3/- Etude morphologique.....	86
3.2/-La solution solide des hydrogrenats	88
4/- Les fractions solides réactives et inertes.....	99
4.1/- Les pouzzolanes siliceuses.....	99
4.2/- Les pouzzolanes alumineuses.....	102
4.3/- Les pouzzolanes silicoalumineuses	102
5/- Classification des matériaux.....	110
5.1/- Les matériaux "siliceux"	110
5.2/- Les matériaux alumineux.....	114
5.3/- Les matériaux à comportement silicoalumineux	116
6/- Transformation des pouzzolanes étudiées.....	116
6.1/- Les mécanismes régissant l'expression chimique à 100°C.....	119
6.2/-Corrélation entre teneurs en SiO ₂ et Al ₂ O ₃ soluble et chaux combinée à 100°C.....	123
6.3/-Relation entre teneurs en SiO ₂ , Al ₂ O ₃ soluble et hydrates à 100°C	124
7/- Conclusions	126

Chapitre VI
ETUDE DU SYSTEME
"POUZZOLANES-CHAUX-EAU" À 38°C
espérance et expression chimiques,
expression mécanique

1/-Espérances chimiques et phases néoformées.....	129
1.1/- Méthodologie expérimentale.....	129
1.2/- Étude des solides néoformés de la matrice	130
1.2.1/- Les silicates calciques hydratés	130
1.2.2/- Les aluminates calciques hydratés.....	131
1.2.3/- Synthèse.....	133
1.3/- Minéralogie et texture des structures durcies.....	134
1.3.1/- Les pouzzolanes "siliceuses"	134
1.3.2/- Les pouzzolanes "alumineuses"	135
1.3.3/- Les pouzzolanes "silicoalumineuses".....	137
1.3.4/- Remarques.....	140
1.4/- Synthèses.....	141
2./- Expression mécanique des pouzzolanes.....	148
2.1/- Méthodologie expérimentale.....	148
2.1.1/- La confection des éprouvettes.....	148
2.1.2/- Conservation, évaluation de l'expression mécanique.....	150
2.2/- Relation entre chaux combinée et expression mécanique	152
2.2.1/- Les pouzzolanes siliceuses.....	152
2.2.2/- Les pouzzolanes alumineuses	153
2.2.3/- Les pouzzolanes silicoalumineuses.....	154
2.3/- Relation entre nature et microtexture des mélanges durcis et expression mécanique.....	155
2.4/- Influence de l'eau de gâchage sur l'expression mécanique.....	156
2.4.1/- Les roches volcaniques	156
2.4.2/- Les silices sédimentaires.....	157
2.5/- Synthèse.....	158

Chapitre VII

L'ANALYSE DE DONNEES

1/- Etude des relations entre espérance et expression chimiques des pouzzolanes à 100°C.....	160
1.1/- ACPN de l'ensemble des matériaux étudiés	160
1.1.1/- Résultats.....	160
1.1.2/- Synthèse.....	163
1.2/- ACPN des roches volcaniques.....	164
1.2.1/- Résultats.....	164
1.2.2/- Synthèse.....	167
2/-Etude des relations entre expressions chimiques, mécaniques des pouzzolanes à 38°C, et espérance chimique.....	168
2.1/- Résultats.....	168
2.2/- Synthèse.....	170
CONCLUSIONS GENERALES.....	172
Références bibliographiques.....	180

INTRODUCTION

Ce travail a été entrepris dans le but de redéfinir et revaloriser les potentialités économiques des matériaux naturels à vertus pouzzolaniques. Nous compléterons l'évaluation du potentiel des pouzzolanes en redéfinissant la classification de ces matériaux à partir de nouveaux critères de sélection physico-chimiques et non pétrogénétiques.

Les pouzzolanes associées à la chaux ont fourni depuis l'antiquité les liants des ouvrages architecturaux. Les romains utilisèrent certaines volcanites de la région de Pouzzoles près de Naples (tuf jaune napolitain) qui incorporées à la chaux, sont à l'origine des caractères hydrauliques. Pourtant les intérêts économiques et scientifiques au niveau international de ces matériaux ont évolué depuis l'antiquité. L'introduction du ciment Portland au début du XIXème siècle fit abandonner l'emploi des pouzzolanes dans ce qui était à l'époque leur principal secteur d'application : le bâtiment.

Les premiers chocs pétroliers du début des années 70 ont relancé l'étude de l'hydraulicité des substituts secondaires du clinker afin de réduire la facture énergétique en valorisant des produits de moindres coûts tout en réduisant les dépenses énergétiques des liants hydrauliques. L'abondante bibliographie issue de ce regain d'intérêt s'est ensuite raréfiée pendant les années 80 suite à la stagnation des cours pétroliers.

"La réactualisation de ce centre d'intérêt" à la fin des années 80 a relancé le développement scientifique en s'intéressant aux sources du phénomène pouzzolanité dans le cadre des matrices cimentaires et de la construction routière. Ceci a permis de valoriser des sous produits industriels comme les fumées de silice, les cendres volantes, les laitiers de fonderie, et de relancer la recherche dans de nouvelles voies pour diversifier les applications. Cette revalorisation confirme les relations entre les propriétés liantes et les textures silicoalumineuses "vitreuses". Le caractère longtemps empirique de la recherche sur la pouzzolanité n'a pu expliquer le bon ou le mauvais comportement d'une pouzzolane autrement que par le taux de verre et les caractères physiques du produit incorporé broyé. Son principal intérêt a été de redéfinir la nature d'un matériau à vertu pouzzolanique en le généralisant aux produits naturels, industriels ou transformés thermiquement.

Les conclusions générales du VIème Congrès de la Chimie des Ciments (Paris-1980)(Sersale-1980), font apparaître que les utilisations de produits pouzzolaniques dans l'industrie de la construction semblent prometteuses, mais ceci nécessite une réorganisation de la nomenclature des matériaux pouzzolaniques :

- en évaluant la potentialité des produits naturels à consommer de la chaux,
- en étudiant les mécanismes d'attaque des verres par l'hydroxyde de calcium.

Les récents travaux du BRGM (Rocher-1992) ont redéfini ces matériaux en distinguant les ponces représentant le pôle "acide" et les pouzzolanes représentant le pôle "basique". Ils considèrent l'activité physico-chimique de ces produits dans le domaine des liants comme étant la résultante de la composition chimique, du "degré de vitrosité" et la finesse de ces produits.

Nous nous proposons de compléter ces précédents résultats par :

- une caractérisation diffractométrique et chimique des verres naturels constituant les roches volcaniques,
- une caractérisation texturale et chimique des fractions potentiellement réactives en milieu aqueux sursaturé en hydroxyde de calcium (liants ciment-pouzzolanes, chaux-pouzzolanes),
- une étude partielle des isothermes 38 et 100°C du système "pouzzolanes-chaux-eau",
- une étude des produits de réaction et des textures néoformées.

A partir de l'ensemble de ces résultats, nous expliciterons les mécanismes d'attaque des phases réactives, et les relations entre chimie et produits d'hydratation en présence d'hydroxyde de calcium en excès. Nous tenterons de mettre en évidence les relations entre :

- la nature des produits d'hydratation,
- la texture des matrices durcies,
- la résistance mécanique des mélanges obtenus,

afin de proposer une nouvelle typologie des matériaux naturels à vertu pouzzolanique.

Chapitre I

LES POUZZOLANES NATURELLES

1-/ HISTORIQUE

Le terme pouzzolane désigne à l'origine un matériau naturel constitué de projections volcaniques. Son nom provient de la ville de Pouzzoles située à 27 kilomètres du Vésuve (Italie) où des cendres volcaniques (cinérites trachytiques) altérées en tufs zéolitiques ont été exploitées de manière quasi industrielle par les romains en tant que matériau à vertu hydraulique. Lorsque des matériaux semblables furent découverts en Allemagne, Espagne, France, ..., le terme "pouzzolane" se généralisa et fut employé pour désigner les matériaux de toutes origines formant un liant avec la chaux.

Les plus vieux vestiges architecturaux à base de pouzzolanes ont été retrouvés dans l'île de Rhodes, à Camiros (- 700 à -600 av.JC). Ce sont des mortiers à la chaux utilisés dans la confection de parois imperméables des réservoirs d'eau (Mehta-1989).

Ce n'est que bien plus tard que la civilisation romaine reprit la méthode des mortiers à base de chaux, lors de la mise en oeuvre des édifices architecturaux qui subsistent encore de nos jours (le Panthéon à Rome, le Pont du Gard, etc.).

Abondamment utilisés jusqu'au XIX siècle (1824 : invention du Ciment Portland Artificiel [C.P.A]), les ciments de pouzzolanes et de chaux ont été abandonnés dans le domaine de la construction en raison de la lenteur de la prise et du durcissement. Toutefois les mélanges Pouzzolanes-Ciment sont encore largement utilisés, car ils sont économiques et présentent des avantages physico-chimiques et techniques (cf.4.1.1).

Leur application actuelle s'étend dans les trois domaines principaux des liants :

- l'industrie cimentière,
- la construction routière,
- le bâtiment.

Même si les pouzzolanes volcaniques sont utilisées dans l'agriculture et l'environnement, leurs principales utilisations sont étroitement liées à leurs propriétés physico-chimiques spécifiques en présence de chaux.

2/- LES POUZZOLANES VOLCANIQUES

Ce sont des matériaux magmatiques. Leur diversité et leur complexité sont étroitement liées à la diversité des phénomènes dont ils proviennent :

- les dynamismes éruptifs,
- les cinétiques de refroidissement du magma,
- la nature géochimique du liquide magmatique en liaison avec les phénomènes structuraux initiaux.

Ces phénomènes expliquent la diversité des faciès minéralogiques et texturaux sachant qu'une roche volcanique peut être définie par sa composition minéralogique qualitative et quantitative. Il en est de même pour la géochimie et la texture pétrographique.

2.1/ - Les principales microtextures

Les produits volcaniques proviennent de l'émission en surface de magmas d'origine profonde, en milieu continental ou océanique. La texture des roches obtenues dépend essentiellement de la cinétique de refroidissement et des conditions de mise en place soit en surface (volcanites) ou soit en subsurface (volcanoplutonites). Dans le cadre de notre étude, nous distinguerons les cinq types de textures décrites par Bard (1980) (fig.1) sachant que les termes de transition sont fréquents .

2.1.1/ - Les textures hyalines (vitreuses) (fig. 1.1)

Ce sont les textures les moins courantes des roches magmatiques. De plus elles s'altèrent au contact de l'eau atmosphérique. Elles caractérisent des liquides silicoalumineux ayant subi une brusque trempe. Les textures sont figées dans un état amorphe métastable.

Elles se caractérisent par :

- un aspect compact et massif souvent microfissuré (fentes de rétraction thermique),
- de rares phénocristaux ou microlites hérités de plagioclases et de pyroxènes, représentant 5 à 20% des éjectats,
- un ensemble vitreux de couleur variable.

Elles sont issues de volcanismes acides, pauvres en gaz exprimés (rhyolites) ou non (obsidiennes).

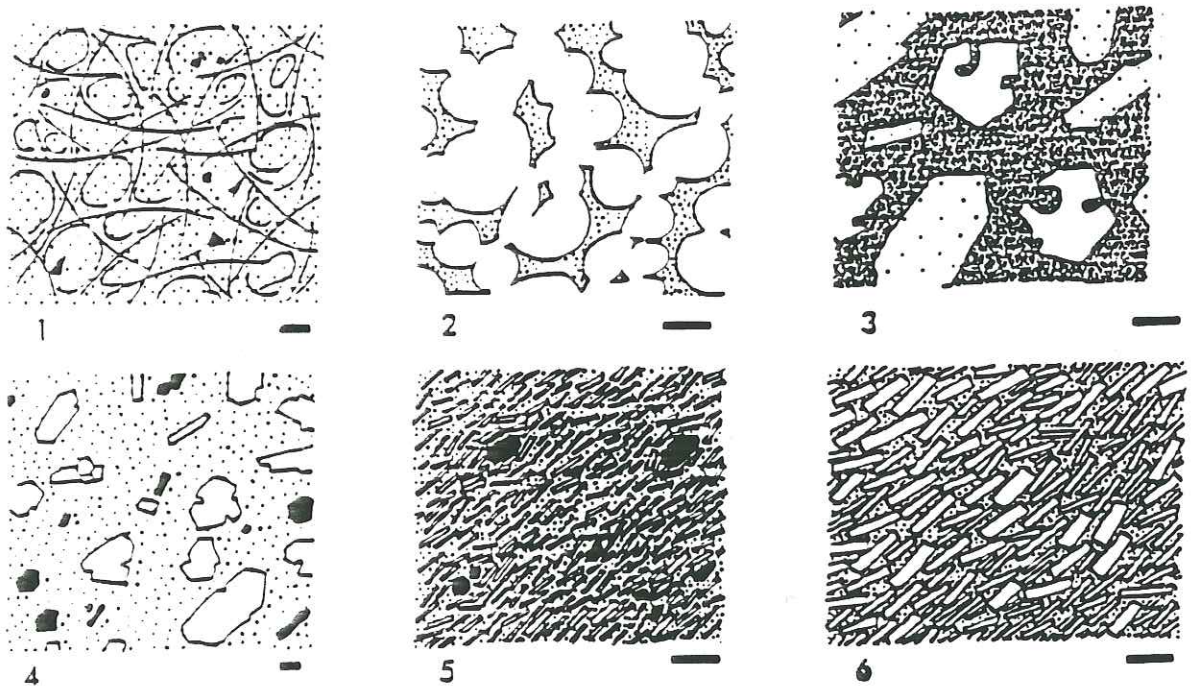


fig.1 : Principales textures volcaniques rencontrées dans ce travail et rapportées à la typologie descriptive de Bard (1980)

2.1.2/ - Les textures vitroclastiques (fig.1.2)

Ce sont les textures les plus courantes des roches volcaniques. Elles caractérisent des liquides silicoalumineux ayant subi une trempe. Les textures sont figées dans un état amorphe métastable. Elles se caractérisent par :

- un aspect vacuolaire (scories) à hypervacuolaire (ponces) ou fragmentaire tuffacé (ignimbrites),
- des phénocristaux ou microlites hérités de plagioclases et de pyroxènes, représentant 10 à 38% des éjectats,
- un ensemble vitrifié de couleur variable.

Elles sont issues des volcanismes riches en gaz exprimé (ignimbrites et ponces) ou plus faiblement exprimé (cendres scories) émettant des liquides magmatiques à composition variable, refroidis rapidement par effet de trempe.

2.1.3/ - Les textures felsitiques (fig.1.3)

Elles se composent :

- de phénocristaux automorphes issus d'un gradient lent de refroidissement antérieur à la mise en place,
- d'une mésostase finement cristallisée (forte nucléation) riche en microcristaux souvent plagioclasiques.

Ces textures sont caractéristiques des coulées basaltiques résultant de l'épanchement de magmas dégazés, subissant un refroidissement moyennement rapide.

2.1.4/ - Les textures microlitiques fluidales (fig. 1.4-1.5)

Elles se définissent par :

- une faible proportion de phénocristaux à caractère primaire (olivines, pyroxènes),
- une mésostase microlitique composée de microcristaux de refroidissement rapide (plagioclases, pyroxènes),
- le tout étant figé dans une matrice hyaline à nucléi ou non, acquise lors d'un effet de trempe au contact de l'air.

On rencontre ce type de textures dans l'ensemble des scories et dans certains basaltes. Mais le pourcentage de matrice silicatée amorphe évolue avec les conditions physico-chimiques de mise en place, le dynamisme volcanique et le degré d'altération tardive.

2.1.5/ - Les textures trachytiques (fig.1.6)

Elles se composent :

- de phénocristaux automorphes issus d'un premier stade de cristallisation antérieur à la mise en place,
- d'une mésostase microcristalline constituant une mosaïque en partie cristallisée, provenant d'un refroidissement plus rapide (forte nucléation et moins de 10% de verre).

Ces textures sont caractéristiques des dômes extrusifs trachytiques et phonolitiques ainsi que de certaines coulées basaltiques résultant de l'épanchement de magmas très visqueux, dégazés et fortement cristallisés, subissant un très lent refroidissement.

2.2/ - La classification géochimique, minéralogique

Une roche volcanique se définit par sa minéralogie qualitative et quantitative (Streckeisen-1979) ainsi que par sa géochimie. Aux critères minéralogiques et pétrographiques, on associe une distinction géochimique en utilisant les termes "acide/basique" pour différencier les produits dont la teneur pondérale en silice est élevée ou faible .

De nombreuses classifications géochimiques des matériaux volcaniques ont été utilisées. Dans le cadre de notre étude nous retiendrons la classification de Lebas (1986).

2.3/ - La classification morphogranulométrique

Les roches volcaniques sont issues de multiples processus constituant les éruptions (causes de l'éruption, origine des éjectats). Nous pouvons classer ces matériaux en fonction de leur origine et du dynamisme éruptif :

- les produits pyroclastiques regroupant les matériaux et les accumulations d'origine volcanique explosive, effusive (fig.2) et phréatomagmatique :
 - des coulées de produits effusifs,
 - des cônes scoriacés (lapilli),
 - des coulées ignimbricitiques;

- les produits hydroclastiques (phréatomagmatiques) (fig.3),
- les produits épyclastiques regroupant les produits volcaniques érodés ou altérés en zéolites ou argiles;
- les produits autoclastiques : matériaux volcaniques remaniés;
- les produits alloclastiques rassemblant les matériaux plutoniques à l'état d'enclaves (roches métamorphiques, granitiques, sédimentaires ou mantelliques);

Ces matériaux éruptifs fragmentés sont généralement classifiés en fonction de leur morphologie, leur taille et le degré d'induration en distinguant (fig. 4) :

- les blocs et les bombes,
- les lapilli (scories, ...),
- les cendres,
- les cendres fines.

Dans le cadre de notre étude, nous distinguerons uniquement ces produits en utilisant la terminologie des producteurs de pouzzolanes volcaniques (PP et DRIRE-1988) et du BRGM (Rocher-1992).

2.3.1/- Les volcanites fines

On y regroupe les tufs hyaloclastiques et les complexes ponceux remarquables par leur finesse ou leur broyabilité aisée, par leur forte proportion de phases hyalines (verre volcanique à géochimie variable).

- **Les cendres:** ce sont des éléments pulvérulents ultrafins. Du fait de leur finesse et leur fort taux de verre, ces produits sont rapidement altérés en argiles (smectites, kaolinite) ou zéolites (principalement de la chabasite ou de la clinoptilolite) constituant ainsi des sols.



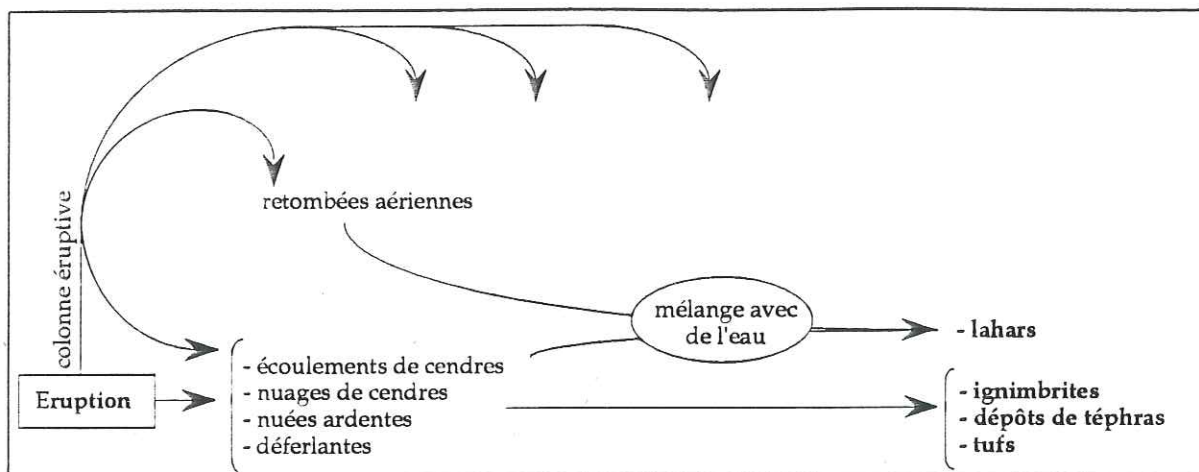


fig.2 : Processus à l'origine des écoulements et des dépôts de matériaux pyroclastiques subaériens (Fischer-Scmincke-1984)

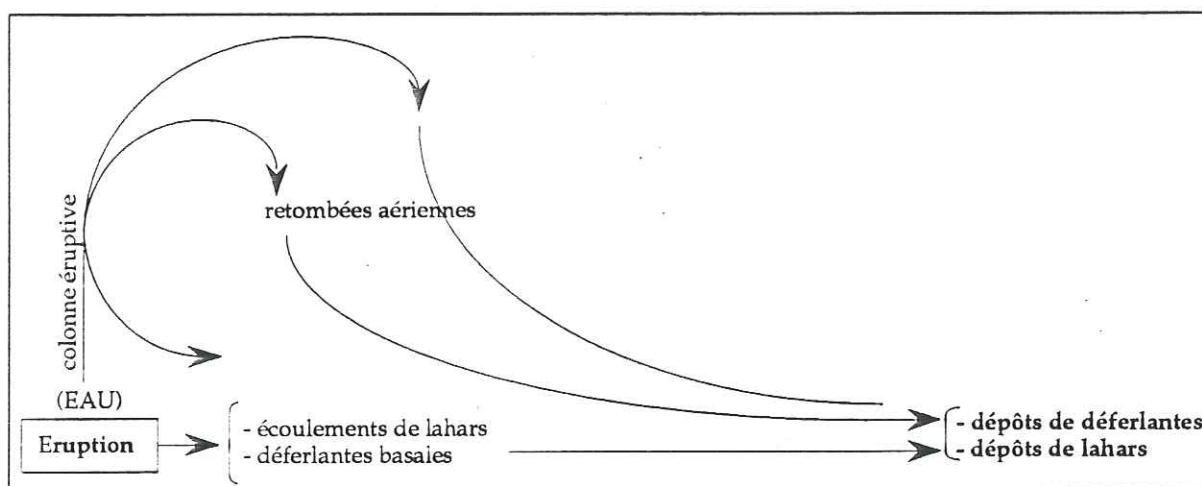


fig.3 : Processus à l'origine des écoulements et des dépôts de matériaux hydroclastiques (phréatomagmatiques) (Fischer-Scmincke-1984)

	dépôts pyroclastiques	
	non consolidés (téphras)	consolidés
bombes et blocs — 64 mm —	dépôts de bombes	brèche pyroclastique agglomérée
lapilli — 2 mm —	dépôts pulvérulents de lapilli	conglomérat de lapilli
cendres — 1/16 mm —	dépôts de scories fines	tuf grossier de cendres agglomérées
cendres fines (poudreuses)	cendres fines	tufs

fig. 4 : classification granulométrique des produits pyroclastiques (d'après Schmid-1981)

- **Les coulées ponceuses** : ces dépôts sont associés aux grandes éruptions acides et constituent des écoulements de pyroclastites ignimbritiques dans les vallées. Ces matériaux se composent :

- d'une matrice, le plus souvent cendrosableuse riche en microéléments hyaloclastiques (enchevêtrements de parois de vacuoles et d'échardes) plus ou moins argilisés en fonction de l'âge du dépôt et des conditions climatiques,
- de phénocristaux automorphes désolidarisés de clinopyroxènes, plagioclases, amphiboles, ...,
- de débris ponceux en blocs ou fragments allongés ultraporeux suivant la proportion de gaz exprimés au cours de l'épisode volcanique,
- d'enclaves enallogènes de nature volcanite ou crustale.

2.3.2/- Les volcanites scoriacées

On y regroupe les scories de toutes tailles figées par trempe au contact de l'air ou de l'eau. Elles se caractérisent par une texture vacuolaire (macro et microporosité) et une forte proportion de verre volcanique. Ces scories constituent des ensembles stratifiés composés de fragments grossiers provenant de projections aériennes. Ces matériaux ont subi un effet de trempe à l'air ainsi qu'un décrépitement lié à la détente tardive des gaz. On y associe les textures de type "bombe" (plus massive et cristalline) et de type scoriacé (lapilli).

Si elles constituent d'importants cônes de type strombolien, le taux de verre est très variable et de l'ordre de 10 à 55%; si elles proviennent de fontaines de lave, il peut s'y trouver 50 à 70% de matière silicoalumineuse amorphe.

2.3.3/- Les volcanites massives

Elles regroupent les ensembles massifs tels que les coulées ou les dômes. Ces matériaux sont très cristallisés ne laissant que peu d'espace aux formes amorphes résiduelles, le taux de verre figé évolue de 0 à 38%.

3/- LES POUZZOLANES SEDIMENTAIRES OU D'ALTERATION

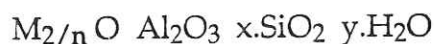
L'extension de la définition des pouzzolanes sur des critères réactionnels nous conduit à considérer les matériaux pouzzolaniques comme des systèmes physico-chimiques potentiellement réactifs. Ces systèmes silicoalumineux ont la particularité de réagir avec la chaux en présence d'eau. Nous pouvons donc associer aux matériaux volcaniques, d'autres matériaux naturels ayant le même comportement physico-chimique.

3.1/- Les zéolites

3.1.1/ - La minéralogie

Ce sont des matériaux naturels utilisés depuis 2000 ans pour la construction.(ou des homologues synthétiques)(Frederick, Mumpton-1977).

Ce sont des tectosilicates ou aluminosilicates alcalins hydratés à charpentes de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 , de formule générale :



- où :
- M est le cation alcalin ou alcalinoterreux,
 - n la valence du cation,
 - $2 < x < 10$ et $2 < y < 7$.

Les zéolites se caractérisent par une importante microporosité de pores et tubes (diamètre de 3 à 8 Å) avec une porosité interne pouvant aller jusqu'à 50% et donc une surface interne très développée (jusqu'à une centaine de m^2/g).

Même s'il a été répertorié quarante variétés de zéolites naturelles et une centaine de synthétiques, elles peuvent toutes être caractérisées par leur rapport $[\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]$ et le type de maille cristalline. Ceci a permis d'associer les différentes espèces en familles selon leur système cristallin, leur architecture cristallographique et les propriétés d'adsorption moléculaire, fonction directe de la dimension des micropores et de la porosité interne.

Les zéolites présentent :

- un fort degré d'hydratation, marqué par un gain d'eau en milieu ambiant et une perte réversible (vers 350-380°C) sans changement majeur de structure (d'où le surnom de "boiling stones");

- une faible densité associée à une importante microporosité ouverte interne à l'état déshydraté;
- une structure cristalline stable même à l'état anhydre;
- un bon pouvoir d'échange cationique;
- un pouvoir d'adsorption des gaz (les tamis moléculaires pouvant adsorber de petites molécules organiques ou azotées);
- des qualités catalytiques reconnues.

3.1.2/ - Origine pétrogénétique des zéolites

Ces minéraux très particuliers se rencontrent dans deux principales occurrences :

- **les formations basaltiques** : les zéolites remplissent les cavités et les fractures (chabasite, ériionite, faujasite, mordénite, natrolite, ...) et sont le plus souvent disséminées dans une importante matrice basaltique. Elles n'ont qu'une valeur anecdotique et ne constituent que des accidents locaux sans intérêt du point de vue industriel.
- **les formations volcanosédimentaires indurées** où les zéolites sont considérées comme authigènes (chabasite, analcime, clinoptilolite, heulandite, laumontite, phillipsite,...). Les niveaux zéolitisés y sont conséquents, étendus et peu accidentés. Ils constituent la plupart des gisements économiquement exploitables.

Les zéolites proviennent de l'altération, par dissolution hydrothermale, migration, précipitation à différents stades d'un dépôt dans des conditions physico-chimiques particulières, de composés silicoalumineux peu stables.

Les facteurs principaux contrôlant la formation des zéolites sont :

- les conditions de pH (toujours supérieur à 7-8);
- les conditions thermobarométriques;
- la nature du matériau initial : son état de cristallinité (texture) et sa composition chimique déterminent sa résistance aux attaques chimiques ainsi que la composition des solutions interstitielles et percolantes;
- la composition [Si/Al] et la salinité [les activités cationiques de Na, Ca, K, Mg, Ba, Sr] des solutions réactives.

3.2/- la silice sédimentaire

3.2.1/ - La minéralogie de la silice "sédimentaire"

Les roches sédimentaires siliceuses présentent divers types de silice en fonction de son origine et des conditions physico-chimiques de sa cristallisation (Arbey-1980) (Rio-1980). Nous pouvons distinguer :

- le quartz : il est d'origine détritique et se présente en grains arrondis mono ou polycristallins aux limites nettes (<1mm). On le distingue de la silice polygonale (de 50 à 100 µm) en plage, par sa taille et par sa texture en mosaïque.
- la calcédonite (quartz fibreux) constitue des amas fibroradiés compacts de 50 à 100 µm.
- la silice cryptocristalline est constituée de cristaux micrométriques engrenés en plage.
- les opales rassemblent toutes les formes de silice à structure cristalline mal définie, des gels de silice et des tests de foraminifères.

Seules les opales constituent une source de silice mobilisable par attaque chimique car elles possèdent les structures cristallines les moins ordonnées des silices.

3.2.2/- Origine pétrogénétique de la silice

a) - Les roches d'origine chimique

Elles regroupent les roches constituées comportant une forte quantité de silice de types opales comme les gaizes, les spongolites, et certains accidents siliceux constitués d'opale (Rio-1980)(Cayeux-1929).

- Une gaize est une roche sédimentaire à l'origine détritique ou biogène, où le ciment siliceux représente la majorité du matériau. Le phénomène de cimentation a permis la précipitation d'importantes quantités de silice colloïdale de type opale, à partir de solutions hypersiliceuses percolantes.

- les accidents siliceux sont des concentrations siliceuses locales dans des roches silicatées ou calcaires constituées le plus souvent de silice évoluée (partiellement cristallisée). Ils constituent certains cherts opalins.

b) - Les produits organogènes

Ils constituent des dépôts localisés à dominante siliceuse. La silice en solution a été précipitée par des micro-organismes pour la confection de leurs squelettes. Ce sont généralement des matériaux sédimentaires indurés constitués par l'accumulation des micro squelettes siliceux sur d'importantes épaisseurs et souvent contaminés par des passées détritiques (sables ou argiles) ou volcanogènes (verre volcanique ou minéraux silicatés). Leur classification repose sur la nature des tests de micro-organismes accumulés constituant ces matériaux.

- Les matériaux consolidés constituent des radiolarites, diatomites, spongolithes,
- Les matériaux peu indurés sont qualifiés de Terre ou Moler à radiolaires, diatomées ou spicules de spongiaires.

La silice de ces roches se distingue de la silice détritique (quartz) ou de la silice fortement évoluée (calcédoine) car elle se présente sous une structure cristallographique faiblement ordonnée ou sous forme de gels de silice (opale A). Seules les structures de type opale sont assez sensibles aux attaques alcalines, pour constituer une source de silice notable.

3.3/- Les opales

Elles constituent un ensemble de phases siliceuses hydratées à faiblement hydratées considérées comme non cristallines. L'opale présente trois habitus distincts :

- l'opale noble ou opale amorphe constituée de microsphérules siliceux de 0,15 à 0,3 μm de diamètre;
- l'opale collomorphe ou géliforme constituant des encroûtements;
- l'opale fibreuse constituant des microcristaux en plaquettes hexagonales de 100 à 300 μm , accolées et associées en encroûtements mosaïtiques.

3.3.1/ - La minéralogie

Les études diffractométriques ont permis à Jones et al (1963) et Jones et Segnit (1971) de classer les matériaux opalins en trois groupes principaux. Le critère distinctif de base de ces minéraux est d'avoir un faible degré de cristallinité (observation d'une zone diffuse en diffractométrie X) et d'être partiellement hydratés (geysérite, diatomite).

- L'opale C : silice hydratée présentant en diffraction de rayons X, l'organisation de la cristobalite-a avec des variantes de type Tridymite-a.
- L'opale CT : optiquement, la plupart de ces opales sont fibreuses et caractéristiques de la lussatite (silice opaline) (Arbey-1980). Les observations au microscope électronique à balayage ont confirmé le fait que ce type d'opale est constitué de plaquettes, ce que Weaver et Wise (1972) considèrent comme typique de la Tridymite-a. Wilson et al (1974) attribuent les caractéristiques diffractométriques type cristobalite de l'opale à de la tridymite-a partiellement désorganisée.
- L'opale A : c'est un matériau compact amorphe-"vitreux". L'opale se caractérise en diffractométrie de rayons X par une importante bande diffuse centrée sur 3,8-4,1 Å et une secondaire vers 1,2 Å se distinguant mal du bruit de fond. Il est important de noter que ce type de diffractogramme se retrouve chez les diatomites, les geysérites, certains verres volcaniques silicatés ou les produits artificiels comme les gels de silice (Iler-1979). L'opale noble, par sa rareté, n'est pas considérée mais les roches siliceuses ayant les mêmes qualités structurales sont conservées. Elles peuvent être d'origine chimique (silice collomorphe) ou biogène (tests ou frustules siliceux).

Les propriétés optiques des opales A semblent liées à l'empilement régulier de microsphères de silice, mais aussi à des discontinuités nombreuses au sein du matériau. De plus, l'eau est en partie liée aux surfaces des microstructures sphériques ou lamellaires par des groupements silanols (-Si-OH) isolés (Wilson et al-1974).

3.3.2/ - La genèse des opales

Elle est issue de la conjugaison de trois processus (<dissolution> <migration> <précipitation>) :

- a)- mise en solution : dissolution de silice facilement mobilisable d'origine minérale comme les verres volcaniques ou provenant de l'altération biochimique des silicates;
- b)- lessivage et migration de fluides percolant au travers des matériaux;
- c)- précipitation chimique par variation de pH ou sursaturation avec floculation de textures géliiformes ou colloïdes.

4/- LES DOMAINES D'APPLICATION ET LES CLASSIFICATIONS DES POUZZOLANES

L'utilisation des pouzzolanes dans le domaine industriel repose sur leurs propriétés physico-chimiques et texturales particulières.

4.1/ - Les applications industrielles

4.1.1/ - L'industrie cimentière

- Les bétons de masse utilisés lors de la confection de grands ouvrages nécessitent d'importantes quantités de ciment. L'incorporation en tant que substitut, d'une forte proportion de dérivés silicatés pouzzolaniques permet d'économiser le ciment et d'améliorer à longs termes les qualités mécaniques et chimiques des éléments coulés.

- La construction d'ouvrages maritimes demande une résistance accrue des liants aux agressions alcalines, limitant les réactions secondaires et améliorant la durabilité des ensembles.

L'ajout de matériaux pouzzolaniques permet une économie de ciment, donc d'énergie pour une même quantité de liant broyé (Price-1975).

- Le recyclage de déchets silicatés permet de revaloriser des sous-produits industriels ou ménagers (Kaissar, Aly Afify-1974).

4.1.2/- La construction routière

- Les liants pouzzolanes-chaux sont couramment utilisés dans la confection de soubassements de routes et de remblais (Millet et al-1976)(Fournier, Geoffray-1978)(Faure, Geoffray-1978). On y associe les laitiers rocheux et les mâchefers sidérurgiques (SETRA et LCPC-1979)(Alexandre-1989).

- L'injection de lait de chaux au sein de talus argileux meubles ou de remblais, est à l'origine d'une réaction occasionnant une destruction lente des argiles. Ceci permet d'assurer la stabilité et la durabilité des ouvrages (Ambroise et al-1990).

4.1.3/- Le bâtiment

- L'incorporation de scories volcaniques en tant que granulats constitue des matériaux composites de faible densité (bétons caverneux ou expansés). Ceci assure une bonne isolation thermique et phonique (P.P et DRIRE-1988).
- L'association d'ajouts pouzzolaniques aux liants hydrauliques améliore la résistance au gel ainsi que la durabilité.

4.2/- Les classifications des matériaux pouzzolaniques

Les applications industrielles de ces produits ont permis aux scientifiques de l'industrie cimentière de proposer les classifications suivantes.

4.2.1/- La classification de Mielenz (1950)

Ces auteurs proposèrent un inventaire des principaux produits en fonction de leur aptitude à consommer de la chaux.

Parmi ceux-ci on retrouve :

- les verres volcaniques,
- l'opale et les formes de silice hydratée associées,
- les zéolites,
- les argiles de type sépiolite-palygorskite,
- les argiles de type kaolinite, smectite,
- les oxydes d'aluminium hydratés thermiquement traités ou non,
- les matériaux non-pouzzolaniques.

Mais seuls, les verres, l'opale et les zéolites y sont considérés comme de "vraies pouzzolanes naturelles". Les matériaux argileux sont activés par un traitement thermique préliminaire (calcination).

4.2.2/- La classification de Massazza (1974)

Elle distingue cinq groupes principaux de matériaux en fonction de leur aptitude à se combiner avec la chaux et de leur origine pétrogénétique :

1)- les pyroclastites non altérées

- les produits pulvérulents non altérés:
- les cendres,
- les tufs pyroclastiques à fragments vitreux,
- les tufs à débris ponceux,

- les ponces.

Ce sont des produits essentiellement silicatés comportant des oxydes de fer et d'aluminium. Ils proviennent des phénomènes volcaniques éruptifs à forte composante explosive s'accompagnant de projections aériennes ou subaériennes. Ces pyroclastites sont composées d'un mélange magmatique différencié plus ou moins riche en gaz. La phase vitreuse en proportion variable se forme par effet de trempe lors

du refroidissement rapide au contact de l'air (pyroclastites) ou de l'aquifère superficiel (hydroclastites).

2)- les pyroclastites altérées et tufs

Après dépôts, les pyroclastites peuvent subir un début de diagénèse avec compaction, cimentation et cristallisation de minéraux néoformés (argilisation, zéolitisation).

3)- les matériaux altérés hypersiliceux

Ce sont des produits d'origines diverses, sédimentés dans des milieux calmes et percolés ensuite par des solutions riches en oxydes donnant des roches blanches ou colorées, poreuses et litées, contaminées par des matériaux détritiques (quartz et argiles). Ceci tend à réduire leur indice de pouzzolanité.

4)- les matériaux d'origine clastique et pélitique

Ils incluent les argiles, les terres à diatomées, les gaizes, les shales calcinés, les porcelanites.

Les diatomites sont des dépôts de tests siliceux ($\approx 94\%$) hyperporeux, le plus souvent associés à des argiles et des lits détritiques (sables).

Les gaizes françaises hypersiliceuses sont riches en débris biogènes (tests, spicules, concrétionnements), quartz, et sont cimentées par de l'opale, de l'argile et de la calcédoine. Elles sont aussi calcinées avant utilisation comme pouzzolane.

5)- les pouzzolanes artificielles

Ce sont des matériaux fins ou broyés ayant subi un **traitement thermique** (750-850 °C) éliminant l'eau libre et modifiant la texture :

- des argiles,
- des schistes opalins,
- des bauxites.

4.2.3/- La classification de Sersale (1980)

Il présenta la classification suivante, en utilisant les mêmes critères que Massaza :

1)- Les matériaux naturels

1a)- les volcanites :

- les pouzzolanes inaltérées regroupent les pyroclastites à dominante vitreuse. Elles sont sensibles au phénomène de zéolitisation. Les produits trachytiques ou leucitiques sont les plus zéolitissables et montrent aussi une activité hydraulique plus marquée.

1b)- les produits d'altération :

- les tufs lithoïdes : Ce sont des pyroclastites formées à la suite de phénomènes diagénétiques (zéolitisation d'une fraction vitreuse). Ces phases amorphes, par leur forte énergie libre, permettent la mise en oeuvre en milieu humide des phénomènes de dissolution, d'hydratation ou de précipitation sous forme d'hydrates variés. Parmi ces espèces néoformées on retrouve les zéolites, les argiles et certains hydroxydes de fer ou de manganèse responsables de la cimentation secondaire illustrée par le "trass" du Rhin et le tuf jaune napolitain.

- les argiles : suite à l'argilisation des produits à dominante vitreuse, elles ne sont intéressantes que par leurs produits de néoformation en milieu alcalin, identiques aux silicates et aluminates calciques hydratés rencontrés dans les bétons.

1c)- Les matériaux siliceux : ce sont des produits organogènes très poreux et friables, constitués pour la plupart de tests siliceux de radiolaires et de diatomées. De par leur texture et leur très forte microporosité, ils nécessitent une forte quantité d'eau lors du gâchage lorsqu'ils sont utilisés comme ajout, pour n'obtenir qu'une maniabilité médiocre du mortier. Ces mélanges entraînent une diminution sensible des résistances mécaniques et chimiques ainsi qu'une augmentation du retrait lors de la prise puis du vieillissement. La réactivité des diatomites peut être améliorée par traitement thermique de 500 à 600 °C (diminution de la microporosité et destruction des argiles associées).

1d)- les produits mixtes : détritiques et siliceux, on retrouve :

- les gaizes (Ardennes et Meuse),
- le Moler (mélange de diatomées et d'argiles).

2)- Les matériaux artificiels

2a)- traditionnels :

- les cendres volantes,
- les argiles, les schistes et les terres à diatomées torréfiés.

2b)- non traditionnels :

- les cendres de végétaux comme la balle de riz calcinée, ...

4.3/-Les pouzzolanes et la pouzzolanité

4.3.1/-Les pouzzolanes et les matériaux pouzzolaniques

La pouzzolane en tant qu'entité géologique, est un matériau volcanique (scories, cendres ou ponces) utilisé pour la confection de mortiers et ciments, produisant des espèces cristallines néoformées par réaction avec la chaux (Foucault, Raoult-1984). La restriction aux volcanites est très vite devenue caduque quand sont apparus de nouveaux matériaux naturels silicatés réactifs d'origine sédimentaire chimique ou détritique. Les recherches chimiques et minéralogiques développées ces dernières années ont affiné la définition de la pouzzolane et de la pouzzolanité en l'adaptant au domaine industriel des matrices cimentaires.

Selon la norme de l'ASTM-C-618, une pouzzolane se définit comme étant un matériau siliceux ou un matériau silicoalumineux qui ne possède par lui-même aucune ou à peu près aucune valeur liante mais qui, sous forme de poudre et en présence d'humidité, réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium (portlandite) solubilisé à des températures ordinaires pour former des composés possédant des propriétés liantes (fig.5). Selon cette norme, Baron et Sauterey (1982) ont regroupé des matériaux de diverses origines ayant des comportements chimiques et mécaniques approchés, en définissant "une unité chimique des ajouts pouzzolaniques". *"L'ensemble des ajouts considérés (fig.6) tels que les pouzzolanes, les cendres volantes et les laitiers de sidérurgie ont une même particularité tous contiennent en proportion variable les principaux constituants du clinker (K) [CaO, Al₂O₃, SiO₂]."*

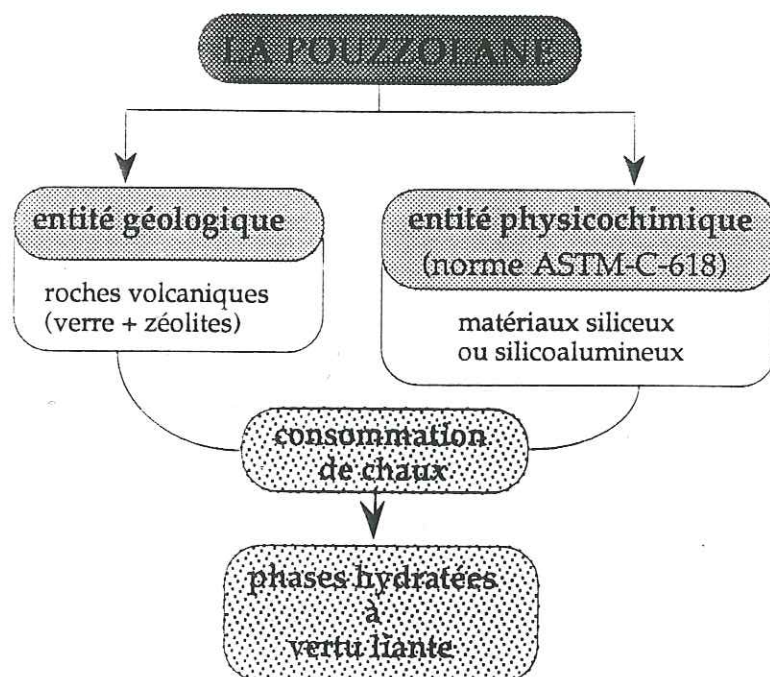
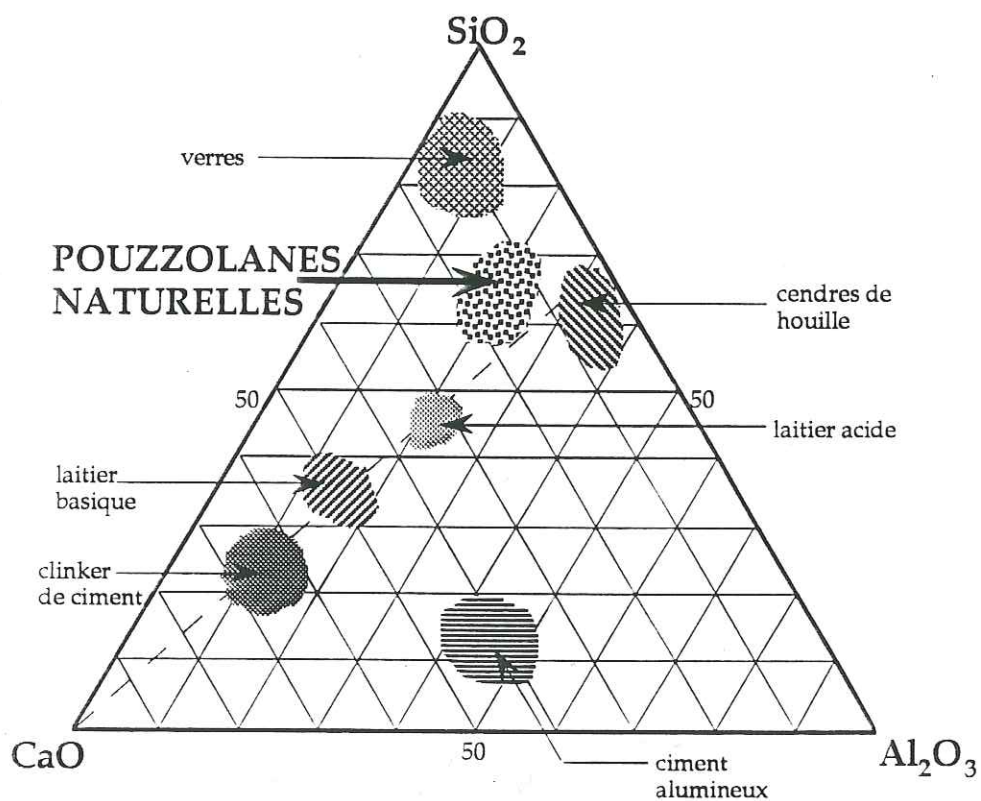


Fig.5 : Pouzzolane et pouzzolanité

Fig. 6 : Diagramme ternaire [CaO-SiO₂-Al₂O₃]

Il en résulte que l'on peut caractériser leur composition dans un diagramme ternaire . Leur répartition est reliée au fait que :

- le clinker et le laitier résultent de la combinaison de la chaux avec de l'argile ou du schiste mais dans des domaines de températures très différents;
 - les cendres de houilles (cendres volantes) sont des schistes calcinés;
 - dans les pouzzolanes naturelles et la plupart des roches magmatiques, l'alumine accompagne la silice dans un rapport voisin de celui des argiles, lesquelles dérivent de ces roches par un processus complexe de dégradation" .
- Cette "unité chimique" ne tient compte que de l'origine pétrogénétique des premiers matériaux pouzzolaniques utilisés (volcanites à dominante siliceuse) et de la chimie générale sans distinguer les phases réactives des phases inertes.

4.3.2/- La pouzzolanité

On désigne par "pouzzolanité" l'ensemble des phénomènes chimiques liés aux interactions entre les pouzzolanes et la chaux en solution, et des phénomènes mécaniques hérités du matériau ou induits. Il apparaît donc essentiel d'insister sur le fait que l'ensemble des matériaux à vertu pouzzolanique est compris entre un pôle siliceux (opales, fumées de silice) et un pôle alumineux (gibbsite, alumine vitrifiée). De plus, ces matériaux ne comportent que peu de calcium sous une forme facilement mobilisable. L'inconstance des définitions physiques ou chimiques des pouzzolanes, de la réactivité ou l'activité pouzzolanique dans le domaine des liants, nous a conduit à étudier le système chimique << pouzzolanes naturelles - chaux - eau >> en considérant la chaux et l'eau comme constituants indépendants.

$$PZ = \sum \Psi_{\text{chim.}} + \sum \Psi_{\text{méca.}} + \Delta [CaO]$$

La caractérisation de la pouzzolanité des matériaux est couramment explicitée sous les termes de "réactivité" ou "activité pouzzolanique" en mélangeant l'expression chimique des pouzzolanes en présence de chaux

(l'ensemble des processus et des interactions chimiques) et l'expression mécanique d'un mélange à base de pouzzolane.

Au vu de l'importante disparité chimique et mécanique des matériaux pouzzolaniques étudiés, il nous a paru important de distinguer pour la suite de notre étude :

- la capacité à consommer la chaux du milieu sous le terme "espérance chimique",
- l'apparition de nouvelles espèces hydratées à l'origine de la consommation du Ca(OH)_2 sous le terme "expression chimique",
- le comportement mécanique issu des processus chimiques et des interactions physiques entre les matériaux et l'eau sous le terme "expression mécanique".

L'intérêt grandissant des pouzzolanes dans le domaine industriel et la diversité des comportements des pouzzolanes nous ont conduits à étudier, sur un vaste échantillonnage, les expressions chimiques et mécaniques afin de déterminer et mettre en évidence les caractères prépondérants qui définissent le mieux la pouzzolanité ; ceci dans le but de contribuer à définir des nouveaux guides de prospection.

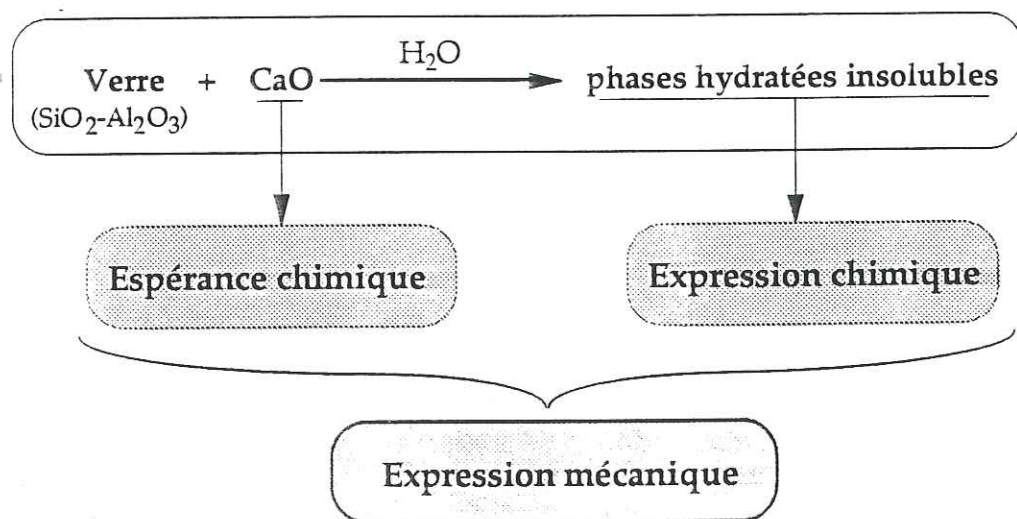


Fig.7 : Espérances et expressions de la pouzzolanité

Chapitre II

- TECHNIQUES EXPERIMENTALES -

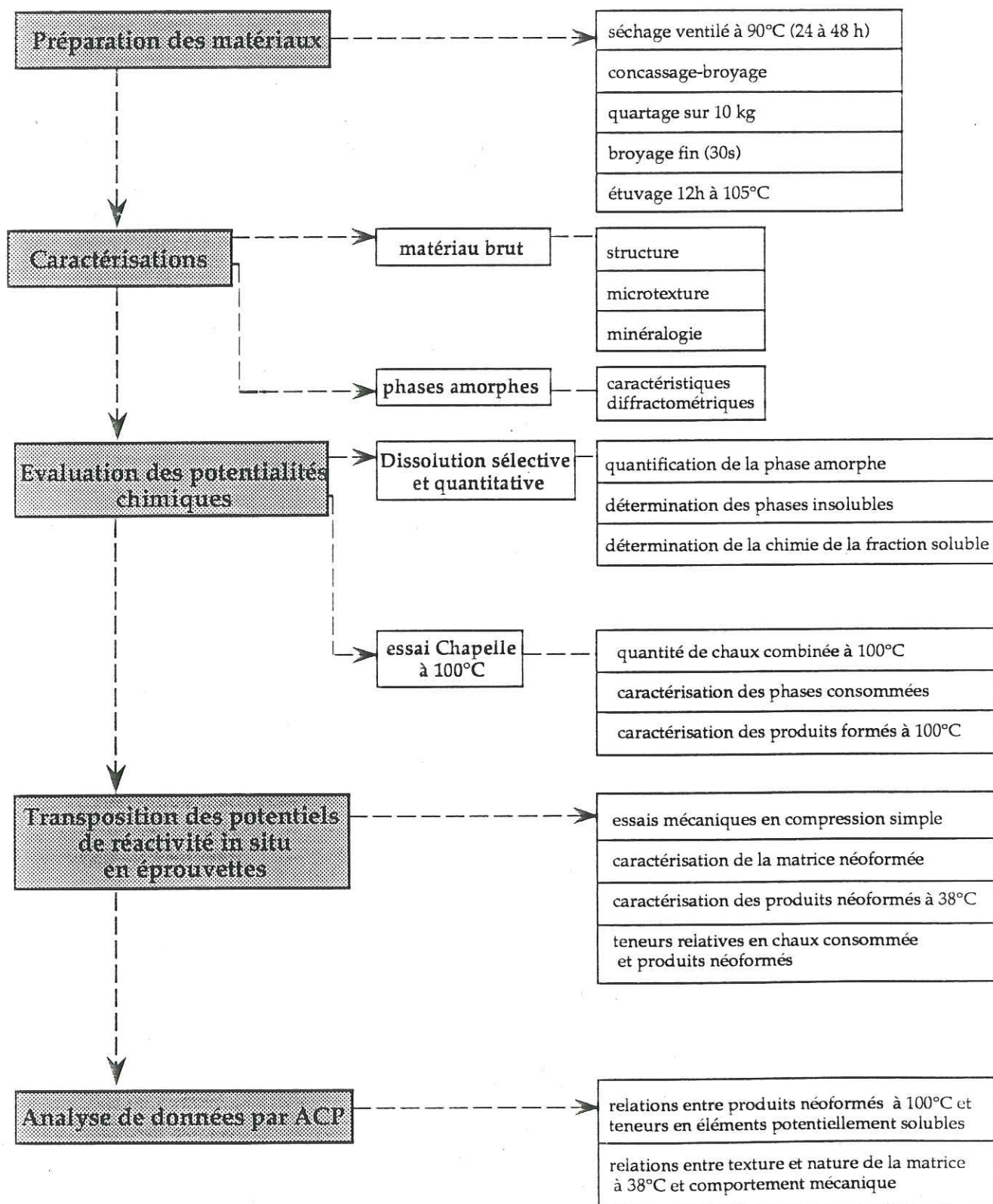
1/- LE PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans le but d'illustrer l'importante disparité des comportements des pouzzolanes naturelles en fonction de leur géochimie, nous avons échantillonné des matériaux volcaniques et sédimentaires en fonction de leur taux de verre apparent, de leur degré de cristallinité et de leur géochimie générale.

Notre étude comprend quatre parties (fig.8) :

- la caractérisation des matériaux (étude géochimique et taux de la phase vitreuse),
- l'étude de l'expression chimique des matériaux sur l'ensemble des phases silicoalumineuses néoformées à 100°C et 38°C,
- l'étude de l'expression et mécanique des produits de réaction à 38°C,
- l'analyse de l'ensemble des résultats afin de caractériser les critères définissant au mieux l'expression chimique ou mécanique.

Fig. 8 : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE



2/- LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1/- Caractérisations minéralogiques et texturales

2.1.1/- La microscopie optique

2.1.2/- La microscopie électronique à balayage

Les observations fines sur l'ensemble des essais ont été effectuées sur un microscope à balayage JEOL JSM 35 CF.

2.1.3/- L'étude diffractométrique de rayons X

L'ensemble des analyses a été obtenu sur un diffractomètre PHILIPS à anticathode de cuivre ($k\alpha_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$). Les interprétations ont été effectuées sur un logiciel d'analyse SIEMENS comprenant une base de données I.C.D.D. de 1992).

2.1.4/- L'analyse thermique

Cette technique d'analyse permet d'étudier les propriétés d'une phase (Smykatz-Kloss 1974), ou d'un mélange simple de phases soumis à une loi thermique donnée dans une ambiance d'Argon. Nous obtenons en continu :

- l'analyse thermogravimétrique (ATG) : elle enregistre les variations de masse à une température et un instant donnés (oxydation, évaporation, déshydroxylation, décarbonatation);
- l'analyse thermique différentielle (ATD) : elle enregistre, pour le système <constituant de référence/échantillon étudié>, les variations thermiques caractéristiques des transformations et des changements de phases s'accompagnant d'une absorption (endothermique) ou d'un dégagement de chaleur (exothermique) (déshydroxylation, décarbonatation, transformations allotropiques).

L'ensemble de ces événements thermiques et gravimétriques permet de caractériser indirectement des phases minérales. Les analyses sont effectuées sur 30 à 60 mg de matière en fonction des produits étudiés, dans les conditions suivantes :

- balayage d'argon, afin d'éviter les réactions secondaires entre les produits étudiés et l'air ambiant;

- stabilisation de l'appareillage à 75°C pendant 20 min., puis une analyse continue entre 75 et 1000°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.,
- correction par rapport à un témoin (corindon).

2.1.5/- Révélation des microtextures par dissolution sélective

Cette méthode de caractérisation des microtextures invisibles en microscopie optique de certains matériaux consiste à attaquer partiellement les grains avec une solution d'acide fluorhydrique diluée à 1%. Le temps d'attaque dure de 5 à 20 minutes en fonction de la cinétique de dissolution des verres. L'observation est ensuite effectuée au microscope électronique à balayage (Annexe 7 : ph. 1-2).

2.2/- Caractérisations chimiques

2.2.1/- La spectrométrie de fluorescence X

Les analyses chimiques des éléments majeurs (sur perles) et des éléments traces (sur pastilles) ont été effectuées sur un spectromètre de fluorescence X PHILIPS PW1400 à anode de Rhodium (à dispersion de longueur d'onde). Les résultats sont obtenus à partir de courbes d'étalonnages spécifiques avec les précisions théoriques suivantes :

éléments	précision (en %)	éléments	précision (en ppm)
SiO ₂	0,51	V	11
Al ₂ O ₃	0,42	Ba	29
Fe ₂ O ₃	1,63	Cr	9
MgO	0,33	Co	5
MnO	0,01	Rb	3
CaO	0,16	Sr	4
Na ₂ O	0,22	Y	3
K ₂ O	0,16	Zr	8
TiO ₂	0,08	Nb	2
P ₂ O ₅	0,05	Ni	3

2.2.1/- La microanalyse *in situ*

Cette technique couplée au microscope électronique à balayage permet d'acquérir des analyses semi-quantitatives ponctuelles sur des constituants plans dont la taille est supérieure à $10\mu\text{m}$. Ces analyses sont obtenues grâce à un spectromètre KEVEX à dispersion d'énergie avec les paramètres suivantes :

- une tension d'accélération de 15 KV,
- une ouverture de condenseur électromagnétique de :
 - 1,8 à 2 pour des grossissements $< \times 1000$
 - 2 à 2,8 pour des grossissements $< \times 6000$
 - 2 à 4 pour des grossissements $< \times 10\ 000$
 - > 4 pour des grossissements $> \times 10\ 000$.

2.3/- Caractérisation et quantification des phases amorphes silicoalumineuses

2.3.1/- Caractérisation des verres par diffractométrie de rayons X

L'étude comparée des bruits de fond caractéristiques des verres silicatés a permis de montrer que leur surface (S.fond) était fonction de la proportion et de la composition du verre. Afin de les étudier au mieux, nous avons choisi deux paramètres caractéristiques qui sont (fig.9) :

- la position du maximum d'intensité de l'anneau de diffusion principal (q_{maxi}),
 - la largeur à mi-hauteur du bruit de fond (l_m),
- car ces deux paramètres évoluent uniquement avec la composition chimique.

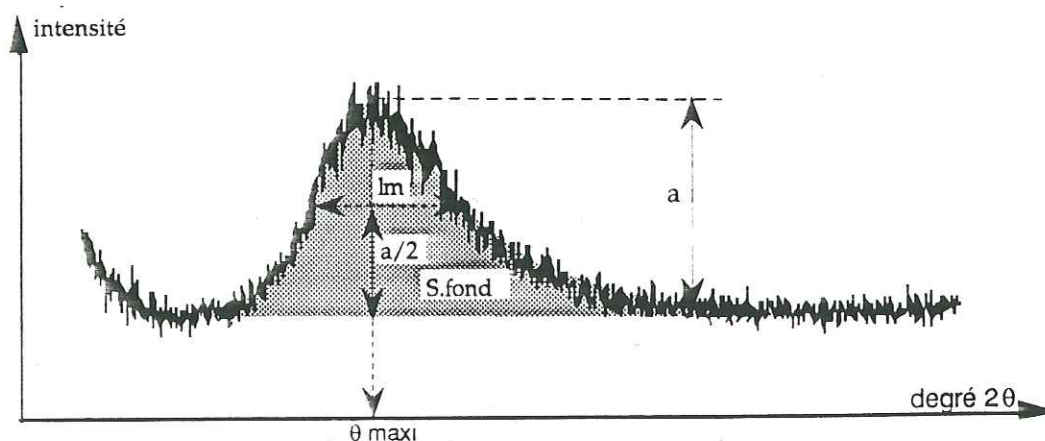


Fig.9 : caractérisation diffractométrique d'un verre silicaté

2.3.2/- Dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique

Cette méthode mise à profit par Keyser dans le domaine des céramiques consiste à suivre la cinétique de dissolution des silicoaluminates amorphes dans une solution d'acide fluorhydrique à 1%. La dissolution de la phase amorphe (silicoalumineuse) s'effectue selon les réactions types suivantes (Driouche, Murat-1988) :

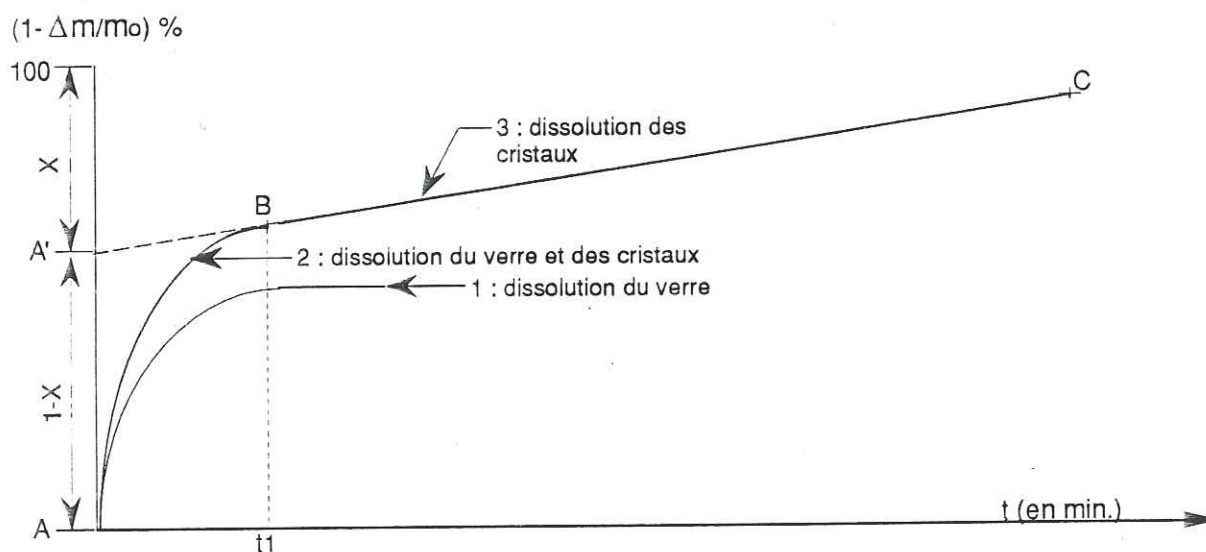
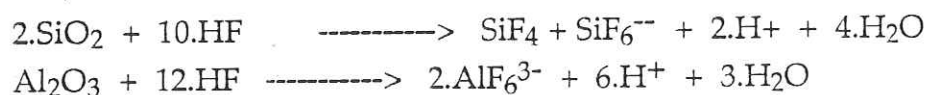


Fig.10 : Courbe de dissolution sélective de pouzzolanes naturelles dans l'acide fluorhydrique 1%

Sachant que la vitesse de dissolution des composés amorphes est plus rapide que celle des phases cristallines, nous pouvons distinguer ainsi les proportions de phases solubles potentielles (El Moussaouiti-1983).

Cette technique permet d'obtenir des courbes de matière dissoute en fonction du temps d'attaque $Dm/m_0(\%)=f(t)$ (fig.10) à partir de 1 g. de matériau broyé dans 200 ml de solution d'acide fluorhydrique à 1%.

Ce type de courbe se décompose en trois parties :

- partie 1 : dissolution de la fraction amorphe,
- partie 2 : dissolution de la fraction amorphe et des phases cristallines,
- partie 3 : dissolution des phases cristallines.

L'extrapolation à $t=0$ de la première partie linéaire BC permet d'obtenir la quantité de fraction soluble du mélange par excès. La répétitivité de la technique est fonction de l'homogénéité du matériau brut broyé, elle est de l'ordre de 2%.

2.4/- Mise en évidence de l'expression chimique des pouzzolanes

2.4.1/- Quantification de la chaux combinée à 100 C

Nous avons utilisé l'essai Chapelle dit "accélééré" à 100 C, qui a pour but d'évaluer la quantité de calcium consommé par gramme de matériau broyé. Le principe de cet essai est de faire réagir 1g de produit avec 1g de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) pendant 16h dans 200ml d'eau à ébullition (Largent-1978).

Après 16 h., on solubilise entièrement la chaux en excès par ajout de saccharose (60 g. de $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ et 800ml.) dans la solution à 60 C. On sépare le solide de la solution après trois rinçages et filtrations successifs en récupérant les solutions de rinçage.

Le calcium (Ca^{2+}) récupéré dans le soluté est ensuite dosé trois fois par complexométrie EDTA - DIETHYLAMINE - CALCON, ce qui permet de déterminer la quantité de chaux qui n'a pas été consommée lors de la réaction.

solubilisation :



La masse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ combinée est :

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{(1 - M1) \times V3 \times V1 \times n(\text{EDTA})}{V2} \text{ en g de } \text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{ g de matériau}$$

avec :

Le nombre de moles de Ca^{++} = Le nombre de moles d'EDTA

V_1 : Volume du filtrat recueilli = 2 l

V_2 : Volume du filtrat utilisé pour effectuer le dosage = 0,2 l

V_3 : Volume de EDTA pour dosage (l)

$n(\text{EDTA})$: Molarité de l'EDTA (mol/l)

M_1 : masse molaire de $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 74 \text{ g}$

2.4.2/- Quantification de la chaux combinée à 38°C

L'hydroxyde de calcium présente dans le cadre de nos matériaux trois pics principaux distincts des autres phases minérales. La détermination de la teneur relative en chaux éteinte non consommée consiste à sommer les surfaces S des raies à 4,90Å-2,63Å-1,93Å. La surface totale (cts.s.°2θ) est normalisée par rapport à celle obtenue avec la matrice quartz broyé-chaux "S°" (mélange non réactif utilisé comme témoin). La différence rapportée à 100% définit la teneur relative en portlandite consommée à 38°C.

$$q.\text{Ca(OH)}_2 \text{ consommé (en \%)} = \left(1 - \frac{S_{(4,90 \text{ \AA})} + S_{(2,63 \text{ \AA})} + S_{(1,93 \text{ \AA})}}{S^\circ_{(4,90 \text{ \AA})} + S^\circ_{(2,63 \text{ \AA})} + S^\circ_{(1,93 \text{ \AA})}} \right) \times 100$$

Cette teneur n'est qu'une valeur semi quantitative de la proportion de chaux consommée après 28 jours, et ne sert que d'élément de comparaison entre les matériaux.

2.4.3/- Evaluation semi-quantitative des produits d'hydratation

Ces mesures n'ont qu'une valeur comparative. Elles sont obtenues par intégration de pics spécifiques à chaque minéral, et sont étalonnées en fonction d'un matériau caractéristique.

a)- Les silicates calciques hydratés

Les silicates calciques hydratés présentent le même profil diffractométrique dans l'ensemble des produits étudiés. La surface du bruit de fond (fig.11) est proportionnelle à leur quantité dans les mélanges analysés du système pozzolanes-chaux-eau.

A partir d'un étalon obtenu à partir de silice colloïdale, et du logiciel d'analyse SIEMENS, nous avons ajusté graphiquement le profil de l'étalon dans le bruit de fond en fonction des champs angulaires suivants;

12 à 14 °2θ,

25 à 35 °2θ,

50 à 52 °2θ.

L'intégration de la surface ajustée permet d'évaluer comparativement les produits d'hydratation.

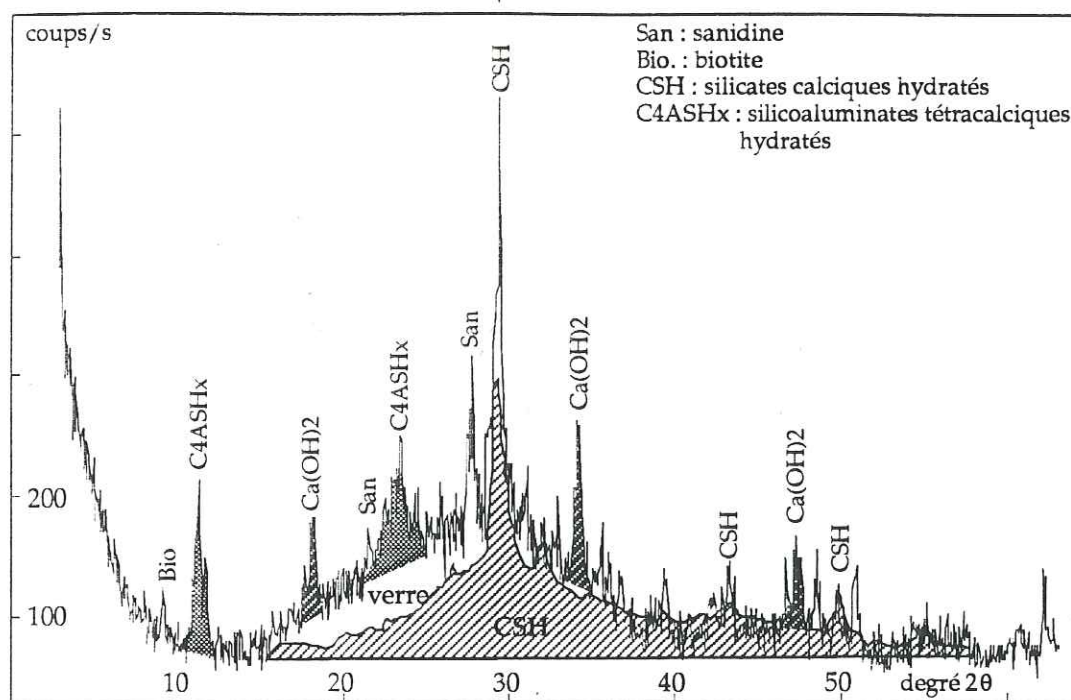


Fig.11 : Evaluation semiquantitative des produits d'hydratation

b)- Les hydrogrenats

Ces hydrogrenats de compositions proches présentent dans le cadre des essais à 100°C deux pics caractéristiques sans interférence [211][642]. La détermination de la teneur relative en hydrogrenats néoformés consiste à intégrer les surfaces de ces pics (cts.s.°2θ) et les normaliser par rapport à celle obtenue avec la katoïte néoformée de l'échantillon ScCr (à 80% d'hydrogrenats).

c)- Les aluminates tétracalciques hydratés

Sur le modèle des hydrogrenats, la détermination de la teneur relative des produits alumineux néoformés à 38°C consiste à intégrer la réflexion basale de ces espèces entre 7,45 et 7,90 Å. Cette surface est ensuite normalisée par rapport à celle obtenue avec PR2a (à 30% d'hydrates alumineux).

2.5/- Evaluation de l'expression mécanique

2.5.1/- Confection et conservation des éprouvettes

La confection des pâtes composées de 80% de pouzzolanes broyées (diamètre inférieur à 0,1 mm) et 20% de chaux éteinte comprend les opérations suivantes :

- mélange à sec des pouzzolanes et de la chaux PROLABO,
- malaxage du mélange eau-pouzzolanes-chaux deux fois 30 sec. à vitesse lente,
- malaxage 30 sec. à vitesse rapide,
- repos du mélange et décollage des parois du bol pendant 1 min.30sec.,
- malaxage rapide 1 mn à vitesse rapide,
- coulée dans des moules (4x4x16 cm) en 2 fois et vibration à la table à secousses (2 x 60 coups) afin d'extraire les bulles d'air et augmenter la compacité,
- emballage des éprouvettes dans un film plastique étanche pour les conserver à 38 C en caissons à 100% d'humidité.

2.5.2/- Essais de rupture en compression simple

Les essais de résistance sur éprouvettes prismatiques (4x4x8 cm) sont réalisés sur une presse PERRIER normalisée. Les résistances à la rupture (en MPa) sont calculées statistiquement sur une population de 6 à 9 essais de rupture.

Cette technique illustre l'expression mécanique des mélanges pouzzolanes-chaux-eau.

3/- ANALYSE DE DONNEES

Nous avons utilisé la technique d'analyse factorielle en composantes principales afin de :

- visualiser de manière synthétique l'ensemble de nos résultats,
- confirmer par un mode statistique sans à priori, l'ensemble des observations et de nos conclusions.

Aux n échantillons et p variables (chimiques, minéralogiques, mécaniques) étudiés correspond un nuage constitué de n points dans un espace à p dimensions. La technique consiste à projeter ces n points sur les plans les plus représentatifs en entraînant un minimum de distorsion. Au cours de cette opération, on cherche, à partir du nuage de points, les axes et les plans expliquant le maximum de variance par rapport à la variance totale (Benzecri-1973)(Dagnélie-1975)(Delcamp-1992)(Dolédec, Chessel-1993).

Les axes principaux étudiés issus de l'analyse des variables au préalable centrées et réduites, doivent représenter plus de 60% des valeurs propres de l'ensemble des p dimensions. Ce seuil est atteint en général avec les trois ou quatre premiers axes factoriels principaux. Suite à l'analyse, nous effectuons une étude comparée des cercles de corrélation des p variables et la représentation factorielle des n échantillons pour les plans (axes 1-2), (axes 2-3), (axes 1-3), sont effectuées en prenant en compte de :

- la valeur propre de chaque axe considéré (variance expliquée du facteur),
- la contribution absolue (CTA) représentant la participation en % de la variable ou de l'échantillon à l'explication de l'axe,
- la contribution relative (CTR) représentant la participation de l'axe à l'explication de la variable ou de l'échantillon.

L'ensemble de ces analyses a été effectué avec le logiciel ADE version 3.3 du laboratoire URA CNRS 1451, Université de Lyon 1, diffusé par D.Chessel et S. Dolédec (1993).

Chapitre III

- LES MATERIAUX ETUDIÉS -

L'échantillonnage s'était donné pour but de constituer un ensemble de matériaux silicoalumineux naturels variés en fonction de leur chimisme, de leur taux de verre et de leur minéralogie. Celui-ci a pour but de mettre en évidence l'influence de la composition chimique, du verre sur la pouzzolanicité des matériaux naturels en partant de la relation initiale entre la quantité de verre et la pouzzolanicité des matériaux étudiés. L'échantillonnage de volcanites françaises a été privilégié.

1/- LES ROCHES VOLCANIQUES

1.1/- Sélection des échantillons étudiés

Dans le cadre de notre étude, nous avons sélectionné nos échantillons en tenant compte de la nature des lignées géochimiques et de la proportion de phase vitreuse des matériaux. Cinq régions ont été retenues, correspondant d'une part à des séries sous-saturées (Devès et Mont Dore), et d'autre part à des séries saturées (chaîne des Puys, Mont-Dore et Cantal).

Dans ces régions, nous nous sommes intéressés uniquement aux derniers épisodes volcaniques s'étendant du Miocène au Quaternaire. Les formations volcaniques plus âgées n'ont pas été retenues car elles sont plus fréquemment altérées (phénomènes de recristallisation engendrant une dévitrification de la phase amorphe).

La description des faciès retenus est résumée dans les tableaux suivants en fonction des régions et de leur intérêt (l'ensemble de ce catalogue est détaillé en Annexe 1) en distinguant :

PR. : scories volcaniques rouges,

PN. : scories volcaniques noires,

B. : matériaux massifs mélanocrates à mésocrates de type basalte alcalin

O. : roches sous-saturées à tendance phonolitique,

- P. : ponces,
 T. : roches trachytiques,
 CV : cendres volantes de centrales thermiques,
 L. : laitiers de fonderie,
 MK : kaolins calcinés,...

1.1.1/- Les matériaux du Devès

Localisé au Sud du Massif Central, entre la Loire et l'Allier, le Devès représente le plus vaste plateau basaltique de ce massif s'étendant sur 80km de long et 15 km de large (fig.12). Le volcanisme fissural du Devès se compose de plusieurs coulées de basaltes alcalins et près de 150 cônes de scories (de Goer, Mergoïl-1975). Ils sont les témoins de trois étapes éruptives distinctes :

- un volcanisme effusif : épanchement de laves fluides (basaltes alcalins constituant le plateau),
- un volcanisme explosif : édification de cônes scoriacés,
- un volcanisme phréatomagmatique : formation de maars.

Notre échantillonnage s'est limité aux cônes scoriacés de Thuyets, Lavillatte et Costaros dans le but de constituer une population hyposiliceuse, aux coulées de basaltes alcalins exploités de Domeyrat, et du Montcelet, et aux produits magmatiques émis lors de la formation des maars de Landos (Annexe 1).

Nous avons donc un ensemble de matériaux de composition chimique proche, mais de texture et taux de verre différents.

1.1.2/- Les matériaux de la chaîne des Puys (Puy de Dôme)

La Chaîne de Puys se compose d'une centaine d'appareils alignés sur une trentaine de kilomètres du Nord au Sud. Elle constitue une série alcaline continentale complète depuis des basaltes différenciés (hawaïtes, mugéarites) jusqu'aux termes plus acides trachytiques (Brousse-1971)(Maury-1976)(Foury-1983).

Notre échantillonnage s'est limité aux cônes scoriacés des Puys Gonard, Pagnat, Louchadière, Lemptéguy dans le but de constituer une population chimiquement intermédiaire, aux coulées de basanite (Chateaugay) et de benmoréite (Lave de Volvic)(Annexe 1)(fig.13).

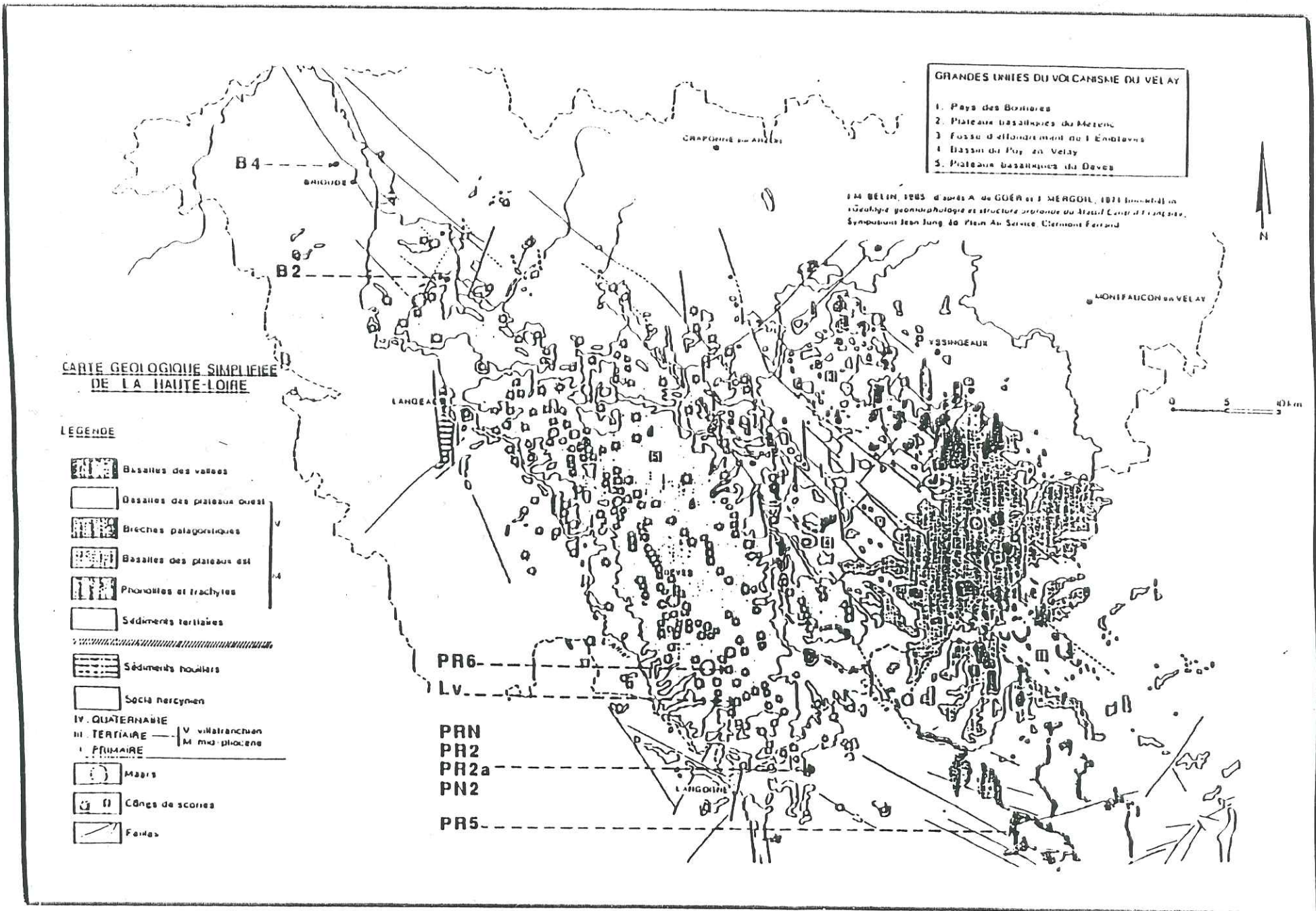
Nous avons donc un ensemble de matériaux de composition chimique plus acide que les matériaux du Devès, de texture et taux de verre très différents.

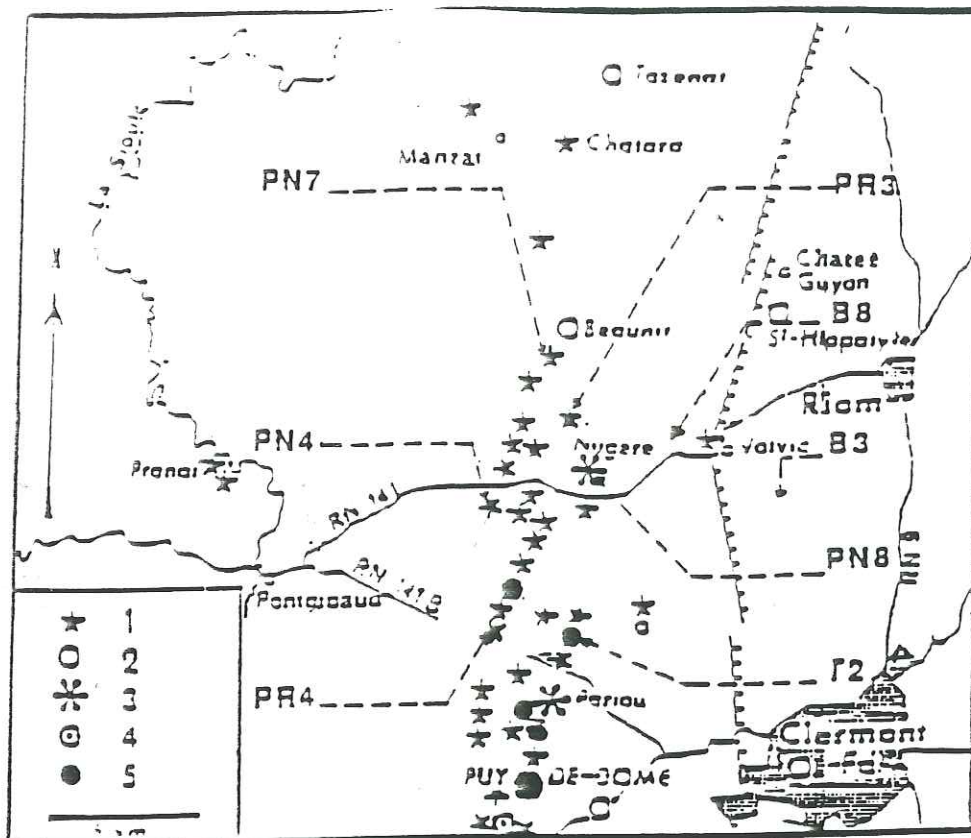
roches	nature	microtexture	phases majeures	phases mineures
P.R.5 (Thuyets)	scories en cône	microlitique peu vacuolaire	- plagioclase, - magnétite.	- verre volcanique, - pyroxène, - néphéline.
P.N.2 (Lavillatte)	scories en cône	microlitique fluidale	- verre, olivine, - clinopyroxène.	- plagioclase, - magnétite, - xénoclastes.
P.R.2b (Lavillatte)	scories en cône	microlitique	- verre, olivine, - clinopyroxène.	- xénoclastes, - magnétite.
P.R.N. (Lavillatte)	scories en cône	microlitique	- verre volcanique, - pyroxène, olivine.	- plagioclase, - pyroxène, - magnétite.
Lv (Landos)	tachylites	microlitique massive	- plagioclase, - pyroxène.	- olivine, - magnétite.
P.R.6 (Costaros)	scories en cône	microlitique peu vacuolaire	- plagioclase, - pyroxène.	- verre volcanique, - néphéline.
B.2 (Domeyrat)	coulée massive de basalte	microlitique à doléritique	- plagioclase, - pyroxène, - magnétite.	- olivine, - verre volcanique.
B.4 (Montcelet)	coulée massive de basalte	microlitique	- plagioclase, - pyroxène, verre.	- olivine, - magnétite.

tableau 1 : Les produits volcaniques du Devès

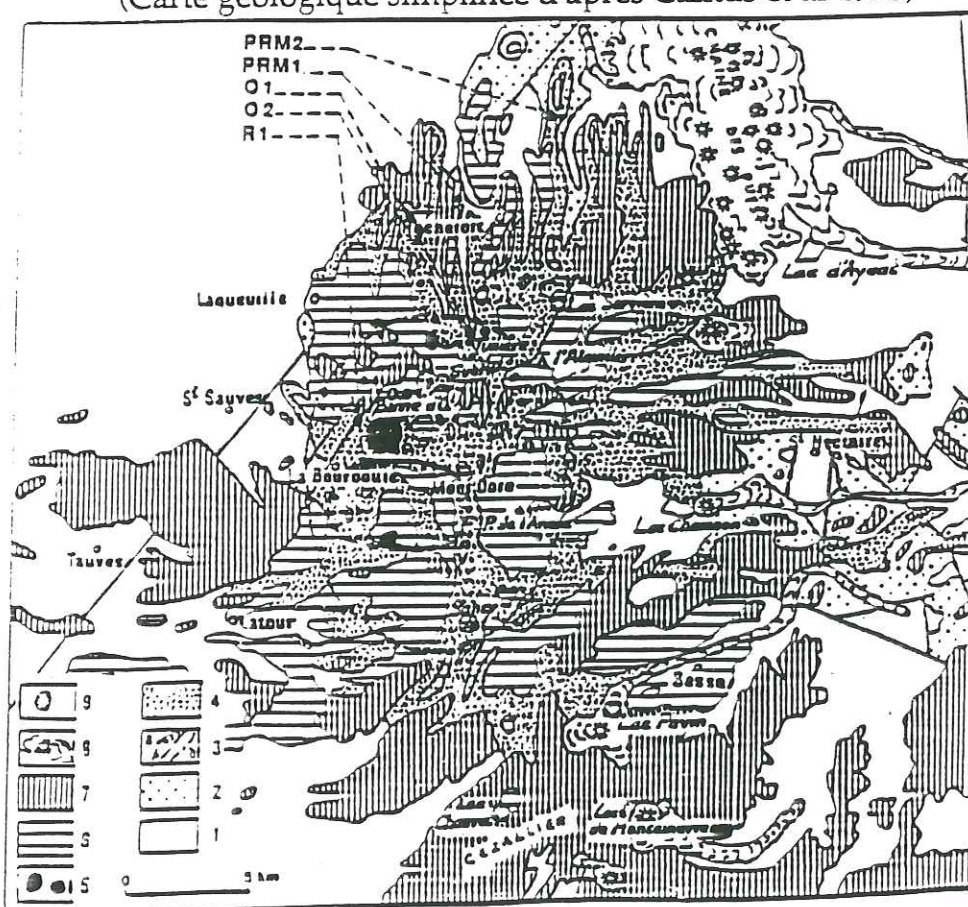
roches	nature	microtexture	phases majeures	phases mineures
P.N.7 (Gonard)	scories en cône	microlitique	- verre, pyroxène, - plagioclase.	- olivine, - titanomagnétite.
P.R.3 (Pagnat)	scories en cône	microlitique	- verre, plagioclase, - oxyde de fer.	- pyroxène, - olivine.
P.N.4 Louchadière	scories en cône	microlitique	- plagioclase, - magnétite.	- verre.
P.R.4 Lemptéguy)	scories en cône	microlitique	- pyroxène, - plagioclase.	- verre volcanique, - magnétite.
B.3 Chateaugay	coulée massive de basalte	doléritique poecilitique	- plagioclase, - pyroxène altéré, - analcime.	- chlorite, - olivine altérée, - magnétite.
P.N.8 (Volvic)	scories en cône	doléritique peu vacuolaire	- plagioclase, - magnétite.	- verre volcanique, - olivine altérée, - pyroxène.
B.8 (Volvic)	coulée massive de benmoréite	microlitique doléritique	- plagioclase, - sanidine, - hornblende.	- biotite, pyroxène, - cristobalite- tridymite.
T.2 (Sarcouy)	volcanite effusive massive en dôme	trachytique	- plagioclase.	- biotite, hornblende, - pyroxène, magnétite, - cristobalite.

tableau 2 : Les produits volcaniques de la Chaîne des Puys





1 : cônes stromboliens. 2 : maars basaltiques. 3 : complexes trachyandésitiques à tuff-ring.
 4 : maars trachytiques. 5 : dômes et protrusions trachytiques
Fig.13 : Localisation des matériaux étudiés par rapport à l'ensemble Nord de la Chaîne des Puys
 (Carte géologique simplifiée d'après Camus et al-1975)



1 : socle permien ; 2 : sédiments oligocènes et miocènes ; 3a : limite de la caldeira — observée ou supposée
 4 : enveloppe des points de sortie des laves différenciées ; 5 : laves très différenciées (phonolites, trachytes, rhyolites) ; 6 : laves intermédiaires ; 7 : basaltes ; 8 : volcanisme néocène (chaîne des Puys) ; 9 : maars.
Fig.14 : Localisation des matériaux étudiés par rapport à l'ensemble géologique des Monts-Dore
 (Carte géologique simplifiée d'après Peterlongo et De Goer-1978)

1.1.3/- Les matériaux des Monts- Dore

Situé dans le Puy de dôme, le massif des Monts-Dore est un stratovolcan de forme elliptique de 35km sur 25 km. Il est constitué d'un ensemble complexe d'épisodes volcaniques marqué par une grande diversité lithologique et pétrographique. Ses principaux constituants sont des pyroclastites (coulées de cendres et ponces consolidées, nuées ardentes) souvent remaniées, des intrusions en dômes de roches différenciées (phonolites, trachytes, rhyolites) et des basaltes (fig.14).

Le principal intérêt dans le cadre de nos travaux est le caractère différencié d'une majorité des matériaux volcaniques des Monts Dore. Nous avons retenu les produits rhyolitiques riches en verre de la rhyolite hyaline massive aux produits ponceux à texture fibreuse, les ponces trachytiques du lahar de Neschers afin d'avoir le complément hyalin des dômes trachytiques classiques. Les volcanites à feldspahoïdes de type phonolite ordanchite ont été sélectionnées afin de vérifier l'influence des feldspathoïdes sur la pouzzolanicité des roches volcaniques (Annexe 1).

roches	nature	microtexture	phases majeures	phases mineures
R1 (Bourboule)	volcanite acide en dôme	hyaline	- sanidine, - plagioclase.	- quartz.
P.R.M.1 (Rochefort) (montagne)	tuf ignimbritique (ponces)	ignimbrite ponceuse quartzo- feldspathique	- plagioclase, - quartz, - feldspath, - verre fibreux.	- biotite, - verre volcanique, - liant argileux.
P.R.M.2 (Rochefort) (montagne)	tuf ignimbritique (ponces)	sable ponceux consolidé à ciment hyaloclastique	- verre fibreux, - ciment hyalo- - clastique, - plagioclase.	- biotite, pyroxène, - sanidine, - liant argileux.
O.1 (Tuillère)	volcanite massive en dôme	microlitique porphyrique	- plagioclase, - hornblende, - biotite.	- magnétite, - analcime, - néphéline.
O.2 (Ordanche)	volcanite massive en coulée	microlitique porphyrique	- plagioclase, - sanidine, biotite, - hornblende.	- magnétite, - pyroxène altéré, - haüyne, analcime.
P.O.2 (Neschers)	coulée laharique (ponces)	coulée laharique à blocs et ciment hyaloclastique	- verre spongieux, - matrice hyaline.	- biotite, pyroxène, - amphibole verte, - sanidine, quartz, - liant argileux.

tableau 3 : Les produits volcaniques des monts Dore

1.1.4/- Les matériaux volcaniques annexes

Des travaux menés parallèlement à l'Ecole des Mines d'Alès, (Wicquart, Child -1991, 1992) nous ont amené à inclure de nouveaux matériaux provenant du Cantal et des Iles de Crozet (Pacifique Sud : TAAF). Ils complètent les groupes de matériaux différenciés et peu différenciés sélectionnés dans le Massif Central.

roches	nature	microtexture	phases majeures	phases mineures
T.1 (Menet)	volcanite effusive acide (trachylatite)	trachytique	- plagioclase, - hornblende, - sanidine.	- biotite, sphène, - clinopyroxène.
P.J.1 (Joursac)	coulée stratifiée pyroclastique	tuf de lapilli ponceux à ciment hyaloclastique	- verre, sanidine, - liant ponceux et argileux.	- amphibole,biotite, - pyroxène altéré, - plagioclase.
ScCr (Crozet)	scories en cône	hyaloclastique	- verre volcanique - pyroxène, olivine,	- plagioclase, - titanomagnétite.

tableau 4 : Les produits volcaniques annexes

1.1.5/- Les roches volcaniques altérées

Afin d'étudier les comportements des produits d'altération comme les zéolites ou les argiles (montmorillonite) avec la chaux en solution; nous avons sélectionné une zéolite italienne (proche du tuf jaune napolitain exploité en Italie) et des produits argileux rencontrés dans les tufs ponceux des Monts Dore et des cendres partiellement altérées du Devès (Annexe 1).

roches	nature	microtexture	phases majeures	phases mineures
P.R.2a Lavillatte	tuf pulvérulent basaltique	tuf altéré à minéraux corrodés	- kaolinite, - verre localement altéré.	- olivine, pyroxène, - plagioclase, - magnétite, sphène
T.F.2. (Gratade)	cinérite remaniée	sable fin à fragments résiduels de ponce fibreuse	- pseudokaolinite, - verre volcanique, - quartz, plagioclase.	- amphibole, - biotite, magnétite, - argiles, chlorite.
Z.O.E. (Italie)	ponce trachytique zéolitisée	blocs à débris ponceux résiduels	- chabazite, - plagioclase - amphibole verte.	- biotites, quartz, - analcime, argiles.

tableau 5 : Les produits volcaniques épicyclastiques

2/- CLASSIFICATION GEOCHIMIQUE DES VOLCANITES ETUDIEES

A partir des analyses chimiques effectuées par fluorescence X sur les produits scoriacés ou massifs (annexe 2) et en utilisant la classification selon Lebas (1986) nous distinguons quatre ensembles de matériaux selon leurs tendances chimiques (fig.15). Le diagramme de Lebas (1986) montre que la différenciation dans la figure "alcalins = f(SiO₂)" des termes échantillonnés se rapporte à celles de plusieurs séries alcalines voisines dont les parents sont des basaltes alcalins ("Alcali olivine basalt" ≈ basanites).

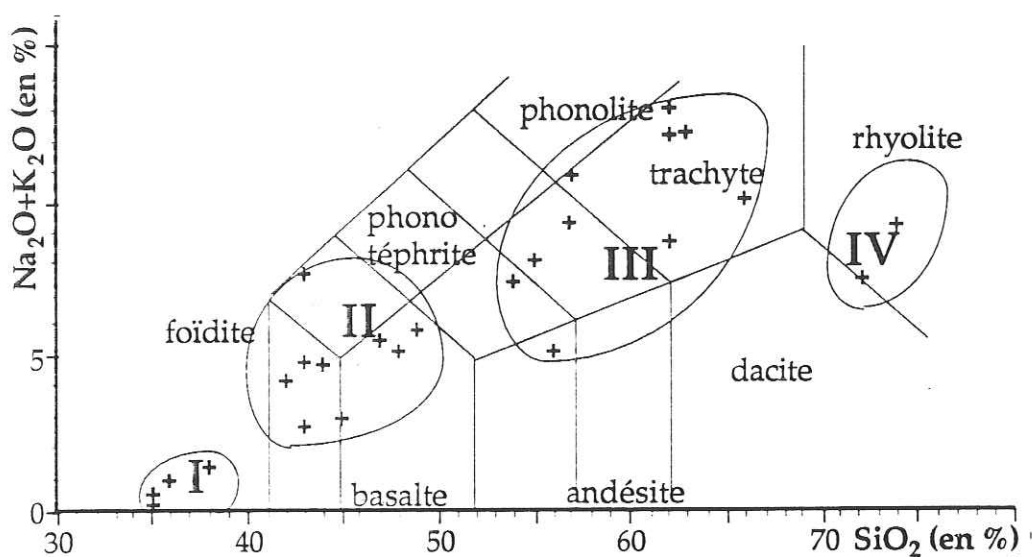


Fig.15 : Répartition géochimique des volcanites selon la classification de Lebas

Dans cette grille lithologique, nous pouvons définir quatre populations :

- une population I (Gr.I) hyposilicilique basique (SiO₂<40%);
- une population II (Gr.II) basique (42>SiO₂<49%) correspondant à des basanites riches en MgO et à des basaltes alcalins banaux;
- une population III (Gr.III) de roches acides moyennement différenciées, comprise entre 54% et 66% de silice correspondant à des Hawaïtes, des mugéarites et à des trachytes s.l.;
- une population IV (Gr.IV) sursaturée en silice correspondant à des rhyolites et dont l'origine n'est peut être pas liée à la différenciation des séries alcalines évoquées précédemment.

Dans le détail, les populations précédentes correspondent à des origines géographiques précises :

- **population I** comprenant les produits scoriacés magnésiens du Devès et des Iles Crozet,
- **population II** comprenant les produits scoriacés basaltiques du Devès et de la chaîne des Puys,
- **population III** correspondant aux mugéarites, hawaïtes et trachytes de la Chaîne des Puys, du Mont Dore et du Cantal,
- **population IV** comprenant les produits rhyolitiques du Cantal.

3/- LES MATERIAUX SEDIMENTAIRES SILICEUX

L'échantillonnage des volcanites permet d'étudier les comportements des matériaux entre un pôle siliceux et un pôle alumineux. Nous avons sélectionné des matériaux sédimentaires siliceux afin de caractériser les produits de néoformation silicatés et d'étudier le comportement des pouzzolanes siliceuses constituées d'opales ou de cristobalite (Annexe1).

roches	nature	microtexture	phases majeures	phases mineures
S.L. (Uzès)	roche siliceuse sédimentaire stratifiée,	roche friable poreuse	- opale CT (ciment), - calcédoine - quartz détritique.	- muscovite détritique - illites.
D1 (Chomérac)	diatomite brute blanche	matériau siliceux ultraporeux	- silice amorphe hydratée	- argiles, - verre volcanique, - calcédoine

tableau 6 : Les matériaux siliceux sédimentaires

4/- LES DERIVES INDUSTRIELS

4.1/- Les matériaux classiques

La répartition géochimique des pouzzolanes naturelles ne s'étendant pas sur la totalité du domaine $[Al_2O_3-SiO_2]$, nous avons complété la gamme des compositions chimiques à l'aide de produits ou sous produits industriels comme les fumées de silice (CHRYSO), le porosil (CECA), les cendres volantes (EDF) et la gibbsite (PROLABO) (Annexe 1).

roches	nature	microtexture	phases majeures	phases mineures
D2 (Chomérac)	diatomite rose calcinée	produit broyé poreux ultrafin	- cristobalite.	- silice amorphe.
Por. (Chomérac)	déchet calciné de diatomites (porosil)	produit broyé poreux ultrafin	- argiles, - silice biogénique.	- calcédoine (spicules) - quartz détritique.
CV (EDF)	cendres volantes de centrales thermiques	produit pulvérulent hyaloclastique microlitique	- verre silicaté, - quartz, - mullite.	- hématite, - graphite, - sulfures.
F.D.S (Chryso)	fumées de silice de sidérurgie (Chrysosil)	produit ultra fin hyalin	- verre siliceux.	- carbure de silicium.

tableau 7 : Les dérivés industriels classiques

4.2/- Les matériaux industriels étudiés pour caractériser les produits silicatés non cristallins

Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés à des matériaux artificiels comportants des phases vitreuses comme les produits de calcination ou sidérurgiques. Les avancées scientifiques de ces domaines d'étude nous ont servi de support uniquement dans le domaine de la caractérisation des structures vitreuses.

4.2.1/- Les laitiers de sidérurgie

Nous avons utilisé des sous-produits de fonderie commercialisés par la Société SOLLAC sous les formes granulées et bouletées. Ces matériaux hypercalciques ont des textures hyalines à cristallites de merwinite (jaune-brune) et rares billes d'acier.

4.2.2/- Les kaolinites calcinées (MK1, MK2)

Nous avons utilisé deux produits : le kaolin rose de Beauvoir (Echassières-Allier) (MK2) et le blanc jaunâtre d'Arvor (MK1). Ce sont des produits traités, enrichis en kaolinite par séparations granulométrique et densimétrique. Ces matériaux ultrafins se composent de kaolinite, de quartz, de muscovite et d'oxydes de fer. Un traitement thermique approprié (700 à 900°C), provoque la dégradation de la kaolinite avec localement formation de mullite dans certains cas.

roches	nature	microtexture	phases majeures	phases mineures
MK métakaolin	kaolin d'ARVOR calciné	produit fin	- kaolin calciné	- muscovite, - quartz.
L.Cr (Sollac)	Laitier cristallisé de sidérurgie	matériau massif "rocheux"	- géhlénite. - akermanite, - merwinite.	- acier, - verre silicaté.
L.Gr (Sollac)	Laitier granulé de sidérurgie	hyaloclastique	- verre silicaté.	- acier, - merwinite.

tableau 8 : Les dérivés industriels étudiés dans le cadre de la caractérisation des matériaux non cristallins

Après cette présentation minéralogique et texturale de l'ensemble des matériaux étudiés, nous allons caractériser les verres silicatés naturels et industriels, avant d'aborder l'étude de l'expression chimique et mécanique des pouzzolanes naturelles.

Chapitre IV

CARACTERISATION DES POUZZOLANES

Les premiers travaux sur la pouzzolanité des matériaux volcaniques reliaient ce phénomène à l'existence de zéolites dans les tufs utilisés (Sersale, Sabatelli-1960)(Sersale-1978). Rapidement, il est apparu que la plupart de ces matériaux comportaient une fraction non négligeable de verre volcanique silicoalumineux à l'origine des propriétés pouzzolaniques. Ainsi la relation entre pouzzolanité et taux de verre a été généralisée à l'ensemble des pouzzolanes. Les verres silicoalumineux constituent des systèmes chimiques métastables susceptibles de se dissoudre en milieu basique et de libérer de la silice et de l'alumine pouvant se combiner avec la chaux (Dron-1975, 1978).

Il est donc devenu commun dans le cadre de la caractérisation des pouzzolanes d'estimer le taux de verre. La détermination des composés silicoalumineux amorphes ou pseudocristallins contenus dans les matériaux a toujours posé problème. De nombreuses techniques de quantification et de caractérisation physico-chimiques des phases amorphes ont été proposées mais toutes restent spécifiques à certains matériaux; aucune n'est généralisable. Que ce soit les techniques de microscopie optique ou électronique, de diffractométrie de rayons X (Chicon, Lopez Soler-1987)(Van Roode et al-1987), d'analyse thermique (Alexandre-1989), de spectroscopie infrarouge (Pilar de Luxan-1976) et Raman, aucune n'est adaptée aux systèmes hétérogènes et aux systèmes polyphasés au delà de quatre ou cinq constituants simples. Ces méthodes sont basées sur les propriétés des verres, lesquelles évoluent avec la composition chimique.

Comme la détermination de la composition chimique des verres dans des matériaux complexes reste difficile à évaluer pour composer des témoins, ces méthodes ne peuvent être employées que pour comparer des produits de même origine et de géochimie très proche. Dans le cas contraire, elles n'ont qu'un caractère qualitatif.

Nous nous proposons donc de caractériser de manière qualitative la fraction amorphe propre à chaque matériau par diffractométrie de rayons X et tenter de la quantifier par dissolution sélective.

1/- CARACTERISATION ET QUANTIFICATION DES PHASES AMORPHES DANS LES POUZZOLANES

1.1/- Caractérisation des phases amorphes

Les composés amorphes sont peu répandus et ne constituent qu'une part mineure des matériaux silicatés naturels. Il faut rappeler qu'en diffractométrie de rayons X, les textures amorphes minérales ou organiques montrent une répartition continue de l'intensité diffusée. Ce phénomène se caractérise par un ou plusieurs dômes de diffusion convexes au niveau du bruit de fond (Cauchois-1952). La position angulaire et l'amplitude de la zone diffuse principale sont liées à la composition et au degré d'organisation (protostructure polymérisée) de la matière. Ceci traduit le fait que le composé s'organise autour d'une distance réticulaire moyenne"(Gatineau-1972)(Crespo-1975) (fig.16).

La méthode d'intégration de "l'anneau vitreux", utilisée par Millet (1977) est basée sur l'hypothèse que la surface de l'anneau de diffusion est proportionnelle à la teneur en phase amorphe. Elle peut être considérée comme caduque, car elle ne permet pas de quantifier un ensemble de phases silicoalumineuses amorphes ou cryptocristallines dont la composition n'est pas connue. Elle ne peut être employée que comme élément comparatif entre produits de composition proche et de même origine.

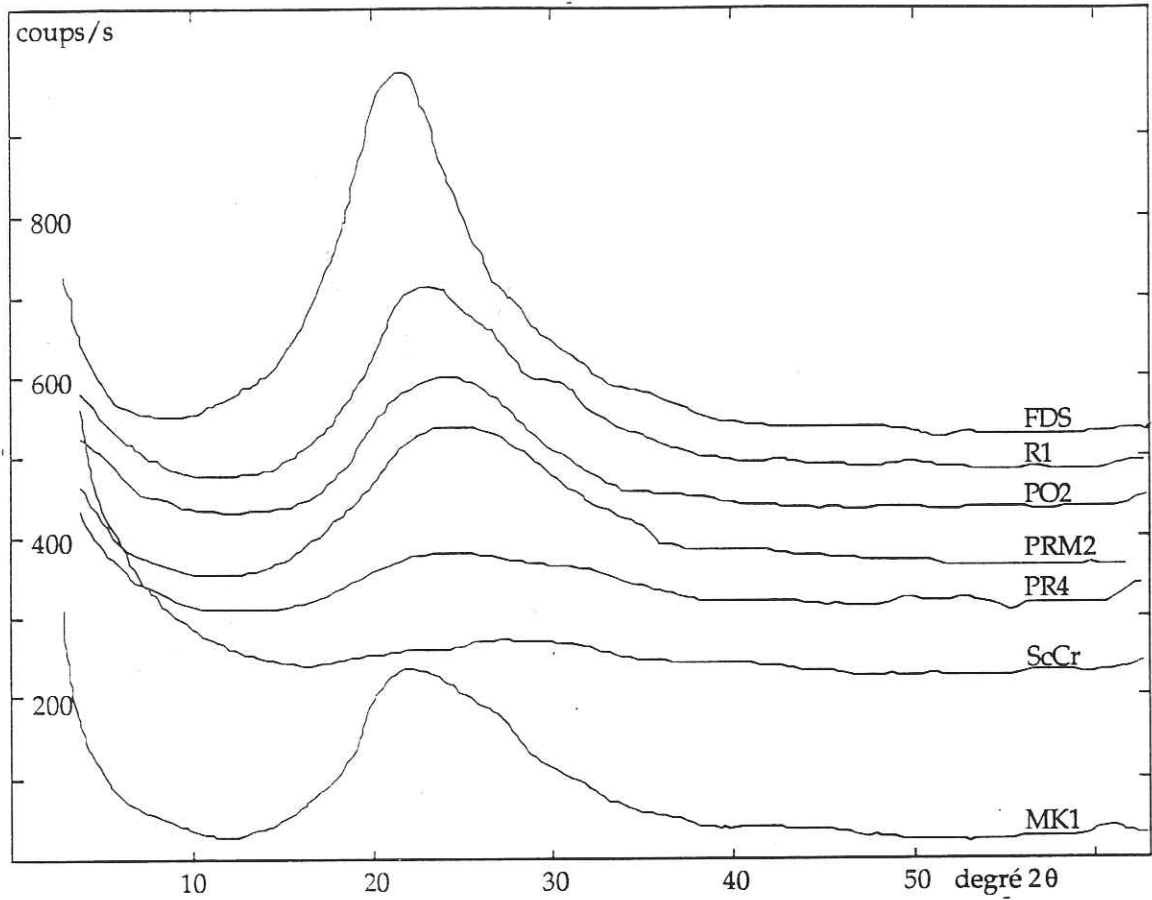


Fig.16 : Evolution des bruits de fonds des matériaux riches en verre

1.1.1/- Observations

Dans notre étude, l'intégration a été effectuée sur le logiciel d'analyse SIEMENS. Nous l'avons utilisée pour lisser automatiquement le bruit de fond, puis intégrer entre 15 et 51 °2θ, afin de "caractériser" les structures vitreuses. Indépendamment de la relation de proportionnalité entre la surface de la bande diffuse et la quantité de matière amorphe, nous complétons les observations de Lapaquellerie (1987) montrant une relation entre l'intensité et la position de la zone diffuse et la composition de la phase amorphe considérée.

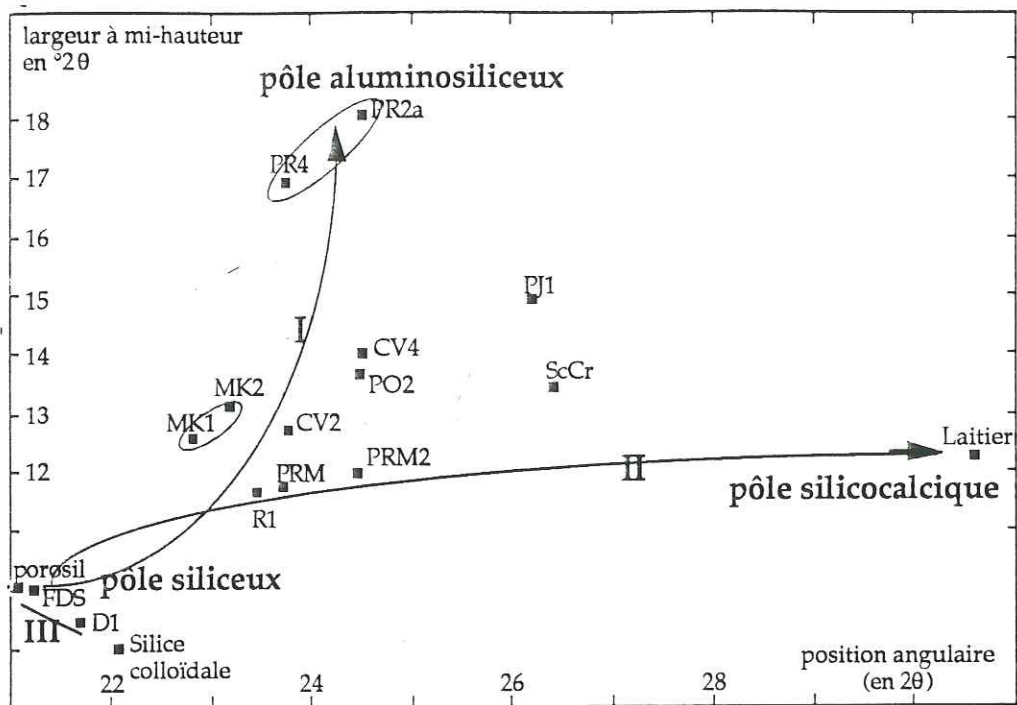


Fig.17 : Etude de la morphologie des bruits de fonds des matériaux riches en matière non cristalline

A partir de la détermination de l'angle d'intensité maximum et de la largeur à mi-hauteur (Annexe 3), nous pouvons définir quatre tendances (fig.17).

1- L'augmentation de la teneur en aluminium des phases dites "amorphes" tend à diminuer l'intensité de l'anneau de diffusion et à élargir sa base.

2- Dans l'analyse des verres de sidérurgie à fortes teneurs en calcium (laitiers : $\text{CaO} > 30\%$), cette zone diffuse est située vers 30 à $31^\circ 2\theta$ comme l'avaient montré Hemmings et Berry (1988) sur des cendres volantes de centrale thermique. Ce phénomène n'est pas généralisable aux matériaux silicocalciques où le calcium est fixé sous forme minérale et n'interfère donc pas en déplaçant le bruit de fond.

3- La teneur en eau libre déplace légèrement la bande diffuse vers $22^\circ 2\theta$ en élargissant faiblement le dôme.

4- Des matériaux de composition chimique proche comme les scories volcaniques à tendance alumineuse (PR2a, ScCr) et les kaolinites calcinées (MK1, MK2), montrent des caractéristiques diffractométriques de la phase non cristalline très différentes. Les premiers définissent un pôle aluminosiliceux, les seconds ont un profil de bruit de fond assimilable à celui des matériaux

silicoalumineux ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 15\%$). Il existe donc, en dehors de la composition chimique, une différence de "texture" entre des produits amorphes obtenus par fusion et trempe, et des matériaux "vitrifiés" par calcination.

1.1.2/- Conclusions

- Il faudrait donc associer à chaque matériau, un étalon propre de composition proche de celle de la phase amorphe étudiée. **La diffraction est donc inadaptée à une quantification systématique par intégration des bruits de fond.**
- Cette méthode ne peut être employée que comme élément comparatif entre produits de compositions proches ayant une même origine. Il est acquis que la chimie ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O}$) et le degré de polymérisation sont les critères principaux caractérisant la forme et la position de la bande diffuse.
- Pourtant, il semble exister un parallèle entre les caractéristiques de l'anneau de diffusion inscrit dans le bruit de fond et la protostructure de la phase vitreuse.

1.2/- Quantification de la phase amorphe

De nombreuses méthodes de quantification de la phase vitreuse ont été testées. Seule l'attaque sélective à l'acide fluorhydrique testée dans le cadre des cendres volantes (El Moussaouiti-1983) semble être adaptée aux pouzzolanes naturelles.

1.2.1/- La dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique

La détermination de la proportion de phase amorphe par dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique a été initialement utilisée par Keiser en 1965. Elle consiste à suivre la dissolution des amorphes silicoalumineuses dans une solution de HF 0,5 à 2%. La cinétique de mise en solution d'une phase silicatée est fonction de son degré de cristallinité, de sa surface spécifique, de sa stabilité en milieu acide. La méthode repose sur les différences de résistance à la dissolution en milieu fluoré propre à chaque phase. En suivant l'évolution de la masse du résidu en fonction du temps de séjour, l'extrapolation à $t=0$ de la première partie linéaire permet d'évaluer la proportion de phase potentiellement soluble (cf. II2.3.2).

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
 MAISON DES SCIENCES
 DOCUMENTATION
 B.P. 53
 F. 38041 GRENOBLE CEDEX
 Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
 Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

01-SEP-2003

L'attaque sélective à l'acide fluorhydrique permet la dissolution rapide de tous les composés silicoalumineux en distinguant les minéraux très solubles, faiblement solubles et peu solubles. Nous avons adapté cette technique à tous les types de pouzzolanes étudiées.

L'interprétation des profils de dissolution obtenus en fonction du temps a été effectuée après caractérisation des résidus d'attaque par diffractométrie de rayons X ou microscopie électronique à balayage (photos 1-2-3-4-5-6-7). Cette opération est obligatoire afin de vérifier l'absence de complexes fluorosilicatés alcalins de type Ca_2SiF_6 ou KSiF_6 accompagnant quelquefois les fractions insolubles.

Cette méthode permet :

- de quantifier la phase soluble, que l'on considère comme potentiellement réactive en milieu alcalin thermiquement activé,
- de mettre en évidence les microtextures non visibles par les méthodes d'observation classiques,
- d'évaluer par différence la composition chimique de la fraction solubilisée.

1.2.2/- Quantification du taux de verre par dissolution sélective

L'étude comparée des courbes obtenues par dissolution sélective permet de mettre en évidence trois types de courbes. Elles se distinguent par la cinétique de dissolution des phases solubles jusqu'à l'obtention plus ou moins rapide du plateau principal marqué par les phases minérales considérées inertes (fig.18), et par la vitesse de dissolution (fig.19) (Annexes 3-4).

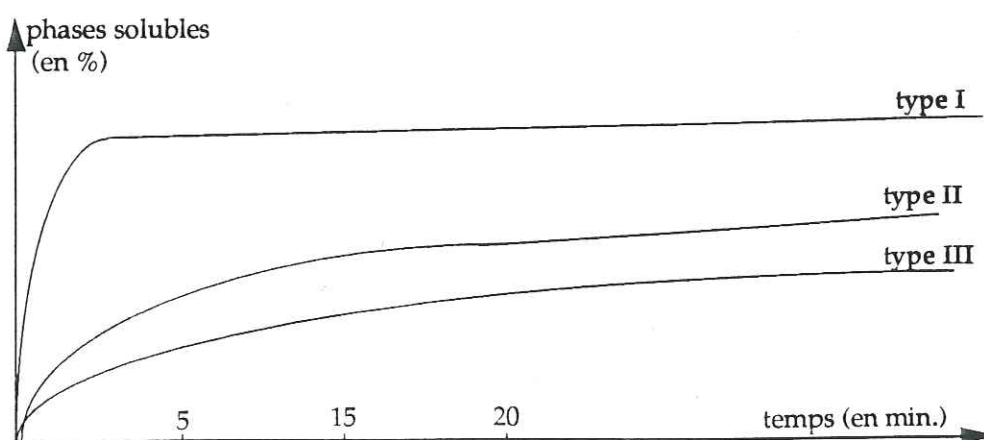


Fig.18 : types de courbes de dissolution sélective obtenues

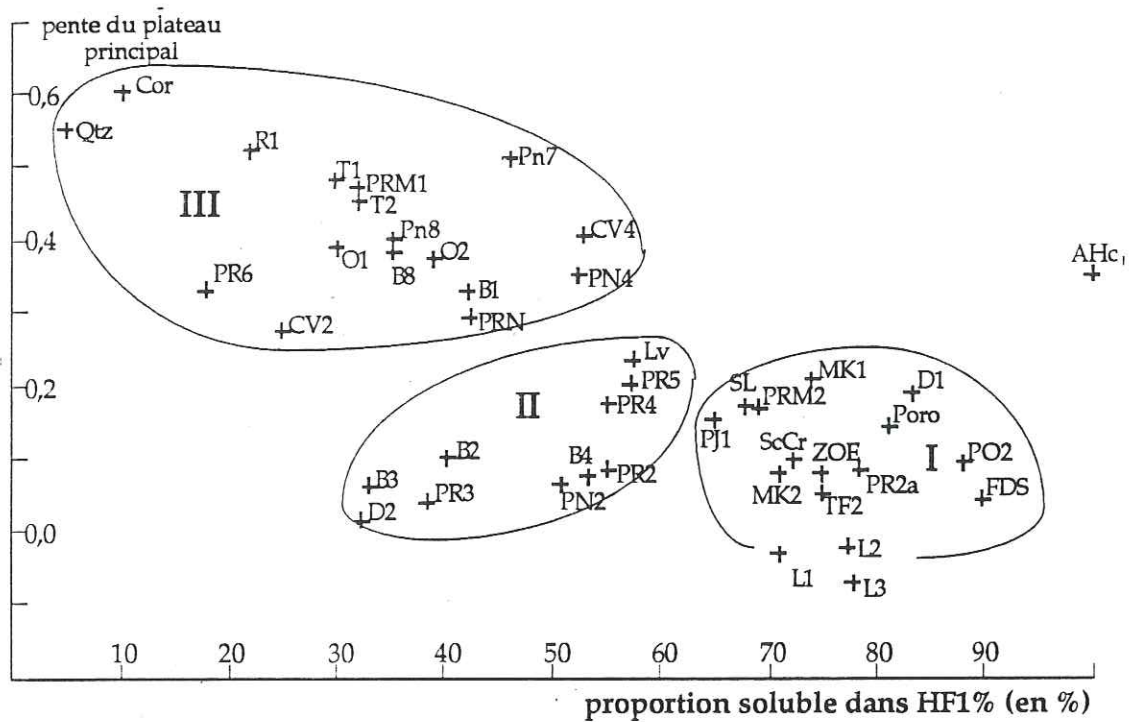


Fig.19 : Evolution des pentes avec la quantité de phases solubilisées

type I : Les phases solubles constituent des systèmes silicoalumineux montrant des cinétiques de dissolution très rapide. L'obtention du plateau principal s'effectue très rapidement avec moins de 10 min de séjour dans l'acide fluorhydrique à la température ambiante. Il concerne les verres trachytiques, les métakaolins, la fumée de silice et l'opale A d'origine organique.

type II : Il est observé dans l'ensemble des scories volcaniques. Il se caractérise par une obtention de plateau entre 15 et 20 min. La pente est plus accentuée que dans le type précédent (sauf pour les scories volcaniques des séries sous-saturées).

type III : Les matériaux présentent des courbes de dissolution à fortes pentes et l'obtention de la partie linéaire de la courbe de dissolution n'est nette qu'au delà de 25 min. Par leur composition chimique ou leur prototexture, ces phases silicatées sont plus résistantes à la dissolution (verres rhyolitiques). Ce type de courbe regroupe l'ensemble des matériaux entièrement cristallisés, les composés rhyolitiques et les cendres volantes.

matériaux	% soluble	matériaux	% soluble	matériaux	% soluble
T1	30	ZOE	75	B8	35
T2	32	TF2	75	B1	42
O1	30	Pr2a	77	B2	40
O2	39	Pr2	55	B3	33
R1	22	Pn2	50	B4	53
PRM1	32	Pn	42	Lv	57
PRM2	69	Pr3	38	CV2	21
PO2	88	Pr4	55	CV4	59
PJ1	65	Pr5	57	FDS	89
D1	83	Pn4	52	corindon	10
D2	32	Pr6	18	Quartz	5
Poro	81	Pn7	46	ScCr	72
SL	68	Pn8	35	AH3calc.	100

tableau 9 : Résultats de dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique 1%

L'analyse de la vitesse de dissolution en fonction de la teneur en phases solubles dans l'acide fluorhydrique montre que :

- les matériaux entièrement cristallisés comme certains basaltes ou les espèces minérales telles que le quartz ou le corindon finement broyés, se dissolvent lentement en fonction de la granulométrie et du temps de broyage. On confirme ainsi les observations de Murat et Arnaud (1988), selon lesquelles un broyage effectué sur des espèces considérées inertes, crée des artéfacts de surface les rendant plus sensibles à l'acide fluorhydrique.
- les matériaux comportant une importante fraction soluble dans l'acide fluorhydrique, possèdent néanmoins des espèces cristallines peu sensibles aux phénomènes de dissolution (photos 1-2).

L'étude diffractométrique des résidus d'attaque a permis de montrer trois points importants :

- le verre rhyolitique et les verres de cendres volantes ne sont que faiblement solubles,
- on retrouve du verre résiduel après attaque dans certaines scories (PR4),
- l'opale C obtenue par calcination de diatomite (D2) n'est pas soluble,
- les argiles ne sont pas potentiellement solubles à court terme (sauf la smectite),

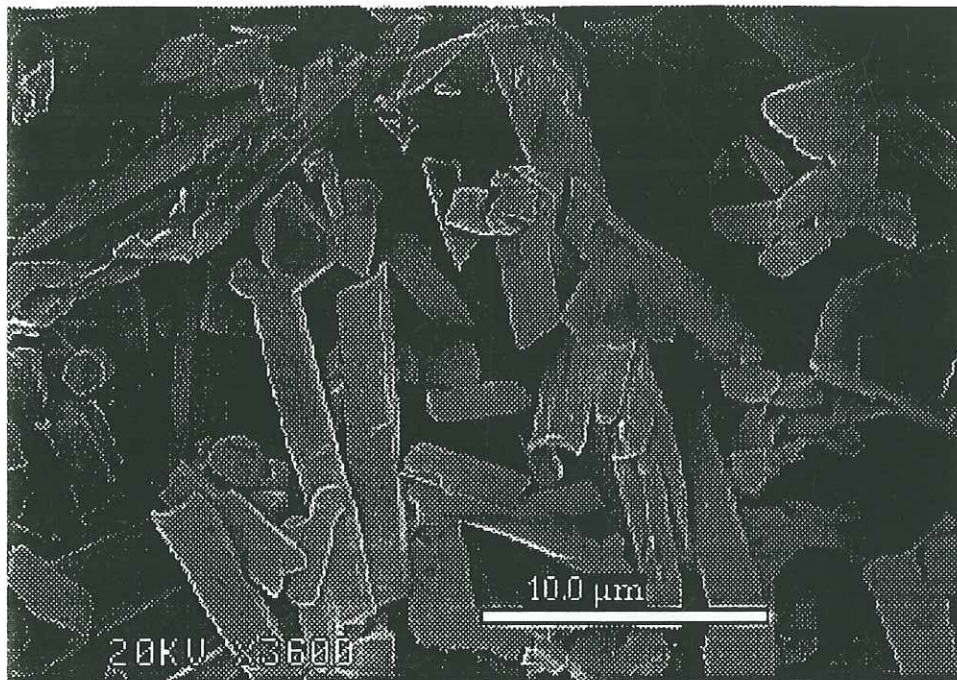


Photo 1 : microcristaux de plagioclases et de pyroxènes obtenus après dissolution dans HF1% d'une scorie broyée (Lv)



Photo 2 : microcristaux de plagioclases et de pyroxènes enchassés dans du verre résiduel après dissolution dans HF1% d'une scorie broyée (Lv)

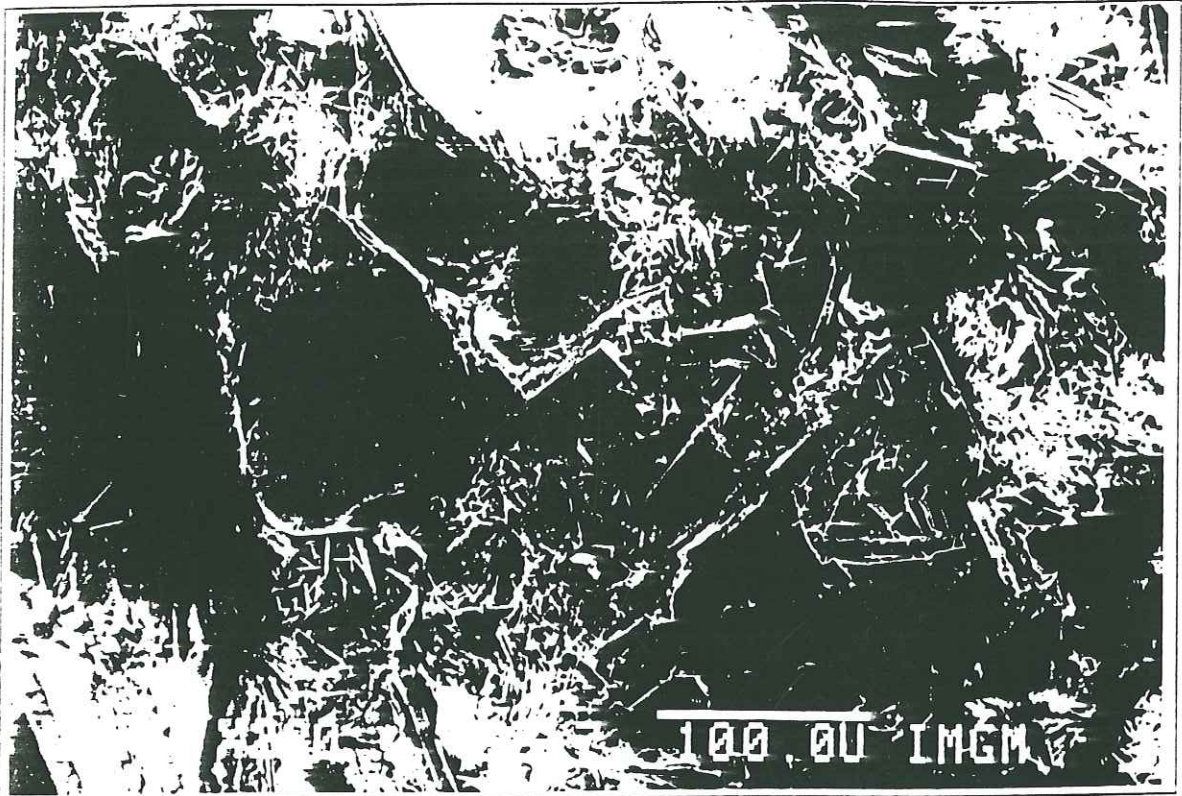


Photo 3 : scories volcaniques à microlites aciculaires de pyroxènes et de cristaux en cercueil d'olivine révélés par attaque HF1% sur fragment

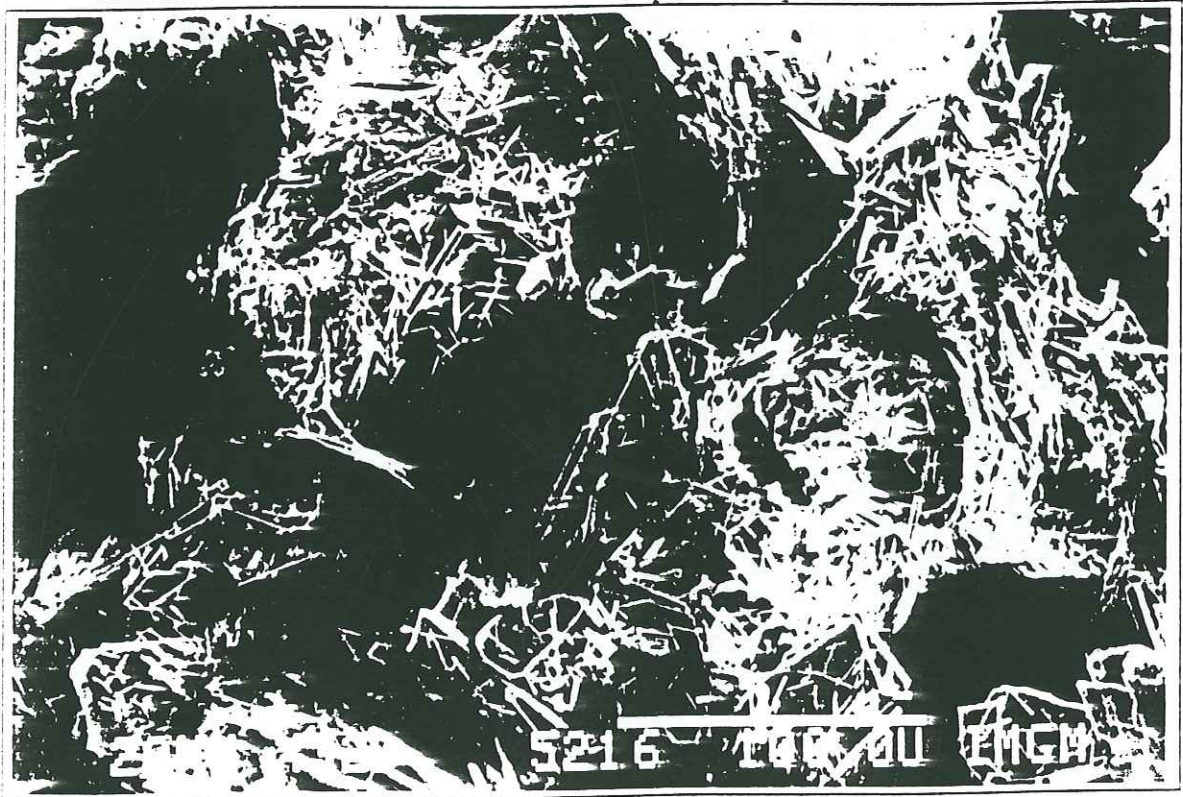


Photo 4 : texture microlitique constituées de cristaux losangiques et aciculaires de plagioclases révélée par attaque HF1% sur fragment

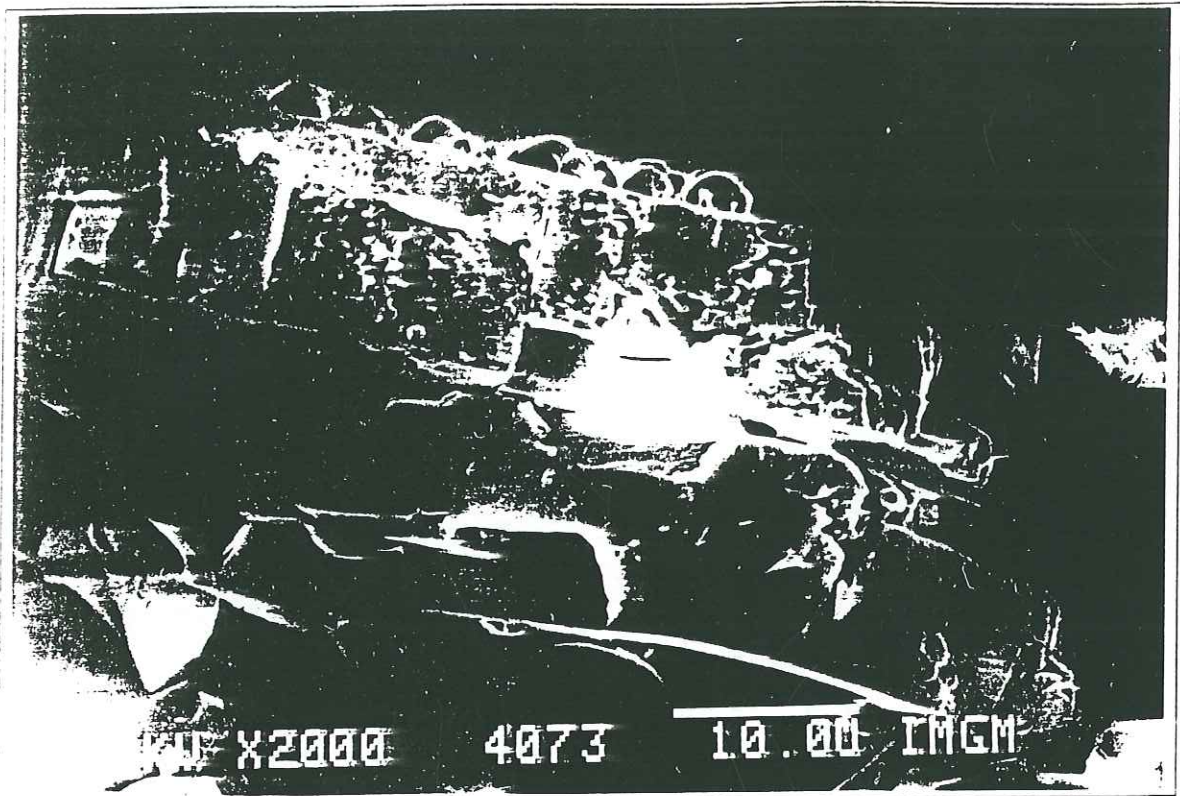


Photo 5 : microcristaux de plagioclases en plaquettes et de verre résiduel obtenus après 20 min. d'attaque HF1% sur les scories de Landos (Lv)

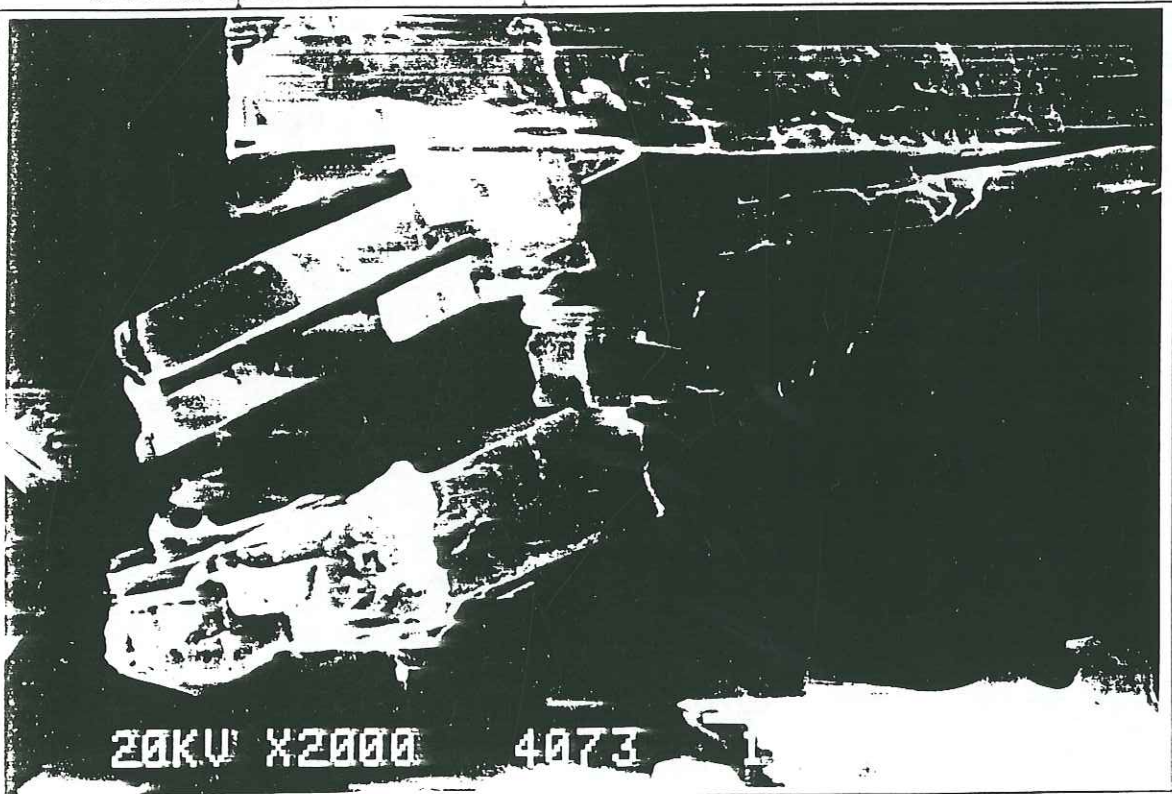


Photo 6 : microcristaux de plagioclases en plaquettes obtenus après attaque sélective à HF1% sur des ponces trachytiques (PO2)



Photo 7 : pelotes de microcristaux de pyroxène associées à des octaèdres de magnétite obtenues par attaque HF1% sur des scories broyées (ScCr)



Photo 8 : octaèdres de magnétite développés sur un cristal d'olivine obtenus par attaque HF1% sur des scories broyées (ScCr)

- les comportements des phases minérales dans l'acide fluorhydrique sont variés et évoluent avec le degré de cristallinité des cristaux ou des verres. Cette méthode permet bien de distinguer :

- les phases inertes : pyroxènes (photos 2-3-4-6),
olivines (photo 3-4-6),
biotite, quartz, mullite, argiles (sauf smectites);
- les phases peu solubles :
plagioclases (photos 1-2-5-6),
verre rhyolitique,
l'opale C, cristobalite;
- les phases solubles : la merwinite,
les verres trachytiques
la majorité des verres volcaniques.

L'essai de dissolution sélective en milieu fluoré ne permet pas de déterminer la quantité de verre comme l'ont défini les premiers travaux, mais de mettre en évidence la quantité de matière soluble et révéler des verres résistants (insolubles par leur composition chimique ou leur protostructure).

1.3/- Conclusions

Cette méthode nous a permis de montrer des comportements différents et de distinguer les verres insolubles des phases amorphes solubles. Il faut retenir les faits suivants.

- La dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique ne permet pas de déterminer la quantité de verre dans la totalité des matériaux. Elle reste pourtant adaptée dans le domaine des scories volcaniques non rhyolitiques.
- L'analyse comparée des matériaux par dissolution dans l'acide fluorhydrique et diffractométrie de rayons X a permis de révéler la résistance aux agressions chimiques de phases vitreuses considérées pourtant comme sensibles.
- Il existe un parallèle entre verre rhyolitique et verre de cendres volantes, tous deux peu solubles, que l'on peut associer soit à leur composition particulière en éléments traces, soit à une protostructure silicoalumineuse ou siliceuse de type mullite ou cristobalite.

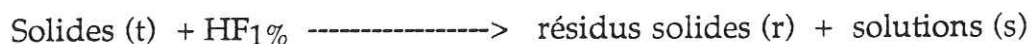
2/- ETUDE DU SYSTEME GLOBAL DE DISSOLUTION

La distinction précédente entre les verres insolubles et les verres potentiellement solubles conduit à infirmer la relation entre taux de verre et pouzzolanité. Nous avons évalué la composition en éléments susceptibles de se dissoudre car elle constitue un élément de comparaison plus sûr que la classification en fonction de la composition roche totale (comprenant la fraction de minéraux insolubles).

Nous avons caractérisé l'ensemble des pouzzolanes naturelles étudiées pour :

- mettre en évidence les relations entre phases solubles et chaux combinée,
- caractériser comparativement la solubilité des verres,
- comprendre les phénomènes régissant les mécanismes réactionnels entre les pouzzolanes et la chaux.

L'analyse comparée des courbes de dissolution pour chaque matériau étudié a montré que les phases silicoalumineuses les plus fragiles étaient dissoutes dès 20 minutes.



Les caractéristiques chimiques en éléments majeurs et traces des fractions solubles et des résidus ont été étudiées (Annexe 2), afin de mettre en évidence une relation entre la résistance chimique à la dissolution de certains verres comportant de une faible cinétique de dissolution et leur composition (annexe 3) :

composition roche totale : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{t})$

composition des résidus : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$

composition évaluée de la fraction dissoute : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$.

2.1/- Les roches volcaniques et les produits d'altération

Nous comparons les comportements de ces constituants en fonction des associations de matériaux illustrés par la classification de Lebas.

2.1.1/- Le fractionnement des éléments majeurs

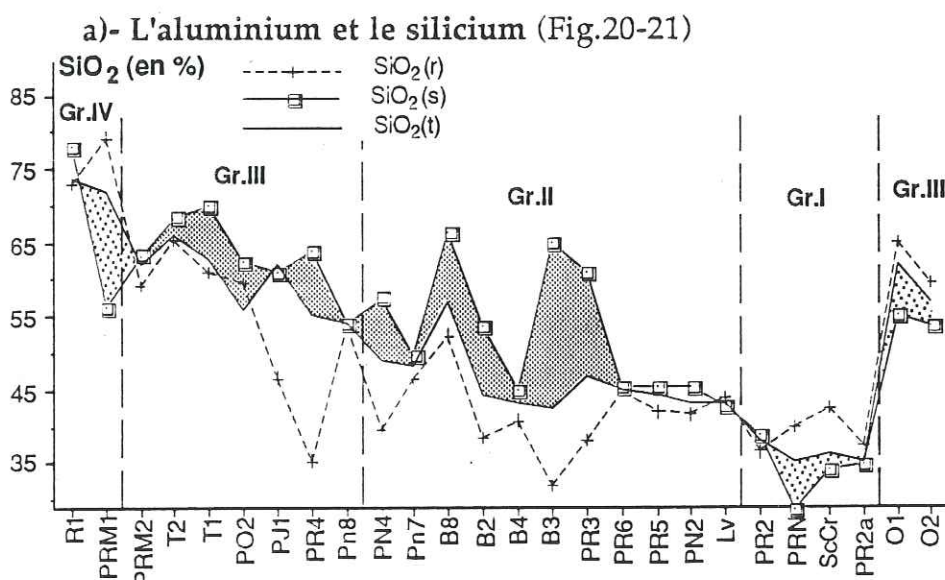


Fig.20 : Étude du fractionnement du Silicium

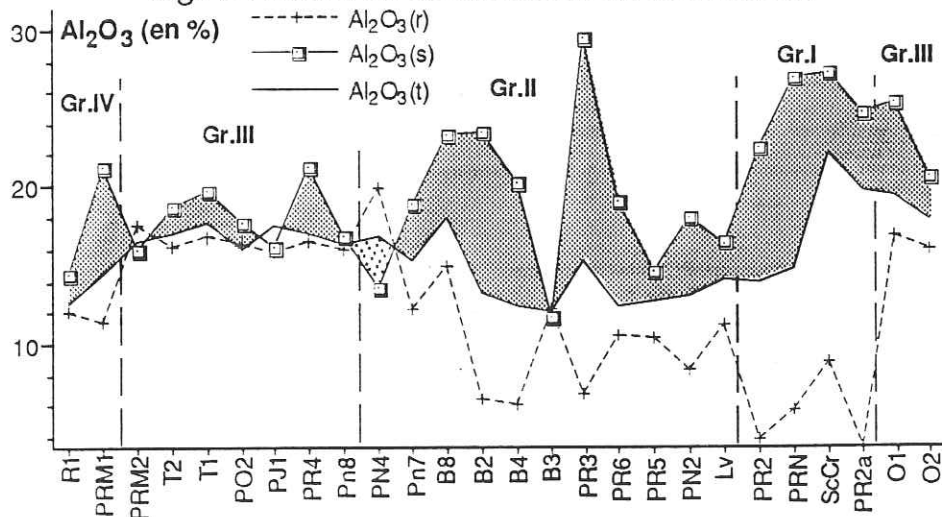


Fig.21 : Étude du fractionnement de l'Aluminium

1- Les roches de la population hyposilicilique (Gr.I) du Devès présentent plus de 80% de leur aluminium total dans le verre volcanique. Cet enrichissement en aluminium de la fraction soluble se fait au dépend du silicium et des éléments alcalins (K, Na) ou calcoalcalins (Ca, Mg) qui se concentrent soit dans les clinopyroxènes, soit dans les olivines.

2- La population basaltique alcaline (Gr.II) de la Chaîne des Puys et du Devès montre le même enrichissement en aluminium de la phase soluble dans l'acide fluorhydrique.

3- Les termes saturés à tendance alcaline (ponces de la Chaîne des Puys, du Mont-Dore et du Cantal) (Gr.III-IV) présentent une composition en SiO_2 et Al_2O_3 semblable dans la fraction soluble et dans les minéraux.

4- La fraction soluble des roches alcalines acides (Gr.III) montre une concentration de Al_2O_3 dans la partie soluble (moins de 5%) et ce au dépend de la silice.

b)- Le fer et le titane (fig.22-23)

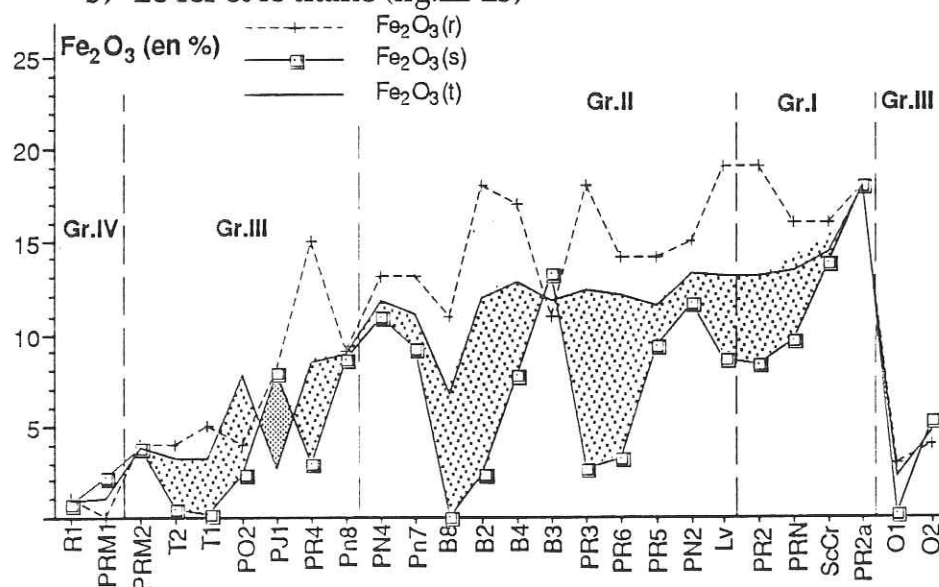


Fig.22 : Etude du fractionnement du Fer

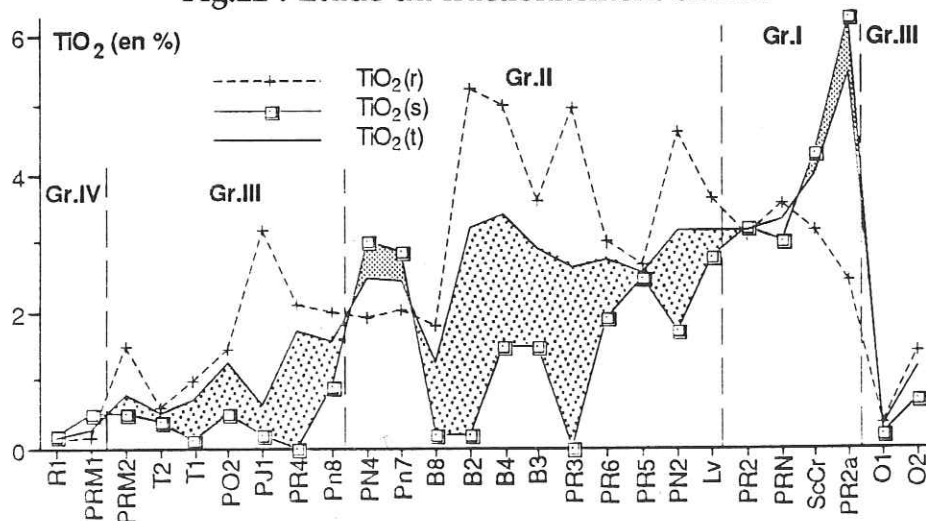


Fig.23 : Etude du fractionnement du Titane

Ces deux éléments se concentrent dans les roches des séries hyposiliciliques (Gr.I). Ils montrent des comportements identiques au niveau du partage entre la fraction cristalline et la fraction soluble. Ils se concentrent principalement dans les pyroxènes et l'olivine.

Ces éléments étant piégés dans les ulvospinelles et certains oxydes insolubles, les fractions solubles associées aux termes basaltiques alcalins (Gr.II) sont logiquement déprimées en Fe_2O_3 et TiO_2 .

Les termes acides et alcalins (Gr.III-IV) étant par définition déprimés en ces éléments, montrent des proportions solubles faibles ($\text{TiO}_2 < 1\%$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 5\%$) exceptés Pj1.

c)- Les éléments alcalins (fig.24-25-26-27)

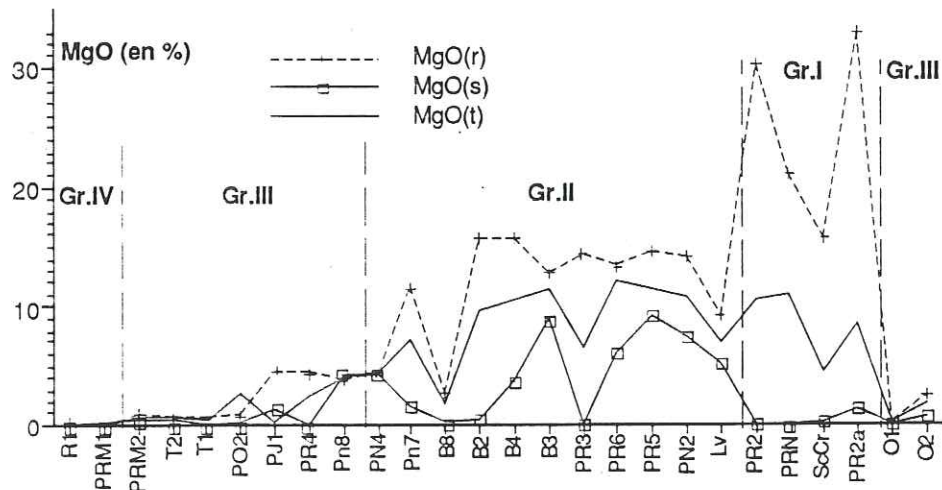


Fig.24 : Etude du fractionnement du Magnésium

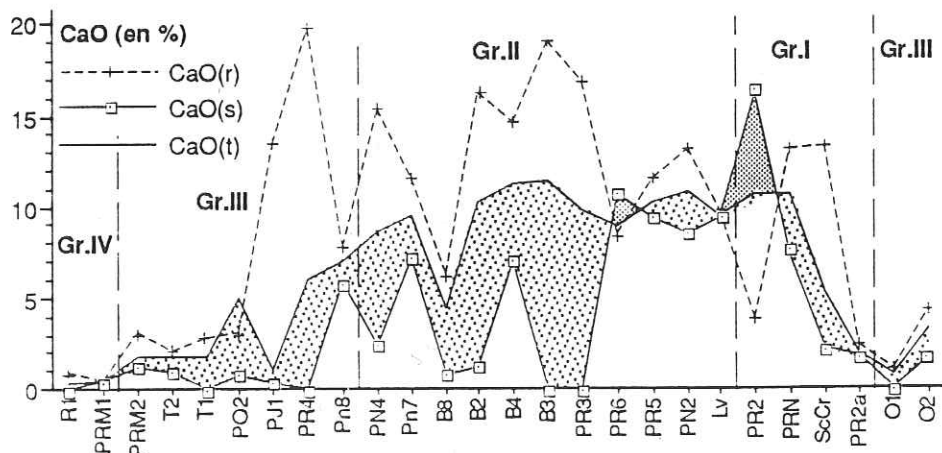


Fig.25 : Etude du fractionnement du Calcium

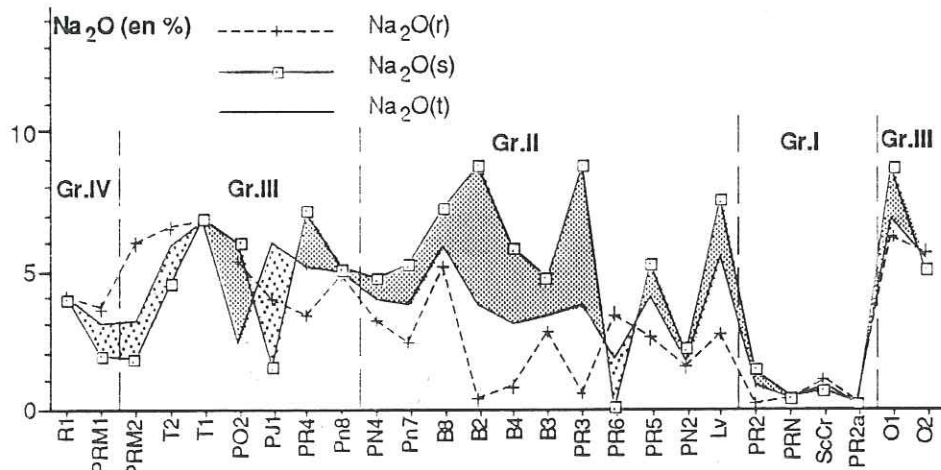


Fig.26 : Etude du fractionnement du Sodium

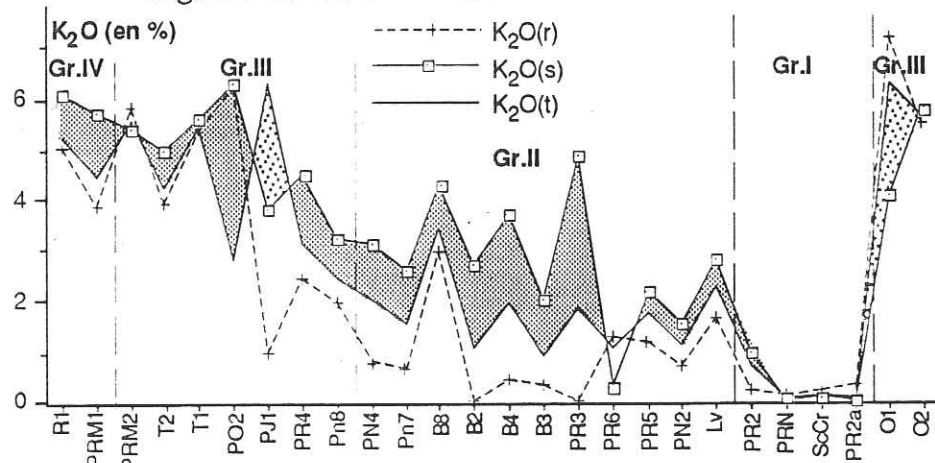


Fig.27 : Etude du fractionnement du Potassium

K_2O-Na_2O et $MgO-CaO$ présentent logiquement des comportements inverses dans les séries magmatiques au cours de la différenciation.

- Les séries basiques ($SiO_2 < 49\%$) comportent de fortes proportions d'éléments calcoalcalins : ceux-ci sont piégés principalement dans les clinopyroxènes, l'olivine et le plagioclase. Ils s'expriment donc peu dans la fraction soluble. Seuls les termes hyposiliceux du Devès (PR2-PRN-Lv-PR5-PR6) présentent une part non négligeable de CaO et MgO dans la partie soluble.
- Les termes différenciés de la série basique (Gr.II) montrent une augmentation relative de la teneur en éléments alcalins par rapport au calcium et au magnésium dans la fraction soluble.
- La proportion en alcalins solubles des séries alcalines différenciées (trachytes-rhyolites) reste peu différente de celle du matériau brut. Ces séries sont déprimées en CaO et MgO.

2.1.2/- Le fractionnement des éléments mineurs

a)- Nickel, cobalt, chrome, vanadium (fig.28-29)

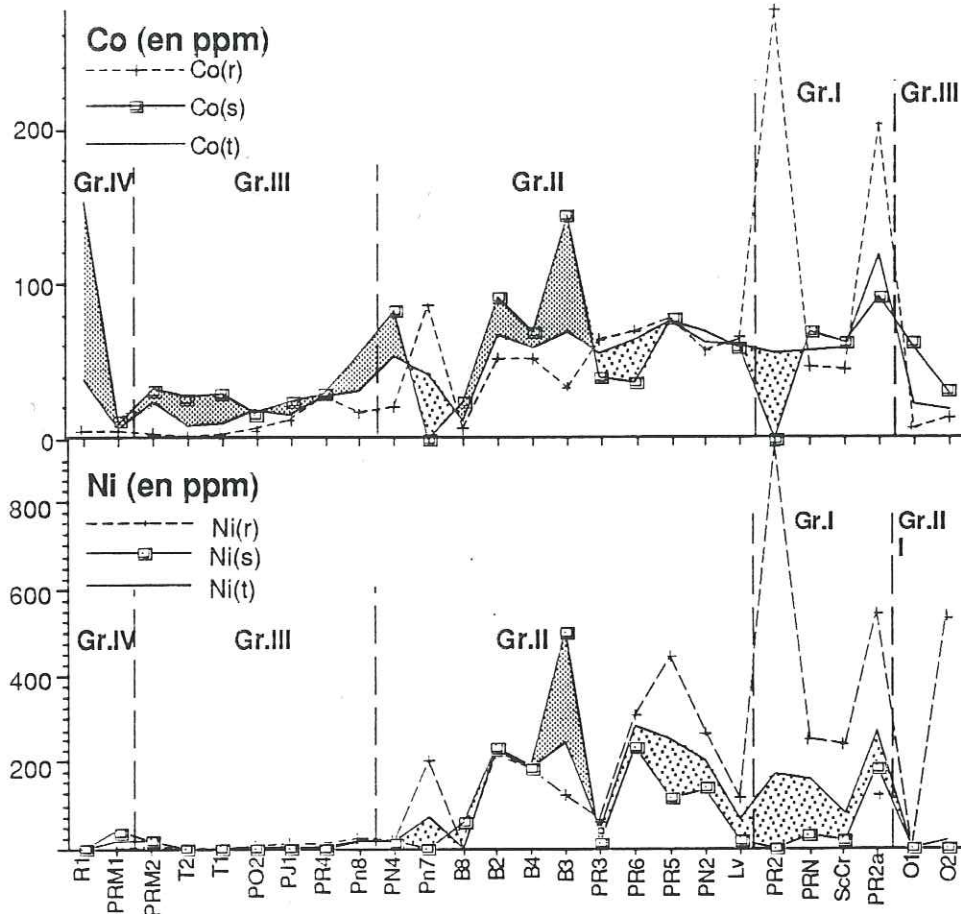


Fig.28 : Etude du fractionnement du Cobalt et du Nickel

Selon la logique des lois du fractionnement magmatique, ces éléments (sidérophiles) sont concentrés dans les matériaux basiques et se rarifient dans les termes différenciés acides à tendance alcaline.

Leur étude comparative permet de mettre en évidence les mêmes comportements que précédemment pour les éléments calcoalcalins car ils se concentrent dans les pyroxènes, l'olivine et certains oxydes. Seuls le cobalt et le chrome montrent dans les termes intermédiaires des "coefficients de partage" entre 0,5 et 1,1.

Dans les séries acides (trachytes-rhyolites), ces éléments sont trop peu exprimés pour être considérés.

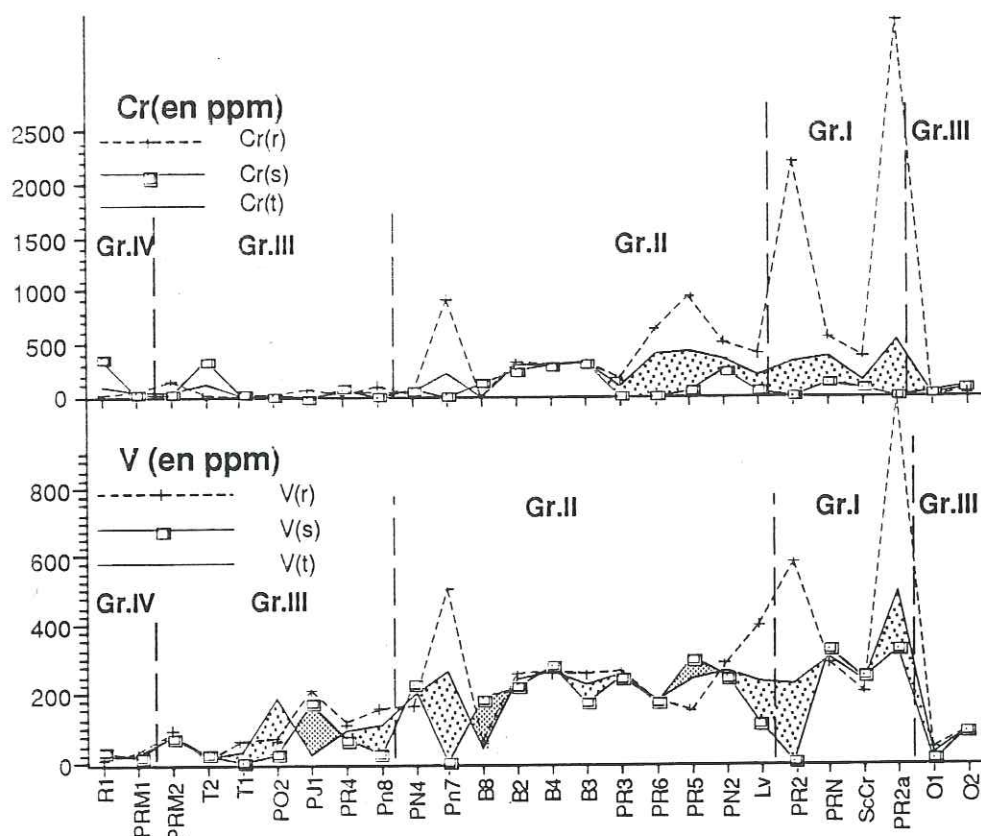


Fig.29 : Etude du fractionnement du Chrome et du Vanadium

b)- Le rubidium (fig.30)

Cet élément à comportement incompatible se concentre dans les roches différenciées (Gr.III-IV). Dans les termes basiques, même si ses teneurs sont faibles, il est concentré essentiellement dans la fraction soluble. Il en est de même dans les termes plus différenciés ou acides.

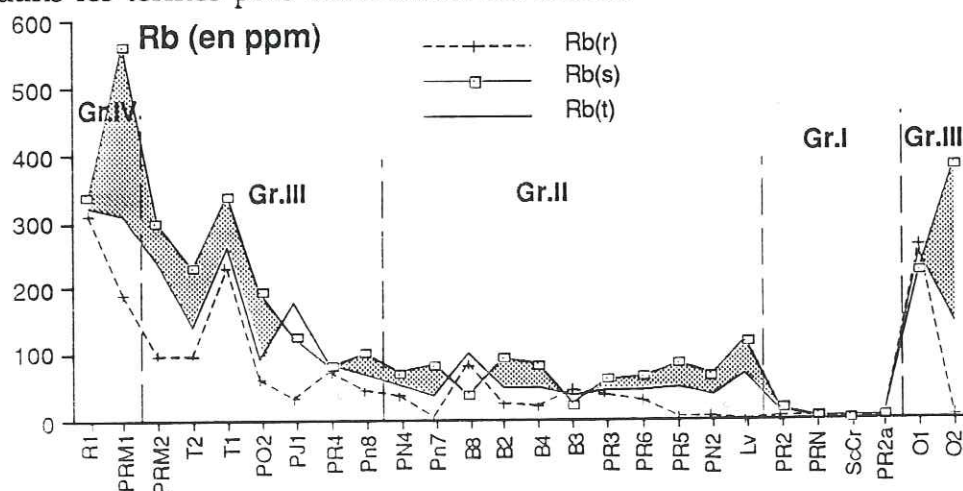


Fig.30 : Etude du fractionnement du Rubidium

c)- Le zirconium (fig.31)

Malgré son caractère incompatible, son comportement n'est pas aussi régulier que celui du rubidium. Nos résultats illustrent une faible concentration en zirconium dans les verres solubles dans les termes hyposiliciliques du Devès (Gr.I).

Les termes acides ne mettent pas en évidence des comportements significatifs. Seuls les verres trachytiques solubles de PRM2, T2 et PO2 montrent un enrichissement en zirconium à l'inverse de la fraction soluble des composés rhyolitiques (R1, PRM1).

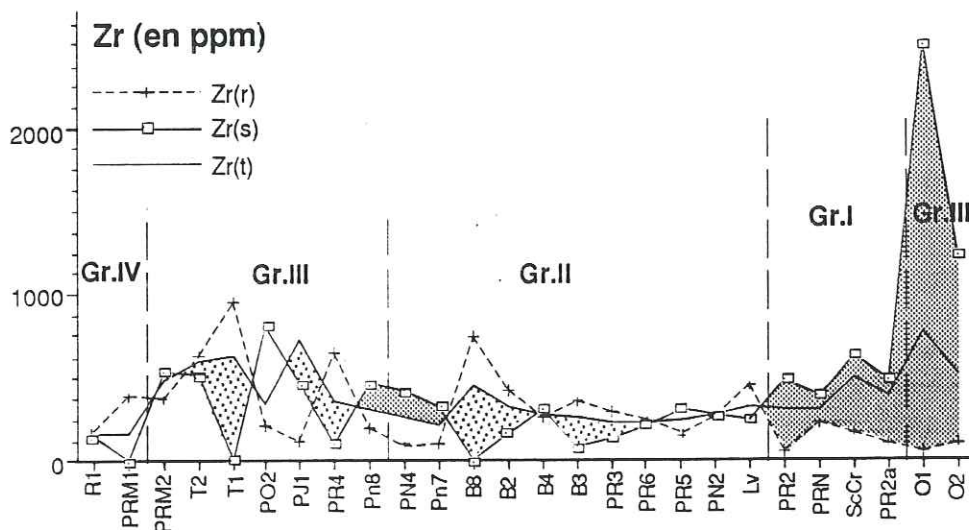


Fig.31 : Etude du fractionnement du Zirconium

d)- Le strontium et la barium (fig.32)

Ces deux éléments ne subissent pas, de manière significative, les phénomènes de fractionnements magmatiques à l'origine de nos matériaux volcaniques, vraisemblablement en raison de la multitude des souches magmatiques et des phénomènes variés qui affectent les magmas au cours de leur différenciation.

Seuls deux types de roches se singularisent :

- les matériaux caractérisant la série acide (Gr.IV) sont déprimés en Sr,
- les roches volcaniques altérées sont enrichies en Ba (PR2a, TF2).

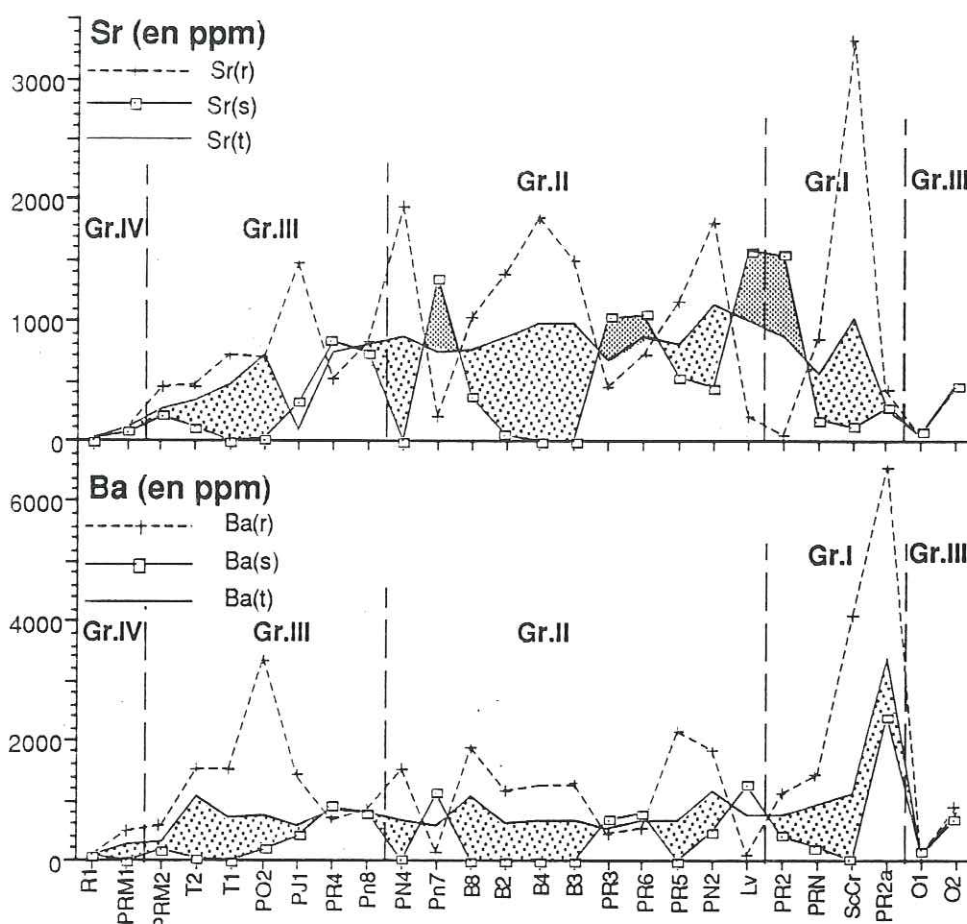


Fig.32 : Etude du fractionnement du Strontium et du Barium

L'étude comparative des résidus d'attaque et des produits solubilisés fait apparaître :

- une concentration de Ba et Sr dans les espèces cristallines insolubles de la série hyposilicilique (gr.I), dans les basaltes (Gr.II), dans les termes trachytiques (Gr.III) et rhyolitiques (Gr.IV);
- une concentration de Ba et Sr dans les verres solubles des roches volcaniques riches en plagioclases (PR4-Pn8-Pn7-PR3-PR6-Lv-PR2).

2.2/- Les roches sédimentaires leurs dérivés industriels

2.2.1/- Les éléments majeurs (annexe 3)

- Ces roches sont à plus de 70% de silice soluble et l'aluminium occupe une place mineure ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 7\%$).
- Les oxydes de fer et le fer mobile sont également répartis entre les fractions solubles et insolubles. A l'inverse, le titane reste concentré dans les constituants insolubles.
- Les éléments alcalins sont inférieurs à 1% et sont concentrés dans les plagioclases détritiques.

2.2.2/- Les éléments mineurs (annexe 3)

- Les matériaux bruts comportent tous des fractions solubles déprimées en éléments traces dosés.
- D2 comporte une fraction soluble enrichie en Ba, Rb, V.
- La fraction soluble du porosil est faiblement enrichie en Ni, Y, Sr.

2.3/- Les matériaux industriels

- Les fumées de silice étudiées (fds) sont pauvres en éléments traces (annexe 3) et ne permettent de ce fait aucune étude précise.

3/- CONCLUSIONS

Cette méthode d'évaluation a permis de confirmer le fait que la composition chimique soluble assimilable à celle du verre et celle des insolubles assimilable aux cristaux, diffèrent nettement de celle du matériau brut. La classification chimique de Le Bas est inadaptée pour caractériser nos matériaux car elle ne tient pas compte des fractionnements chimiques entre matière cristalline et matière vitreuse soluble (voir le comportement des alcalins). Par contre, elle permet d'illustrer les grandes tendances chimiques (en silice) caractéristiques des matériaux étudiés. Si la fraction cristalline (olivine, pyroxènes, plagioclases,...) n'est que très faiblement soluble dans l'acide fluorhydrique, elle le sera d'autant moins dans une solution de chaux. Il ne faut donc pas tenir compte de la composition chimique totale comme potentiellement réactive (soluble). Seule la composition soluble peut être corrélable avec un indice de pouzzolanité. L'analyse comparée des produits solubilisés par l'acide fluorhydrique montre que l'ensemble des alcalins reste piégé sous une forme minérale insoluble lors du test (cf.2.1.1c). Na_2O , K_2O , MgO et CaO dans une moindre mesure, ne peuvent donc pas participer à aucune réaction. Seul le rapport entre silice et alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = \text{A/S}$) peut contrôler la nature de l'expression chimique des pouzzolanes.

Nous distinguons donc :

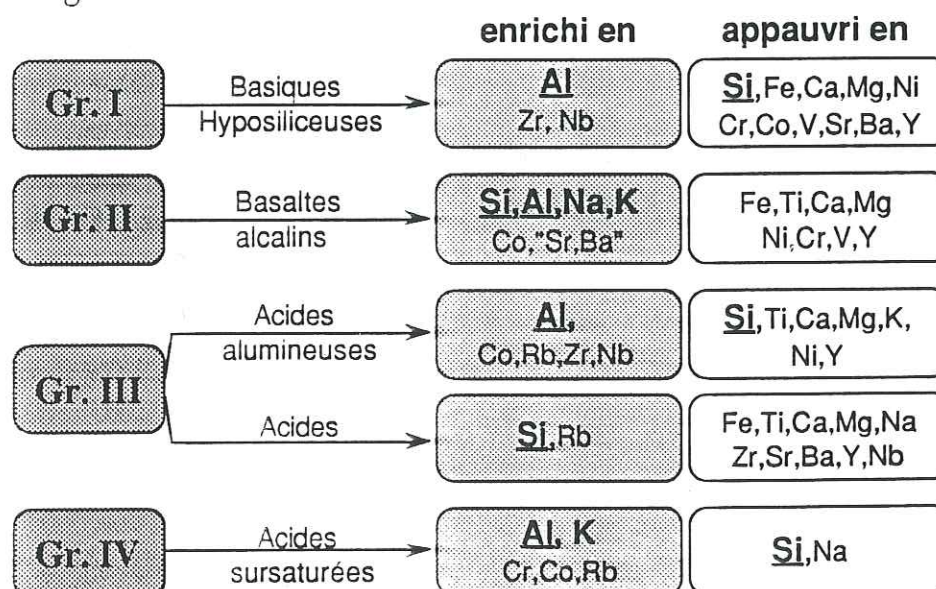


Fig. 33 : Répartition des éléments entre fractions solubles et insolubles selon le type de pouzzolanes volcaniques

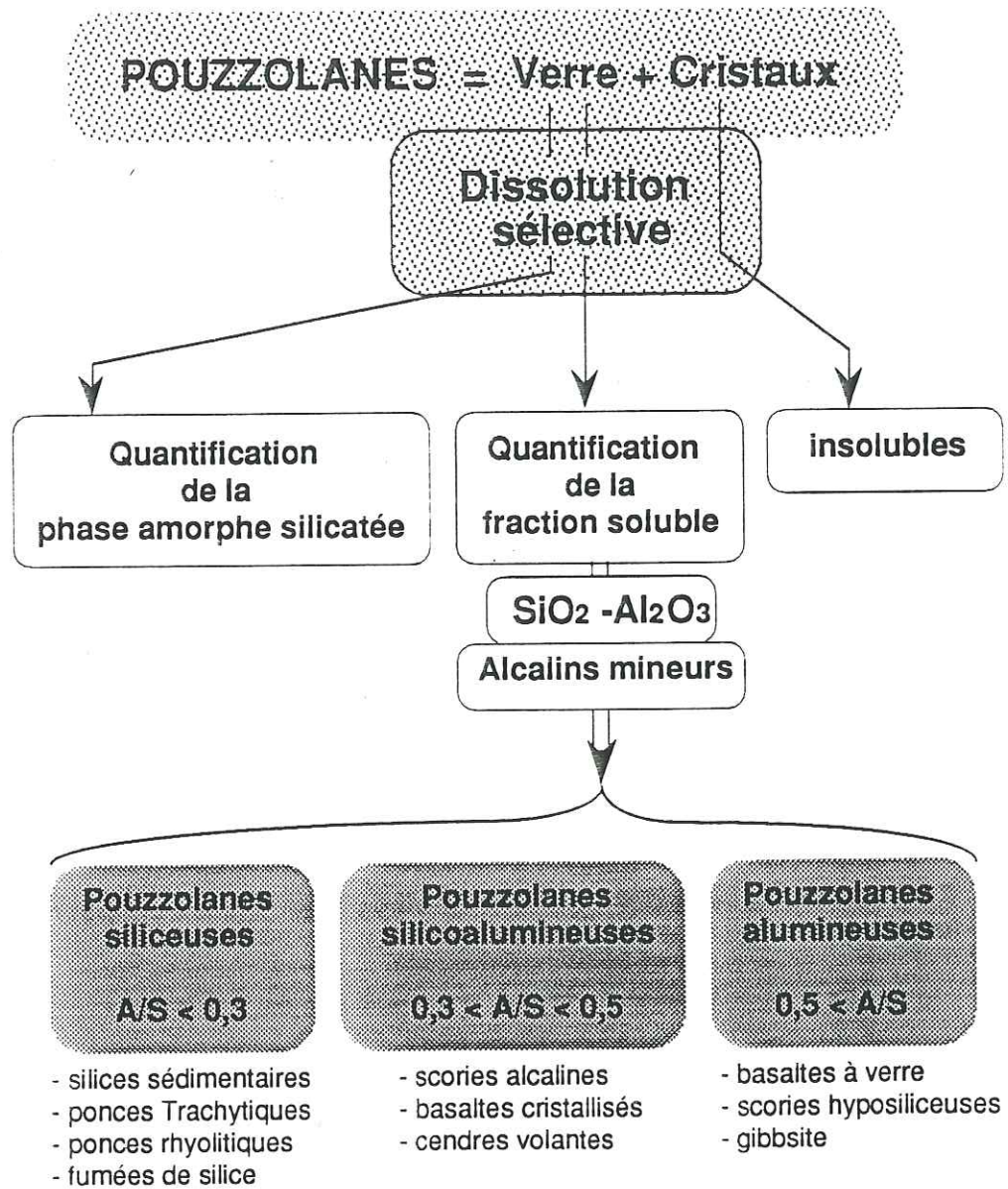


fig.34 : Modèle de répartition de la silice et l'alumine basé sur la dissolution sélective dans HF1% et sur des produits broyés de $d_{50} < 15\mu\text{m}$

	roches acides alumineuses (Gr.III)	série acide sursaturée (Gr.IV)	roches acides 54<SiO2<66% (Gr.III)	série basique (Gr.II) basaltes alcalins		roches basiques hyposiliceuses (GrI)
SiO ₂	-	-	o	+	-	-
Al ₂ O ₃	+	+	o	+		+
Fe ₂ O ₃	o	o	-	-		-
TiO ₂	-	o	-	-		o
CaO	-	nul	-	-	+	- (sauf PR2)
MgO	-	nul	-	-		-
Na ₂ O	o	-	-	+	o	nul
K ₂ O	-	+	o	+	o	nul
Ni	-	nul	nul	o	-	-
Cr	o	+	nul	o	-	-
Co	+	+	o	+	o	-
V	o	nul	o	o		-
Rb	+	+	+	o		o
Zr	+	o	- (sauf PO2)	o		+
Sr	o	o	-	+ (scories plagioclasiques) - (basaltes)		-
Ba	o	o	-	+ (scories plagioclasiques) - (basaltes)		-
Y	-	nul	-	-		-
Nb	+	o	- (sauf PO2)	?	+	+

avec : + élément concentré dans la fraction soluble
 - élément concentré dans la fraction insoluble
 o élément non différencié
 nul élément de concentration trop faible

tableau 10 : fractionnement des éléments entre fractions solubles et insolubles

L'étude chimique comparée des rhyolites partiellement solubles dans l'acide fluorhydrique (R1, PRM1) et des ponces trachytiques très solubles (tableau 10) ne permet pas d'expliquer par des contrastes chimiques marqués en éléments majeurs et traces, les différences de solubilité entre les verres rhyolitiques et trachytiques.

Chapitre V

ETUDE DU SYSTEME POUZZOLANES -CHAUX-EAU A 100°C

espérance et expression chimiques

L'ensemble des travaux publiés à ce jour montre qu'il est illusoire d'attendre une réponse physique ou chimique sur la "pouzzolanité" lors des essais de très courte durée effectués à température ambiante. Pour déceler cette réaction à court terme, de nombreux essais accélérés ont été proposés parmi lesquels on trouve :

- la mesure de la quantité de silice, d'alumine et de fer solubilisée dans une solution acide ou basique,
- la mesure de la quantité de calcium combinée dans un mélange solide/solution saturé de chaux.

Généralement, les réactions liées à la pouzzolanité s'expriment par la disparition ou la diminution (en proportion) de certaines phases du matériau testé ainsi que la diminution de la quantité de chaux en solution du milieu réactionnel. A partir de ces quelques observations ont été mis au point de nombreux essais basés sur le même principe : la quantification de la chaux consommée par un ajout broyé.

Les principaux essais sont :

- méthode Fratini (1950) :

Réaction pendant 8 jours à 38°C, de 20g. de ciment à ajout dans 100 ml d'eau, puis dosage dans la solution surnageante du calcium total et de l'alcalinité totale.

- méthode Chapelle : (Dron et al-1978)(CERILH)(Largent-1978)

Réaction pendant 16 heures à ébullition, de 1g. de matériau broyé et 0,76g de chaux calcinée dans 200 ml d'eau, puis dosage dans la solution surnageante du calcium restant.

- méthode de Halse et Pratt (1983) :

Ces auteurs quantifièrent par diffractométrie de rayons X, la teneur en chaux fixée dans un ciment Portland-CV ou FDS, (méthode de l'étalon interne avec courbe d'étalonnage).

L'analyse comparée de l'ensemble des méthodes et des essais testés par le Laboratoire des Ponts et Chaussées depuis 1970, montre que deux méthodes semblent être adaptées aux produits étudiés :

- la détermination de l'aptitude des poudres à se combiner avec le calcium en solution en accélérant thermiquement les cinétiques des réactions (tout en sachant que les solubilités des produits de réaction sont modifiées et que les espèces minérales créées ne sont pas forcément stables à température ordinaire).

- l'aptitude à la combinaison du calcium dans des conditions normales de température en confectionnant des mortiers de chaux à base de pouzzolanes broyées (sur éprouvettes).

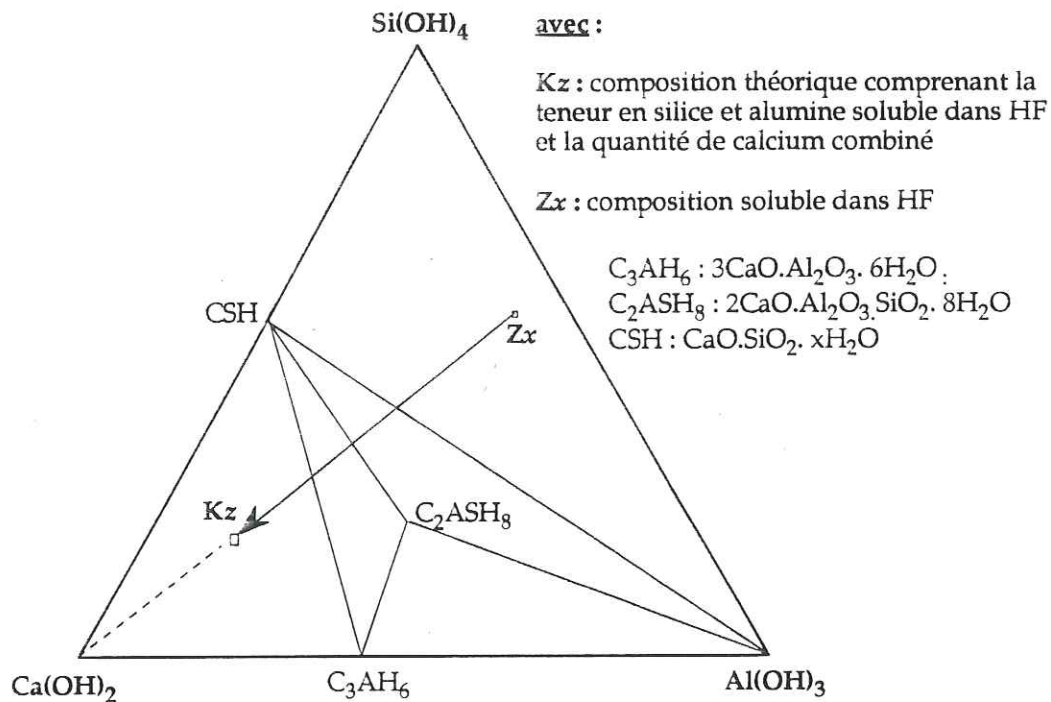


Fig.35 : Etude du système "pouzzolanes naturelles-chaux-eau" dans le diagramme (SiO₂-Al₂O₃-CaO-H₂O) à 100°C

L'essai accéléré de Chapelle est en fait une combinaison d'équilibres entre une solution à un instant t et un ensemble de solides comprenant des produits n'ayant pas réagi et des phases néoformées.

Nous avons étudié dans le système <pouzzolanes (SiO₂-Al₂O₃)- chaux-eau> à 100°C (fig.35) :

- la proportion de calcium combiné (exprimée sous forme Ca(OH)₂) par gramme de matière réellement soluble, afin de mettre en évidence les relations entre la quantité de matière silicoalumineuse soluble dans HF1% et la quantité de calcium consommé .

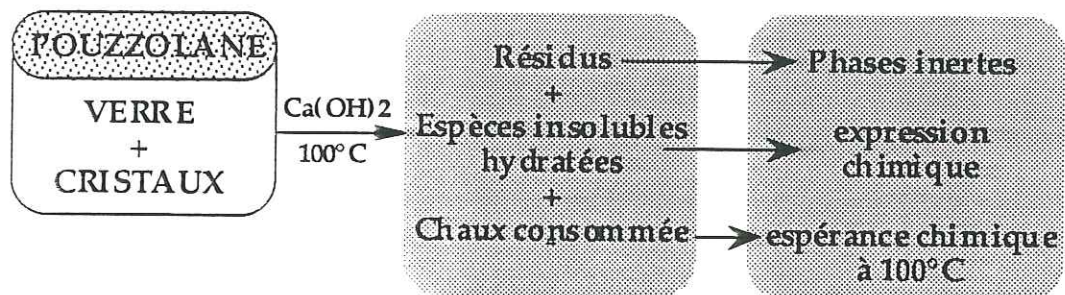
- les relations entre les produits de néoformation issus de la réaction de combinaison entre le calcium en solution et les pouzzolanes, et la stoechiométrie théorique de l'ensemble en supposant que la phase soluble potentielle à entièrement réagi [Kz],

- la nature et la proportion des constituants silicoalumineux ayant participé à la réaction [Zx];

1/- DETERMINATION DU POTENTIEL DE CHAUX COMBINEE (PCC) OU ESPERANCE CHIMIQUE À 100°C

Les essais ont été effectués selon le protocole établi par Chapelle.

A l'origine, cet essai a été défini afin d'évaluer la quantité de calcium combiné par gramme de matière sèche à 100°C. Contrairement à sa définition initiale, il n'exprime pas le comportement physicochimique réel d'une pouzzolane dans des conditions normales de température (20-25°C) car la réaction s'effectue à 100°C.



Il constitue un essai accéléré par l'importante activation thermique, où les cinétiques de mise en solution et de précipitation ne sont plus les mêmes. De plus, les phénomènes de cristallisation sortent des domaines de stabilité des espèces de basse température et donc diffèrent fortement des conditions normales des matrices cimentaires.

La technique consiste à faire réagir pendant 16h, 1g de matériau supposé pouzzolanique avec 1g de chaux hydratée ou 0,76g de chaux vive, dans 200 ml d'eau bipermutée portée à ébullition.

Après 16h, on filtre en solubilisant la chaux résiduelle avec une solution de saccharose et l'on dose le calcium solubilisé. Nous obtenons par différence une bonne approximation de la quantité de chaux ayant réagi par gramme de matériau sec broyé que nous considérons pour l'ensemble de l'étude comme un Potentiel de Chaux Combiné à 100°C (PCC) (tableau 11). Il s'exprime en quantité de chaux hydratée consommée par gramme (annexe 4). Ce PCC illustre la quantité optimum de chaux combinée par unité de masse, en considérant que la totalité des phases réellement réactives dans une solution d'hydroxyde de calcium a réagi après 16 h.

matériaux	PCC (g/g)	matériaux	PCC (g/g)	matériaux	PCC (g/g)
T1	0,33	ZOE	0,70	B8	0,31
T2	0,39	TF2	0,66	B2	0,25
O1	0,39	Pr2a	0,63	B3	0,21
O2	0,28	Pr2	0,30	B4	0,49
R1	0,32	Pn2	0,44	Lv	0,29
PRM1	0,36	Pm	0,36	CV2	0,22
PRM2	0,45	Pr3	0,22	CV4	0,43
PO2	0,88	Pr4	0,48	FDS	0,77
PJ1	0,46	Pr5	0,33	corindon	0,09
D1	0,80	Pn4	0,49	Quartz	0,11
D2	0,69	Pr6	0,27	Al(OH) ₃	0,93
Poros	0,79	Pn7	0,25	ScCr	0,68
SL	0,61	Pn8	0,24	Al(OH)calc.	1,86

Tableau 11 : récapitulatif des résultats obtenus à 100°C

Les résultats obtenus sur l'ensemble des matériaux étudiés (tableau 11), illustrent les différences de résultats en fonction de la proportion de phase cristalline.

- Les basaltes (B2, B3), les trachytes (T1, T2), le quartz, le corindon,... présentent des PCC < 0,4 g/g. Ils présentent un potentiel de chaux combinée lié à la présence de phases mineures telles que le verre volcanique, les feldspathoïdes (néphéline, analcime).
- Les pouzzolanes siliceuses ont des PCC > 0,6 g/g.
- Les composés alumineux montrent les meilleurs résultats de PCC.
- Les volcanites scoriacées montrent une importante dispersion des potentiels de chaux combinée. Seuls PR2a, PR4, PN4 ont des PCC ≈ 0,5g/g.
- Les basaltes alcalins fortement cristallisés montrent la même dispersion. Seul le basalte de Montcelet (B4) comportant une proportion notable de verre volcanique interstitiel possède un PCC > 0,5 g/g.

Les basaltes B2, B3 possèdent une fraction non négligeable de néphéline et d'analcime poecilitiques, ils n'en montrent pas pour autant de meilleurs résultats (contrairement aux hypothétiques relations entre pouzzolanité et présence de feldspathoïdes).

A partir de ces premières remarques, il est impossible de comparer réellement les quantités de chaux combiné car les quantités de matière ayant réagi ne sont pas identiques. Il apparaît donc important de comparer la quantité de calcium combiné avec la proportion de matière potentiellement réactive (soluble dans HF1%).

2/- CORRELATION ENTRE SOLUBILITE DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE ET LE Ca(OH)_2 COMBINE

La pouzzolanité a longtemps été associée à la quantité de matière silicoalumineuse non cristalline. Il faut attendre 1986 pour que l'on remette en cause cette corrélation dans le cas des cendres volantes.

Sur ce type de matériaux, Dhir et al (1986) ont montré que les indices d'activité pouzzolanique étaient sans rapport avec les proportions de verre. De cette étude, il ressort que cet indice est la résultante des effets physiques et chimiques d'une poudre utilisée en tant qu'ajout. Comme les cendres volantes sont des matériaux similaires aux roches volcaniques, on peut considérer que ces remarques peuvent être appliquées à nos matériaux, mais qu'en est-il de la corrélation entre la quantité de matière soluble et la quantité de chaux combinée ?

L'évolution des Potentiels de Chaux Combinés (ou espérance chimique) avec les fractions solubles correspondantes dans l'acide fluorhydrique détermine les cinq domaines suivants (fig.36) :

Domaine I : les pouzzolanes se combinent avec la chaux lors de l'essai dans un rapport 1:1. Elles illustrent un comportement linéaire entre ces deux paramètres dans une gamme de verres naturels de composition silicoalumineuse intermédiaire.

Domaine II : la cristobalite (D2) est peu sensible à l'acide fluorhydrique, mais fixe néanmoins des quantités appréciables de calcium à 100°C. Les diatomites traitées thermiquement à 900°C acquièrent une structure intermédiaire type opale-C (Jones et Segnit-1971) qui confèrent à leur nouvelle structure cristallographique (intermédiaire entre non cristalline et cristalline) une résistance à l'attaque HF.

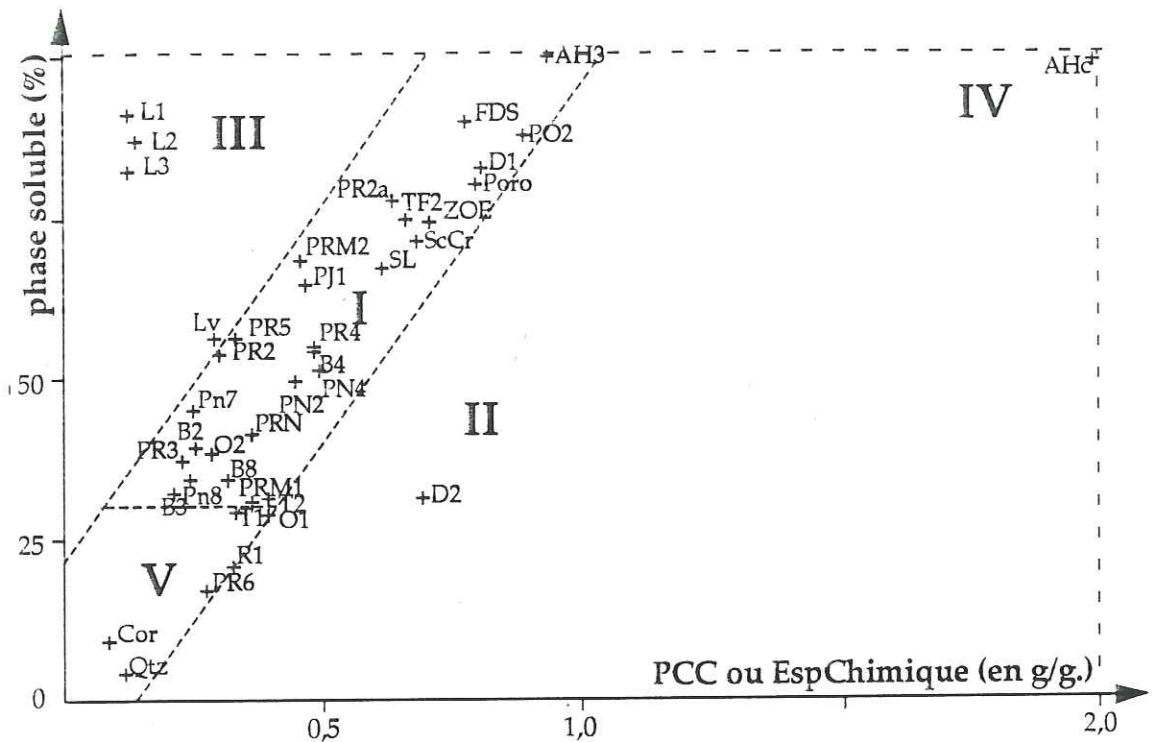


Fig.36 : Relations entre la fraction soluble dans l'acide fluorhydrique et la quantité de chaux combinée à 100°C

Domaine III : les pouzzolanes comportent une fraction soluble importante, mais elles ne consomment pas pour autant de la chaux. Deux types de matériaux sont concernés :

- les matériaux présentant du "calcium potentiellement soluble" sous la forme de verre silicocalcique qui leur confère une vertu hydraulique comme dans le cas des laitiers (Manné-1992 et certaines carbonatites hyalines);
- les matériaux présentant une fraction amorphe soluble mais alcalirésistante (non observés).

Domaine IV : les matériaux ont un PCC > 1. Ce fait provient de l'existence de produits alumineux (hydroxydes d'aluminium calcinés ou non) ayant la particularité de consommer un surplus de chaux sous forme d'hydrogrossulaire.

Domaine V : y sont rassemblés des minéraux ou des roches que l'on considère comme inertes ou faiblement réactives vis à vis des phénomènes de pouzzolanité (PCC < 0,3g/g) et de l'acide fluorhydrique (< 30%).

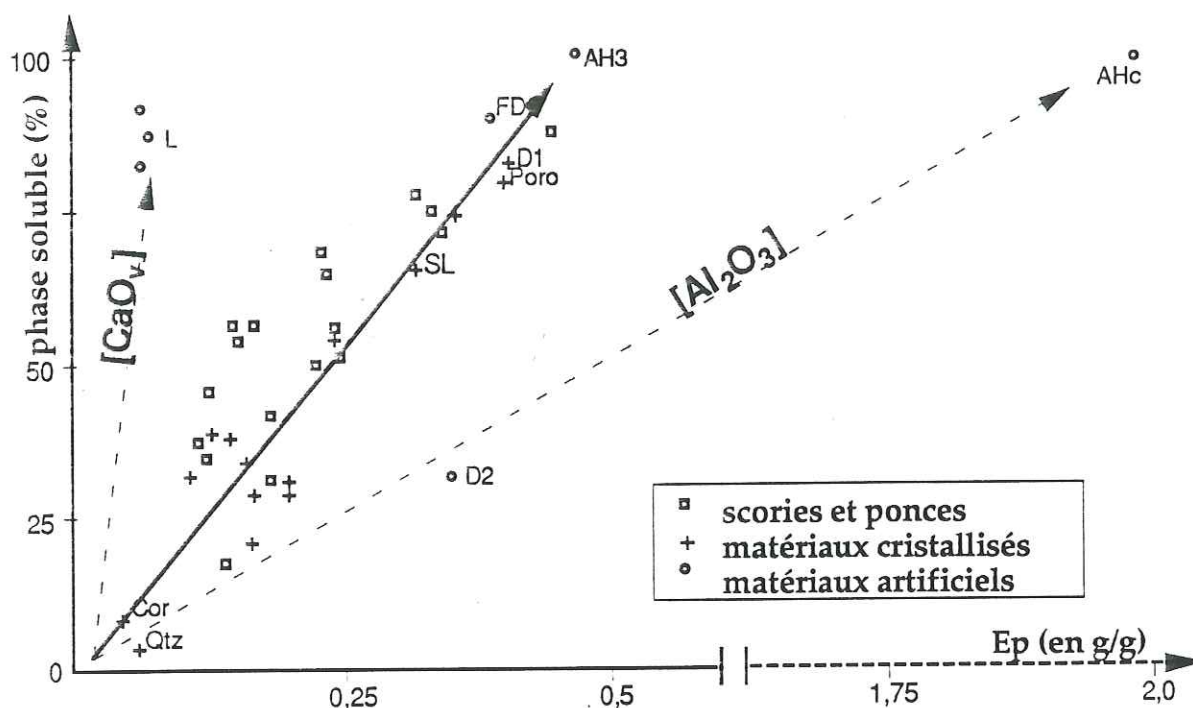


Fig.37 : Relations entre la fraction soluble dans HF, la quantité de chaux combinée à 100°C, et la composition de cette fraction soluble potentielle

Cette première comparaison confirme les différences de comportements des matériaux, déjà soupçonnées dans le cas des cendres volantes (Dhir et al-1986).

Sur l'ensemble des résultats obtenus il apparaît que la quantité de chaux combinée et la quantité de matière solubilisée dans HF1% par les pouzzolanes volcaniques, sédimentaires et certaines d'origine industrielles (cendres volantes) ne sont pas directement corrélés car :

- l'opale transformée thermiquement en cristobalite (D2), peu insensible à l'acide fluorhydrique à température ambiante, est néanmoins faiblement réactive dans une solution sursaturée d'hydroxyde de calcium à 100°C malgré sa finesse;

- les verres rhyolitiques (PRM1, R1) sont peu solubles dans HF1% à température ambiante ainsi que dans une solution basique de chaux à 100°C;

- des fractions amorphes (PR4) ou pseudoamorphes (CV2, CV4) très solubles dans l'acide fluorhydrique, ne réagissent pas entièrement lors de l'essai Chapelle.

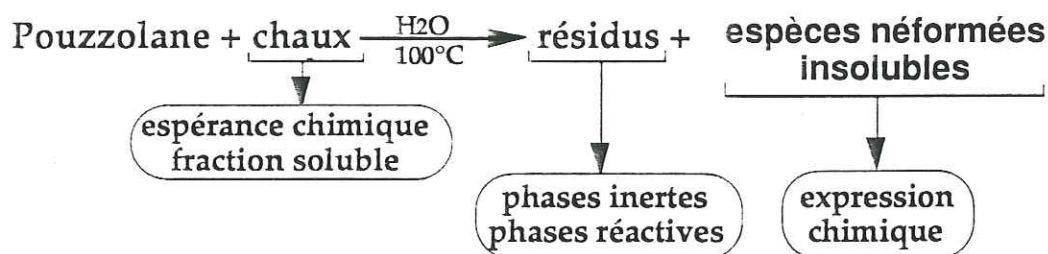
Ces constatations contredisent la théorie initiale selon laquelle la réactivité pouzzolanique est fonction de la proportion de phases silicoalumineuses amorphes. Mais il apparaît une tendance entre ces potentiels dans le cas des fractions solubles silicoalumineuses qui s'estompe dans le cas des produits hyperalumineux (fig.37).

Les domaines I, III, IV sont pourtant corrélés entre eux par la composition des phases qui réagissent et la nature des produits de réaction.

3/- LES SOLIDES NEOFORMES EN EQUILIBRE AVEC LES SOLUTIONS

Dans le cadre des matériaux considérés comme réactifs ($PCC > 0,4 \text{ g/g}$) nous avons observé deux types principaux de phases néoformées (tableau 12) (annexe 4):

- les hydrates silicocalciques,
- les hydrogrenats.



L'étude comparée des produits obtenus lors de l'essai permet de souligner trois points.

- A 100°C nous n'observons pas la formation d'aluminate tétracalcique hydraté, de géhénite hydratée, d'hydrates silicoalumineux magnésiens ou potassiques.
- Les verres silicoalumineux naturels ne montrent aucun développement d'hydrotalcite car le magnésium est en trop faible proportion. Il est le plus souvent piégé dans des espèces cristallines inertes comme les clinopyroxènes. A l'inverse, les verres de fonderie (laitiers) dont $\text{MgO} > 7\%$ montrent un important développement d'hydrotalcite au dépend des hydrogrenats (Bourre, Wicquart-1993)(fig.).

Lorsque la proportion de merwinite cristallisée augmente dans les verres de sidérurgie, la teneur en magnésium piégé dans le verre diminue. On a alors apparition d'hydrogrenats au dépend de l'hydrotalcite. Donc le magnésium est rapidement libéré dans le milieu réactionnel lors des essais à 100°C, et son affinité à se combiner avec l'aluminium solubilisé est supérieure à celle du calcium présent dans la solution.

- Le rapport entre les hydrogrenats et les silicates calciques hydratés diminue avec le degré de différenciation des matériaux étudiés. Ceci est expliqué par la nette diminution de la teneur en aluminium libre dans les séries volcaniques saturées et sursaturées.

	réactants	non-réactants	PRODUITS DE REACTION	
			gels calciques	hydrogrenats
PRM2	verre	Pl,bio,pyx	+++	+
PO2	verre	Pl,San,bio,Hbl,Qtz	++++	+
PJ1	verre, argiles	Pl,San,bio,Hbl,Pyx	+++	-
D1	opale A, argiles	Qtz,Pl,Cal	++++++	-
Drose	opale A, Crist	Qtz,Crist	++++	-
Poros	opale A	Qtz,Pl,Cal	++++++	-
SL	opales A et CT	Qtz,FK,Cal	++++	-
ZOE	verre,chabasite,argiles	Pl,Qtz,Hbl,analc	+++	+
TF2	verre, argiles,opale	Pyx,Pl,Qtz,Amph	++	++
PR2a	verre	Ol,Pyx	+	+++
PR4	verre	Pl,Ol,Pyx	+++	+
PN4	verre	Pl,Ol,Pyx	++	+
B4	verre	Pl,Ol,Pyx	+	+
ScCr	verre	Ol,Pyx,Pl	+	+++++
CV	verre	mul,Qtz,mag,C	++	++
FDS	verre	SiC	+++++	-

Avec : Pl : plagioclase Bio : biotite Pyx : pyroxènes
 San : sanidine Hbl : hornblende Qtz : quartz
 Cal : calcédoine Crist : cristobalite FK : feldspath potassique
 analc : analcime Amph : amphibole Ol : olivine
 mul : mullite mag : magnétite C : carbone
 SiC : carbure de silicium

Tableau.12 : Analyse diffractométrique des produits de réaction et des phases inertes issus de l'essai à 100°C

Pour les matériaux étudiés, considérés comme réactifs ($PCC > 0,4g/g$), l'étude comparative des produits de réaction a permis de mettre en évidence deux types de phases cristallines, les silicates calciques hydratés et les hydrogrenats. Des études effectuées en parallèle dans le cadre de la valorisation des laitiers (Bourre, Wicquart-1993) et d'une cendre volante sulfocalcique (Vienot, Genta-1993), ont mis en évidence l'apparition de nouvelles phases à 100°C telles que l'hydrotalcite et un sulfoaluminate calcique hydraté de "haute température" (que nous considérons comme l'expression à 100°C de l'ettringite instable au delà de 60°C).

Les essais effectués sur l'ensemble des pouzzolanes volcaniques étudiées montre l'absence de ces phases annexes. Les verres volcaniques ayant réagi ne comportent pas d'éléments calcoalcalins (confirmation des observations du chap.IV).

Les analyses diffractométriques des produits de réaction illustrent la consommation d'opales, de verres volcaniques et de zéolites.

3.1/- Les gels silicocalciques hydratés :

Anciennement décrits sous l'appellation de "gels tobermoritiques" par de nombreux auteurs, ces pseudogels silicocalciques hydratés sont présents dans l'ensemble des essais effectués dans le domaine des matrices cimentaires de 20 à 100°C. Les cristallographes et les chimistes les caractérisent par le rapport $Ca/Si < 1$ et leur degré de cristallinité (annexe 4) (fig.38).

3.1.1/- Etude cristallographique

Les exemples étudiés proviennent de produits réactionnels à 100°C obtenus à partir de réactifs siliceux à hypersiliceux (diatomites, gaize, ponces rhyolitiques).

Ils sont issus de la mise en solution d'opale C ou CT (Sl, D1, D2), de verre silicaté (FDS) et se distinguent par (fig.39) :

- une bande diffuse principale ("anneau vitreux") centrée sur 3,05 - 3,00 Å,
- trois zones diffuses secondaires centrées sur 4,17 Å - 2,55 Å - 2,19 Å;
- un ensemble de pics remarquables :

3,35 - 3,06 (x) - 2,79 (x) - 2,19 - 1,83 (x) - 1,67 Å.

(x) = JCPDS 33-306 type de pseudogel de silicate calcique hydraté que nous avons reconstitué à partir d'un mélange de silice colloïdale et de chaux (fig.39) Ces résultats confirment les observations de Mitsuda et Taylor (1975) et de Mohan (1980).

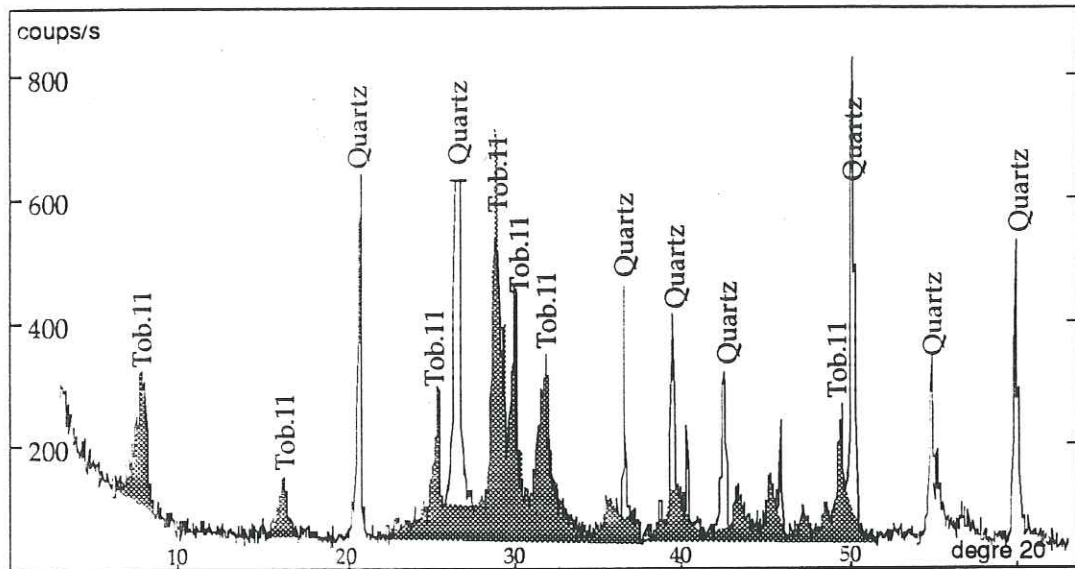


Fig.38 : analyse diffractométrique d'un béton cellulaire composé essentiellement de tobermorite 11Å

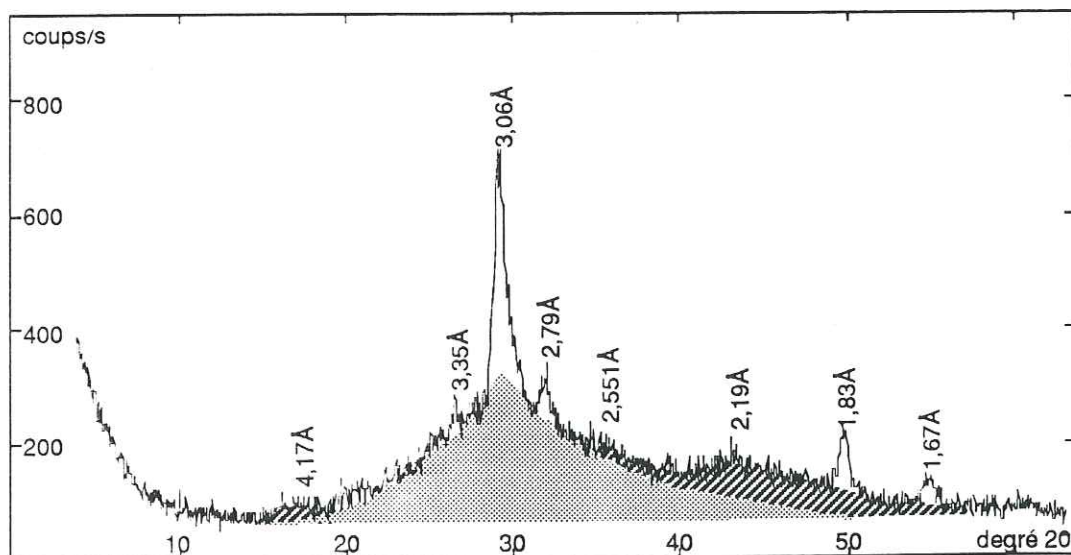


Fig.39 : analyse diffractométrique d'un gel silicocalcique hydraté formé à 100°C dans une solution sursaturée en chaux

3.1.2/- Etude thermogravimétrique

Ils se définissent par un dôme endothermique simple ou double entre 100 et 150°C, en considérant les pertes avant 100°C comme un départ d'eau libre (fig.40) et une réaction exothermique entre 800 et 850°C correspondant à la transition de phase des silicates calciques hydratés fortement déshydroxylés en wollastonite. Cette réaction n'apparaît que dans le cas des gels de silicates calciques hydratés provenant de matériaux hypersiliceux (S1, D1, D2) et des tobermorites 11Å (fig.40).

La présence du double pic exprime un départ d'eau dès 80°C. Nous pouvons attribuer cet artéfact à l'habitus des silicates calciques hydratés. Leur texture spongieuse fait que l'on ne sèche jamais entièrement les produits lors du rinçage acétone-éther. Cette eau résiduelle se superpose au départ d'eau de constitution entre 100 et 120°C.

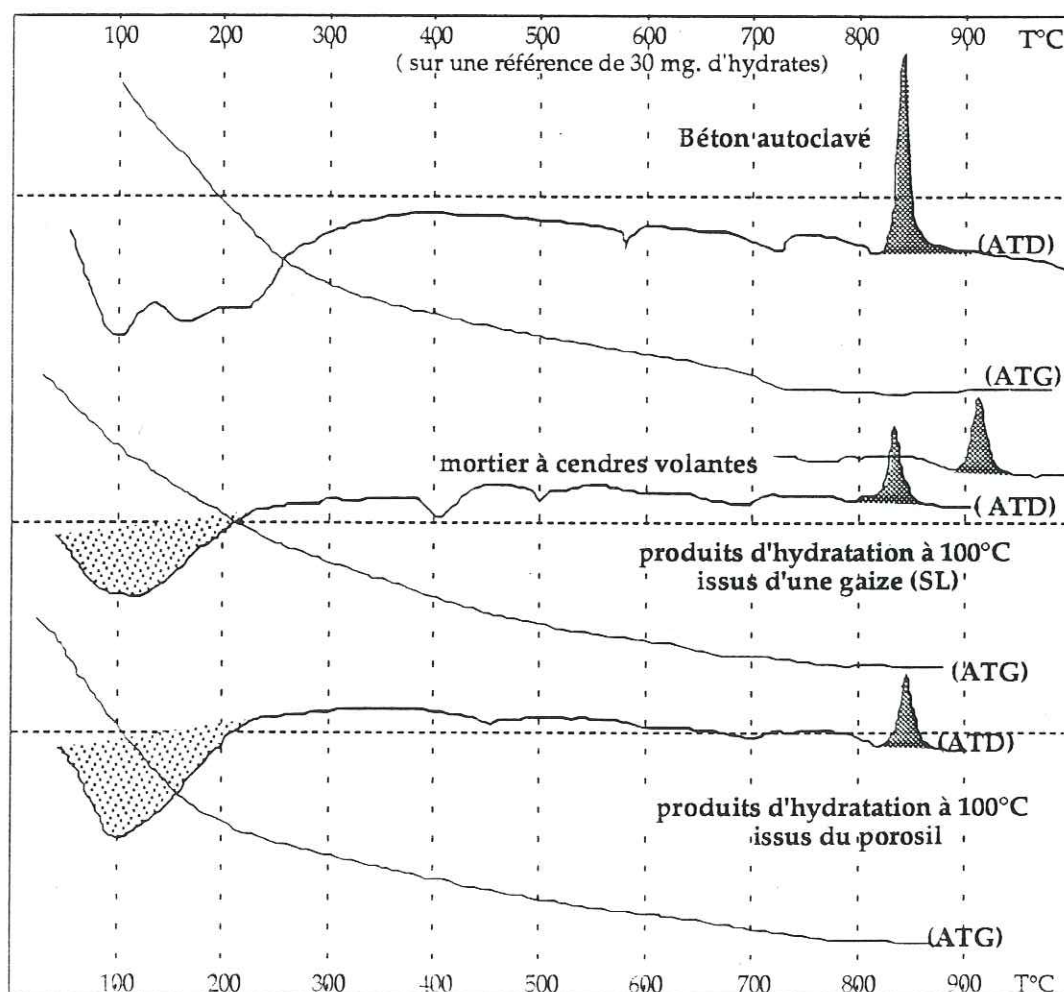


Fig.40 : Etude thermogravimétrique des silicates calciques hydratés

3.1.3/- Etude morphologique

Les montages observés au microscope électronique, sur les composés à dominante silicatée obtenus lors de l'essai Chapelle, mettent en évidence l'association de deux habitus très différents. Nous avons rencontré ce phénomène dans l'ensemble des résidus d'essais :

- une texture filamenteuse diverticulée constituant un voile alvéolaire recouvrant l'ensemble des grains et assurant des pontages complexes par coalescence de microfilaments. Ceci confère à l'ensemble une texture poreuse alvéolaire (photo 9);
- une texture compacte collomorphe à aspect de gel (texture pseudo-amorphe) sans microporosité apparente. Elle constitue des encroûtements massifs à forte cohésion sur les surfaces de grains (photo 10).



Photo 9 : texture filamenteuse diverticulée de gel silicocalcique hydraté

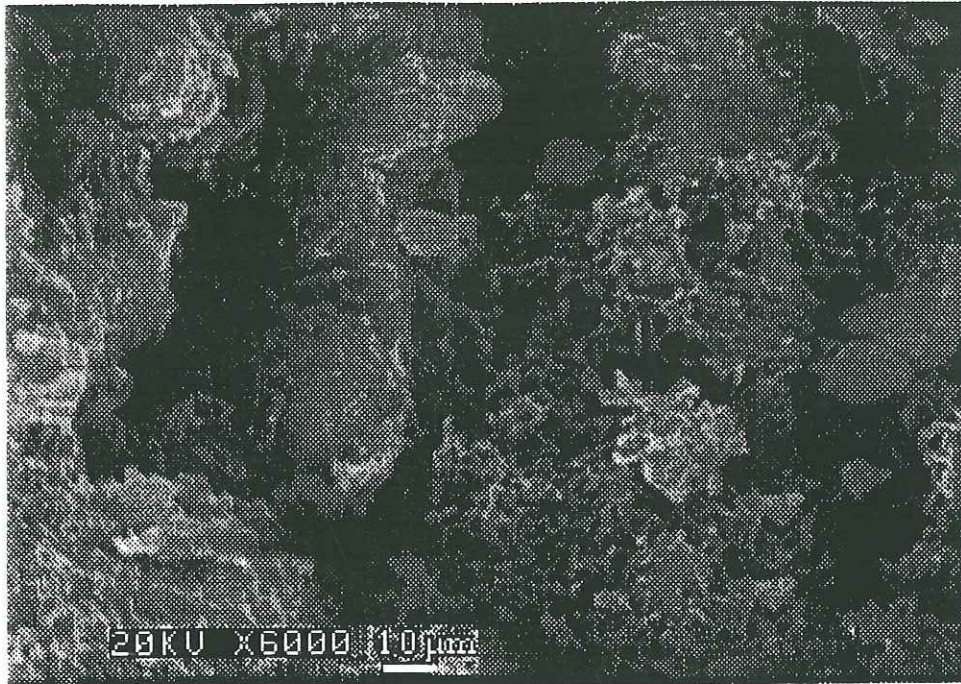


Photo 10 : texture collomorphe de gel silicocalcique hydraté

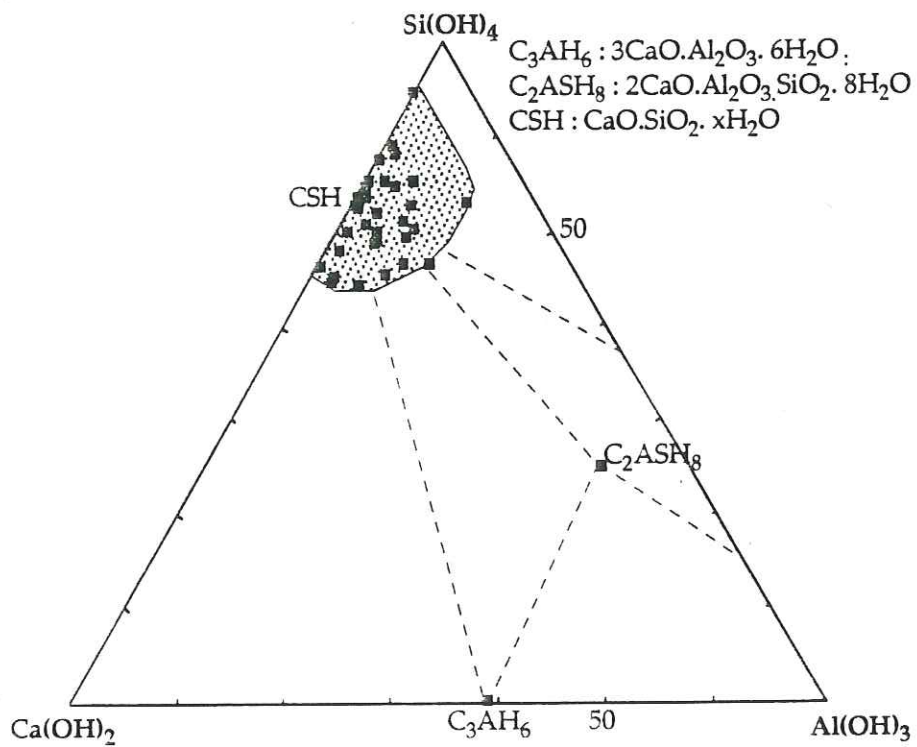
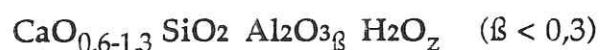


Fig.41 : Composition des gels silicocalciques hydratés obtenus à 100°C

Ces deux textures sont dans la plupart des cas associées. Leurs analyses (par microanalyses semi-quantitatives sur Kevex) (fig.41) confirment l'existence de silicates de calcium dont la composition avoisine celles des silicates calciques hydratés collomorphes à amorphes déjà définis par Taylor ($\text{CaO}_{1,5} \text{SiO}_2 \text{H}_x$) (VI congrès de la chimie des ciments). Ce sont des textures pseudocristallines, constituant le pôle hypocalcique de la série des silicates calciques hydratés, qui sont proches de la plombièreite (JCPDS: 10-416 / 33-306).

Les essais effectués sur des produits silicoalumineux (PRM) n'ont donné que des gels de silicates calciques hydratés.

Ces hydrates montrent les mêmes textures mais elles diffèrent chimiquement (fig.41). Nous confirmons l'incorporation d'aluminium dans les produits collomorphes compacts décrite Mc Connel (1954) sur des exemples naturels de plombièreite. Nous complétons ses observations par la formule générale suivante :



3.2/-La solution solide des hydrogrenats

Ces phases alumineuses sont classiquement observées au cours des essais à 100°C et classiquement déterminées comme de l'hydrogrossulaire. Ces hydrates d'habitus cubique (type grenat), constituent une solution solide entre un pôle alumineux (hydrogrossulaire : $3\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$) et un pôle siliceux (grossularite : $3\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3 3\text{SiO}_2$) (annexe 4).

La synthèse de ces minéraux est fonction des conditions de température et de pression.

La composition qui nous intéresse est comprise entre $3\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$ et $3\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2 2\text{H}_2\text{O}$. Il faut rappeler ici que :

- l'hydrogrossulaire vrai ($3\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$) a été communément observé dans des matrices cimentaires à plus de un an de cure (Measson-1981)(Taylor, Newbury-1984), ou comportant des ajouts alumineux (Hammond-1981) ;
- la série des hydrogrenats, formés par attaque de verres silicoalumineux avec une solution de chaux à 95°C et 1 bar, s'étend de l'hydrogrossulaire à la katoïte ($3\text{CaO} \text{Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2 4\text{H}_2\text{O}$), mais des espèces intermédiaires peuvent coexister (Jappy, Glasser-1992)(Passaglia, Rinaldi-1984) ;

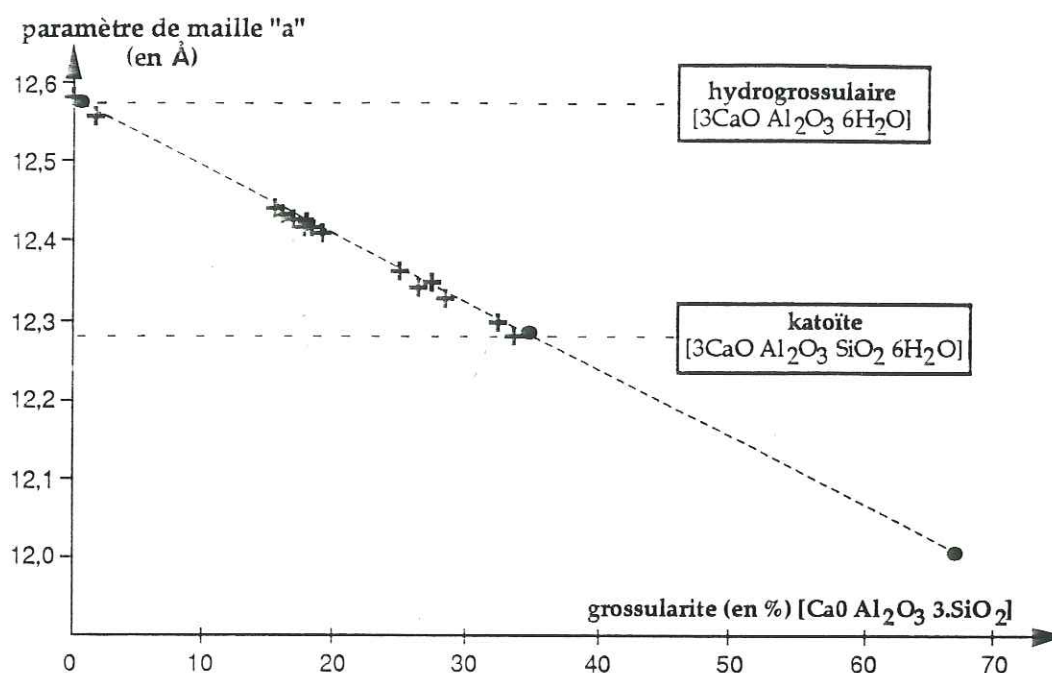


Fig.42 : Evolution du paramètre de maille (a) des hydrogrenats étudiés par Jappy et Glasser (1992) en fonction de la composition normative de grossularite

- l'hibschite ($3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 2\text{SiO}_2 2\text{H}_2\text{O}$) n'a été observée que dans des enclaves carbonatées hydrothermalisées présentes dans des coulées volcaniques (Rinaldi, Passaglia-1989);
- 95°C et 1bar semblent constituer la limite de formation des hydrogrenats silicatés jusqu'au terme de katoïte ($3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2 4\text{H}_2\text{O}$)(fig.42). Lorsque la teneur en silice devient trop élevée, la katoïte coexiste avec des silicates calciques hydratés sous forme de gels silicocalciques de $\text{Ca/Si} \sim 1$ (Jappy, Glasser 1992).
- Il a été montré que la solution solide des hydrogrenats correspond à la substitution de (OH^-) par le silicium et que cette substitution influe directement sur le paramètre de maille cubique selon la loi de Vegard (Lager et al-1989). Nous avons donc une relation considérée comme linéaire entre les variations du paramètre de maille et le taux de substitution de (OH^-) par la silice (exprimé par la proportion de grossularite normative dans les hydrogrenats). Reprenant le protocole expérimental de Jappy et Glasser (1992), nous avons mesuré ces variations en essayant de distinguer l'évolution chimique des produits de réaction en fonction des phases réactives.

Ces auteurs ont montré que dans le cadre de mélanges d'alumine activée et d'acide silicilique, ou de verres, ils obtenaient des hydrogrenats compris entre l'hydrogrossulaire et la katoïte. En parallèle à leur étude nous avons étudié l'évolution cristallographique des hydrogrenats néoformés dans le système pouzzolanes naturelles-chaux-eau à 100°C.

3.2.1/- Etude cristallographique

A 100°C, en solution saturée en chaux, il se forme des hydrogrenats remarquables par leurs pics nets, parfois très fins. La mesure directe du paramètre de maille a été effectuée sur le pic [211]. L'ensemble de nos résultats reportés sur le diagramme % de grossularite normative en fonction du paramètre de maille, permettent d'évaluer la composition chimique approchée des hydrogrenats formés (fig.43).

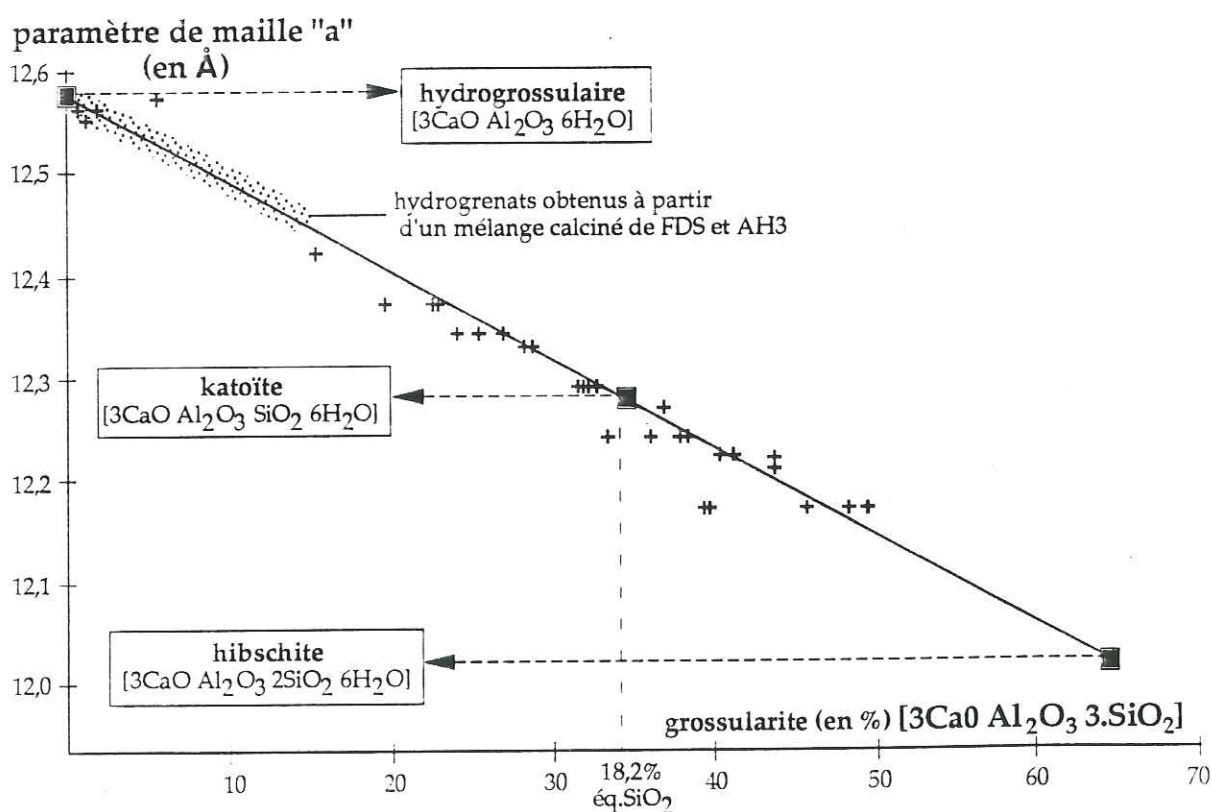


Fig.43 : Evolution du paramètre de maille (a) des hydrogrenats observés lors des essais à 100°C

Cette étude montre la grande diversité cristalline, et donc de composition, des aluminates formés lors de l'essai à 100°C et à pression atmosphérique. Nous pouvons dégager de ces résultats les remarques suivantes :

- Les roches volcaniques réagissent avec la chaux pour former des hydrogrenats globalement proches de la katoïte. Des microanalyses sur ces katoïtes nous ont permis de détecter la présence de fer (0,5 à 1,8% éq. Fe_2O_3).
- la scorie volcanique PR4 permet le développement d'hydrogrossulaire hyposiliceux contrairement aux autres cendres.
- Les analyses diffractométriques et les analyses chimiques in situ nous ont permis d'observer la présence d'espèces intermédiaires entre la katoïte et l'hibschite contrairement aux observations de Jappy et Glasser (1992)(fig.43-45);
- Des essais effectués sur des mélanges hétérogènes composés de fumées de silice et de gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3\% > 50\%$) finement broyées et calcinées à 600°C, ont conduit à :

- la formation d'hydrogrossulaire hyposiliceux de paramètre de maille a compris entre 12,41 et 12,57 Å, jusqu'à consommation totale de la source alumineuse (fig.43);
- un développement secondaire de silicates calciques hydratés, même à des teneurs faibles de fumées de silice (souvent ayant en partie réagi).
- Le degré de cristallinité (fig.44) des hydrogrenats semble être fonction du taux de substitution des ions hydroxyles par les groupements octaédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

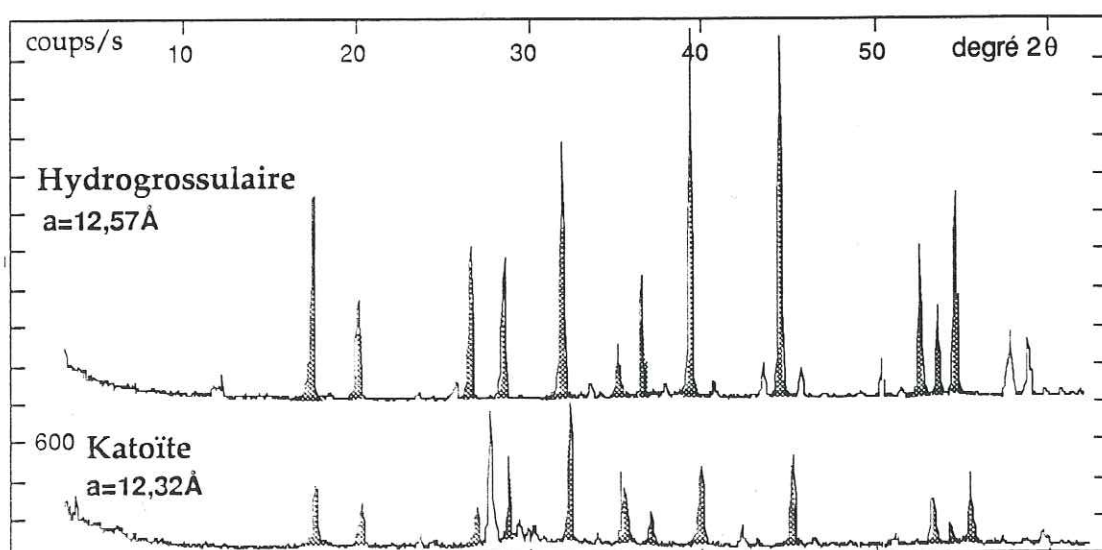


Fig.44 : Analyses diffractométriques d'hydrogrenats

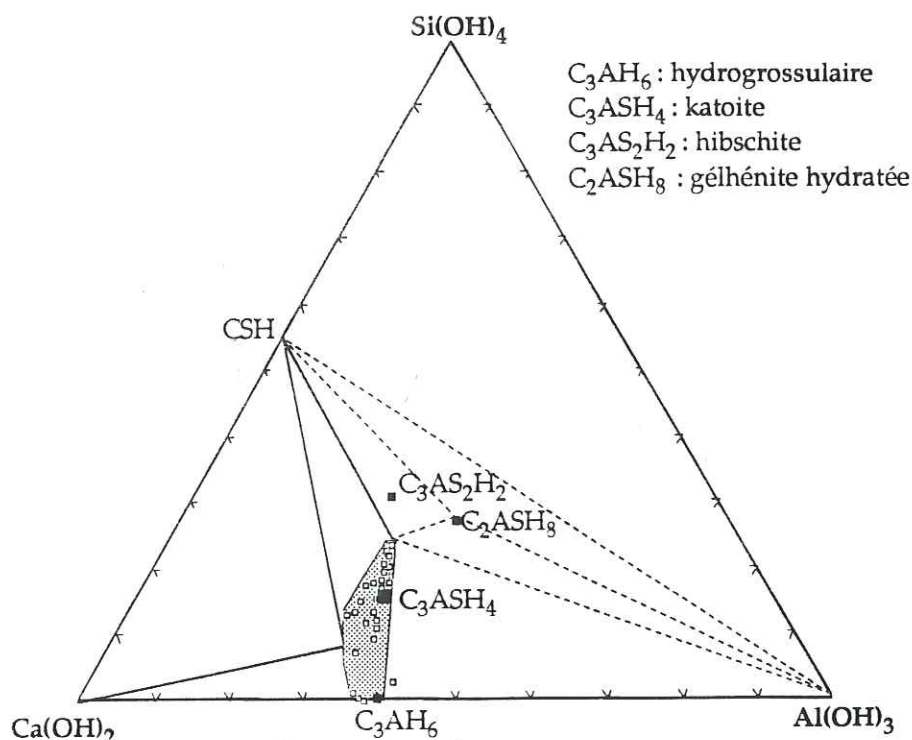


Fig.45 : Compositions des hydrogrenats obtenus à 100°C dans la projection du diagramme CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O

3.2.2/- Etude thermogravimétrique

Au sein de la structure cubique des hydrogrenats, la substitution des ions $4[\text{OH}]^-$ par $[\text{SiO}_4]^{4-}$ sur les sites tétraédriques, occasionne, en plus d'une diminution du paramètre de maille, une réduction du taux d'hydroxylation.

L'étude en analyse thermogravimétrique a été effectuée uniquement sur les échantillons ne présentant que des hydrogrenats en diffractométrie de rayons X (ex : ScCr, gibbsite)(fig.46). De nombreux auteurs ont corrélé les fluctuations endothermiques centrées sur 470°C à la présence d'hydrogrossulaire (Hammond, 1987).

Nos résultats diffèrent de ceux de Hammond. Pour deux exemples extrêmes, nous montrons que l'hydrogrossulaire issu de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), à plus de 85% d'hydrogrossulaire) et l'hydrogrenat provenant d'une scorie riche en alumine soluble (ScCr, à plus de 75% d'hydrogrenat), présentent le même pic endothermique principal mais à 330°C (fig. 46) s'accompagnant d'une perte de masse.

Les pics endothermiques observés correspondent à la déshydroxylation des hydrogrenats et à la formation de la mayénite ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$).

Cette déshydroxylation s'effectue en deux étapes :

- une forte déshydroxylation à 330°C avec destruction de l'hydrogrenat correspondant et apparition d'une faible structure de type mayénite,
- une faible déshydroxylation à 460°C avec structuration en mayénite.

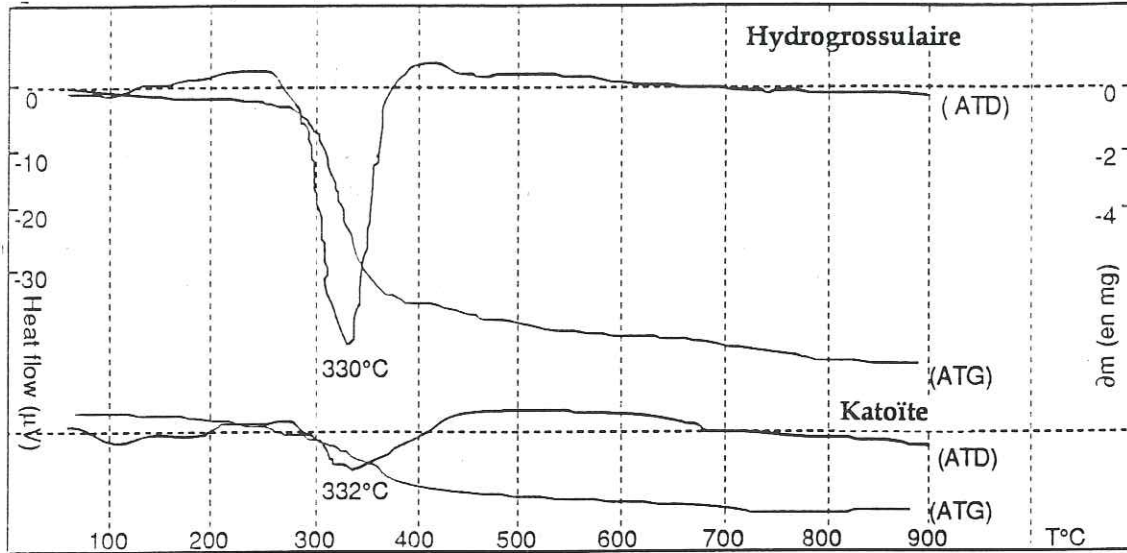


fig.46 : Analyses thermogravimétriques d'hydrogrenats

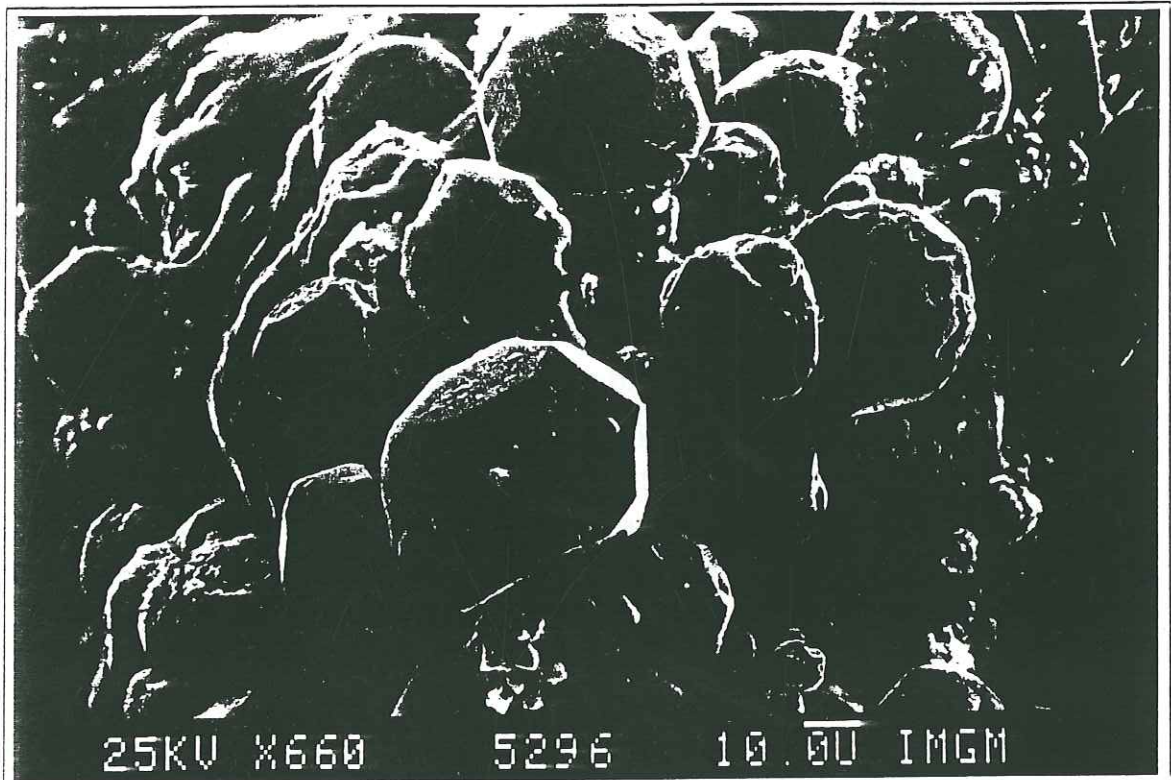


Photo 11 : cristaux rhombododécaédriques d'hydrogrossulaire obtenus à partir de gibbsite

3.2.3/- Etude morphologique

Ces phases minérales à dominante alumineuse, dans le cas général, s'imbriquent entre elles pour constituer des encroûtements mamelonnés ou framboïdaux recouvrant les grains, souvent associés à des silicates calciques hydratés collomorphes. Leur analyse en microscopie électronique montre une forte participation de silice et une fraction non négligeable de fer dans la composition chimique générale.

Une étude suivie en parallèle avec la diffractométrie de rayons X et l'analyse thermogravimétrique différentielle a permis de montrer l'évolution de l'habitus des grenats avec leur composition chimique.

a)- A 0% de grossularite normative, dans le cas de l'hydrogrossulaire sensu stricto, nous observons la forme rhombododécaédrique (110) typique des grenats (photo 11) alternant avec des groupements globulaires (photo 12).

b)- Dès l'introduction de (SiO_4^{4-}) dans le réseau, apparaît rapidement l'habitus octaédrique (111) parfait même à de très faible taux de substitution (photos 13-14-15).

c)- Dès que la structure cristallographique devient proche de la katoïte, les octaèdres acquièrent des faces convexes (photos 16-17).

d)- L'apparition d'espèces cristallines intermédiaires associées peut être expliquée par la présence de textures témoignant d'une croissance rapide. Ces habitus se développent essentiellement aux parois des récipients ou au sein de la solution en présentant des cristaux automorphes (photos 18-19) mais leur présence reste secondaire. Nous pouvons attribuer leur présence à l'existence d'une nucléation hétérogène liée à des artéfacts thermiques au début de l'essai. Ces cristaux ont été observés uniquement dans le cadre de produits purement alumineux .

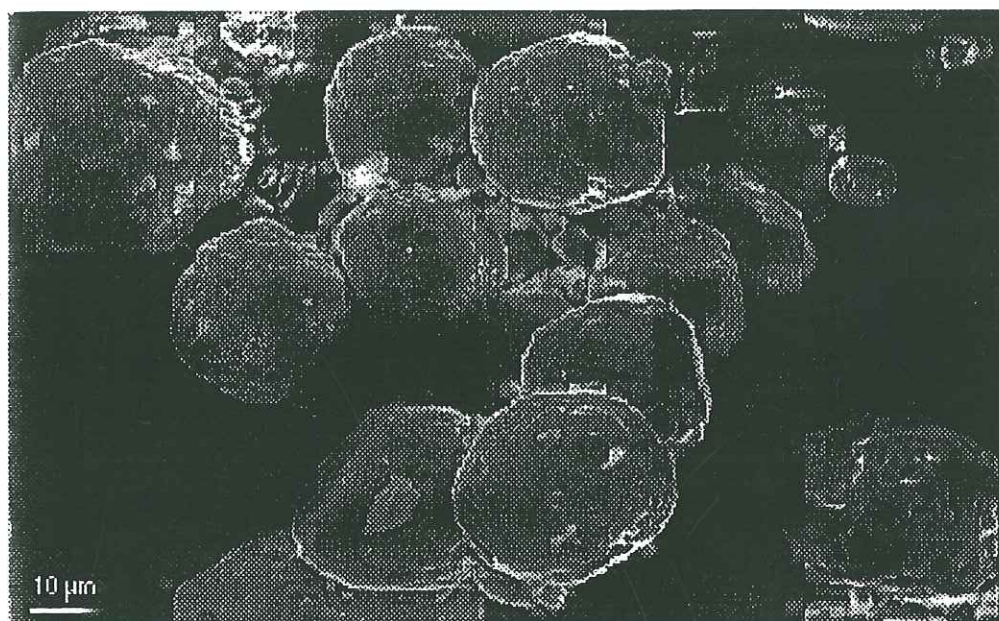


Photo 12 : hydrogrossulaires globulaires obtenus à partir de gibbsite

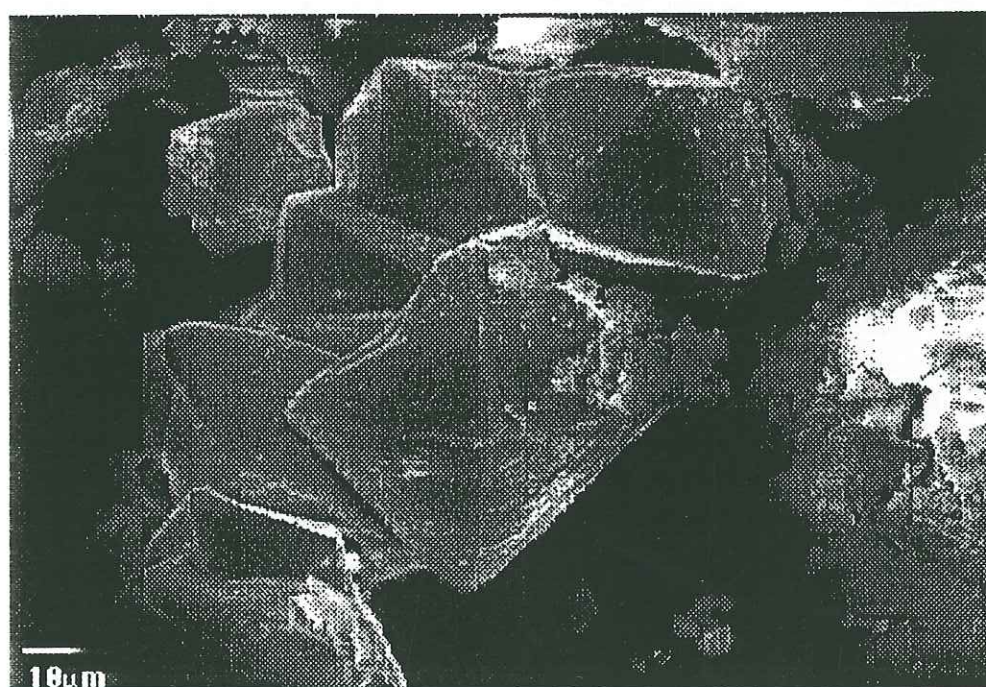


Photo 13 : hydrogrossulaire hyposiliceux obtenu à partir d'un mélange calciné de gibbsite et de fumée de silice



Photo 14 : cristaux octaédriques d'hydrogrenat hyposiliceux obtenu à partir d'un mélange calciné de gibbsite et de fumée de silice

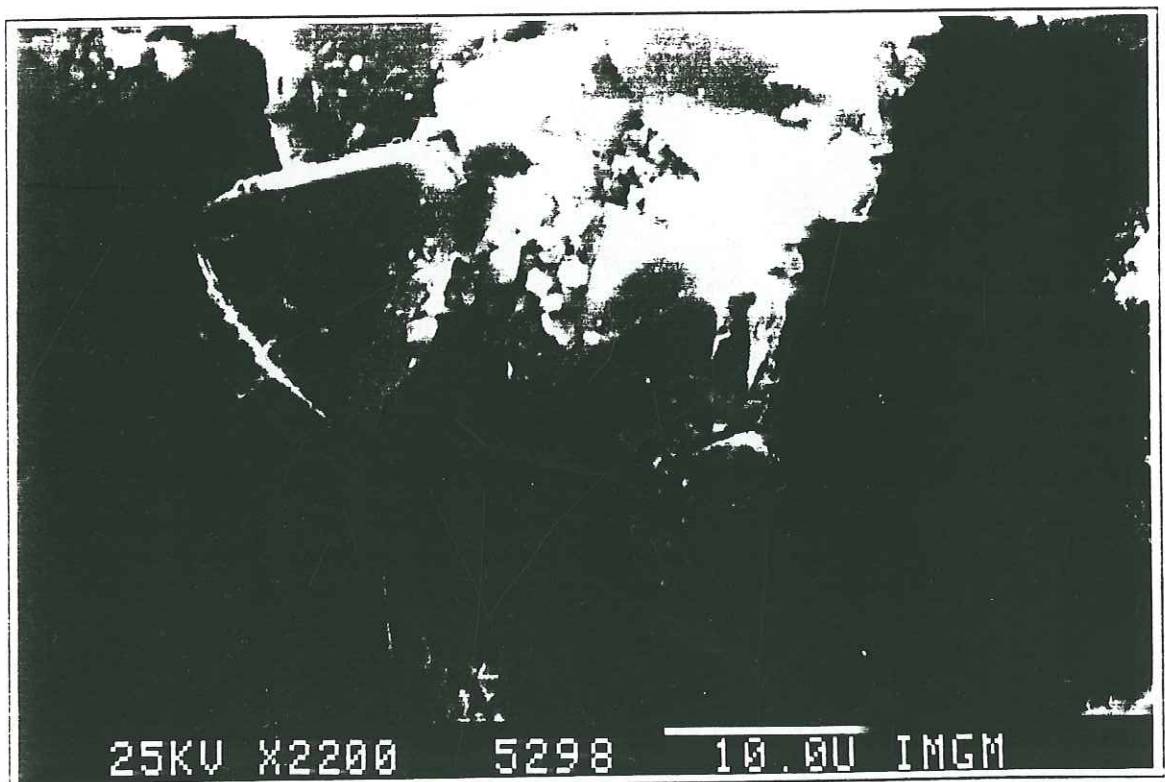


Photo 15 : cristaux octaédriques de katoïte obtenus à partir de roches volcaniques du Puy lempéguy (PR4)

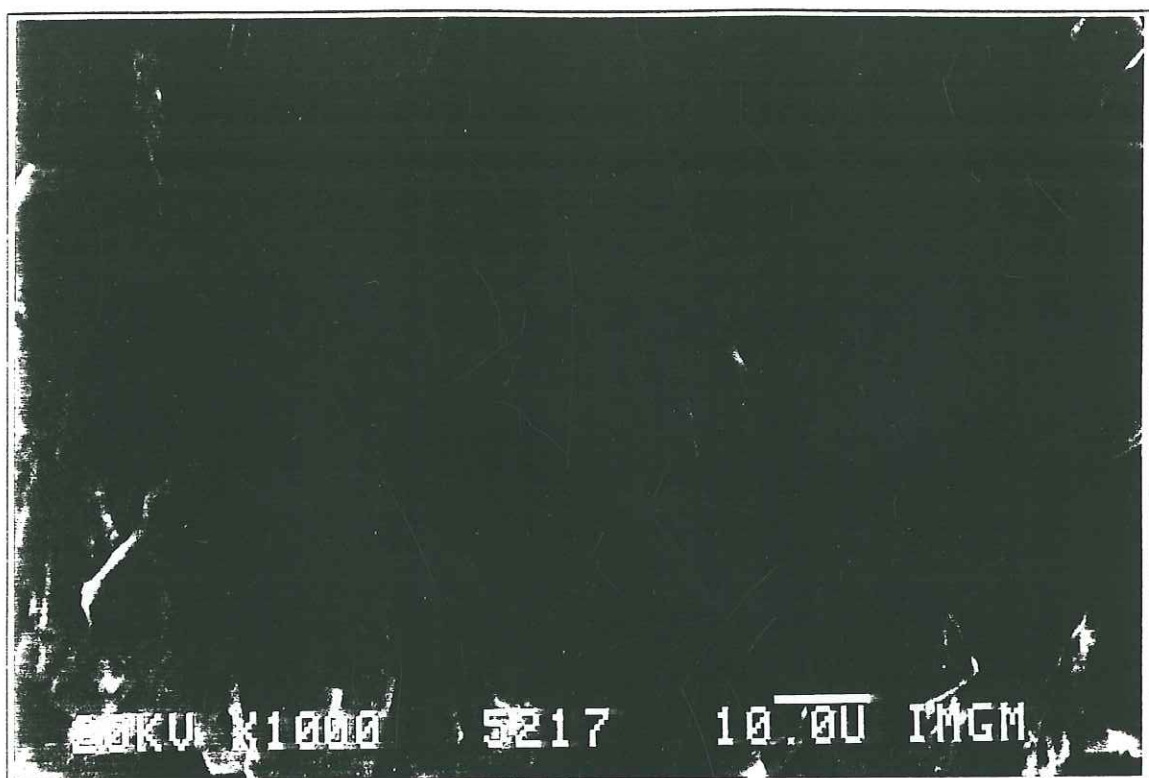


Photo 16 : cristaux octaédriques à faces courbes de katoïte (pseudoglobulaires)
obtenus à partir de scories volcaniques (ScCr)

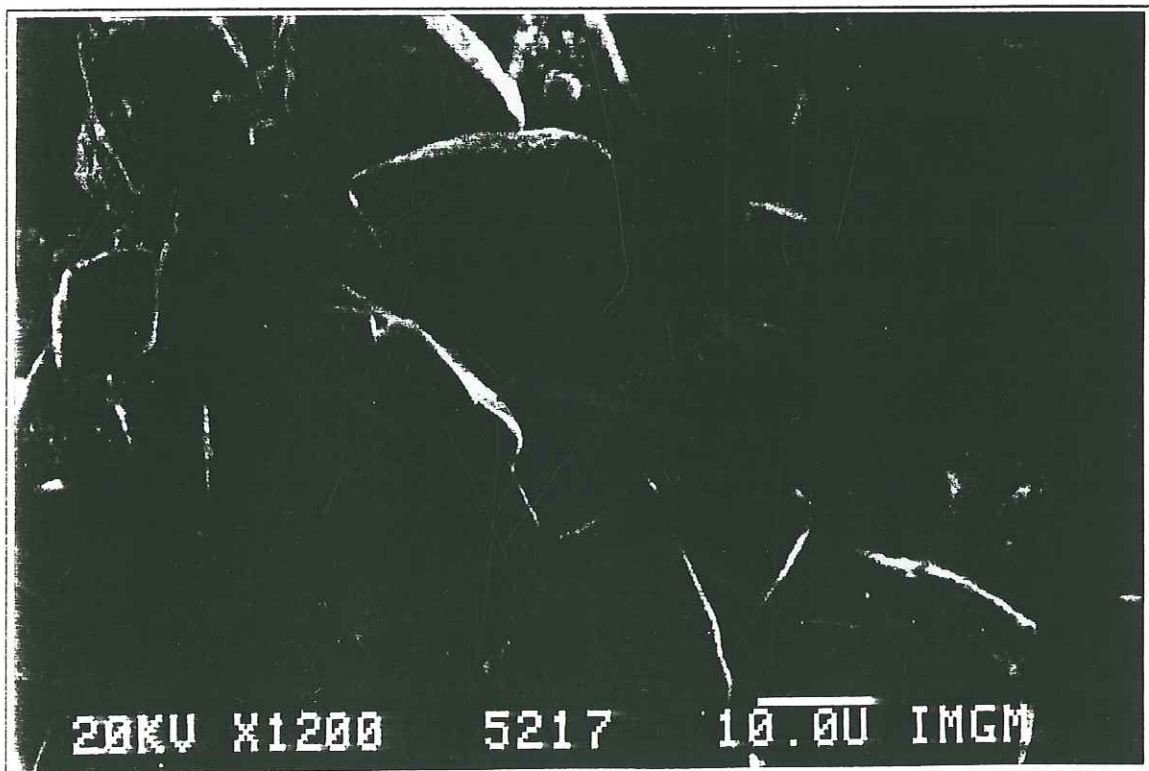


Photo 17 : cristaux octaédriques à faces courbes de katoïte (pseudoglobulaires)
obtenus à partir de scories volcaniques (ScCr)

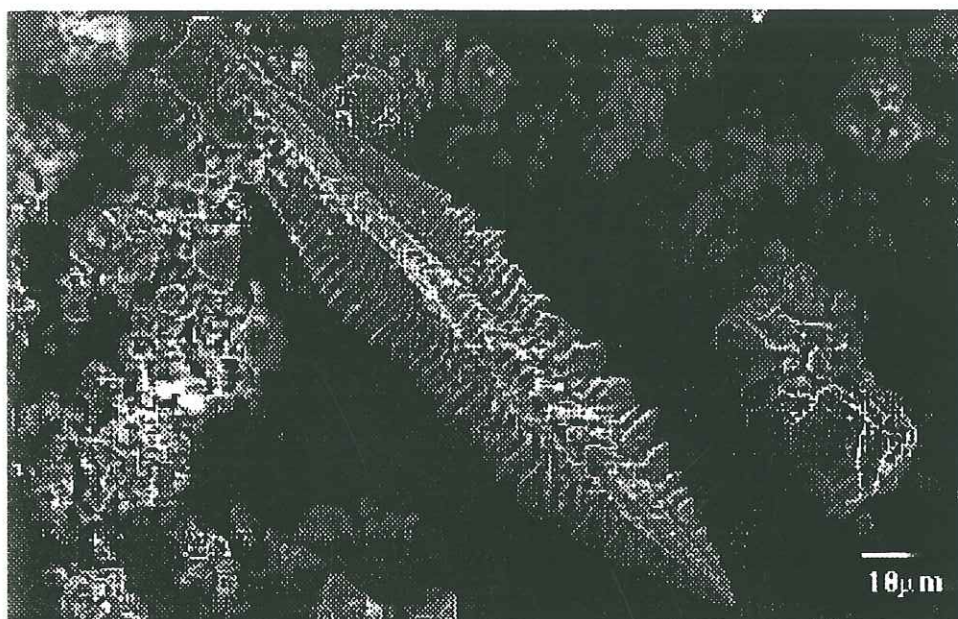


Photo 18 : hydrogrossulaire dendritique obtenu à partir de gibbsite

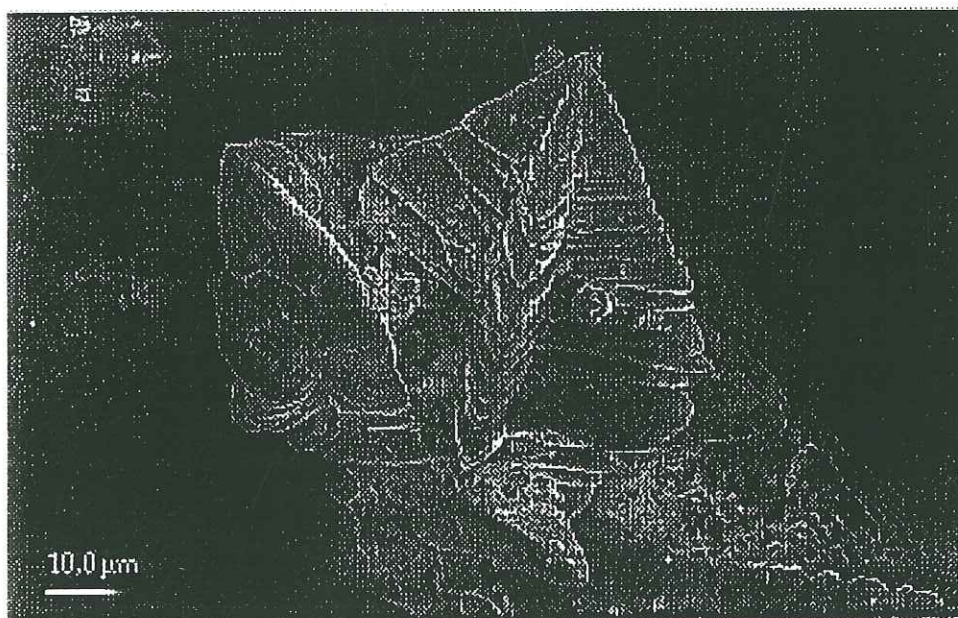


Photo 19 : hydrogrossulaire dendritique obtenu à partir de gibbsite

4/- LES FRACTIONS SOLIDES REACTIVES ET INERTES

Les volumes de produits récupérés après 16h de réaction avec la chaux sont très différents selon les échantillons. Ils sont en relation directe avec la chimie des phases réactives. Les produits siliceux développent des produits à texture spongieuse, et les produits à tendance alumineuse développent des textures compactes.

Pour déterminer les phases ayant participé à la formation des phases néoformées, nous avons effectué une attaque ménagée dans de l'acide chlorhydrique à 0,1N. Suite à cette dissolution partielle (de 15 à 20 minutes, n'affectant que les hydrates calciques) nous mettons en évidence les phases présentes et absentes.

4.1/- Les pouzzolanes siliceuses

4.1.1/- Les matériaux rhyolitiques

Les deux principaux matériaux (R1, PRM1) à forte proportion de verre rhyolitique (>70%) ne répondent pas aux espérances (fig.47) car le taux de verre ne conditionne pas la pouzzolanité. La fraction amorphe n'est consommée qu'en partie. Elle n'est donc que partiellement réactive.

Une séparation densimétrique a permis d'isoler des fragments ponceux à plus de 95% de verre volcanique. Toutefois les essais correspondant ont confirmé sur trois échantillons un potentiel de calcium combiné (PCC) de 0,32 à 0,37 g/g. Ce verre résiduel reste bien visible en diffraction de rayons X et se superpose au bruit de fond lié au gel silicocalcique hydraté produit (fig.47).

Des produits intermédiaires rhyotrachytiques (PRM2) et latitiques (PJ1) offrent les mêmes comportements avec développement supplémentaire d'une phase de type "hydrogrossulaire". L'attaque à l'acide chlorhydrique confirme ce fait.



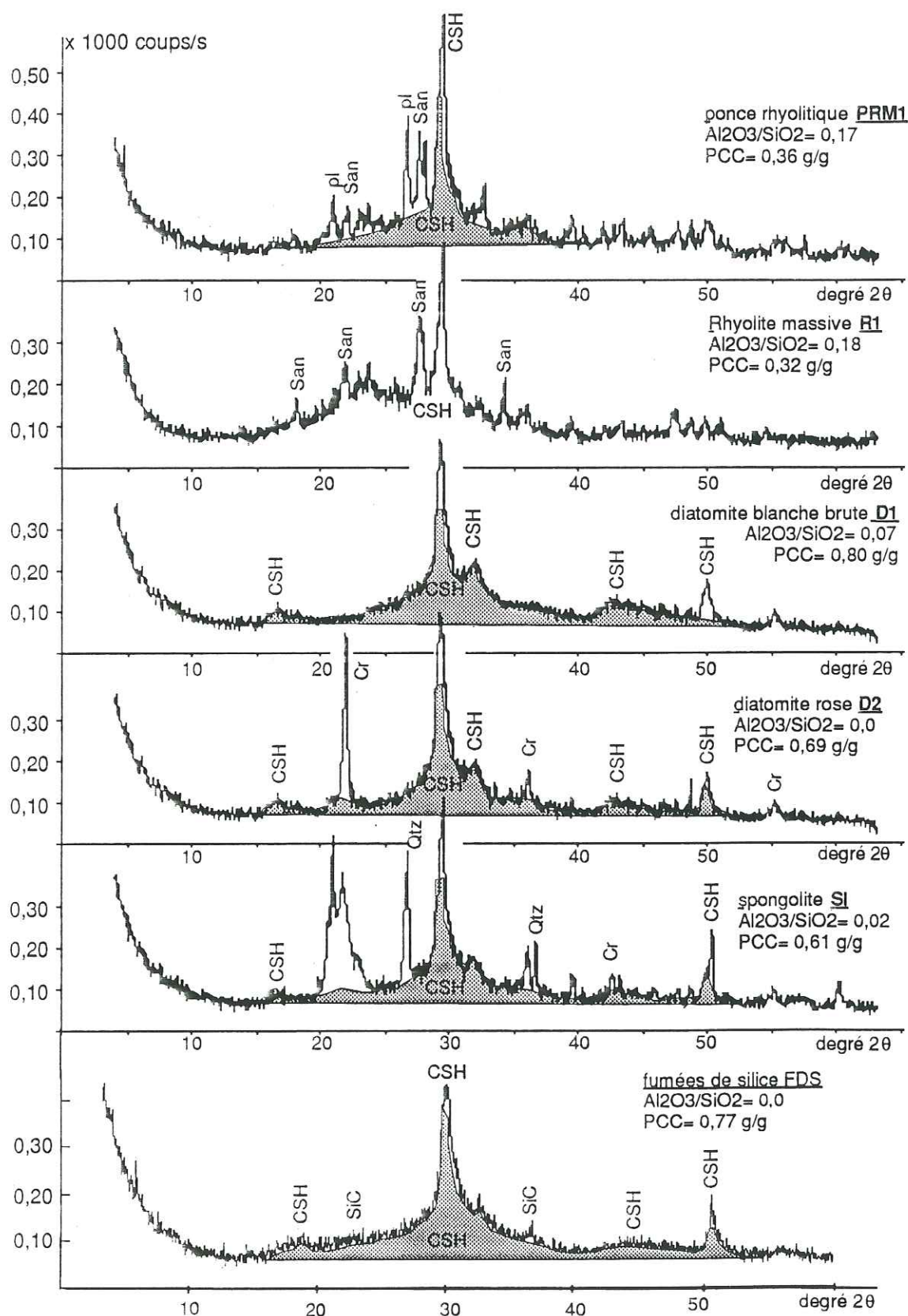


fig.47 : Caractérisation des composés solides néoformés
des pouzzolanes siliceuses

4.1.2/- Les diatomites de St Bauzile

Ces matériaux ultra poreux constitués d'opale organogène montrent un bon comportement en essai accéléré. Ils produisent strictement du silicate calcique hydraté même si dans le cas du porosil, la teneur en aluminium est plus importante. L'ensemble des observations montre que :

- la totalité des matériaux a été consommée à l'exception des argiles et des rares minéraux détritiques ;
- les silices organogènes permettent la formation exclusive de silicate calcique hydraté dont la texture filamenteuse à alvéolaire est la plus marquée en microscopie électronique à balayage (photo 9, p.86);
- la silice amorphe de type opale A constitue la phase potentielle réactive ;
- les argiles associées dans le cadre de la diatomite brute (D1) et du sous-produit dérivé (porosil) ne participent pas à la réaction pouzzolanique à 100°C car on les retrouve dans les résidus après attaque ménagée à l'acide chlorhydrique ;
- la cristobalite issue du traitement thermique participe en forte proportion à la réaction en produisant des silicates calciques hydratés (fig.47).

4.1.3/- La spongolite d'Uzès

La spongolite (SL) montre un PCC faible de 0,61 g/g malgré la forte teneur en silice du matériau brut. L'examen approfondi montre que seul le ciment opalin de type CT a été consommé (60% du matériau initial) et que la calcédoine secondaire constituant les spicules et les grains de quartz détritiques n'est pas sensible à une attaque basique à la chaux (fig.47). Ceci confirme bien le fait que les minéraux siliceux bien cristallisés résistent à une forte attaque alcaline à l'inverse de l'opale A.

4.1.4/- La fumée de silice

Elle possède un important PCC exprimé sous la forme de silicate calcique hydraté (fig.47), même si 15 à 20% du produit est constitué de carbure de silicium non réactif. Sa nature vitreuse est à l'origine de sa forte solubilité en milieu basique, et son importante surface spécifique accroît les cinétiques de réaction.

4.2/- Les pouzzolanes alumineuses

4.2.1/- Les scories hyposiliceuses

Les roches scoriacées du Devès (PR2, PRN, PR2a) et des Iles de Crozet (ScCr) présentent des PCC entre 0,3 et 0,7 g/g évoluant avec la proportion de verre volcanique. Ces matériaux volcaniques consomment la chaux essentiellement sous forme d'aluminates de type katoïte et de quelques traces de silicates calciques hydratés (fig.48).

4.2.2/- La gibbsite

Elle possède une importante aptitude à se combiner avec le calcium. Elle s'exprime sous la forme d'hydrogrossulaire pur. La calcination à 600°C de la gibbsite permet de déshydroxyler la structure cristalline sans pour autant cristalliser du corindon. La quantité de chaux combinée en est d'autant augmentée (100% Al_2O_3). Même si la réaction est de l'ordre de 85%, le pôle aluminium caractérisé par la gibbsite (calcinée ou non) est celui qui permet de consommer le plus de calcium en solution sur l'ensemble des produits étudiés.

4.3/- Les pouzzolanes silicoalumineuses

4.3.1/- Les ponces trachytiques

Nous avons utilisé pour l'ensemble des essais, des fragments de ponces nettoyés de toute leur gangue volcanodétritique. Le produit utilisé (PO2) comporte plus de 88% de verre de composition silicoalumineuse dans lequel se répartissent des cristaux de sanidine, de biotite et quelques cristallites de plagioclase. L'étude cristallographique des produits récupérés après essai montre que l'anneau de diffusion centré sur $24^\circ 2\theta$ présent dans le matériau avant essai, a totalement disparu (fig.48). L'analyse du résidu d'essai montre une "diminution apparente" des pics des phases cristallines en diffractométrie de rayons X. Cette réduction des pics est liée au fort coefficient d'absorption des espèces calciques néoformées.

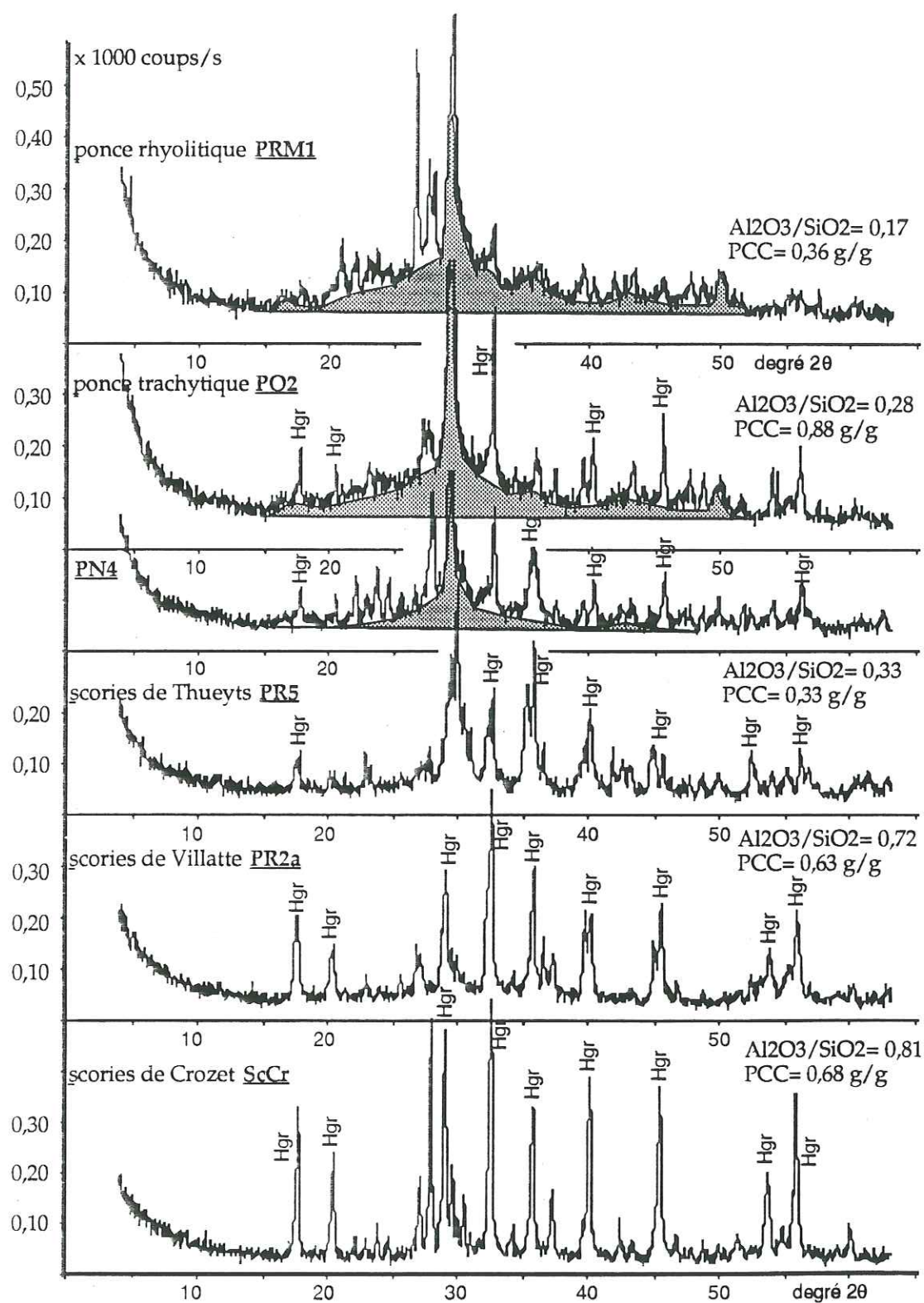


Fig.48 : Caractérisation des composés solides néoformés des pouzzolanes silicoalumineuses à alumineuses

Le principal produit néoformé se caractérise par un dôme de diffusion superposé au bruit de fond centré sur 3.01 Å avec des flancs concaves de part et d'autre du pic principal. Le second correspond à la katoïte ($3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)(fig.48).

Une attaque rapide ménagée à HCl des produits néoformés met en évidence :

- la consommation totale de la fraction amorphe silicoalumineuse lors de l'essai au bout de 16h,
- le comportement inerte des phases minérales associées.

4.3.2/- Les scories volcaniques

Nous avons vu précédemment que, contrairement à la définition texturale des scories volcaniques, les matériaux sélectionnés ne présentent qu'une faible proportion de phase vitreuse soluble.

L'analyse comparative des diffractogrammes effectués sur résidus d'essai Chapelle (fig.48-49-50) permet de distinguer les scories en deux groupes :

- les scories dont le verre a permis le développement de gels silicocalciques hydratés (PN4, PR4, PN8) et d'une fraction secondaire d'hydrogrenats;
- les scories dont le verre a permis la formation d'hydrogrenats et de rares silicates calciques hydratés (PR5, Lv, PN2, PR6, PR3, PR2, PR2a, PRN, ScCr).

L'étude détaillée des produits de réaction a distingué trois matériaux :

- ScCr et PRN dont les produits de réactions ne montrent pas de manière significative la présence de silicates calciques secondaires. IA 100°C, seuls les hydrogrenats sont produits.
- PR4 qui est une scorie à plus de 50% de verre soluble à dominante siliceuse pour un PCC=0,48g/g.

4.3.3/- Les basaltes

Les basaltes alcalins de Domeyrat et de Montcelet (B2, B4) montrent un développement d'hydrogrenats (fig.50) La basanite de Chateaugay (B3) ne montre pas de développement net de produits d'hydratation même s'ils ont capté de 0,2 à 0,3 g/g (fig.50) même si les feldspathoïdes ont été longtemps considérés comme réactifs, la néphéline ne fixe que 0,2 g/g. Seul le basalte de Montcelet (B4) a un comportement en marge des autres (B2, B3). Il se caractérise par un PCC~0,5g/g. Ce basalte est le seul ayant une phase vitreuse et explique donc ce bon comportement pouzzolanique pour un basalte (souvent considéré comme cristallisé).

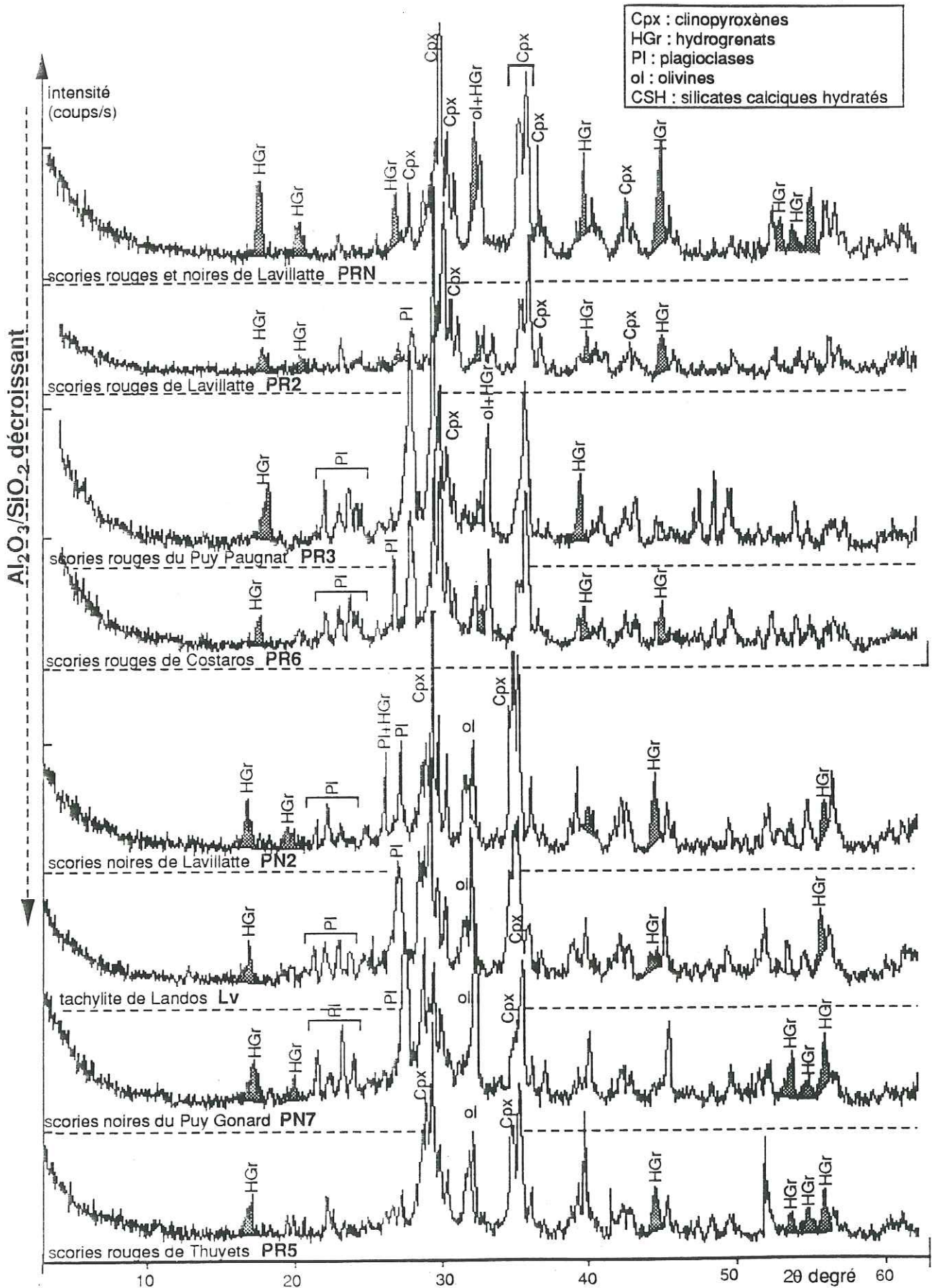


fig.49 : caractérisation diffractométrique des composés solides néoformés à partir de scories volcaniques

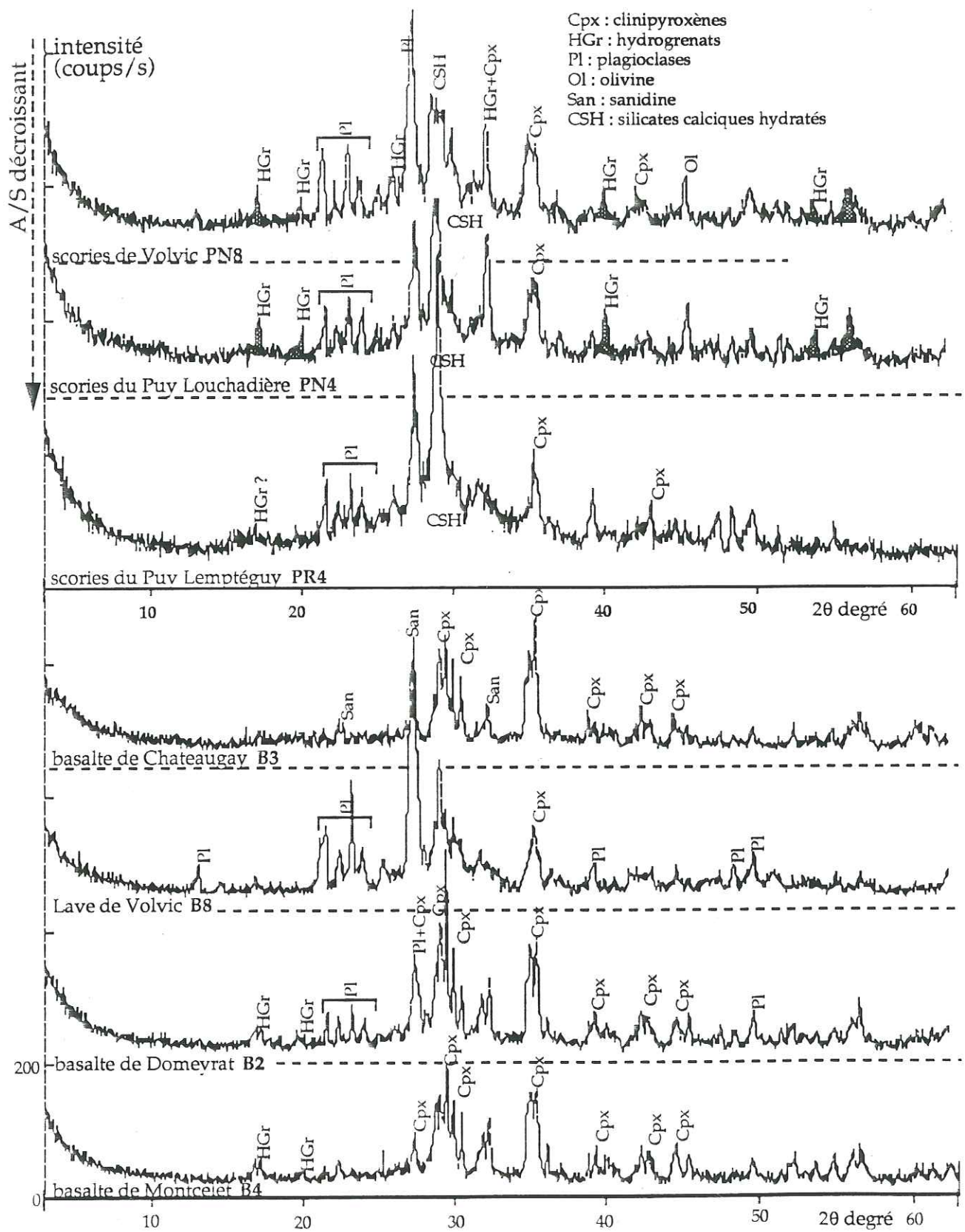


fig.50 : caractérisation diffractométrique des composés solides néoformés à partir de scories volcaniques et de basaltes alcalins

La basanite (B3) comportant une fraction de néphéline (>30%) infirme à nouveau les relations marquées entre les feldspathoïdes et la pouzzolanité.

4.3.4/- La chabazite

Les résultats d'essai illustrent la consommation totale de la zéolite au profit de silicates calciques hydratés et d'hydrogrenats (fig.51).

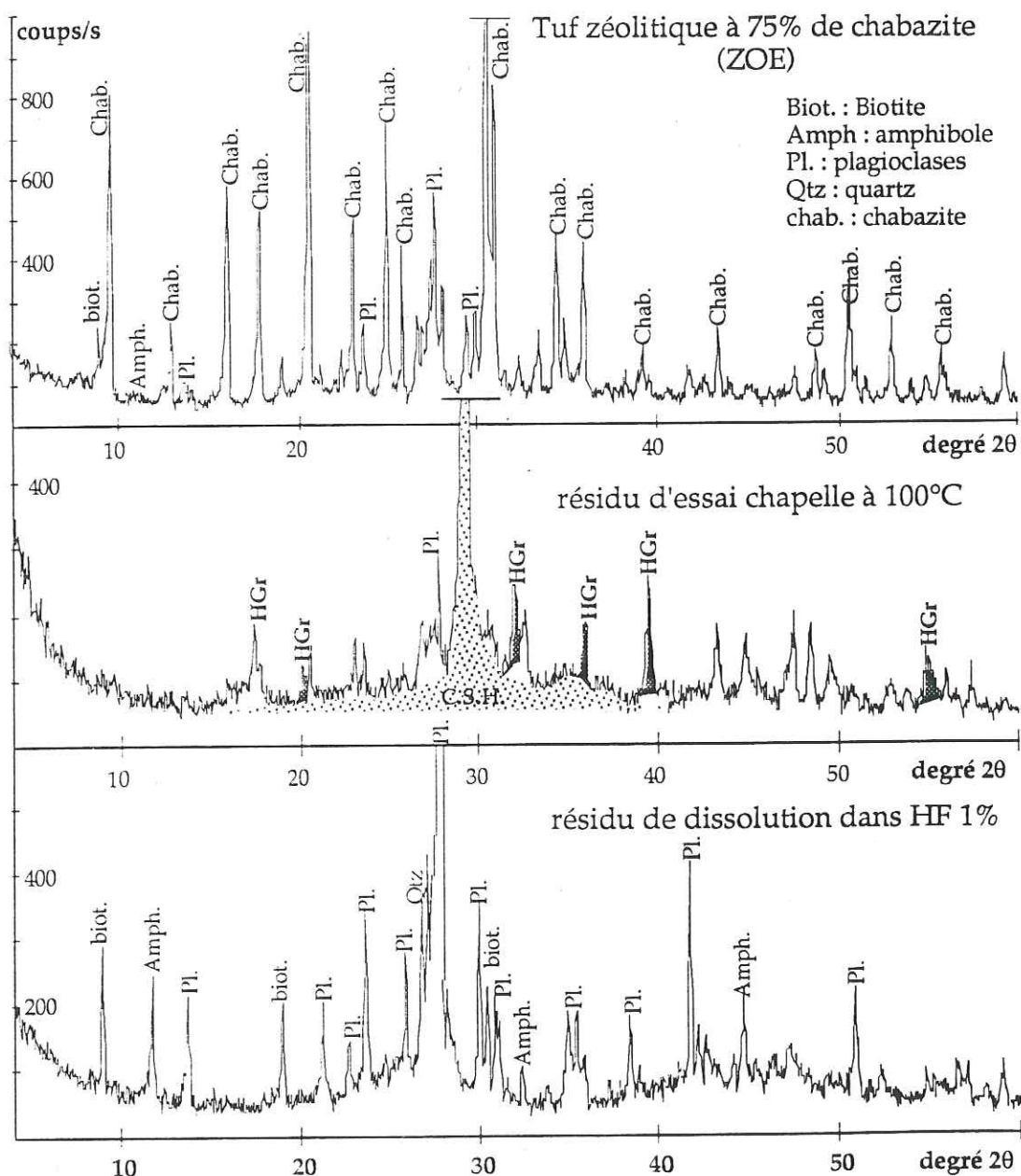


fig.51 : Caractérisation des produits de réaction formés à partir d'un tuf de chabasite

4.3.5/- Les cendres volantes

Ces produits silicoalumineux, par leur composition et leur teneur présumée en phase amorphe silicatée, étaient fort prometteurs. Les PCC correspondant sont pourtant très faibles et seule CV4 peut être comparée, par sa texture hyaline, son indice de pouzzolanité et ses produits de réaction à 100°C, aux scories volcaniques. Les études microscopiques et diffractométriques montrent que la majeure partie de la silice et de l'alumine est présente sous la forme de mullite et de quartz (fig.52).

L'examen des résidus d'attaque à l'acide chlorhydrique met en évidence une phase silicoalumineuse vitreuse non réactive associée aux textures cristallines préexistantes (quartz, mullite).

De plus, la proportion d'hydrogrenats développée au cours de l'essai Chapelle semble être fonction de la quantité de la phase vitreuse réellement soluble et de la proportion de mullite cristallisée (Vienot, Genta1993).

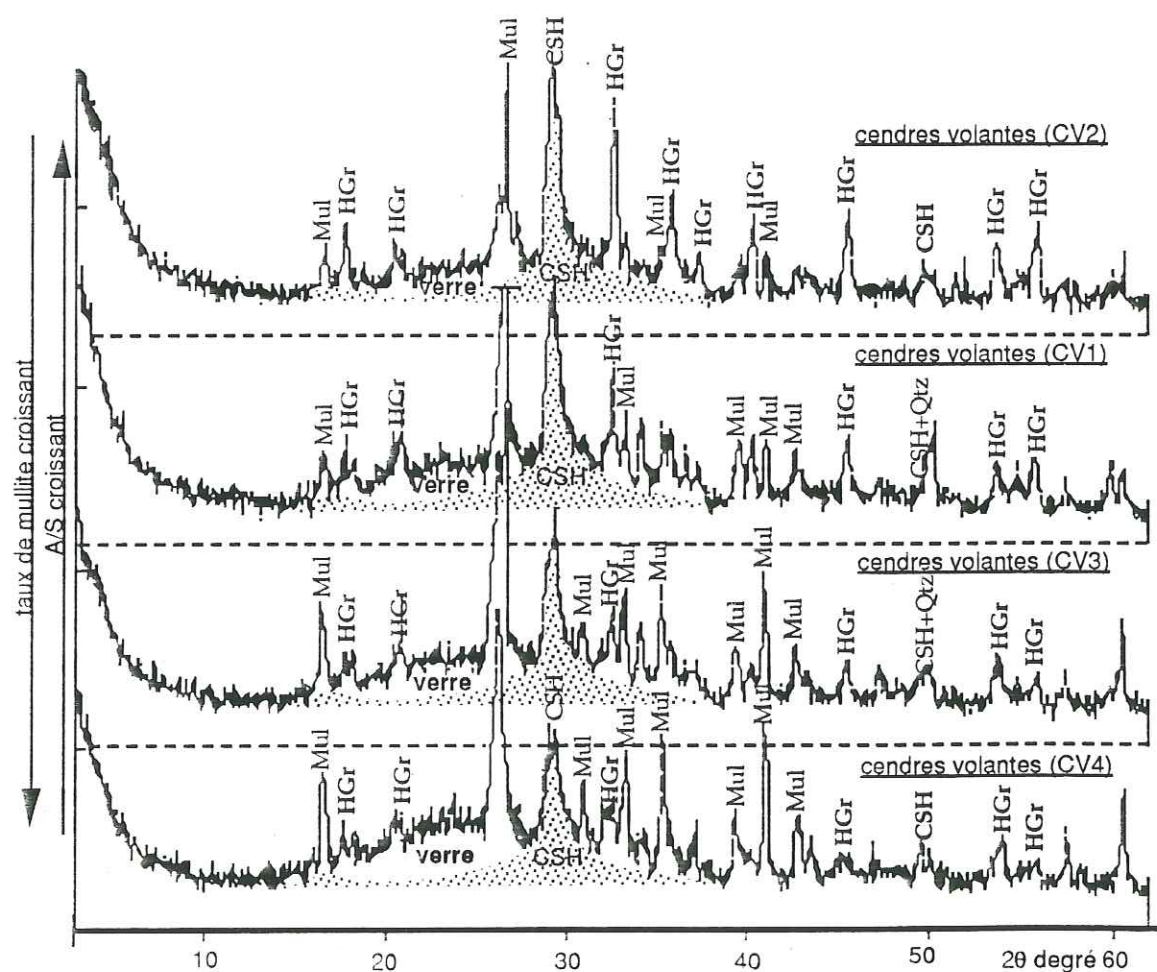


fig.52 : Caractérisation des produits de réaction formés à partir de cendres volantes de centrale

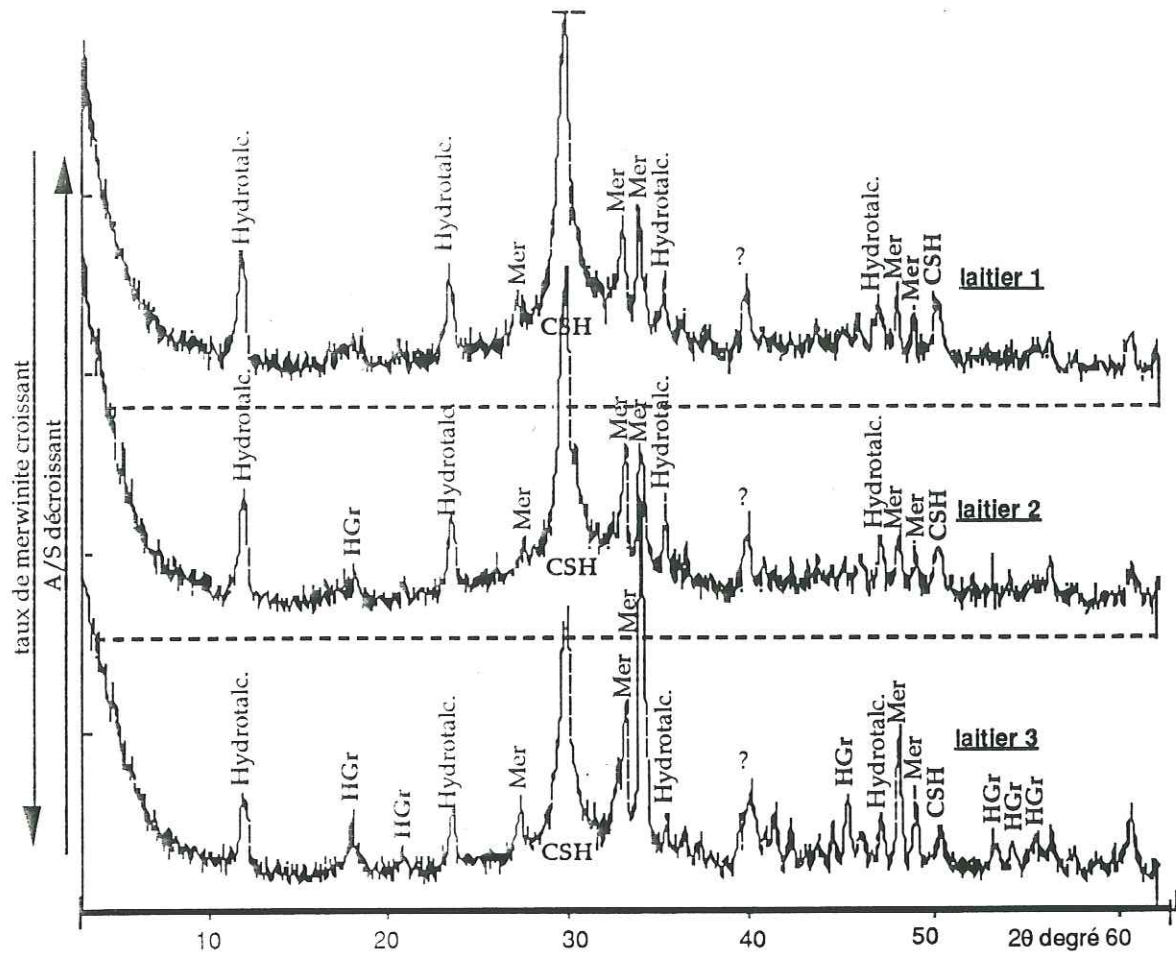


fig.53 : Caractérisation des produits de réaction formés à partir de laitiers de siderurgie

5/- CLASSIFICATION DES MATERIAUX ET PRODUITS NEOFORMES

Il apparaît important de comparer ici les produits d'hydratation caractérisés en diffractométrie de rayons X sur les matériaux que nous considérons aptes à consommer de la chaux. Nous avons pour cela sélectionné les matériaux de PCC > 0,35 g/g. Les résultats précédents couplés à une évaluation semi-quantitative des produits d'hydratation par intégration du bruit de fond caractéristique des silicates calciques hydratés et de deux pics principaux de la katoïte, doivent nous permettre d'effectuer une analyse comparée entre les proportions et les types d'hydrates formés, le PCC et la géochimie des matériaux.

Trois groupes de matériaux peuvent être définis selon les proportions de produits de néoformation considérés :

- les matériaux "siliceux" où les silicates calciques hydratés sont fortement prédominants et les hydrogrenats ne sont qu'à l'état de traces,
- les matériaux "silicoalumineux" où silicates et aluminates calciques hydratés coexistent,
- les matériaux "alumineux" où les hydrogrenats constituent la plupart des produits de réaction et les silicates calciques sont inexistant.

5.1/- Les matériaux "siliceux"

Tous ces matériaux développent uniquement des silicates calciques hydratés au cours de l'essai. Sont concernés la spongolite, les produits à diatomées, les fumées de silice et certaines roches volcaniques acides de type rhyolitique ou trachytique.

a)- L'étude diffractométrique précédente des produits d'hydratation a montré que ces matériaux présentaient des silicates calciques hydratés de mêmes caractéristiques (fig.47-48-50); seules les proportions massiques diffèrent.

b)- L'étude thermogravimétrique et thermique différentielle permet néanmoins de mettre en évidence une différence.

Les roches sédimentaires développent des silicates calciques hydratés ayant le même comportement en analyse thermogravimétrique que ceux obtenus dans les bétons autoclavés (fig.40-55) caractérisés par :

- une perte de masse rapide de 100 à 200°C accompagnée d'un pic endothermique (D1,D2,...SL).
- une décomposition avec perte d'eau de 80 à 150°C marquée par un pic endothermique simple ou double,
- une réaction exothermique entre 800 et 850°C correspondant à la transition de phase des silicates calciques hydratés déshydroxylés en wollastonite.

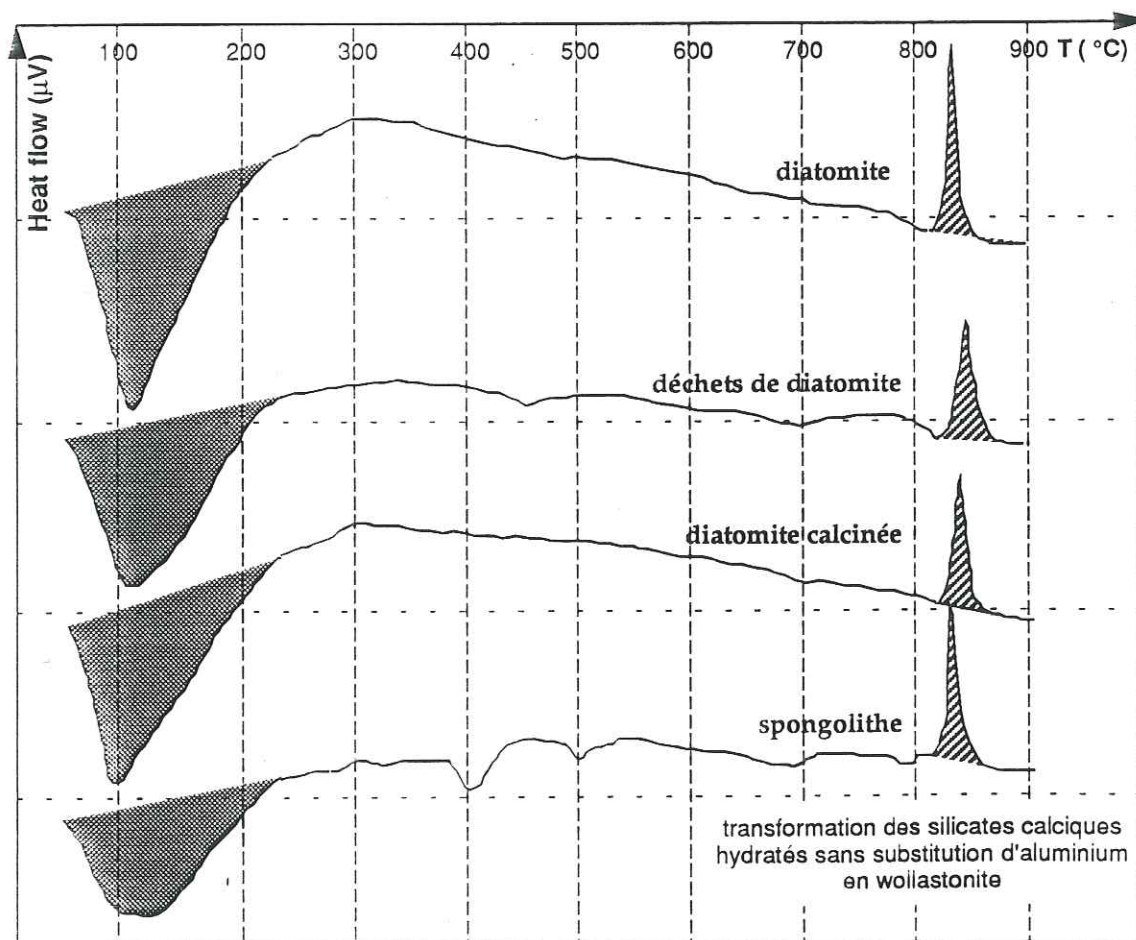


Fig.55 : Analyses thermiques différentielles de produits d'hydratation formés avec les pouzzolanes sédimentaires

Les ponces rhyolitiques (PRM1, PRM1t), trachytiques (PO2) et les scories permettant le développement de gels (fig.56) se caractérisant par :

- une perte de masse rapide de 100 à 200°C accompagnée d'un pic endothermique (D1,D2,...SL).
- une décomposition avec perte d'eau de 80 à 150°C marquée par un pic endothermique simple ou double,
- aucune réaction exothermique entre 800 et 850°C

L'analyse in situ de ces gels a montré une présence d'aluminium uniquement dans les gels d'origine volcanique (tableau 13).

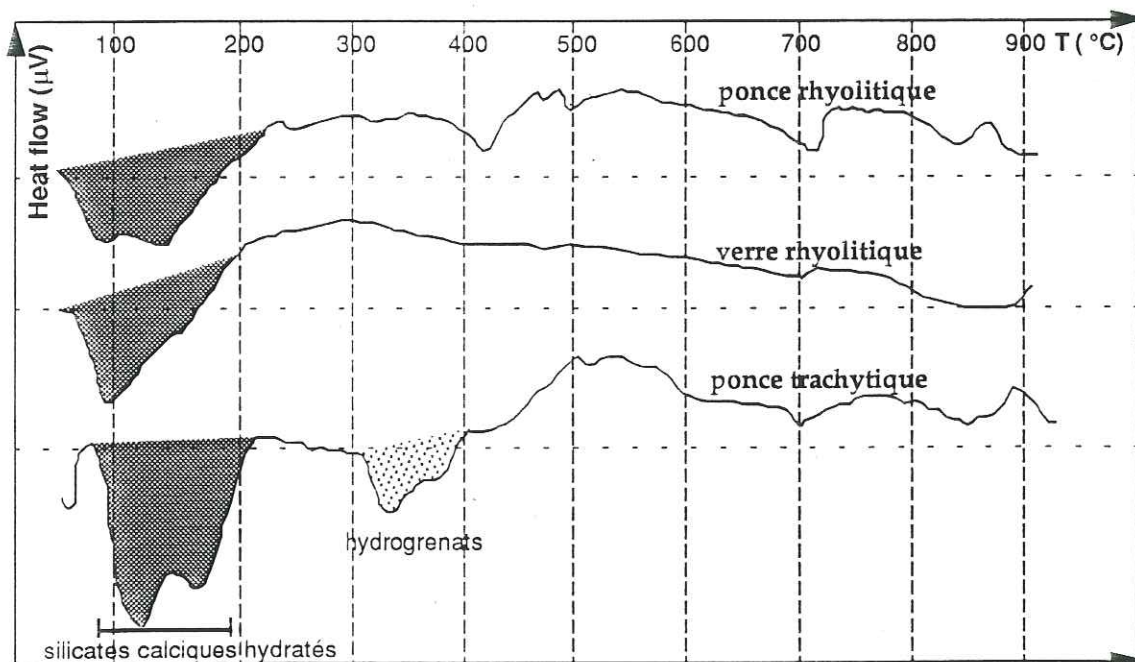


Fig.56 : Analyses thermiques différentielles de produits d'hydratation formés avec les pouzzolanes volcaniques

ECH.	(en % oxydes)					(Norme rapportée à 1 SiO ₂ unit)			
	100°C	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	C/S	C	S	A
PRM1	43,0	51,2	5,8	0,0	0,83	0,90	1,00	0,07	0,00
	44,8	46,5	7,9	0,8	0,96	1,03	1,00	0,10	0,01
	42,4	50,4	7,1	0,1	0,84	0,90	1,00	0,08	0,00
	41,5	52,8	5,5	0,1	0,78	0,84	1,00	0,06	0,00
R1	50,5	44,5	4,9	0,0	1,13	1,22	1,00	0,06	0,00
	47,7	45,6	6,7	0,1	1,04	1,12	1,00	0,09	0,00
Lv	46,9	50,9	2,2	0,0	0,92	0,99	1,00	0,03	0,00
	48,8	49,9	1,1	0,1	0,97	1,05	1,00	0,01	0,00
	53,1	44,6	2,2	0,1	1,19	1,28	1,00	0,03	0,00
	53,3	46,2	0,4	0,0	1,15	1,24	1,00	0,01	0,00
PO2	52,6	45,1	2,2	0,1	1,16	1,25	1,00	0,03	0,00
	50,9	48,0	1,1	0,0	1,06	1,14	1,00	0,01	0,00
	46,6	49,2	4,1	0,0	0,94	1,01	1,00	0,05	0,00
	47,1	48,9	3,9	0,1	0,96	1,03	1,00	0,05	0,00
PRM2	46,1	50,1	3,5	0,2	0,92	0,99	1,00	0,04	0,00
	40,2	55,2	4,5	0,0	0,72	0,78	1,00	0,05	0,00
	46,7	52,7	0,7	0,0	0,88	0,95	1,00	0,01	0,00
	42,9	46,8	10,2	0,1	0,91	0,98	1,00	0,13	0,00
PJ1	44,0	55,3	0,4	0,3	0,79	0,85	1,00	0,00	0,00
	43,0	49,2	6,9	0,9	0,87	0,94	1,00	0,08	0,01
	35,7	53,0	10,5	0,7	0,67	0,72	1,00	0,12	0,01
	45,2	52,1	2,7	0,0	0,86	0,93	1,00	0,03	0,00

Tableau 13 : composition des gels silicocalciques dérivés
de scories volcaniques "siliceuses"

La présence d'aluminium dans les silicates calciques hydratés issus de pouzzolanes volcaniques peut empêcher la formation de wollastonite ou réduire fortement l'aspect exothermique de la cristallisation.

5.2/- Les matériaux alumineux

Nous regroupons l'ensemble des matériaux réagissant avec le calcium en solution à 100°C en développant essentiellement de l'hydrogrenat. Ceci concerne les pouzzolanes alumineuses définies précédemment (chap.IV 3.4).

5.2.1/- La gibbsite : elle permet le développement d'un hydrogrossulaire bien cristallisé dont les pics de diffraction sont nets et fins. Si l'on suppose que les réactions sont totales et sans barrière diffusionnelle, 100% d'équivalent Al_2O_3 réactif permettrait de consommer 2,17g de chaux par gramme d'alumine. Dans la réalité, nous avons un rendement de 70% pour une gibbsite dont la perte au feu est supérieure à 35%. Ce rendement est de 85% pour une gibbsite calcinée à 600°C pendant 3 heures. La phase minérale initiale disparaît en diffractométrie de rayons X après réaction (fig.57). Si la quantité de chaux au début de la réaction est insuffisante et que les phases réactives ne sont pas entièrement consommées, nous avons développement d'espèces cristallines de type boehmite (fig.57).

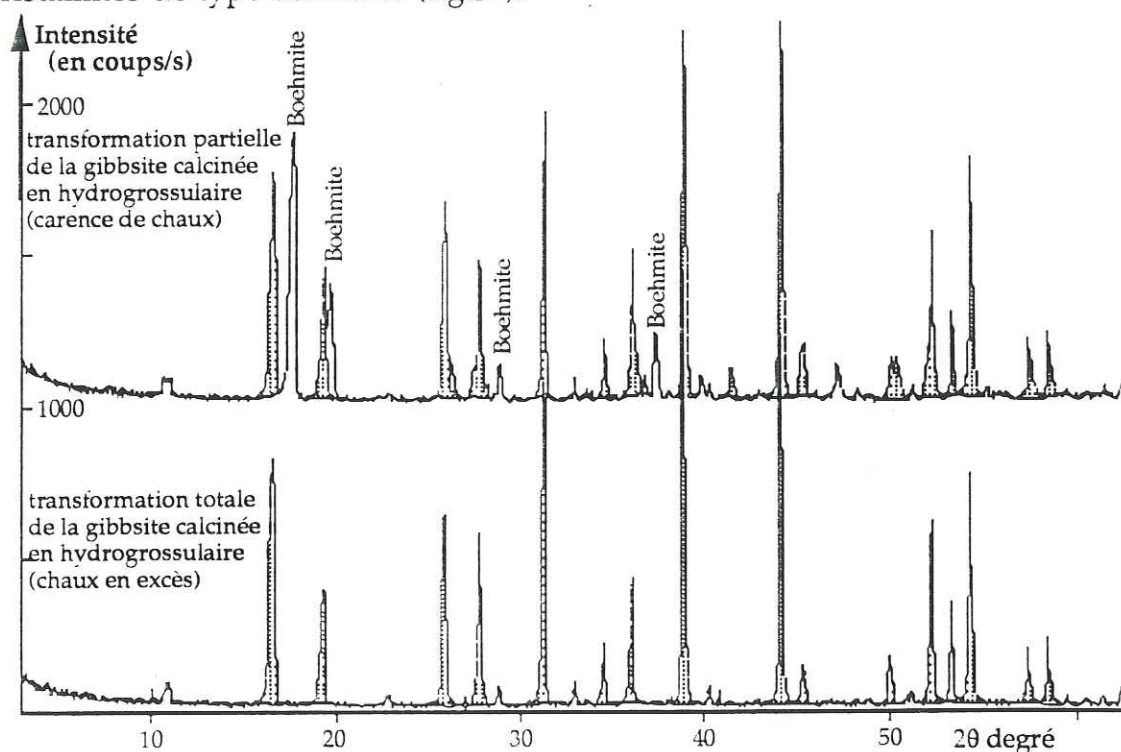


Fig. 57 : caractérisation des produits de réaction issus de la réaction entre la chaux et la gibbsite calcinée

5.2.2/- Les pouzzolanes naturelles alumineuses : nous ne tenons compte que des scories volcaniques délivrant plus de 30% de phase soluble lors de l'attaque fluorhydrique. L'étude diffractométrique des produits de réaction montre que le degré de cristallinité des hydrogrenats formés est faible par rapport à l'hydrogrossulaire sensu stricto (fig.58). Ce degré de cristallinité semble évoluer avec la composition chimique même si les observations au microscope électronique révèlent des habitus géométriques (photos 12à19). Les analyses diffractométrique (fig.43-44-58) thermogravimétrique (fig.46) confirment l'existence d'un hydrogrenat intermédiaire entre la katoïte et l'hibschite.

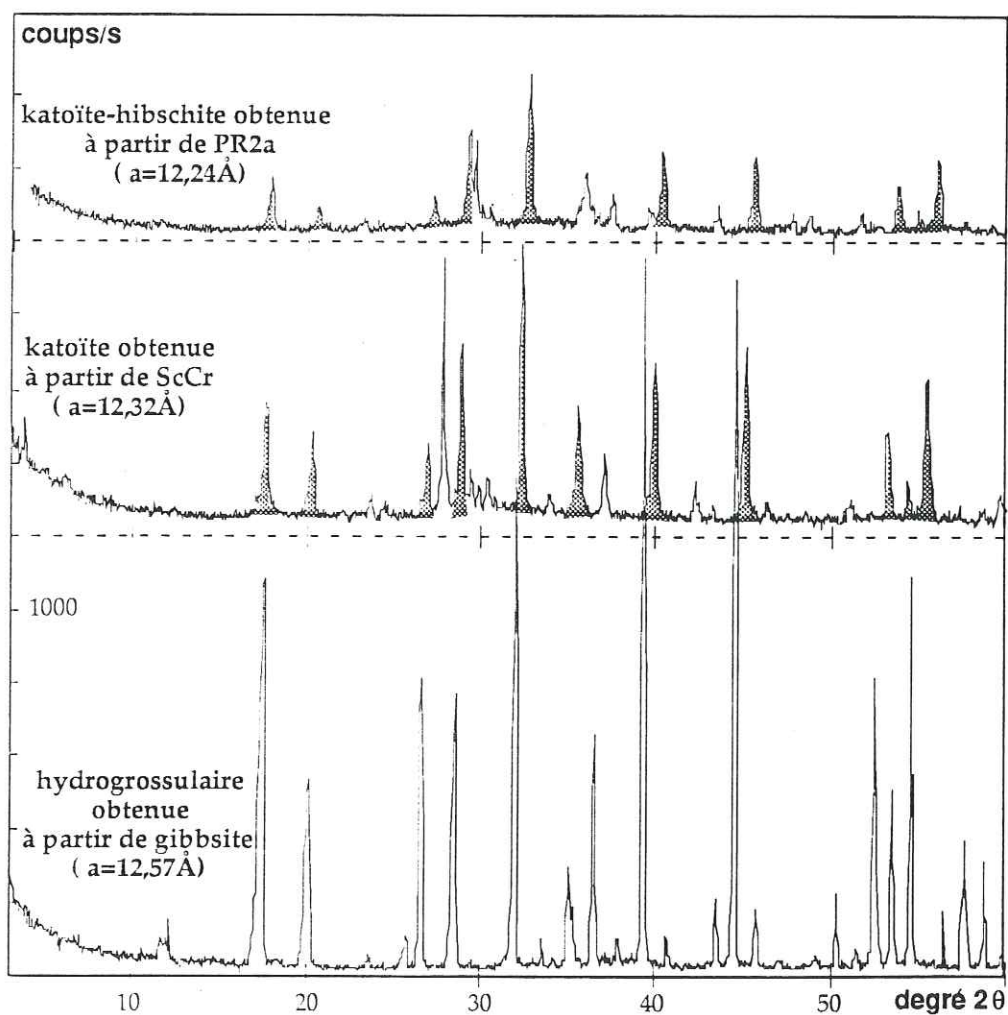


Fig. 58 : Evolution du degré de cristallinité entre l'hydrogrossulaire et l'hibschite

5.3/- Les matériaux à comportement silicoalumineux

Ils regroupent les scories volcaniques intermédiaires et les cendres volantes dont la phase vitreuse silicoalumineuse se traduit par le développement d'hydrogrenat et d'une fraction notable de silicates calciques hydratés. Ils comprennent PN4, PR4, PN8, CV2, CV4 car les observations de leurs produits de réaction ont permis de définir un hydrogrenat de type Katoïte et un gel silicocalcique enrichi en alumine.

6/- TRANSFORMATION DES POUZZOLANES ETUDIÉES ET EXPRESSION CHIMIQUE A 100°C

L'étude des réactions entre les pouzzolanes naturelles et la chaux dans une solution à 100°C nous a conduit aux remarques suivantes.

1)- L'altération des diverses pouzzolanes naturelles à 100°C dans une solution de chaux conduit à la formation des mêmes espèces cristallines mais en proportions variables. Le rapport entre silicate calcique hydraté et hydrogrenat semble évoluer avec le rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Les matériaux étudiés constituent donc une série homologue entre les pôles SiO_2 et Al_2O_3 dans le diagramme quaternaire $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}]$ en considérant l'eau et la chaux (en excès) comme constituants indépendants.

2)- Les verres rhyolitiques (R1, PRM), peu solubles dans HF, sont également peu sensibles aux attaques alcalines. Donc les attaques fluorhydriques sont susceptibles de mettre en évidence les composés rapidement solubilisables dans une solution de chaux et donc potentiellement réactifs.

3)- L'étude approfondie des produits d'hydratation nous a permis de définir la solution solide des hydrogrenats et un ensemble de gels silicocalciques hydratés :

a)- les silicates calciques hydratés sont des gels et non des espèces cristallines de type tobermorite. Même si leurs habitus sont proches (§V3.1), leurs caractéristiques diffractométriques sont divergentes. Leur composition chimique s'étend de $0,7\text{CaO SiO}_2 n\text{H}_2\text{O}$ à $1,2\text{CaO SiO}_2 n\text{H}_2\text{O}$

b)- les aluminates calciques hydratés stables à 100°C constituent la solution solide des hydrogrenats dont la composition chimique s'étend de $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$ à $3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 1,5\text{SiO}_2 4\text{H}_2\text{O}$

4)- Nous avons pu caractériser chimiquement les produits d'hydratation par spectrométrie par dispersion d'énergie (tableaux 14-15) et confirmer l'ensemble des résultats expérimentaux fournis par la diffractométrie de rayons X et l'analyse thermogravimétrique.

	Gels silicocalciques hydratés		hydrogrenats	
PN8	+		++	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_1\text{H}_{3,9}$
PN4	++		++	$\text{C}_3\text{A}_{(0,9-1,0)}\text{S}_{(0,7-0,8)}\text{H}_{(4,4-4,5)}$
PR5	+		++	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{1,2}\text{H}_{3,7}$
PR4	+++		++	$\text{C}_3\text{A}_{0,9}\text{S}_{0,3}\text{F}_{0,01}\text{H}_{5,32}$
PR2	-		+++	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{(0,4-0,5)}\text{F}_{0,01}\text{H}_{(4,9-5,1)}$
PRN	+		++++	$\text{C}_3\text{A}_{(0,8-1,0)}\text{S}_{0,6}\text{F}_{0,02}\text{H}_{(4,8-4,9)}$
PN7	++		++	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{1,1}\text{F}_{0,04}\text{H}_{3,8}$
ScCr	+		+++++	$\text{C}_3\text{A}_{(0,9-1,0)}\text{S}_{(0,6-0,7)}\text{F}_{0,01}\text{H}_{(4,6-4,7)}$
PRM1	++	$\text{C}_{(0,8-1,0)}\text{SA}_{(0,0-0,1)}\text{H}_x$	-	
PRM2	+++	$\text{C}_{(0,8-1,0)}\text{SA}_{(0,0-0,13)}\text{H}_x$	+	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{(1,3-1,4)}\text{F}_{0,03}\text{H}_{(3,2-3,5)}$
PO2	+++	$\text{C}_{(1,0-1,2)}\text{SA}_{(0,0-0,05)}\text{H}_x$	++	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{0,8}\text{H}_{4,4}$
PJ1	+++	$\text{C}_{(0,7-0,9)}\text{SA}_{(0,0-0,1)}\text{H}_x$	+	$\text{C}_3\text{A}_{(0,9-1,0)}\text{S}_{(0,9-1,0)}\text{F}_{0,01}\text{H}_{(4,0-4,2)}$
R1	++	$\text{C}_{(1,1-1,2)}\text{SA}_{(0,0-0,1)}\text{H}_x$	-	
PR2a	+		+++	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{(0,8-1,0)}\text{F}_{0,02}\text{H}_{(4,0-4,3)}$
TF2	++		++	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{1,1}\text{F}_{0,03}\text{H}_{3,8}$
ZOE	+++	$\text{C}_{(0,5-1,0)}\text{SA}_{(0,1-0,13)}\text{H}_x$	+	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{0,5}\text{H}_{4,9}$
B4	+		+	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{1,2}\text{H}_{3,6}$
Lv	+++	$\text{C}_{(1,0-1,2)}\text{SA}_{(0,02)}\text{H}_x$	++	$\text{C}_3\text{A}_1\text{S}_{1,1}\text{H}_{3,9}$

Tableau 14 : composition des produits d'hydratation des pouzzolanes volcaniques (annexes 4.3-4.4)

	Gels silicocalciques hydratés		hydrogrenats	
D 1	+++++	$C_{(0,7-0,9)}S.H_x$	-	néant
SL	++++	$C_{(0,7-0,9)}S.H_x$	-	néant
Poro	+++++	$C_{(0,7-0,9)}S.H_x$	-	néant
FDS	+++++	$C_{(0,8-0,9)}S.H_x$	-	néant

Tableau 15 : composition des produits d'hydratation des pouzzolanes sédimentaires

5)- Nous observons trois types d'expressions chimiques en fonction des proportions et des types d'hydrates calciques formés lors de l'essai. Nous avons pourtant une relation entre le type d'hydrate formé et les phases réactives selon des proportions mal définies.

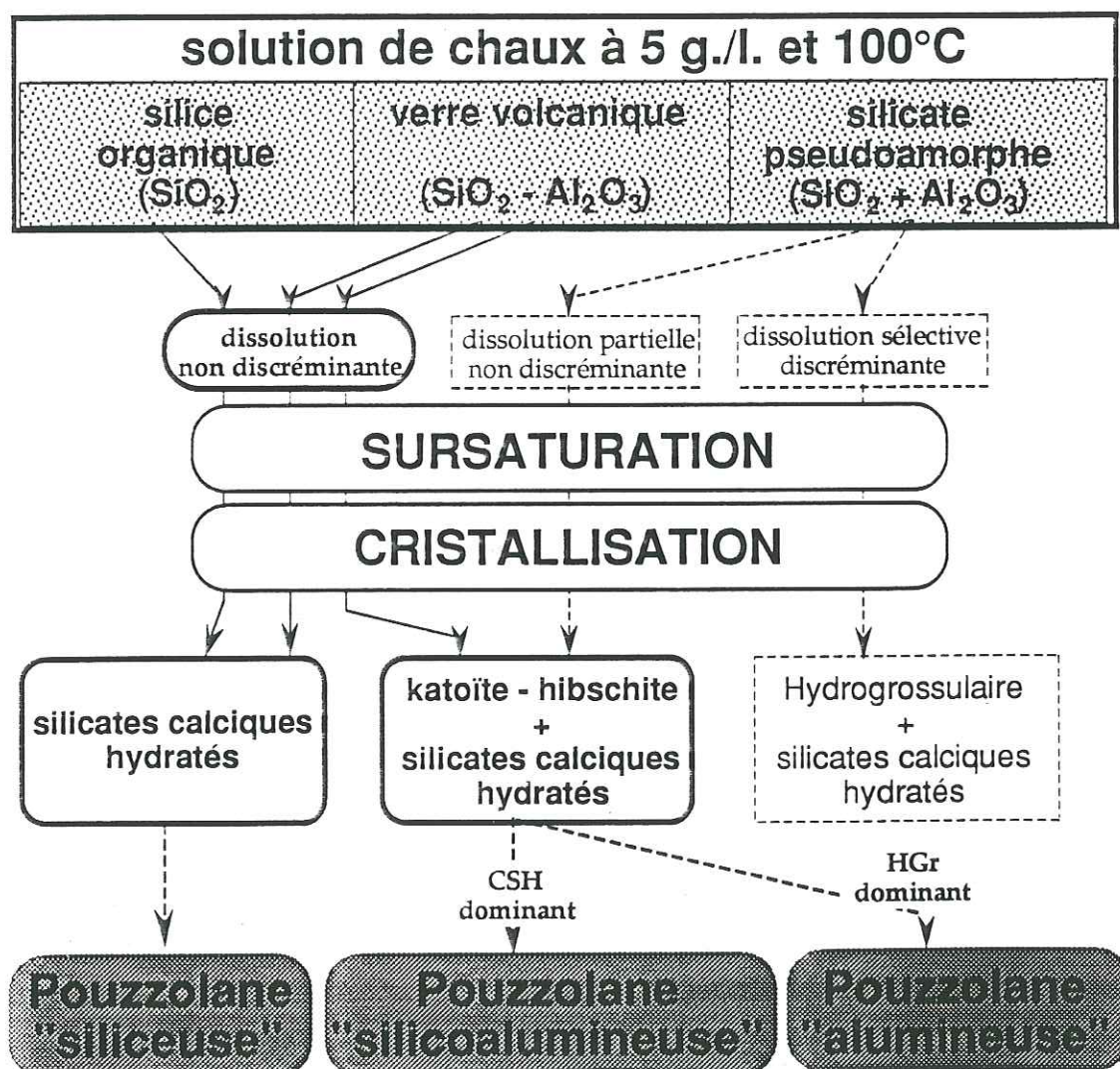


fig.59 : les principales expressions chimiques des pouzzolanes naturelles

6.1/- Les mécanismes régissant l'expression chimique à 100°C

Nous avons mis en évidence des produits de néoformation silicoalumineux (en proportion variable) suite à la mise en présence de pouzzolanes naturelles et de chaux dans une solution à 100°C. On assiste là à une mobilisation de la silice et de l'alumine constituant les phases les plus sensibles lors de la dissolution. Nos précédents résultats ont montré que seuls la chabasite, l'opale et certains verres y sont sensibles. En extrapolant cette dissolution en milieu calcique, nous avons dissolution puis précipitation d'hydrates calciques.

6.1.1/- La dissolution

L'hydroxyde de calcium dans le milieu réactionnel est en équilibre avec le calcium dissout. Ce calcium en solution constitue un ensemble saturé ou sursaturé de pH >10. De telles conditions peuvent déstabiliser des produits métastables en conditions normales. La présence de phases sensibles à ces conditions de pH permet de mettre en solution la silice, l'alumine, le fer et les alcalins sous forme ionique ou de complexes hydroxylés.

Pour une meilleure compréhension des phénomènes chimiques à l'origine de la pouzzolanité des verres silicoalumineux naturels, nous avons essayé de déterminer le mode de dissolution-recristallisation.

a)- La mise en solution à 100°C de produits de calcination binaires (fumées de silice et gibbsite) conduit à la formation d'espèces hydratées chimiquement extrêmes (hydrogrossulaire et silicates calciques hydratés) par dissolution et précipitation discrétinante.

b)- La formation d'hydrogrenats siliceux dans le cadre de pouzzolanes naturelles par dissolution d'un verre volcanique puis précipitation à partir de la solution nous permet de penser que la stoechiométrie de la solution était au minimum équivalente à celle des hydrates au cours de la dissolution progressive des verres. La dissolution des verres volcaniques et la précipitation de semblent pas être discrétinantes vis à vis de la silice et de l'alumine.

c)- La stoechiométrie en alumine et silice des hydrogrenats est proche des teneurs en constituants solubles dans le cadre des espèces peralumineuses.

Nous pouvons donc penser que la dissolution s'effectue de manière progressive sans formation de couche diffusionnelle silicatée importante à la périphérie. Dans le cas des pouzzolanes naturelles étudiées, la dissolution des verres volcaniques est incongruente mais discrémentaire.

Ceci permet de distinguer les matériaux à vertu pouzzolanique en fonction du mode de dissolution et de cristallisation. Nous avons alors la classification suivante (fig.59 :

- Les matériaux montrent une dissolution non discrémentaire après 16 h de réaction et permettent la formation d'hydrogrenats de type katoïte-hibschite (consommant de manière congruente l'alumine et la silice dissoute, et des gels silicocalciques consommant le surplus de silice libérée). Ils rassemblent les scories volcaniques et les ponces trachytiques.

- Les matériaux ne montrent qu'une dissolution partielle non discrémentaire. Le verre ne subit qu'une dissolution de surface (matériaux rhyolitiques) mais permet la formation d'hydrates intermédiaires.

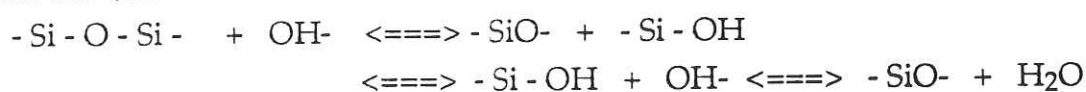
- Les matériaux silicoalumineux réagissent en partie mais ils ne permettent pas la formation d'espèces intermédiaires même si la stoechiométrie le prévoit. Nous avons développement de gels silicocalciques hydratés et d'hydrogrossulaire (hyposiliceux) comme le montre l'exemple des métakaolins. Ceci est confirmé par les derniers résultats de (De Silva ,Glasser-1993).

- L'alumine

Elle passe en milieu aqueux par extraction rapide et diffusion au sein du réseau silicaté. La libération de l'aluminium dépend exclusivement de la résistance du réseau cristallographique des réactifs vis à vis des attaques alcalines car sa solubilité est très importante dès $\text{pH} > 11$.

- La silice

La dissolution de la silice en milieu aqueux alcalin est fonction de la cristallinité des phases réactives et du pH. Dès 38°C la solubilité du quartz est 200 fois plus faible que celle de la silice amorphe (silice colloïdale ou opale A). De plus, elle croît très rapidement avec le pH (fig.60) et la température (fig.61). La silice est mise en solution par dépolymérisation de la protostructure silicatée des verres, en groupements unitaires (complexe silicilique hydroxylé) ou chaînons polysiliciliques. La réaction consiste en une attaque par des ions hydroxyliques de la surface et de la texture interne des réactifs selon le schéma suivant (Iler-):



On comprend facilement que le degré d'hydroxylation et la surface réactionnelle accrue par broyage des phases réactives, conditionnent la réactivité chimique du système.

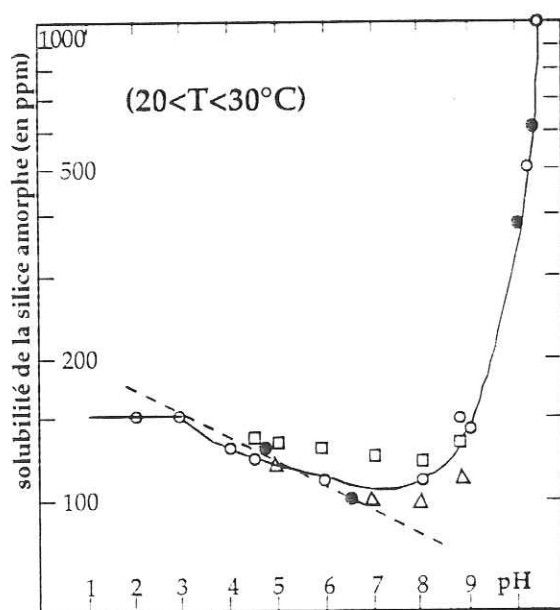


Fig.60 : Variation de la solubilité de la silice amorphe avec le pH (Iler-1979)

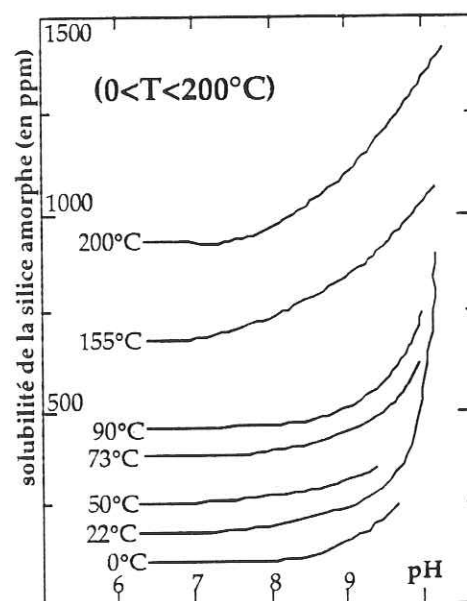


Fig.61 : Variation de la solubilité de la silice amorphe avec le pH (Iler-1979)

- les alcalins

Leur faible teneur et l'absence d'hydrates sodopotassiques nous permettent de considérer leur rôle comme mineur par rapport à la silice et l'alumine.

6.1.2/- La cristallisation

Ce mécanisme est lié à la présence des éléments cationiques en solution. Les cations favorisent la cristallisation en permettant la polymérisation des complexes ioniques précédemment créés. La précipitation d'hydrates calciques dépend des cinétiques différentielles de mise en solution pour chaque élément et des conditions de pH. La diversité des produits de solubilité étant importante entre les différentes familles d'hydrates considérées, il semble actuellement très difficile de prévoir l'évolution temporelle des produits de néoformation dans le cas des systèmes lents dans des conditions physiques ordinaires. Il faut tenir compte également des formes et des comportements des constituants suivants.

- **La silice** mise en solution se présente sous forme de "chaînon" polysiliciliques servant de néosquelette dans le cas des silicates calciques hydratés colloïdaux. Plus les chaînon libérés ont un degré de polymérisation initial élevé, plus la mise en solution sera lente (diatomite traitée thermiquement; D2) moins la quantité de chaux fixée sous forme silicate hydroxylé est importante. Ceci peut expliquer la formation de silicates calciques hydratés dont la texture est de type gel. Leur stoechiométrie en calcium est plus faible que l'ensemble des produits de cristallisation observés lors de l'hydratation des silicates calciques anhydres constituant les ciments classiques.
- **Le calcium** est le cation polymérisateur essentiel.
- Seul le potassium a été détecté lors des microanalyses ponctuelles, mais dans de faible proportion dans les gels.
- Le fer est un substituant occasionnel de l'aluminium dans les hydrogrenats.
- **Nos précédents résultats ont montré le double comportement de l'aluminium. Dans le cadre de fractions silicatées hypoalumineuse (porosil, verres rhyolitiques) l'aluminium se substitue au silicium dans les silicates calciques hydratés. Mais il s'exprime généralement sous forme d'hydrogrenats.**

L'aluminium et le silicium sont les principaux éléments solubles; ils déterminent l'expression minéralogique et chimique. Après avoir mis en évidence les produits d'hydratation et le mode de dissolution (incongruente non sélective), nous allons étudier l'évolution des produits de néoformation et des quantités de chaux consommée dans le système pouzzolanes naturelles-chaux-eau à 100°C.

6.2/- Corrélation entre teneurs en silice et alumine soluble et chaux combinée à 100°C

Les résultats des Potentiels de Chaux Combinée (ou espérance chimique) sont fonction de la composition chimique variable de la phase solubilisée, de la nature des produits d'hydratation, des phases réellement réactives. L'étude comparée (fig.62) montre une intime relation entre la teneur en silice ou en alumine soluble. Le fer ne semble jouer un rôle que dans le cadre des pouzzolanes "alumineuses". Il est donc raisonnable de comparer les quantités de chaux combinée par les hydrates susceptibles de se former à 100°C dans un milieu sursaturé en chaux pour un gramme de matériau totalement soluble de composition variable en aluminium et silicium.

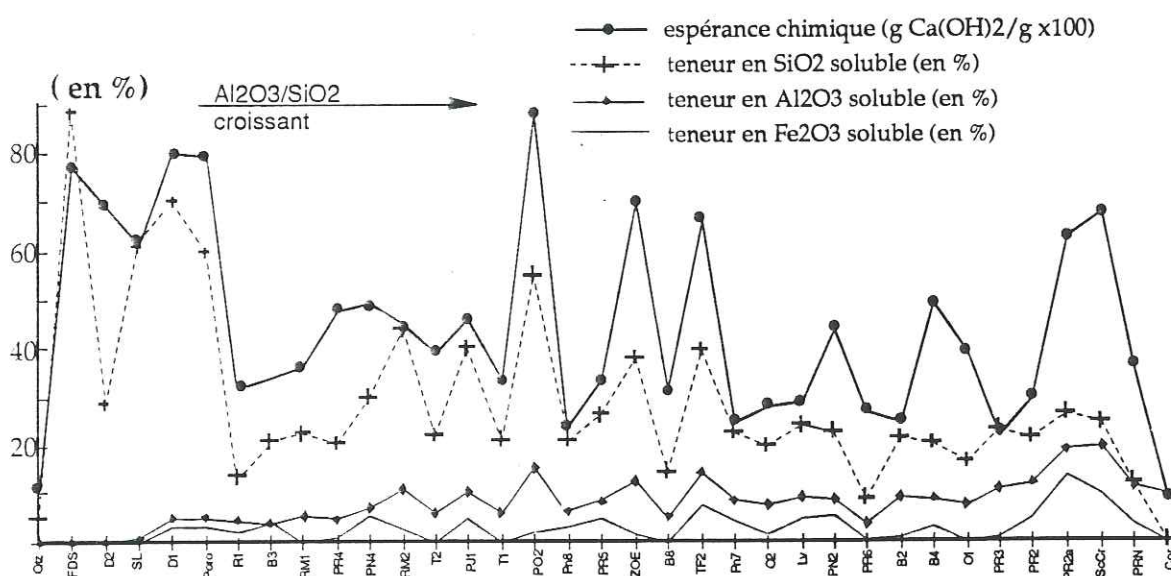


Fig.62 : Evolution entre proportion la chaux combinée à 100°C et les teneurs en éléments majeurs susceptibles d'être solubilisés

On obtient les résultats suivants en considérant les réactions comme totales et les phénomènes de carbonatation comme nuls :

- 100% de 1g.de SiO_2 soluble fixe 0,86 à 0,98 g de Ca(OH)_2 si l'on forme des silicates calciques hydratés.
- 100% de 1g.de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.\text{SiO}_2$ soluble fixe 1 g de Ca(OH)_2 si l'on forme de l'hibschite.
- 100% de 1g.de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ soluble fixe 1,37 g de Ca(OH)_2 si l'on forme de la katoïte.

- 100% de 1g.de Al_2O_3 soluble fixe 2,17 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ si l'on forme de l'hydrogrossulaire.

A des rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ entre 0 et 0,8, l'hydratation des pouzzolanes naturelles permet le développement des mêmes espèces minérales, nous pouvons corrélérer la quantité de chaux consommée par gramme de silice et d'alumine solubilisée. Nous pouvons considérer que la relation est linéaire pour des pouzzolanes silicoalumineuses de rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 < 0,8$ et ayant un mode de dissolution-précipitation non discriminant.

6.3/- Relation entre teneurs en silice et alumine soluble et hydrates formés à 100°C

Nos précédents résultats obtenus en diffractométrie permettent de comparer les proportions en silice et alumine solubles (pour des systèmes homogènes de type verre volcanique) avec les produits néoformés en fonction du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ solubles (A/S). Avec l'évolution de la proportion des hydrates en fonction de la teneur en silice et en alumine solubilisable (résultats obtenus avec HF) (fig.63-64), nous pouvons montrer que la quantité de calcium consommé (PCC exprimé sous la forme hydroxyde de calcium) est concordante avec la silice et l'alumine.

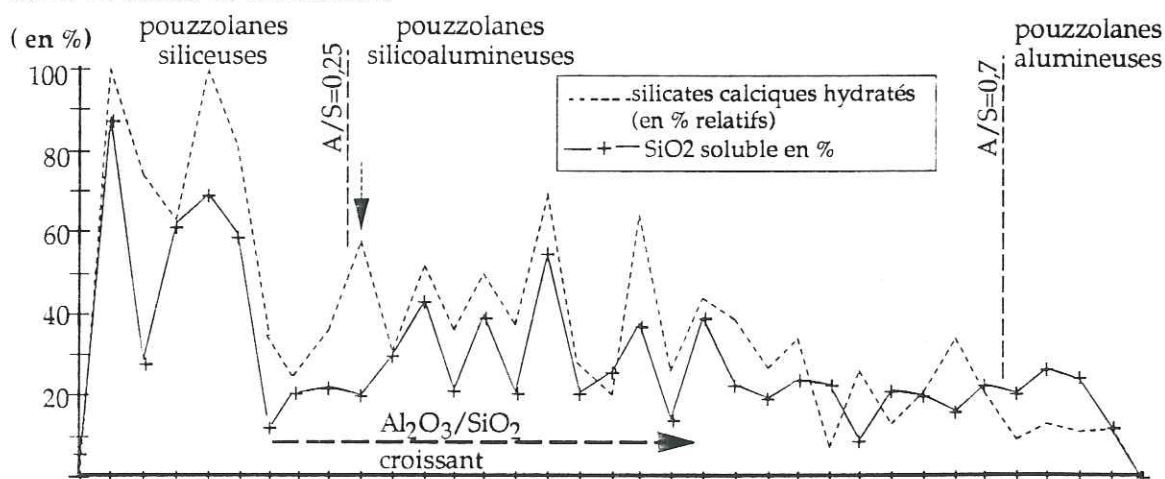


Fig.63 : corrélation entre teneur en silice soluble dans HF1% et proportion de CSH formés à 100°C et 16hs

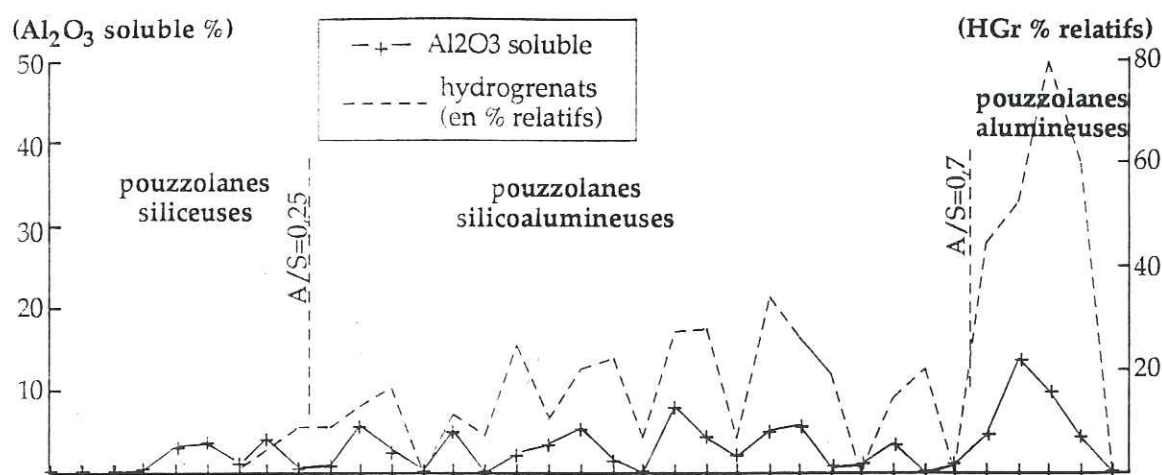


Fig.64 : corrélation entre teneur en alumine soluble dans HF1% et proportion d'hydrogrenats formés à 100°C et 16hs

Seule la pouzzolane PR4 ne suit pas ce modèle, mais son rapport $A/S < 0,25$ nous pouvons interpréter la forte proportion de gels silicocalciques hydratés par une substitution de la faible quantité d'alumine potentiellement soluble dans la protostructure des gels.

Il est donc possible de classer les pouzzolanes naturelles étudiées en fonction du rapport A/S soluble.

- Pour des $A/S < 0,25$, nous avons formation de silicates calciques hydratés enrichis en aluminium de substitution.
- Pour $0,25 < A/S < 0,8$ nous avons l'association de silicates calciques hydratés et d'hydrogrenats [$C_3ASH_4-C_3AS(F)H_4$] dans des proportions évoluant avec le rapport A/S .
- Pour des $A/S > 0,8$, les silicates calciques hydratés ne sont plus détectés en diffractométrie et apparaissent faiblement en analyse thermogravimétrique différentielle. Seuls les hydrogrenats sont nettement visibles.

Ces constatations effectuées sur des matériaux volcaniques et sédimentaires permettent de montrer un phénomène de dissolution-précipitation non discriminant de la silice et de l'alumine du verre, avec précipitation progressive de silicates calciques hydratés et d'hydrogrenats enrichis en silice de type [$C_3ASH_4-C_3AS_2H_2$] avec mise en solution quasi-complète du verre initial.

7/- CONCLUSIONS

La réaction chimique entre les pouzzolanes naturelles et la chaux à 100°C permet la formation de deux espèces minérales :

- les gels silicocalciques hydratés,
- la solution solide des hydrogrenats.

Leur composition et leur proportion évoluent avec la teneur en silice et l'alumine réellement solubles. Ceci nous a permis de distinguer :

- les pouzzolanes siliceuses : les silices sédimentaires et les roches volcaniques différenciées acides (rhyolites, trachytes),
- les pouzzolanes alumineuses : la série basique hyposiliceuse du Devès et les hydroxydes d'aluminium (gibbsite),
- les pouzzolanes silicoalumineuses : les scories basaltiques alcalines, les basaltes et les cendres volantes.

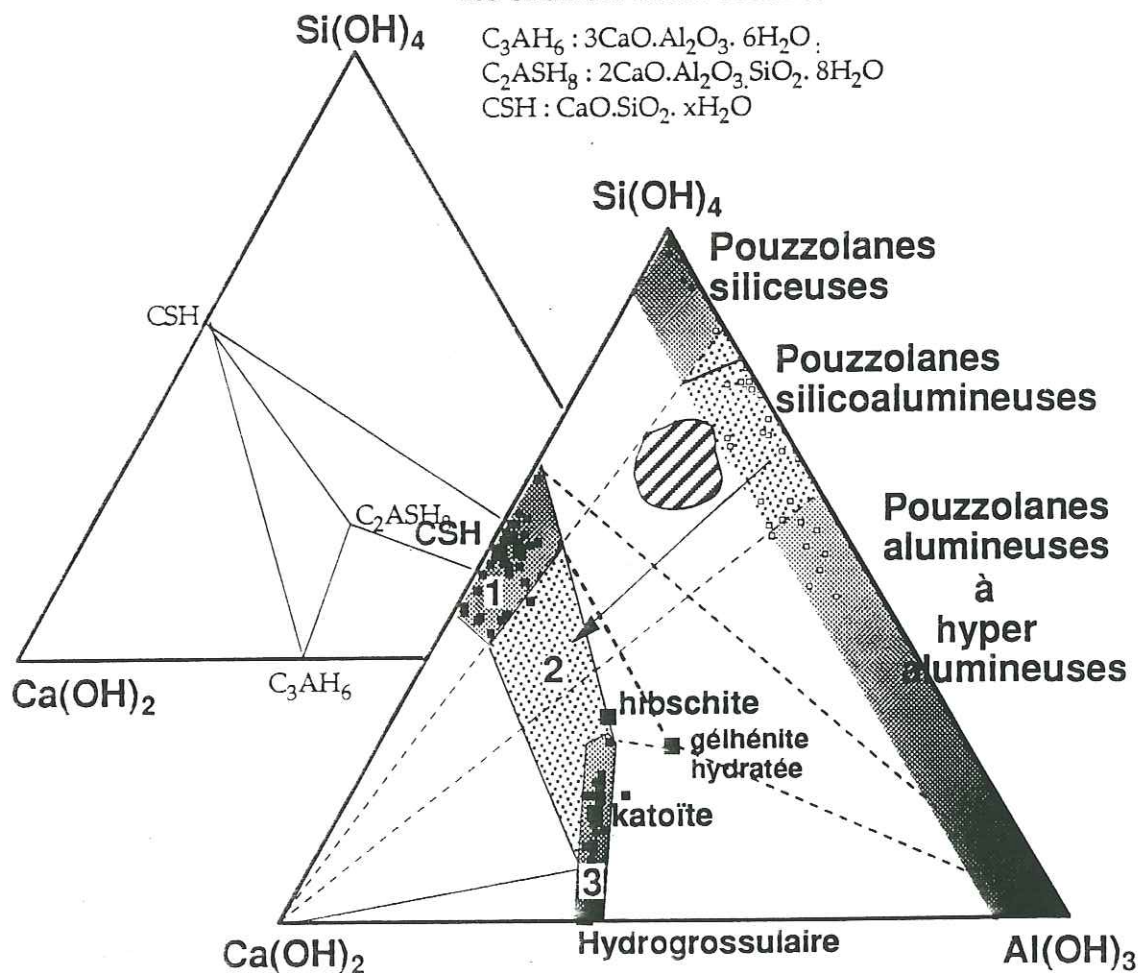


Fig.65 : les principaux domaines de formation des hydrates considérés à 100°C en relation avec les principaux types de pouzzolanes naturelles

L'étude des matériaux avant et après essais, des espèces cristallines participant à la réaction et des produits d'hydratation, permet d'indiquer que :

- la quantité de chaux combinée n'est pas corrélée avec le taux de verre,
- certaines phases cristallines comme les zéolites, la cristobalite et pour une part les plagioclases, sont potentiellement réactives,
- les silicates de faible degré de cristallinité (argiles en cours de formation) sont potentiellement réactifs,
- le potentiel de chaux combiné ou PCC et les espèces néoformées évoluent de manière stoechiométrique avec la composition chimique de la fraction soluble des volcanites.
- une corrélation existe entre les teneurs en alumine et silice solubles dans l'acide fluorhydrique, la nature des produits d'hydratation et la proportion de chaux captée sous forme d'hydrogrenats et de silicates calciques hydratés (fig.65).

La représentation graphique des produits ayant un PCC > 0,35g/g selon le principe décrit précédemment (§V-fig.25) permet d'illustrer les relations entre le potentiel silicoalumineux soluble et la quantité de chaux combinée lors de l'essai Chapelle (fig.65).

- a)- Les répartitions des produits issus des pouzzolanes siliceuses permettent de définir une plage correspondant au domaine de stabilité de la forme silicate calcique hydraté gel (pure). A l'opposé, la représentation des hydrogrenats caractérisés en diffractométrie X et en microanalyses matérialisent une portion de la solution solide des hydrogrenats entre la katoïte et l'hibschite.
- b)- Les trois populations de matériaux que nous avons définies présentent une composition (Kz) intermédiaire entre la plage des silicates calciques et la série Katoïte-hibschite.

Nous pouvons donc résumer l'ensemble de nos résultats de l'analyse des produits de réactions dans un diagramme ternaire synthétique ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O}$) (fig.65) en définissant trois zones principales:

- 1 : plage correspondant aux gels de silicate calcique hydraté plus ou moins enrichis en aluminium de substitution,
- 2 : plage correspondant à la solution solide des hydrogrenats intermédiaires entre la katoïte et l'hibschite,
- 3 : plage correspondant à la coexistence entre les deux espèces dans le cas des pouzzolanes silicoalumineuses.

Chapitre VI

ETUDE DU SYSTEME

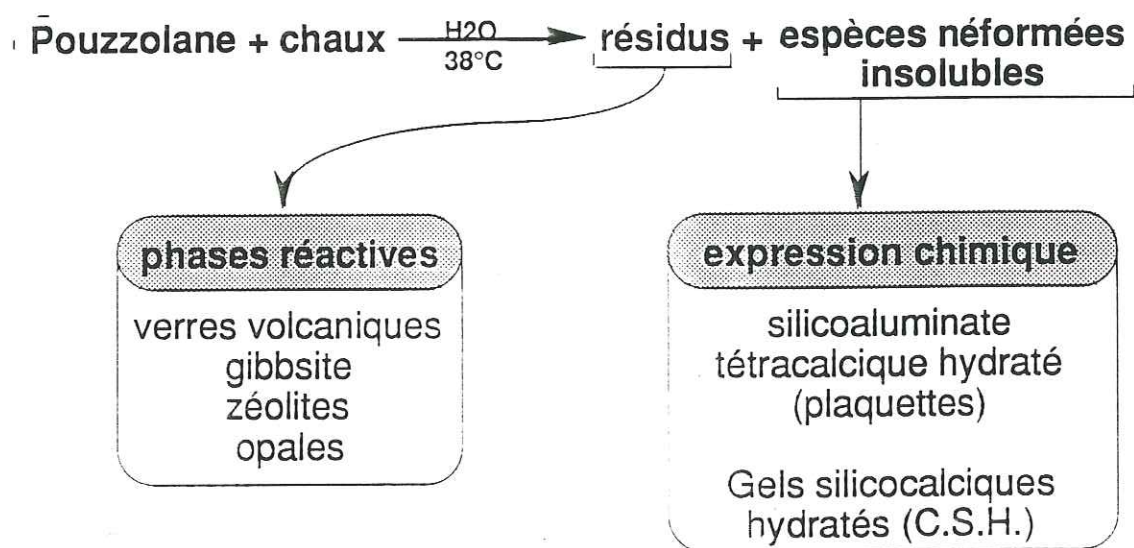
POUZZOLANES-CHAUX-EAU A 38°C

espérances et expressions chimiques, expressions mécaniques

La pouzzolanicité d'un matériau est de se combiner avec la chaux en formant des composés permettant le durcissement des textures.

La caractérisation de la réaction pouzzolanique s'est effectuée en présence de chaux de deux manières :

- l'étude des produits d'hydratation issus des réactions au sein d'éprouvettes composées de pouzzolanes broyées et d'hydroxyde de calcium,
- l'évaluation indirecte des conséquences possibles de la pouzzolanicité par détermination de l'activité mécanique.



1/-ESPERANCES CHIMIQUES ET PHASES NEOFORMEES

1.1/- Méthodologie expérimentale

Dans le but de compléter les observations issues des essais accélérés et afin de révéler les éventuelles relations entre produits de réaction et expression mécanique des liants, nous avons confectionné des éprouvettes de pouzzolane et de chaux éteinte. Dans les parties précédentes, nous avons montré que les matériaux étudiés avaient des comportements pouzzolaniques très variables à 100°C. Sachant que, dans des conditions normales de conservation, le cortège minéralogique et les cinétiques réactionnelles sont très différentes, il nous est apparu important d'étudier les comportements à 38°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

L'étude a été effectuée dans des conditions identiques (38°C et 100% d'humidité) en couplant les techniques suivantes :

- confection d'éprouvettes et conservation à 38°C dans des étuis étanches (100% d'humidité),
- caractérisation minéralogique et texturale de la matrice à 28 jours

Nous avons limité les effets de la carbonatation à l'air en broyant les échantillons dans de l'acétone, et en conservant les produits de broyage immergés dans un bain d'acétone. L'étude diffractométrique a permis d'identifier les produits de réaction et dans quelques cas les constituants pouzzolaniques.

La microscopie optique n'est pas adaptée pour caractériser les produits d'hydratation submicroscopiques et mal cristallisés. Seule l'observation au microscope électronique à balayage permet de révéler la texture du liant, l'habitus et l'agencement des néoformations calciques hydratées sur des cassures fraîches des éprouvettes époussetées avant observation.

1.2/- Étude des solides néoformés de la matrice

La caractérisation minéralogique au sein du matériau consolidé à 7 et 28 jours à 38°C et 100% d'humidité a été effectuée sur le coeur des éprouvettes écrasées

1.2.1/- Les silicates calciques hydratés

a)- Etude cristallographique

Les exemples étudiés proviennent de produits réactionnels obtenus à partir des pouzzolanes siliceuses sédimentaires (Sl, Poro) et des roches vitreuses acides. Ils sont issus de la mise en solution d'opale C ou CT (Sl, poro) ou de verre silicaté (R1,PRM1,PO2) et se caractérisent par un large pic entre 3,01 et 3,07 Å, et un relèvement du bruit de fond de part et d'autre (fig.66).

Les taux relatifs des produits d'hydratation sont mesurés en intégrant le bruit de fond entre 15 et 51° 2θ (§II.2.8).

b)- Etude morphologique

Les montages effectués, sur les éprouvettes à dominante silicatée mettent en évidence l'association de deux types de texture très différents :

- une texture filamenteuse diverticulée constituant un voile alvéolaire recouvrant l'ensemble des grains et assurant des pontages complexes par coalescence des microfilaments. Ceci confère à l'ensemble une texture poreuse alvéolaire;
- une texture compacte collomorphe à aspect de gel (texture pseudo-amorphe) sans microporosité apparente. Elle constitue des encroûtements massifs à forte cohésion sur les surfaces de grains.

Ces deux textures sont souvent associées. Leurs analyses confirment l'existence de silicates de calcium dont la composition avoisine celle des silicates calciques hydratés collomorphes à amorphes définis lors des essais à 100°C ($\text{CaO}_{0,6-1,3} \text{SiO}_2 \text{H}_2\text{O}_z$).

Leur stoechiométrie avoisine $\text{CaO}_{1,2-0,5} \text{SiO}_2 \text{H}_2\text{O}_z$, même dans le cadre de verre silicoalumineux comme ceux des rhyolites (tableau 16).

ECH.	(en % oxydes sans Au)				(Norme rapportée à 1 SiO ₂ unitaire)				
	(38°C)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	C	S	A	K
PO2		44,4	51,4	4,1	0,0	0,93	1,00	0,05	0,00
		38,4	55,4	6,1	0,2	0,74	1,00	0,06	0,00
		36,1	55,8	8,0	0,1	0,69	1,00	0,08	0,00
		41,9	57,0	1,1	0,0	0,79	1,00	0,01	0,00
PRM2		42,9	50,1	6,8	0,2	0,92	1,00	0,08	0,00
		40,2	55,2	4,5	0,0	0,78	1,00	0,05	0,00
		46,6	52,7	0,7	0,0	0,95	1,00	0,01	0,00
		37,6	61,1	1,2	0,2	0,66	1,00	0,01	0,00
PJ1		38,7	54,8	6,5	0,0	0,76	1,00	0,07	0,00
		49,7	44,9	5,1	0,3	1,18	1,00	0,07	0,00
		44,4	47,5	7,2	0,9	1,00	1,00	0,09	0,01
		28,3	65,1	6,2	0,4	0,47	1,00	0,06	0,00
S.L.		43,3	56,6	0,1	0,0	0,82	1,00	0,00	0,00
		51,2	48,8	0,0	0,0	1,12	1,00	0,00	0,00
		39,6	60,3	0,0	0,1	0,70	1,00	0,00	0,00
DI		42,4	57,6	0,0	0,0	0,79	1,00	0,00	0,00
		53,6	46,4	0,0	0,0	1,24	1,00	0,00	0,00
		53,7	46,3	0,0	0,0	1,24	1,00	0,00	0,00
		44,8	55,1	0,0	0,1	0,87	1,00	0,00	0,00

Tableau 16 : composition chimique des gels silicocalciques observés à 38°C

1.2.2/- Les aluminates calciques hydratés

a)- Etude cristallographique

Cette analyse a permis de révéler la formation de produits de type $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 (11-19)\text{H}_2\text{O}$ avec l'ensemble des variétés carbonatées associées. La variété $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 19\text{H}_2\text{O}$ est la forme hydratée la plus stable à moyen terme en immersion dans l'eau (100% d'humidité). Dans les milieux à humidité variable, Il se transforme rapidement en $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 13\text{H}_2\text{O}$.

La variété $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 11\text{H}_2\text{O}$ est la forme stable obtenue par étuvage à 38°C (tableau 17).

composé	2°θ(Kα.Cu)	d (Å)
$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 11\text{H}_2\text{O}$	11,8	7,85-7,90
$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 13\text{H}_2\text{O}$	11,2	7,45-7,60
$2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2 8\text{H}_2\text{O}$	7	12,5-12,6

Tableau 17: Caractéristiques diffractométriques des hydrates observés

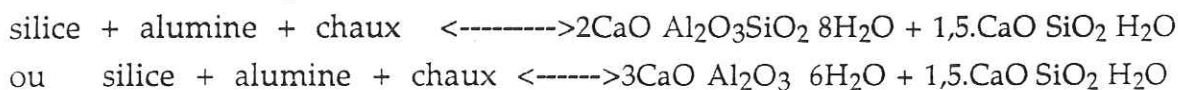
Ponctuellement associée aux aluminates tétraclaciques hydratés, on rencontre la géhlénite hydratée appelée aussi straetlingite ($2\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Celle-ci est stable dans des conditions ordinaires de conservation des liants bien que les aluminates soient connus pour être évolutifs.

Dron (1975) a montré qu'elle devenait instable en présence de chaux en se transformant en $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

Prince (1989), dans le cadre de ses travaux sur les métakaolins, cerne les conditions préférentielles de formation de l'hydrogrossulaire et de la straetlingite :

- de 30 à 50°C, formation de géhlénite hydratée de 24 à 48h,
- de 50 à 100°C, formation discrète de géhlénite hydratée au profit de l'hydrogrossulaire.

Les réactions invoquées sont :



Dans nos essais, la straetlingite a été rencontrée dans les mélanges dépourvus de chaux apparente au delà de 28 jours de cure.

b)- Etude morphologique

Les observations microscopiques de ces produits d'hydratation ont permis de distinguer deux habitus distincts en fonction de leur composition :

- **des plaquettes trapues de 5 à 20 μm** assurant les premières structures des matrices intergranulaires. Leur composition est du type $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2 \cdot (11-13)\text{H}_2\text{O}$.
- **Les aluminates sont globulaires** et constituent des encroûtements sur l'ensemble des grains. Les analyses ponctuelles montrent une composition de type $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 (1-\beta) (\text{Fe}_2\text{O}_3)_\beta \text{SiO}_2 \cdot (11-13)\text{H}_2\text{O}$ avec plus de 8% de Fe_2O_3 .

L'analyse diffractométrique permet d'identifier le type de produit d'hydratation mais ne permet pas d'évaluer sa composition chimique. Nous montrons une importante différence mécanique en fonction du type de produits formés, en liaison avec la texture des produits durcis à tendance alumineuse.

1.2.3/- Synthèse

L'étude approfondie des produits d'hydratation nous a permis de définir trois phases dominantes :

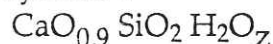
- le silicoaluminate tétracalcique hydraté riche en fer :



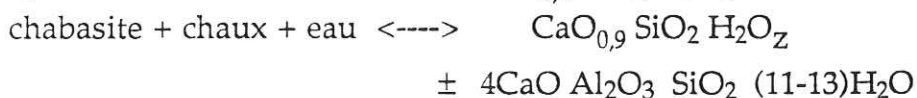
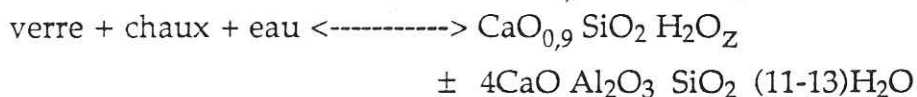
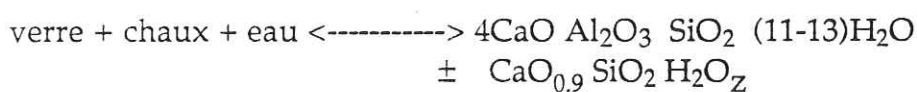
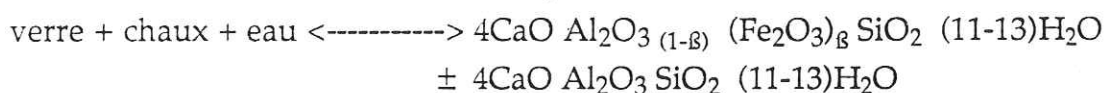
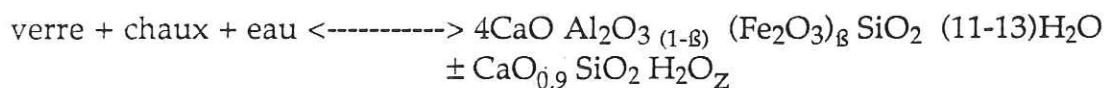
- le silicoaluminate tétracalcique hydraté :



- le silicate calcique hydraté :



Nous observons les expressions minéralogiques suivantes en fonction des constituants initiaux :



1.3/- Minéralogie et texture des structures durcies

L'étude des liants issus des réactions entre la chaux et les pouzzolanes naturelles nous a permis de les caractériser en fonction de la nature des produits de réaction, de la texture de la matrice intergranulaire.

1.3.1/- Les pouzzolanes "siliceuses"

a)- Les matériaux sédimentaires et leur dérivé industriel

L'analyse diffractométrique montre un développement de silicates calciques hydratés et une disparition considérée comme totale de la chaux (fig.66-71). Ces matériaux ont une des plus forte réactivité pouzzolanique.

L'observation microscopique révèle une microporosité importante en relation avec la proportion d'eau de gâchage. Les éprouvettes à base de Spongolite comportent des hétérogénéités intramatricielles constituant un litage normal à la direction de compaction.

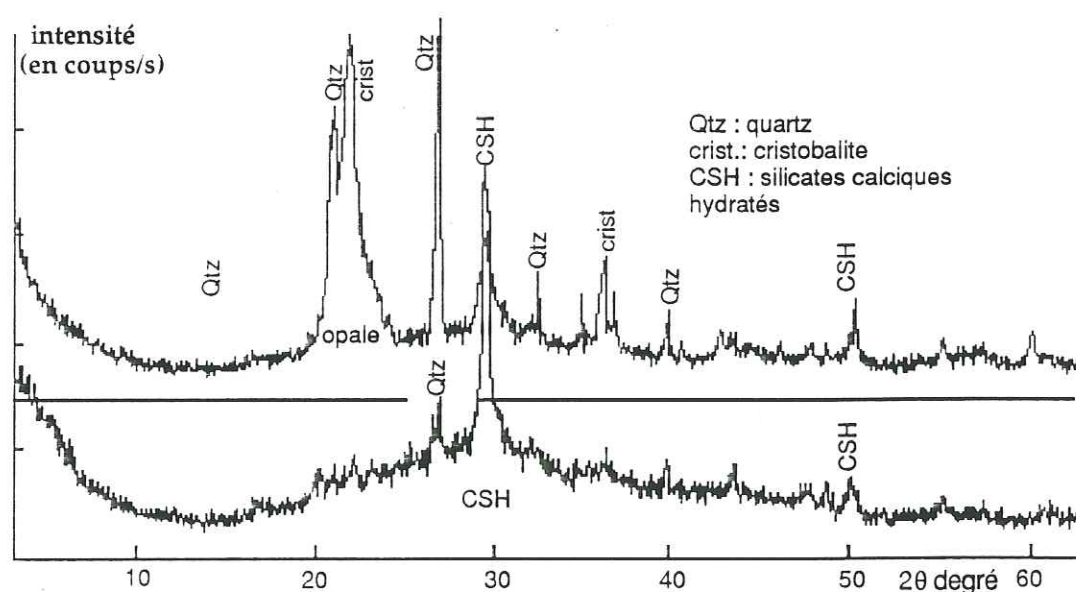


Fig.66 : Caractérisation diffractométrique des composés solides néoformés dans les pâtes pouzzolaniques siliceuses-chaux-eau

Nous pouvons attribuer cette hétérogénéité à la forte proportion d'eau de gâchage ($E/L = 0,66$) nécessaire lors du malaxage. Un excès d'eau est libéré ensuite lors du compactage des éprouvettes à la table à secousse.

Dans les mélange à base de diatomites, la chaux a été entièrement consommée, mais la quantité de calcium fournie au système n'est pas suffisante pour consommer la totalité de l'eau qui se concentre dans les tests de diatomées non dissous ou non colmatés par les silicates calciques hydratés.

Ces silicates calciques hydratés cristallisent à partir et dans les tests siliceux.

b)- Les rhyolites (R1, PRM1)

L'analyse diffractométrique du mélange rhyolite-chaux et de l'équivalent ponceux souligne un faible développement d'aluminates tétracalciques pour une forte proportion de silicates calciques hydratés (fig.67-71). A l'inverse de la rhyolite massive (R1), la ponce rhyolitique consomme plus de chaux, s'exprimant indirectement par une production plus importante d'hydrates.

L'étude microscopique du liant [R1-Chaux-eau] montre que les grains rhyolitiques se détachent facilement de la matrice qui les moule. Pour PRM1, la répartition des produits d'hydratation est plus homogène mais les interstices entre particules ne sont pas entièrement comblés. Il subsiste une microporosité dans les amas de gels de silicates calciques hydratés (photos 20-21).

1.3.2/- Les pouzzolanes "alumineuses"

a)- Les scories volcaniques PR2a et PR6

Les diffractogrammes des produits obtenus à 28 jours montrent que les minéraux argileux ainsi que le verre ont en partie disparu au profit d'aluminates et de quelques silicates calciques hydratés (fig.68-71). Nous notons la formation dominante d'aluminates tétracalciques hydratés avec consommation de la totalité de la chaux. La présence timide de géhlenite hydratée est corrélée avec l'absence de chaux.

Les observations au microscope électronique ont montré que le mortier est constitué de grains associés par des pontages intermittents. Il comporte une importante microporosité intergranulaire. Dans les espaces intergranulaires, nous observons deux types d'aluminates calciques hydratés :

- de gros cristaux en plaquettes hexagonales de 10 à 40 μm (photo 22), subautomorphes dans la microporosité et automorphes dans les bulles (photo 24-25),
- de fines plaquettes parsemées sur l'ensemble des grains (photo 23).

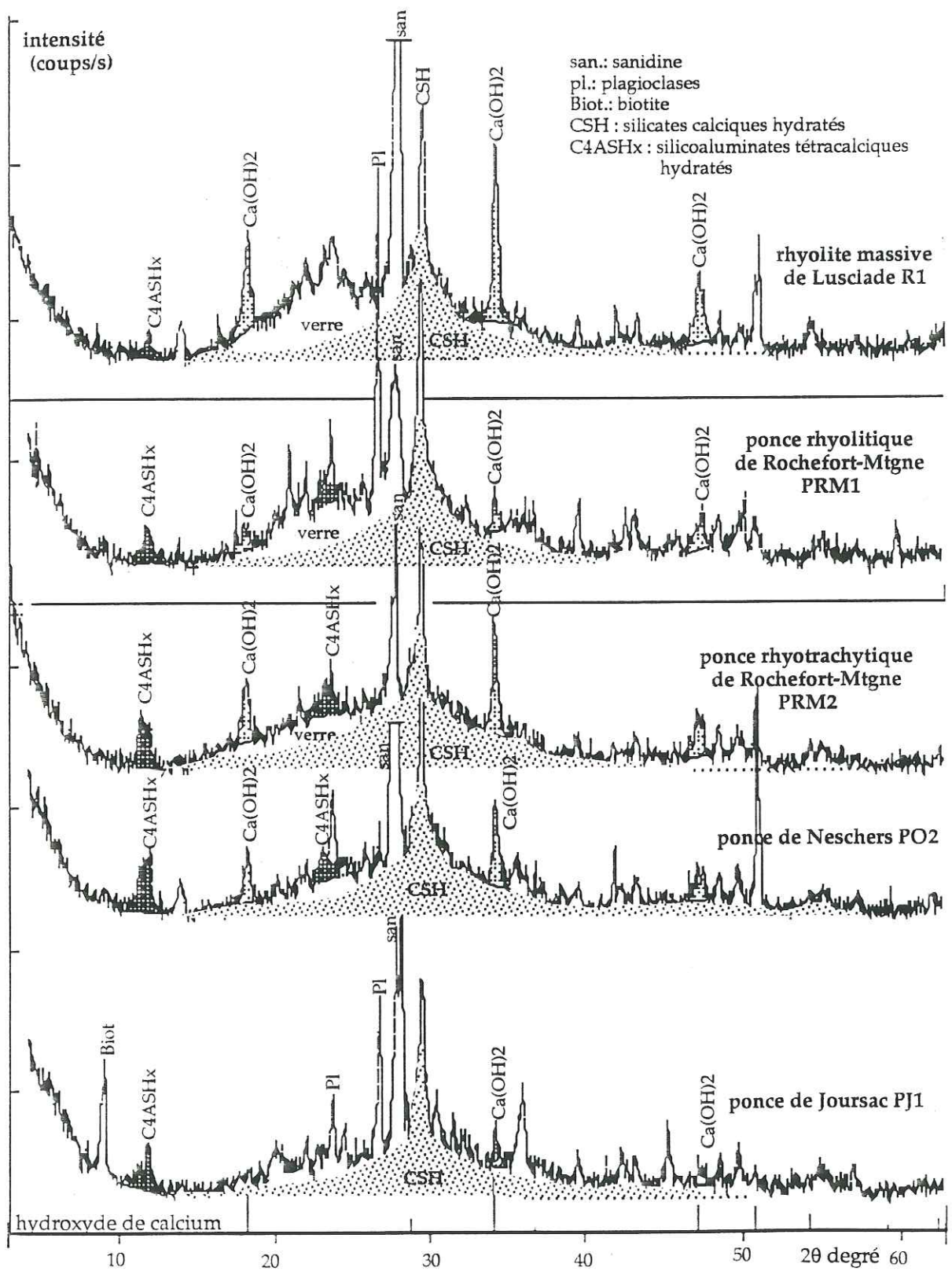


Fig.67 : Etude diffractométrique des composés solides néoformés à 38°C dans les pâtes de volcanites riches en silice soluble

Les silicates calciques hydratés filamenteux sont tardifs et recouvrent ponctuellement l'ensemble des grains et de la structure alumineuse constituant la charpente (photo 26).

b)- Les scories volcaniques ScCr, PR3

Les diffractogrammes obtenus à 7 jours montrent que la chaux a été entièrement consommée au profit du développement de $4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 (11-13)\text{H}_2\text{O}$ (fig.68-71).

Les observations microscopiques montrent la présence de quelques aluminates calciques en plaquettes et rares silicates calciques hydratés. Les aluminates couramment observés sont globulaires, constituent des encroûtements sur l'ensemble des grains. Ils ne combleront que partiellement la porosité intergranulaire. L'étude approfondie au MEB, des contacts entre grains et des pontages montre que les grains se déchaussent facilement et que les encroûtements ne sont pas directement ancrés sur les particules. Les analyses ponctuelles des éléments aluminocalciques révèlent une nette différence avec la phase en plaquettes enrichie en silice et les structures globulaires ou encroûtantes plus riches en silice et en fer (photos 21-22).

1.3.3/- Les pouzzolanes "silicoalumineuses"

a)- Les scories volcaniques Lv et PN4

L'analyse diffractométrique des éprouvettes à base de Lv et PN4 montre des silicates calciques hydratés et des aluminates tétracalciques aux dépens de la chaux. La proportion d'aluminates produits reste modeste. La production de ces phases néoformées s'effectue grâce à la dissolution du verre volcanique (fig.68-71).

Pourtant l'analyse comparée des liants au MEB souligne une importante différence de matrice.

- Le mélange à base de PN4 constitue un ensemble compact homogène. Cette matrice peu microporeuse est constituée de grains de plagioclases et de pyroxènes englobés dans un ensemble massif de gels de silicates calciques hydratés.

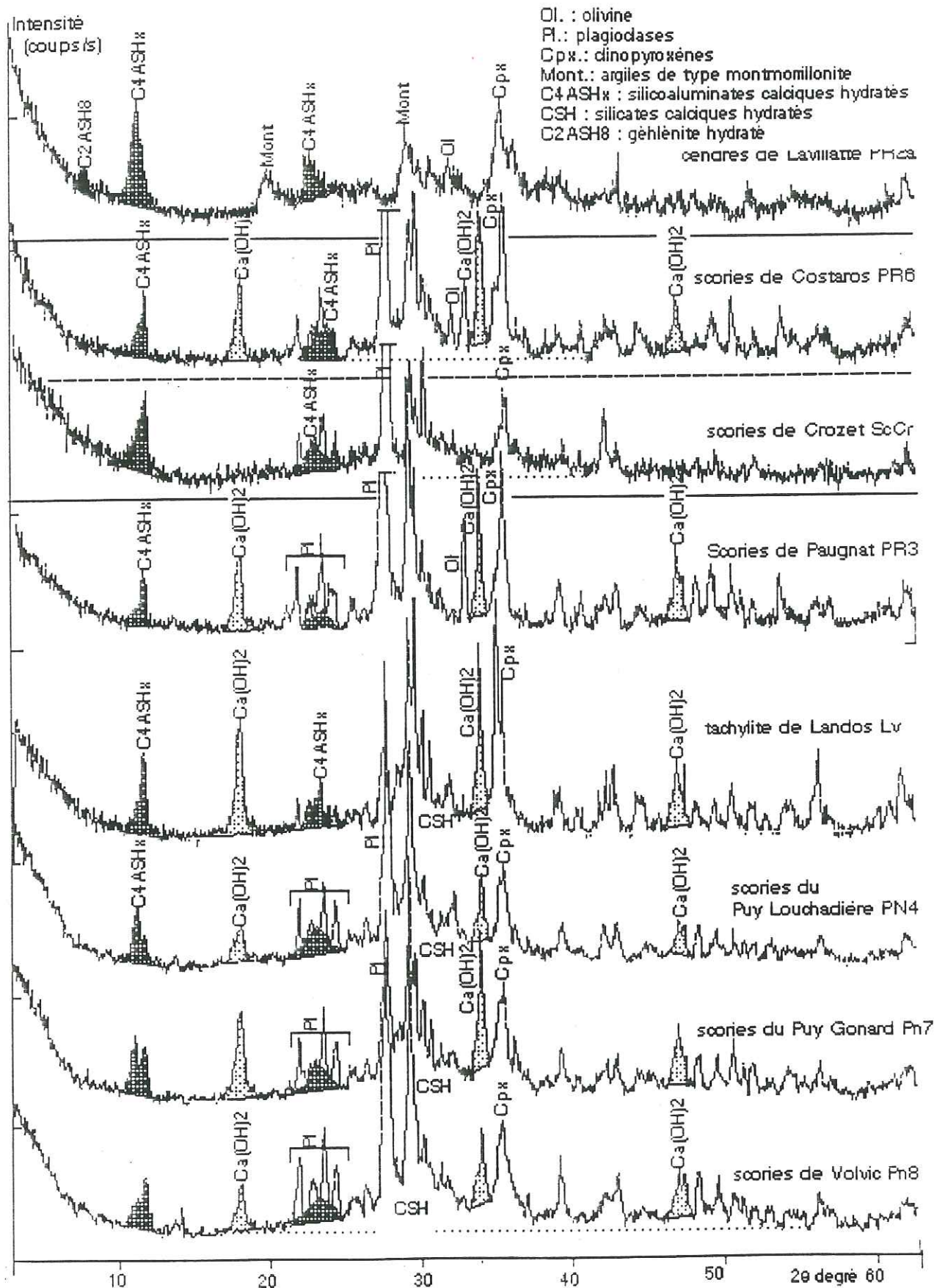


Fig.68 : Etude diffractométrique des composés solides néoformés à 38°C dans les pâtes pouzzolanes scoriacées-chaux-eau

- Le mélange à base de volcanites de Landos (Lv), même s'il montre une proportion d'hydrates comparable au liant de PN4 en diffractométrie, possède une texture avéolaire peu compacte de silicates calciques hydratés.

b)- Les scories volcaniques Pn7 et Pn8

Les diffractogrammes des mélanges à base de Pn7 et Pn8 témoignent de la formation de silicates calciques hydratés et d'une proportion plus importante d'aluminates tétracalciques hydratés, mais la consommation relative de chaux reste inférieure à 60% (fig.68-71).

L'étude microscopique fait apparaître un faible développement de la matrice liante dans les espaces intergranulaires. Les aluminates tétracalciques hydratés constituent quelques plaquettes et des encroûtements xénomorphes à la surface des grains. Les silicates calciques hydratés sont tardifs et se répartissent en amas géliformes et en filaments sur les structures initiales. La chaux est répartie dans l'ensemble de la structure sous forme d'amas ou de plaquettes de 5 à 20 μ m.

- La chaux de recristallisation se développe à la périphérie de grains et sur les structures néoformées en microplaquettes de 3 à 5 μ m, ou dans les bulles et vacuoles en plaquettes subautomorphes à automorphes de 30 à 80 μ m.

- La chaux de première génération (non dissoute) est globulaire, mais elle constitue en général des groupements de 50 à 100 μ m de sphérules de 5 à 20 μ m.

Les mêmes analyses effectuées sur PR3 reflète un comportement presque inerte vis à vis de la chaux, car sa réactivité et son activité pouzzolanique restent faibles à 38°C. La production d'hydrates est presque inexistante. La faible réactivité introduisant une faible proportion de matrice intersticielle, explique la mauvaise activité de PR3 (fig.68-71).

c)- Les ponces PO2, PRM2, PJ1

Caractérisés par une dominance de silicates calciques hydratés en essai chapelle, ces matériaux évoluent différemment dans des conditions normales. L'étude diffractométrique a permis de montrer les trois points suivants (fig.67-71).

- une consommation importante de chaux,
- une forte production de silicates calciques hydratés,
- un développement non négligeable d'aluminates tétracalciques hydratés.

L'observation de la matrice a permis de mettre en évidence quelques plaquettes (enrichies en silice) englobées dans une masse de silicates calciques hydratés géliformes et localement en filaments (photos 17-18). Ces ensembles recouvrent les grains de ponce tout en laissant une microporosité non négligeable sous forme de microvacuoles dans lesquelles se développent des silicates calciques hydratés filamenteux.

1.3.4/- Remarques

Nous pouvons résumer l'ensemble de ces observations en tenant compte de la classification adoptée lors des essais à 100°C.

a)- Les matériaux siliceux

- Les rhyolites montrent un développement de silicates calciques hydratés à partir de la faible dissolution du verre volcanique. Mais la proportion d'aluminium entrant dans la structure des gels tobermoritiques s'exprime ici sous la forme d'aluminates tétracalciques.
- Les matériaux siliceux montrent un important développement de silicates calciques hydratés.

b)- Les matériaux alumineux

Les essais à 38°C ont montré deux types de texture en fonction de la composition des hydrates :

- PR2a et PR3 montrent un développement en plaquettes de silicoaluminates tétracalciques hydratés enchevêtrés associées à des silicates calciques hydratés filamenteux ponctuels. Ces plaquettes forment une protostructure liante entre les grains.
- ScCr permet la formation de nombreux encroûtements silicoaluminates tétracalciques hydratés riches en fer, sans silicates.

c)- Les matériaux silicoalumineux

- Pn7, Pn8, PR4 ne permettent le développement que de silicoaluminates tétracalciques hydratés riches en fer . Les silicates calciques hydratés n'apparaissent qu'à l'état de traces.

- Pn4 et Lv assurent la formation d'une protostructure de silicoaluminates tétracalciques hydratés. L'enchevêtrement de plaquettes est cimenté par une forte proportion de silicates calciques hydratés.
- les ponces permettent le développement de quelques silicoaluminates tétracalciques hydratés (rares). Le reste de la structure est comblée par une forte proportion de silicates calciques hydratés.

1.4/- Synthèses

L'étude comparée des phénomènes chimiques entre solides consommés, résiduels et néoformés en équilibre avec une solution à 100°C sursaturée en hydroxyde de calcium, et l'étude minéralogique et texturale des structures durcies constituant les éprouvettes conservées à 38°C, nous ont amenés aux conclusions suivantes :

- la quantité d'hydroxyde de calcium combiné n'est pas corrélée au taux de verre des pouzzolanes naturelles car tous les verres ne sont pas solubles en raison de leurs natures variées;
- la quantité de chaux consommée lors des réactions d'hydratation est corrélée au potentiel silicoalumineux soluble et aux paragenèses en équilibre avec le calcium en solution;
- les pouzzolanes naturelles montrent un parallélisme chimique au niveau de leurs produits d'hydratation à 38° et 100°C (tableau 18) et constituent donc une série homologue.

phases	espèces hydratées à 38°C	espèces hydratées à 100°C
verre	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3_{(1-\delta)} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_\delta \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\pm 4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3_{(1-\beta)} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_\beta \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
verre	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3_{(1-\delta)} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_\delta \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ $\pm \text{CaO}_{0,9} \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3_{(1-\beta)} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_\beta \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $+ \text{CaO}_{0,9} \text{SiO}_2_{(1-\gamma)} \text{Al}_2\text{O}_3_\gamma \cdot n\text{H}_2\text{O}$
verre	$\text{CaO}_{0,9} \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ $\pm 4\text{CaO Al}_2\text{O}_3_{(1-\delta)} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_\delta \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}_{0,9} \text{SiO}_2_{(1-\gamma)} \text{Al}_2\text{O}_3_\gamma \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $+ 3\text{CaO Al}_2\text{O}_3_{(1-\beta)} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_\beta \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
verre opale	$\text{CaO}_{0,9} \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}_{0,7-0,9} \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

tableau 18: Corrélation des produits d'hydratation à 38 et 100°C

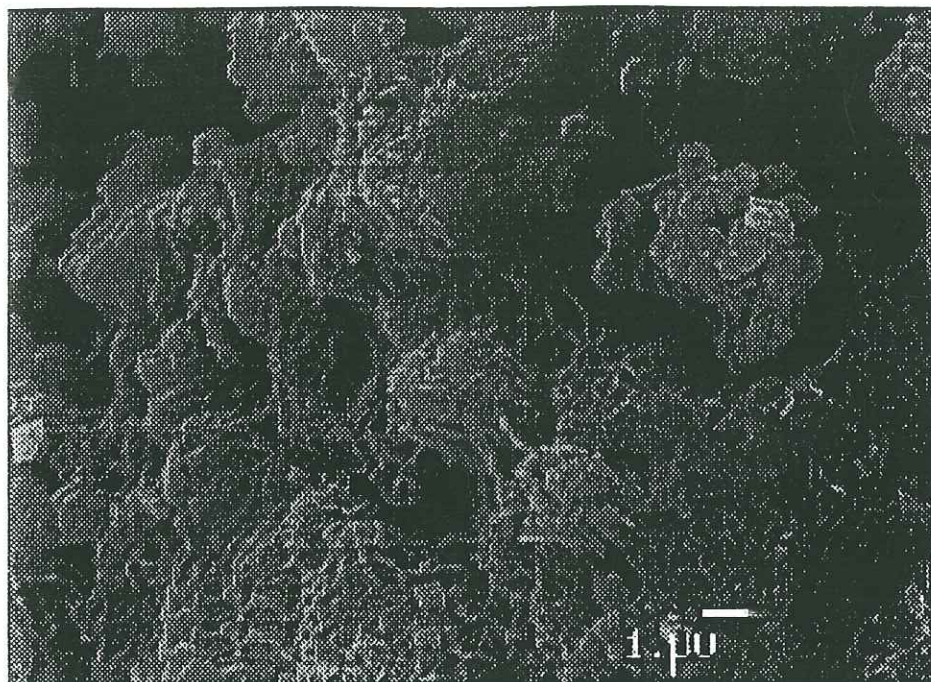


Photo 20 : microtexture collomorphe de gels silicocalciques microalvéolaires issue de pouzzolanes siliceuses

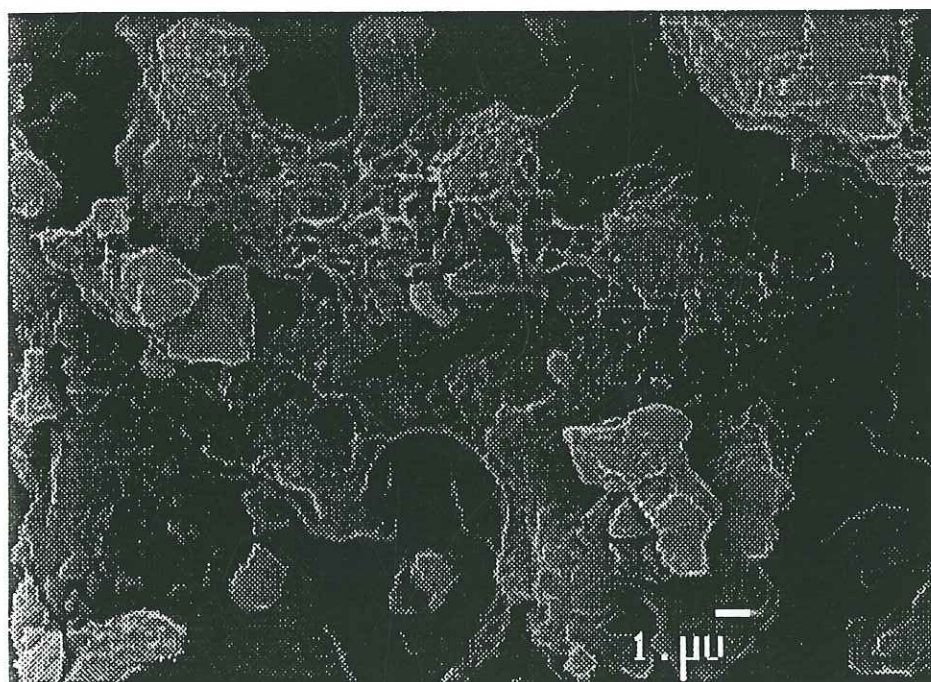


Photo 21 : microtexture collomorphe de gels silicocalciques compactes issue de pouzzolanes silicoalumineuses

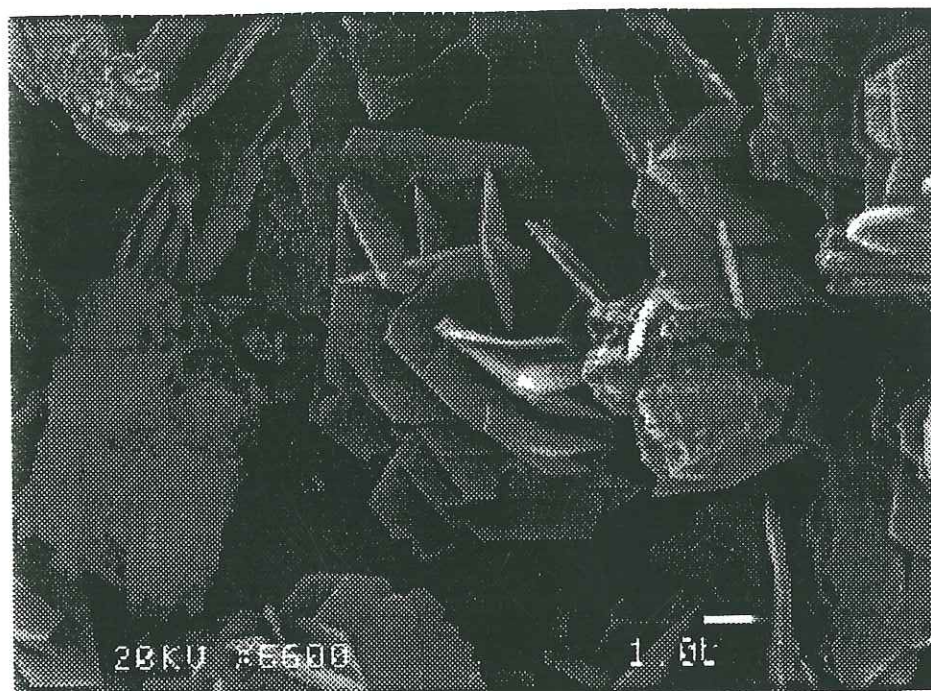


Photo 22 : microtexture en plaquettes de silicoaluminates tétracalciques hydratés obtenus à partir de pouzzolanes alumineuses

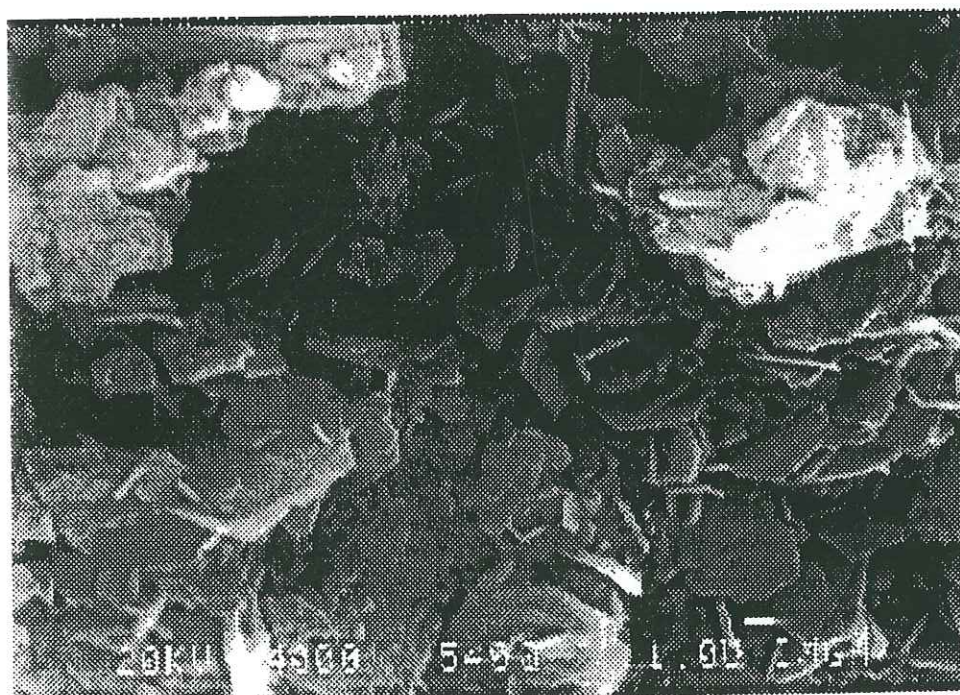


Photo 23 : microtexture en plaquettes de silicoaluminates tétracalciques hydratés obtenus à partir de pouzzolanes alumineuses

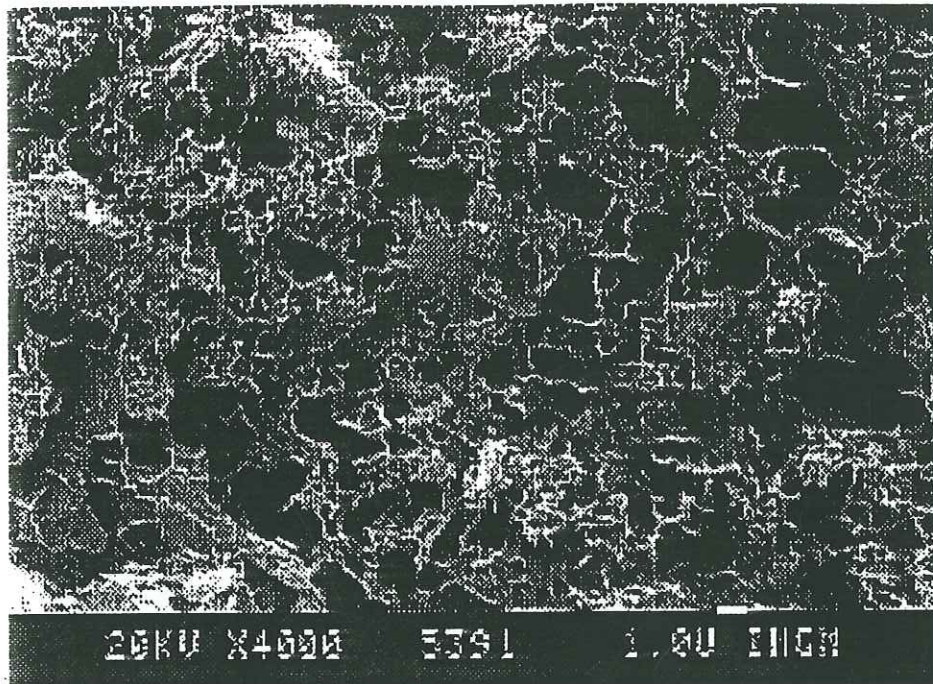


Photo 24 : microtexture collomorphe à charpente en plaquettes de silicoaluminates tétracalciques hydratés

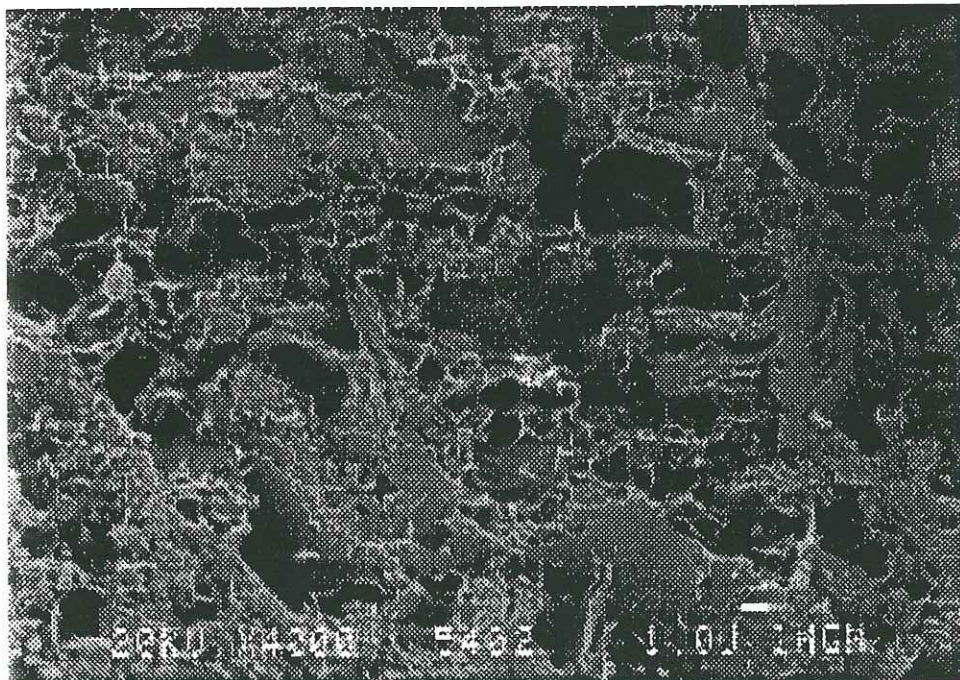


Photo 25 : microtexture collomorphe à charpente en plaquettes de silicoaluminates tétracalciques hydratés



Photo 26 : détail des structures encroûtantes globulaires recouvrant les grains (ScCr) (x7000)

Nous pouvons donc les classer en fonction de leurs produits d'hydratation, leur teneur en silice et alumine réellement solubles (fig.69). Ceci nous permet de distinguer :

- les pouzzolanes siliceuses (I) : les matériaux laviques différenciés acides (rhyolites : R1,PRM1) et les roches sédimentaires siliceuses (SL, Poro) permettent le développement d'une part importante de silicates calciques hydratés. Les mélanges "pouzzolanes siliceuses+chaux+eau" déterminent la plage intermédiaire entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CSH du secteur A .
- les pouzzolanes alumineuses (II): les matériaux sciés du Devès (PR2a, PR3) et les scories des îles Crozet (ScCr) permettent le développement d'une part importante de silicoaluminates calciques hydratés (fig.66). Ces produits d'hydratation déterminent les secteurs A et B en fonction de la proportion d'hydroxyde de calcium consommée.

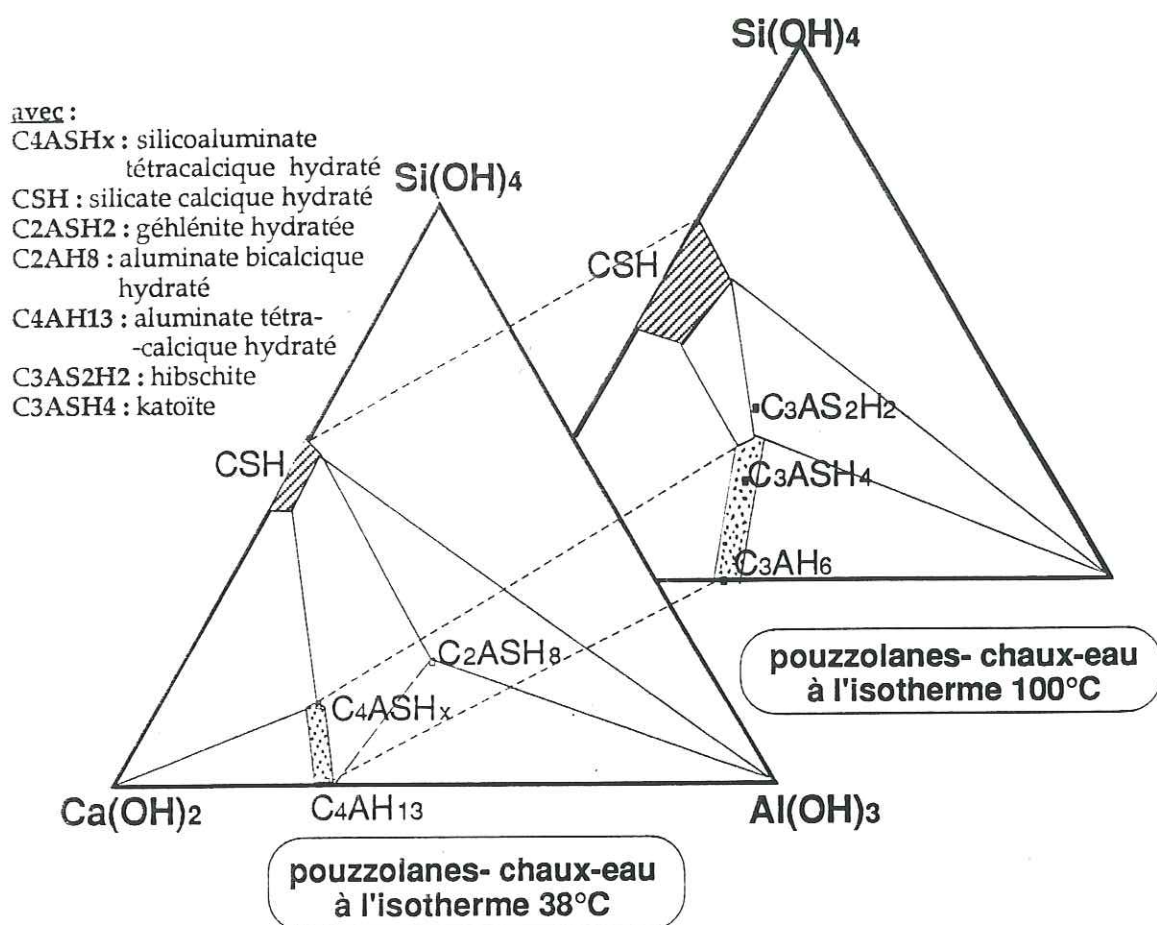


fig.70 : diagramme (CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O) synthétique illustrant les relations entre les isothermes 38 et 100°C mise en évidence par l'étude

Dans le cadre des pouzzolanes naturelles et seulement dans ce cas, il est possible de transposer les observations et les tendances chimiques à 100°C aux essais à température ambiante (fig.70). L'analyse comparée des produits d'hydratation constituant les isothermes 38 et 100°C (tableau 18) en fonction des teneurs en alumine et silice potentiellement solubles fait apparaître des similitudes de comportements chimiques (dissolution, cristallisation) (fig.70) :

- les pouzzolanes siliceuses développent des silicates calciques hydratés à 38 et 100°C. Les proportions d'hydrates formés évoluent avec la quantité de silice potentiellement soluble et la cinétique de dissolution des phases réactives (opale, verre trachytique ou rhyolitique, fumées de silice);
- les pouzzolanes alumineuses développent essentiellement des hydrogrenats à 100°C et uniquement des silicoaluminates calciques hydratés à 38°C. La

fonction du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ des verres solubles. Ce potentiel siliceux ne permet pas la formation de silicates calciques hydratés mais participe à la formation d'aluminates calciques hydratés en constituant la solution solide des hydrogrenats à 100°C et des silicoaluminates calciques hydratés à 38°C .

- Les pouzzolanes silicoalumineuses regroupent l'ensemble des matériaux intermédiaires entre ces deux ensembles.

2./- EXPRESSION MECANIQUE DES POUZZOLANES

Dans le but de révéler les éventuelles relations entre expression chimique, expression mécanique et texture de la structure durcie issue de la réaction entre les pouzzolanes naturelles et l'hydroxyde de calcium en équilibre avec la solution intersticielle, nous avons confectionné des éprouvettes de pouzzolanes et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'étude de l'expression mécanique a été effectuée à 38°C et 100% d'humidité, en confectionnant des éprouvettes (4x4x16 cm : cf. §II.2.5)). Les essais de rupture en compression simple à 7 et 28 jours nous ont permis de définir un indice de résistance mécanique des structures obtenues afin de les comparer.

2.1/- Méthodologie expérimentale

2.1.1/- La confection des éprouvettes

Les mélanges sont obtenus par malaxage des matériaux pouzzolaniques broyés avec de la chaux éteinte (hydroxyde de calcium) et de l'eau.

La chaux, à moins de 2% de calcite, est désagglomérée avant emploi.

Les résistances mécaniques diminuent lorsque l'eau de gâchage augmente. Celle-ci doit néanmoins être suffisante pour que le mélange "homogène" pouzzolane-chaux soit correctement mouillé et que la pâte obtenue soit facilement malaxée et ouvrable.

Au cours de nos essais, le rapport eau sur solides (ou plus communément E/S) est très variable pour des maniabilités proches. Il évolue entre 0,3 et 0,4 pour les matériaux compacts (basaltes, scories volcaniques silicoalumineuses),

Au cours de nos essais, le rapport eau sur solides (ou plus communément E/S) est très variable pour des maniabilités proches. Il évolue entre 0,3 et 0,4 pour les matériaux compacts (basaltes, scories volcaniques silicoalumineuses), de 0,4 à 0,6 pour les ponces et les pouzzolanes alumineuses. Il est supérieur à 0,6 pour les matériaux siliceux.

Trois facteurs conditionnent la proportion d'eau utilisée :

- la microporosité ouverte de l'ajout minéral employé,
- la tension capillaire surfacique ou mouillabilité de l'ajout (indirectement donc la surface spécifique)
- le degré d'hydratation de la chaux.

Les deux premiers facteurs sont prépondérants.

a)- La microporosité ouverte

Cette microporosité conditionne la quantité d'eau employée lors du malaxage des silices sédimentaires comme les diatomites ou les spongolites dont les squelettes absorbent une forte part d'eau. Il faut d'abord saturer la microporosité et ainsi constituer des réservoirs ponctuels, puis saturer dans une moindre mesure, la surface des grains en eau adsorbée.

b)- La mouillabilité de surface

La surface spécifique (surface externe et microporosité ouverte) ne peut expliquer à elle seule les mauvais comportements de certaines scories volcaniques et des fumées de silice. Il faut faire intervenir les qualités de surface vis à vis de l'eau.

- Les scories volcaniques à tendance alumineuse, même peu broyées (coupure à 200 mm), nécessitent beaucoup d'eau pour un bon malaxage.
- les fumées de silice restent très difficiles à manier même avec de fortes quantités d'eau ($E/S > 3$). L'effet collant du mélange avec un E/S démesuré, ne peut s'expliquer que par les propriétés de surface de grains.

2.1.2/- Conservation et évaluation de l'expression mécanique

a)- La conservation des éprouvettes

Suite à la confection des éprouvettes , les moules sont conservés 24 heures à 38°C et plus de 90% d'humidité en caissons hermétiques. Après 24 h, le démoulage s'effectue avec de nombreuses précautions car certains mélanges restent peu résistants et déformables. Les éprouvettes sont alors emballées dans des étuis étanches plastiques pour éviter les phénomènes de déshydratation, puis panachées et remises en conservation à 38°C pendant 7, 28 et 90 jours dans certains cas.

b)- Mesure des résistances en compression

Les éprouvettes sont rompues entre les mâchoires d'une presse hydraulique permettant la lecture directe de la charge appliquée. La résistance à l'écrasement exprime les qualités mécaniques du mélange pouzzolane-chaux et de la nature des produits de réaction. Cet indice de réactivité est la somme des effets physiques et chimiques d'un ajout ou d'un substitut minéral au sein d'un mortier au clinker ou à la chaux: Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé comme matériau témoin, un mélange de sable broyé et de chaux éteinte ($E/S = 0,27$).

matériaux	Rc à 7 jours (en MPa)	Rc à 28 jours (en MPa)	E/S	IRP38 (en %)
quartz	0,0	0,0	0,24	0
SL	8,7	10,2	0,66	100
Poros	4,5	7,6	1,38	100
R1	8,0	11,2	0,28	30
PRM1	4,7	9,5	0,44	90
PRM2	7,1	17,2	0,44	62
PJ1	6,0	7,4	0,50	95
PO2	5,6	10,2	0,57	76
ZOE	10,3	13,9	0,43	78
PN4	9,0	19,2	0,27	73
Pn7	1,5	4,7	0,33	38
Pn8	1,4	4,5	0,37	60
Lv	7,5	8,5	0,33	36
PR6	6,1	10,1	0,29	46
PR3	0,7	1,4	0,38	45
PR2a	4,9	6,8	0,46	100
ScCr	0,0	0,0	0,50	100

tableau 19: Résultats mécaniques des mortiers à la chaux conservés à 38°C et 100%°Humidité

Les valeurs des résistances à la compression (en MPa) reportées dans le tableau 19, sont la moyenne de six valeurs brutes. Ces valeurs sont complétées par la proportion d'eau (E/S) nécessaire pour obtenir une pâte de consistance normale et par le potentiel de chaux combinée à 38°C défini au préalable. Nous avons regroupé les matériaux en trois groupes en fonction des résistances mécaniques du mortier, du E/S et de leur tendance chimique (mise en évidence lors des essais à 100°C et 38°C) :

- les pouzzolanes siliceuses :

- les matériaux volcaniques différenciés acides :

- massifs broyés (verre rhyolitique R1 à PCC=0,32 g/g)
- fibreux poreux (ponces rhyolitiques PRM1 à PCC=0,36 g/g);

- les matériaux sédimentaires

- poreux (Spongolites SI à PCC=0,61 g/g),
- ultraporeux (porosil diatomitique à PCC=0,79 g/g);

- les pouzzolanes silicoalumineuses :

- les matériaux volcaniques différenciés :

- massifs scoriacés broyés (Pn8 à PCC=0,24 g/g),
- fibreux poreux : ponces trachytiques à PCC=0,88 g/g
ponces latitiques à PCC=0,45 g/g);

- les matériaux volcaniques alcalins différenciés

- massifs scoriacés broyés Pn4 à PCC=0,49 g/g,
Pn7 à PCC=0,25 g/g),

- les matériaux volcaniques alcalins peu différenciés

- massifs scoriacés broyés PR3 à PCC=0,22 g/g,
PR6 à PCC=0,27 g/g,
Lv à PCC=0,29 g/g),

- les pouzzolanes alumineuses :

- les matériaux volcaniques basiques hyposiliceux

- PR2a à PCC=0,63 g/g,
ScCr à PCC=0,72 g/g)

2.2/- Relation entre chaux combinée et expression mécanique

Le caractère pouzzolanique des matériaux est considéré comme dépendant de leur capacité à se combiner avec le calcium en solution. Pour infirmer ou confirmer cette relation, nous avons évalué la quantité restante d'hydroxyde de calcium (normalisée à 100% par rapport au témoin quartz) par diffractométrie de rayons X. Les résultats sont explicités en fonction de leur rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (fig.71-72).

2.2.1/- Les pouzzolanes siliceuses

a)- Les matériaux rhyolitiques

Les qualités mécaniques des structures durcies à base de produits rhyolitiques sont équivalentes pour des quantités de calcium et de produits néoformés très différentes.

La rhyolite hyaline massive (R1), même broyée, ne permet pas à l'hydroxyde de calcium présent dans la structure durcie de se combiner avec le verre partiellement soluble. Pourtant les 30% de chaux combinée, pour un $E/S=0.28$, permettent le développement d'une matrice de silicates de calcium hydratés. L'expansion volumique de ces gels tobermoritiques aux jeunes âges, permet à 28 jours et 38°C d'acquérir une résistance à la compression supérieure à 10MPa.

L'équivalent ponceux (PRM1) ayant les mêmes caractéristiques chimiques consomme plus de 80% de l'hydroxyde de calcium présent. Cette chaux combinée est corrélée avec la proportion plus importante de silicates et de silicoaluminates de calcium hydratés. La texture de la matrice durcie est toujours alvéolaire.

Ceci explique les mêmes qualités mécaniques des structures obtenues après 28 jours, pour des proportions d'hydrates formés supérieures.

b)- Les silices sédimentaires

Ces matériaux à fort potentiel siliceux (SL,Poro) permettent de consommer la totalité de l'hydroxyde de calcium au profit de la formation de silicates de calcium hydratés responsables du bon comportement mécanique des structures durcies formées après 28 jours. Leurs résistances mécaniques n'excèdent pourtant pas 8 à 10 MPa pour les plus importantes production de silicates calciques hydratés.

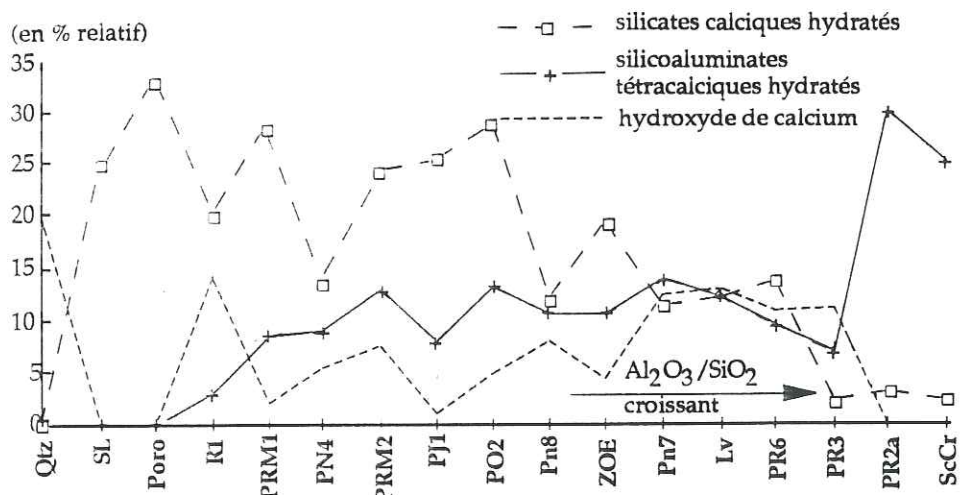


Fig.71 : Relation entre l'expression chimique des pouzzolanes et la proportion et chaux consommée

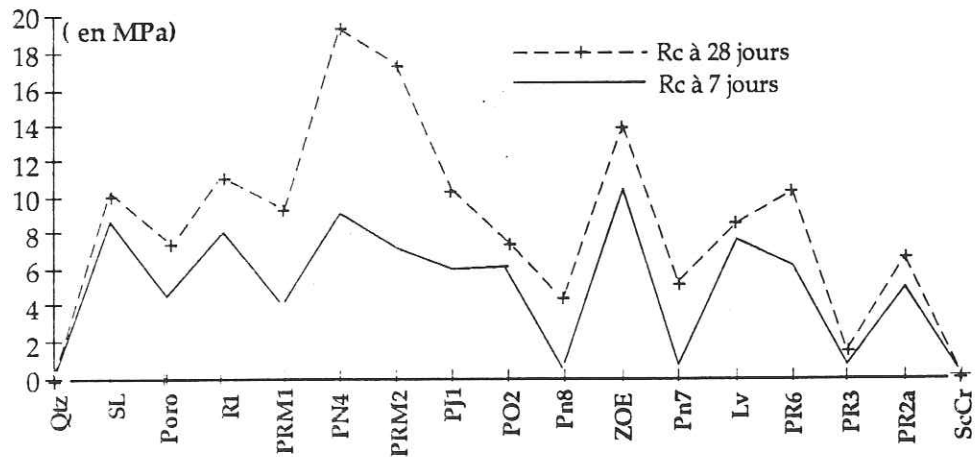


Fig.72 : Expressions mécaniques des mortiers de chaux conservés à 38°C et 100% d'humidité

2.2.2/- Les pouzzolanes alumineuses

Les volcanites PR2a et ScCr incorporées avec l'hydroxyde de calcium ont montré qu'elles se combinaient avec le calcium essentiellement sous forme d'aluminosilicates calciques hydratés. Dès 7 jours, ces matériaux ont consommé la totalité du calcium, pourtant ils ne permettent pas la formation d'une matrice intergranulaire durcie.

- La microtexture en plaquettes de la matrice à base de PR2a développe des qualités mécaniques faibles pour la proportion de chaux consommée (photos 22-23).

- La microtexture en encroûtements globulaires de la matrice à base de ScCr ne développe aucune propriété mécanique. Pourtant aucune trace d'hydroxyde de calcium n'a été observée, même dans la macroporosité (photo 26).

2.2.3/- Les pouzzolanes silicoalumineuses

Parmi ces pouzzolanes, nous distinguons les matériaux hypoalumineux ($Al_2O_3/SiO_2 < 0,3$) des alumineux ($0,8 > Al_2O_3/SiO_2 > 0,3$).

a)- Les pouzzolanes silicoalumineuses différenciées ($Al_2O_3/SiO_2 < 0,3$)

Elles rassemblent l'ensemble des ponces trachytiques (PO2), trachyrhyolitiques (PRM2, PJ1) et les scories à verre volcanique riche en silice (PN4). Consommant de 70 à 90% de l'hydroxyde initialement présent, ce type de pouzzolane permet la formation d'une matrice durcie, les résistances sont comprises entre 8 et 20MPa. Pourtant PRM2 et PN4 montrent les qualités mécaniques les plus importantes pour des proportions et des types d'hydrates proches.

b)- Les pouzzolanes silicoalumineuses peu différenciées ($0,8 > Al_2O_3/SiO_2 > 0,3$)

Ces matériaux ont une faible consommation de chaux (<50%) au profit de la formation d'hydrates à dominante alumineuse. Seuls PR6 et Lv possèdent des structures durcies dont la résistance en compression est de l'ordre de 5 MPa. Les autres sont faibles car la proportion de produits néoformés est faible et aluminosilicatée.

c)- La chabasite

Cette zéolite (ZOE) permet de consommer plus de 70% de la chaux éteinte au profit du développement d'une forte proportion de silicates calciques hydratés. La résistance de la structure durcie constituée est supérieure à 10 MPa dès 7 jours à 38°C.

2.3/- Relation entre nature et microtexture des mélanges durcis et expression mécanique

Les propriétés mécaniques des mélanges pouzzolanes naturelles-chaux sont incontestables. Les phénomènes mis en jeu restent cependant mal définis. Comme les relations entre quantité de chaux combinée et expression chimique ne sont pas directement corrélées, il faut peut-être chercher les qualités mécaniques de la matrice dans sa nature minéralogique et texturale.

L'analyse comparée des microtextures observées a permis de mettre en évidence quatre types de microtextures :

- la microtexture collomorphe

A dominante de silicates de calcium hydratés, elle assure un colmatage important de l'espace intergranulaire et une bonne cohésion entre les grains. Les microtextures à dominantes collomorphes sont spécifiques des pouzzolanes à dominante siliceuse ($Al_2O_3/SiO_2 < 0,3$) (photos 20-21). Elles sont à l'origine des meilleures expressions chimiques. La proportion de matrice collomorphe conditionne l'expression chimique.

- la microtexture collomorphe à protostructure de plaquettes

Elle se compose d'une protostructure précoce d'aluminosilicates tétracalciques hydratés en plaquettes enchevêtrées, cimentées secondairement par un développement de gels tobermoritiques localement filamenteux (photos 24-25).

- la microtexture en plaquettes

Elle se compose d'une protostructure d'aluminosilicates tétracalciques hydratés en plaquettes enchevêtrées, dans laquelle se développent localement des silicates calciques hydratés alvéolaires ou filamenteux. Les microtextures en plaquettes assurent des qualités mécaniques de l'ordre de 5 MPa, et possèdent donc des vertus mécaniques modestes (photos 22-23).

- la microtexture encroûtante globulaire

Elle se compose d'aluminosilicates hydratés constituant des encroûtements constitués de globules accolés. Ils ne constituent pas des structures durcies car la matrice intergranulaire est constituée de silicoaluminates calciques hydratés en plaquettes locales et globulaires (photos 26). Les microtextures encroûtantes n'apportent aucune vertu mécanique. La structure produite n'est pas durcie. Elles caractérisent les matériaux où l'expression chimique du fer est importante. Le fer conditionne l'habitus des hydrates formés.

2.4/- Influence de la proportion d'eau de gâchage sur l'expression mécanique

La microporosité des matériaux broyés a ses avantages et ses inconvénients. Elle augmente sensiblement la surface spécifique (poro, SL, PO2), la cinétique des réactions et indirectement le rendement réactionnel. L'inconvénient principal est de nécessiter un surplus d'eau. Ainsi la microporosité de la matrice est augmentée si ce surplus n'est pas consommé lors de la formation des composés hydratés. Pour cette étude nous avons repris la classification pétrographique usuelle car les comportements de l'eau sont étroitement liés à la texture et à l'origine pétrogénétique des roches.

2.4.1/- Les roches volcaniques

Ces matériaux nécessitent des quantités d'eau de gâchage qui évoluent avec la texture. Les scories basiques hyposiliceuses (très poreuses) ont un comportement hydrophile ($0,45 < E/S < 0,5$) à l'inverse des scories plus différenciées plus compactes à comportement peu hydrophile ($0,25 < E/S < 0,4$). L'étude comparative des résistances à 7 et 28 jours fait apparaître trois comportements distincts.

a)- Les scories basiques hyposiliceuses

Elles ont un comportement hydrophile. Le matériau le plus potentiellement réactif (ScCr) ne montre pas de qualité mécanique. Le mélange ne présente pas de chaux visible, mais reste plastique.

b)- Les volcanites différenciées

Nous distinguons le groupe des matériaux pouzzolaniques dont les résistances mécaniques sont supérieures à 5MPa, des matériaux volcanites peu pouzzolaniques (Pn7, Pn8, PR3).

Parmi ceux-ci, nous pouvons expliquer par les variations d'eau de gachage, les différences de comportement mises en évidence lors de la corrélation entre chaux combinée et expression mécanique.

- La ponce rhyolitique ayant les mêmes qualités physicochimiques que la rhyolite massive et des résistances moindres, nécessite un surplus d'eau de 10%.
- La ponce PRM2 ayant les meilleures vertus pouzzolaniques nécessite 5% d'eau en moins que les autres ponces du même type.
- Elle ne permet pas d'expliquer les faibles expressions chimiques de Pn7, Pn8 et PR3.

2.4.2/- Les silices sédimentaires

Les silices sédimentaires devant présenter les meilleures qualités mécaniques par la microtexture de leur matrice néoformée, nécessitent de 10 à 30% d'eau en plus du fait de leur importante microporosité induite par leur texture d'origine. Ce sont les matériaux qui demandent le plus d'eau lors du malaxage ($E/S > 0,6$). Mais leur fonctionnement dominant en silicates calciques hydratés leur assure néanmoins de bonnes résistances mécaniques (8MPa). Ils confirment l'effet négatif de l'eau dans le cas des matériaux hyperporeux ($E/S > 1$) comme le porosil.

2.5/- Synthèse

L'analyse comparée des résultats obtenus à 38°C et 100% d'humidité nous permet de conclure que l'expression mécanique définissant la pouzzolanité est fonction de la nature, de la texture et de la proportion de la matrice intergranulaire.

L'expression chimique des matériaux pouzzolaniques dans le système [pouzzolanes naturelles-chaux-eau] détermine le type de microtexture par la nature des produits d'hydratation et le rendement des réactions chimiques entre le potentiel silicoalumineux et le calcium en solution.

Nous distinguons quatre types distincts de microtextures en fonction du chimisme soluble dominant :

- la microtexture collomorphe à dominante de silicates de calcium hydratés,
- la microtexture collomorphe à protostructure de plaquettes,
- la microtexture en plaquettes d'aluminosilicates tétracalciques hydratés,
- la microtexture encroûtante globulaire.

La compacité de ces microtextures influence l'expression mécanique. Elle dépend donc indirectement de la quantité d'hydroxyde de calcium combiné, ainsi que de la proportion d'eau résiduelle non consommée lors des mécanismes d'hydratation.

Chapitre VII

- L'ANALYSE DE DONNEES -

Afin de synthétiser et de valider l'ensemble de nos observations, nous avons utilisé une méthode statistique multivariée : l'analyse en composantes principales (ACP). A partir des données, cette analyse permet de résumer, par le biais de projections sur des hyperplans, l'ensemble des valeurs numériques sans perte notable d'information. Nous acquérons ainsi des représentations graphiques simples du nuage de dispersion des données avec un minimum de perte d'information.

Dans ce cadre, nous avons étudié les relations entre individus (échantillons géologiques étudiés) et variables (sur une base de données quantitatives). Les variables sont centrées réduites pour les calculs (ACPN). Cette transformation des variables revient à travailler avec la matrice des corrélations des variables.

Ces analyses ont été effectuées sur les essais à 100°C et 40°C afin de mettre en évidence les relations entre les caractéristiques chimiques des matériaux et les réponses aux essais. Dans ce calcul, nous ne tiendrons compte que des constituants chimiques potentiellement solubles.

1/- ETUDE DES RELATIONS ENTRE ESPERANCE CHIMIQUE DES POUZZOLANES NATURELLES À 100°C ET PRODUITS DE NEOFORMATION

1.1/- ACPN de l'ensemble des matériaux étudiés

Nous avons effectué une analyse en composantes principales normées sur les 36 échantillons étudiés en prenant en compte les 15 variables suivantes :

- les quantités de constituants chimiques potentiellement solubles dans HF1% (exprimés en % équivalent oxyde) : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 , PF;
- la quantité de chaux consommée à 100°C (PCC) exprimée en g.[Ca(OH)2] par g. de matériau;
- les proportions d'hydrogrenats (HGr%) et de silicates calciques hydratés (CSH%) formés à 100°C (exprimées en %relatifs);
- la quantité de matière potentiellement soluble dans HF1% (HF%).

1.1.1/- Résultats

L'analyse des valeurs propres (fig.73) issues de la diagonalisation de la matrice de corrélation, caractéristiques de chaque axe principal montre que :

- le 1er plan principal (1-2) a une inertie projetée moyenne de 52,85 % (F1 : 29,95; F2 : 22,90%),
- le 2ème plan principal (1-3)passable de 46,49 % (F1 : 29,95;F3 : 16,54%),
- le 3ème plan principal (2-3)passable de 39,44 % (F2 : 22,90;F3 : 16,54%).

Pour expliquer le maximum de la variance totale, il est donc nécessaire de considérer les quatre premiers axes principaux ($\Sigma\lambda_i = 80,73$ %).

La représentation des six cercles de corrélation (fig.74) impliquant les quatre premiers axes principaux conservés et l'analyse des vecteurs propres (annexe 6) permettent de mettre en évidence les contributions relatives (CTR) des principales variables à chaque facteur

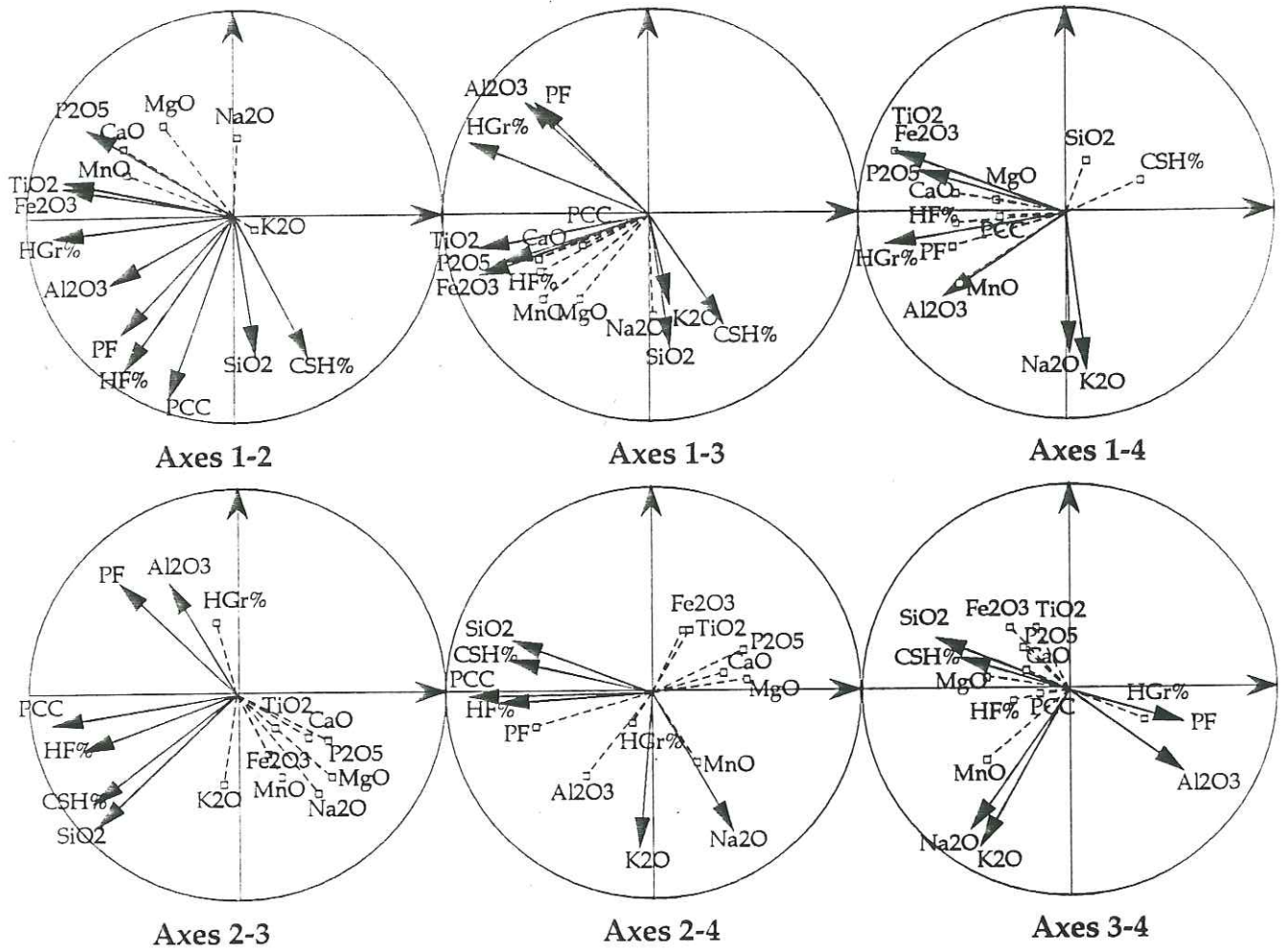


Fig.74 : Cercles de corrélation entre variables

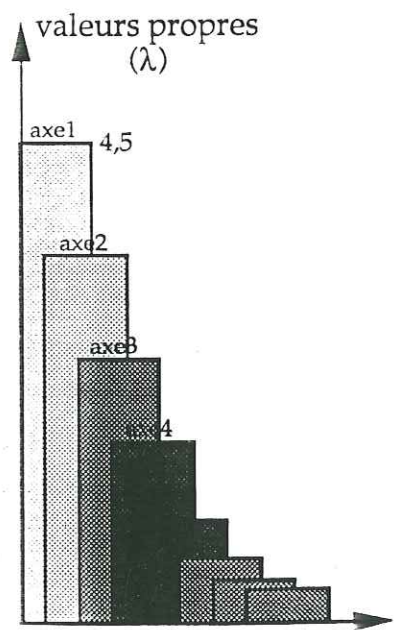


fig.73 : Histogramme des valeurs propres

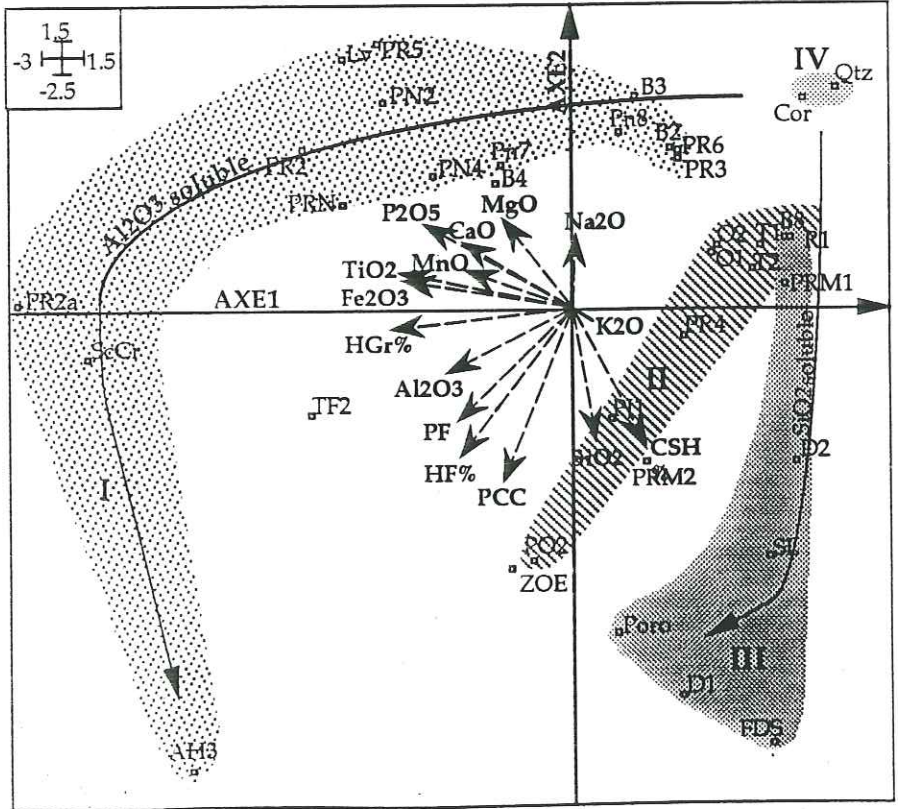


fig.75 : Relations entre répartition des individus et directions de variable selon le premier plan principal

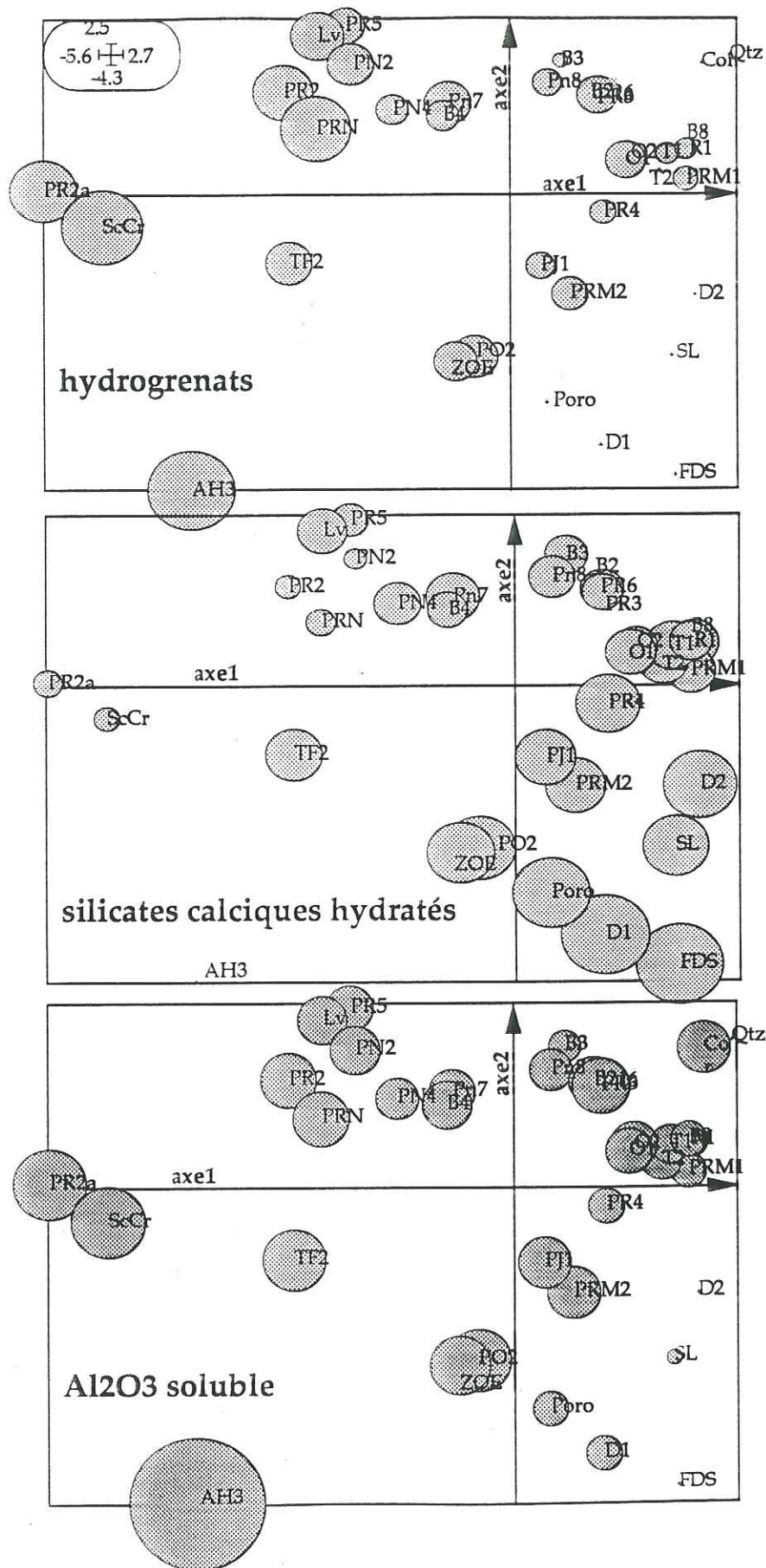


fig.76 : Evolution des produits d'hydratation dans le premier plan principal

- Les variables HGr%, TiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 , Al_2O_3 expliquent 66,23 % de l'axe F1. Cet axe exprime le potentiel hydrogrenat (HGr%) développé par les matériaux lors de l'essai Chapelle et le relie aux principales variables chimiques caractéristiques des pouzzolanes alumineuses.

- PCC, HF%, CSH%, SiO_2 , PF expliquent 66,36 % de l'axe F2. Cet axe factoriel caractérise le potentiel de chaux consommée (PCC). Il permet de corréler la quantité de chaux combinée à la quantité de matière silicatée soluble (\neq quantité de verre).

- L'axe F3 est expliqué à 45,05% par les variables SiO_2 , CSH%, Al_2O_3 , HGr%. Il illustre le potentiel siliceux (SiO_2) des matériaux étudiés s'exprimant minéralogiquement sous forme de silicates calciques hydratés (CSH%). Il oppose les deux tendances pouzzolaniques mises en évidence au sein de la population étudiée que sont les pouzzolanes alumineuses (Al_2O_3 , HGr%) et les pouzzolanes siliceuses (SiO_2 , CSH%).

- l'axe F4 visualise le caractère sodique des verres (K_2O , Na_2O) constituant les pouzzolanes volcaniques à caractère siliceux marqué.

* Nous pouvons remarquer la tendance alumineuse ne peut être expliquée correctement que par l'association des axes F1, F3.

1.1.2/- Synthèse

L'étude de l'ACPN montre que les axes F1, F2, F3 sont reliés indirectement car le nuage des individus constitue un croissant. Le plan principal (1-2) illustre ces relations. La corrélation (non proportionnelle) entre variables et échantillons (fig.75) présente un phénomène de dichotomie en fonction des trois variables principales (HGr%, CSH%, HF%).

Le nuage se subdivise en trois groupes distincts :

- le groupe (I) dont le fonctionnement s'effectue selon le mode (a);

(a) $SiO_2 + Ca(OH)_2$ -----> silicates calciques hydratés

- le groupe des pouzzolanes à tendance siliceuse fonctionnant selon le mode (b) en distinguant les matériaux volcaniques alcalins (II) des silices sédimentaires (III);

(b) $Al_2O_3 + Ca(OH)_2$ -----> hydrogrenats

- le groupe (IV) des matériaux insensibles aux phénomènes de dissolution.

Ces trois principaux sous-ensembles d'échantillons illustrent la dualité entre les tendances chimiques siliceuses et alumineuses des pouzzolanes naturelles en fonction de la quantité de matière potentiellement soluble (fig.76).

1.2/- ACPN des roches volcaniques

L'ACPN de l'ensemble des matériaux ne tient pas compte des différences de nature au sein des hydrogènes et des silicates calciques hydratés mises en évidence lors de l'étude des produits d'hydratation (cf. §V.3). L'introduction dans les calculs des termes extrêmes siliceux (silices sédimentaires) et alumineux (gibbsite) à l'origine d'espèces minérales particulières, pourrait minimiser la dispersion des individus d'origine volcanique.

Pour ce second calcul, nous avons donc conservé seulement les 28 individus volcaniques sains et altérés et en prenant en compte les mêmes variables (15) que précédemment.

1.2.1/- Résultats

L'analyse des vecteurs propres fait apparaître que l'ensemble des trois premiers plans principaux exprime 76,17 % de l'inertie totale (fig.77). De ce fait, le calcul permet une meilleure analyse des dispersions du nuage de points et permet d'extraire les grandes tendances géochimiques (annexe 6).

Les trois cercles de corrélation (fig.78) propres aux variables étudiées illustrent les relations suivantes :

- HF%, Al₂O₃, Fe₂O₃, HGr%, TiO₂ expliquent 63,74 % de l'axe F1,
- PCC, CSH%, SiO₂, K₂Oexpliquent 69,08 % de l'axe F2,
- Na₂O, MgO, PFexpliquent 61,69 % de l'axe F3.

01 SEP. 2003

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53

F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

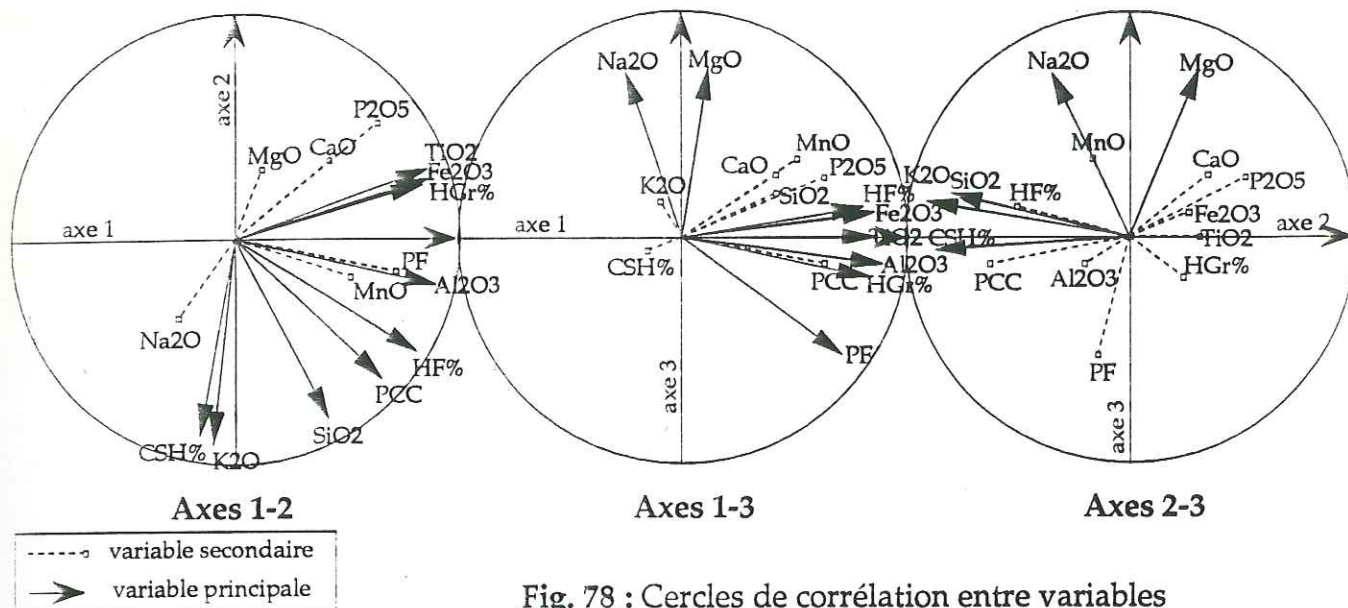


Fig. 78 : Cercles de corrélation entre variables

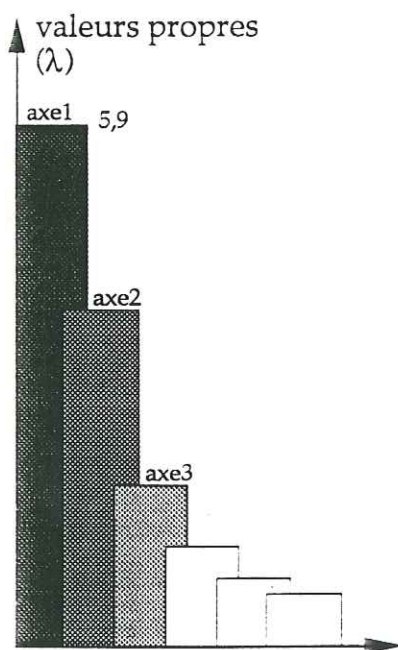


Fig.77 : Histogramme des valeurs propres

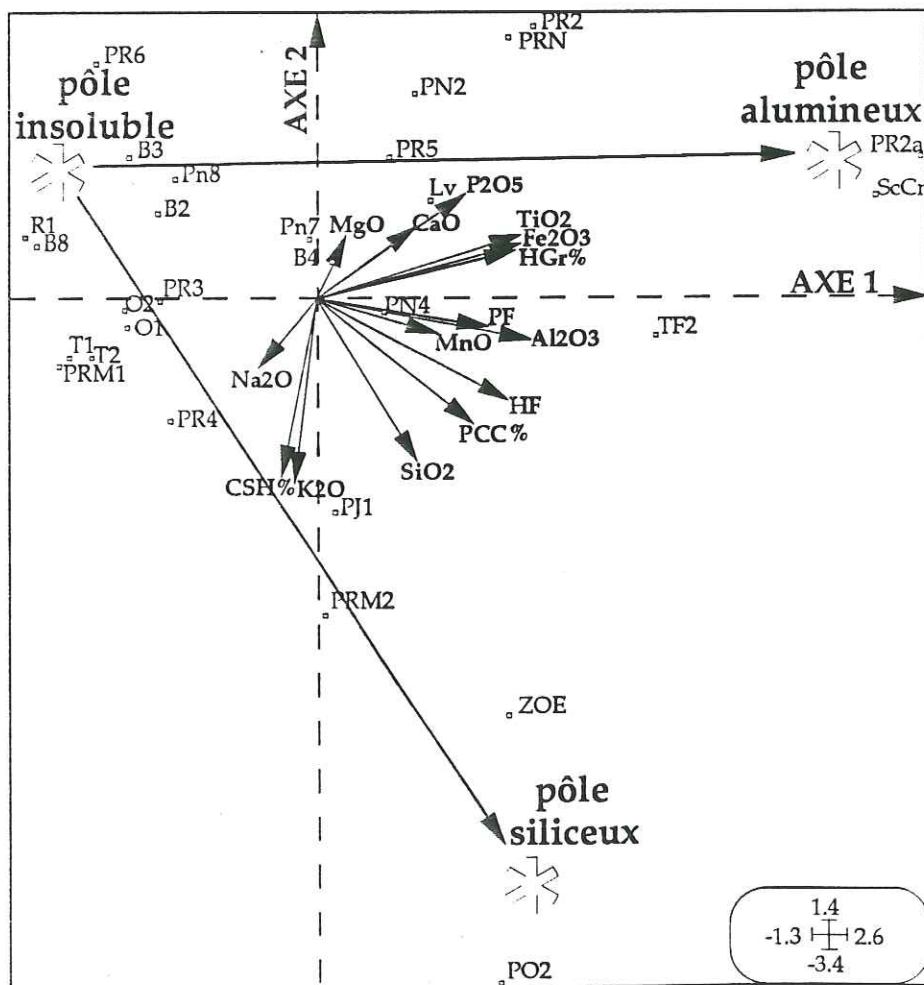


Fig.79 : Relations entre répartition des individus et des directions de variables selon le premier plan principal

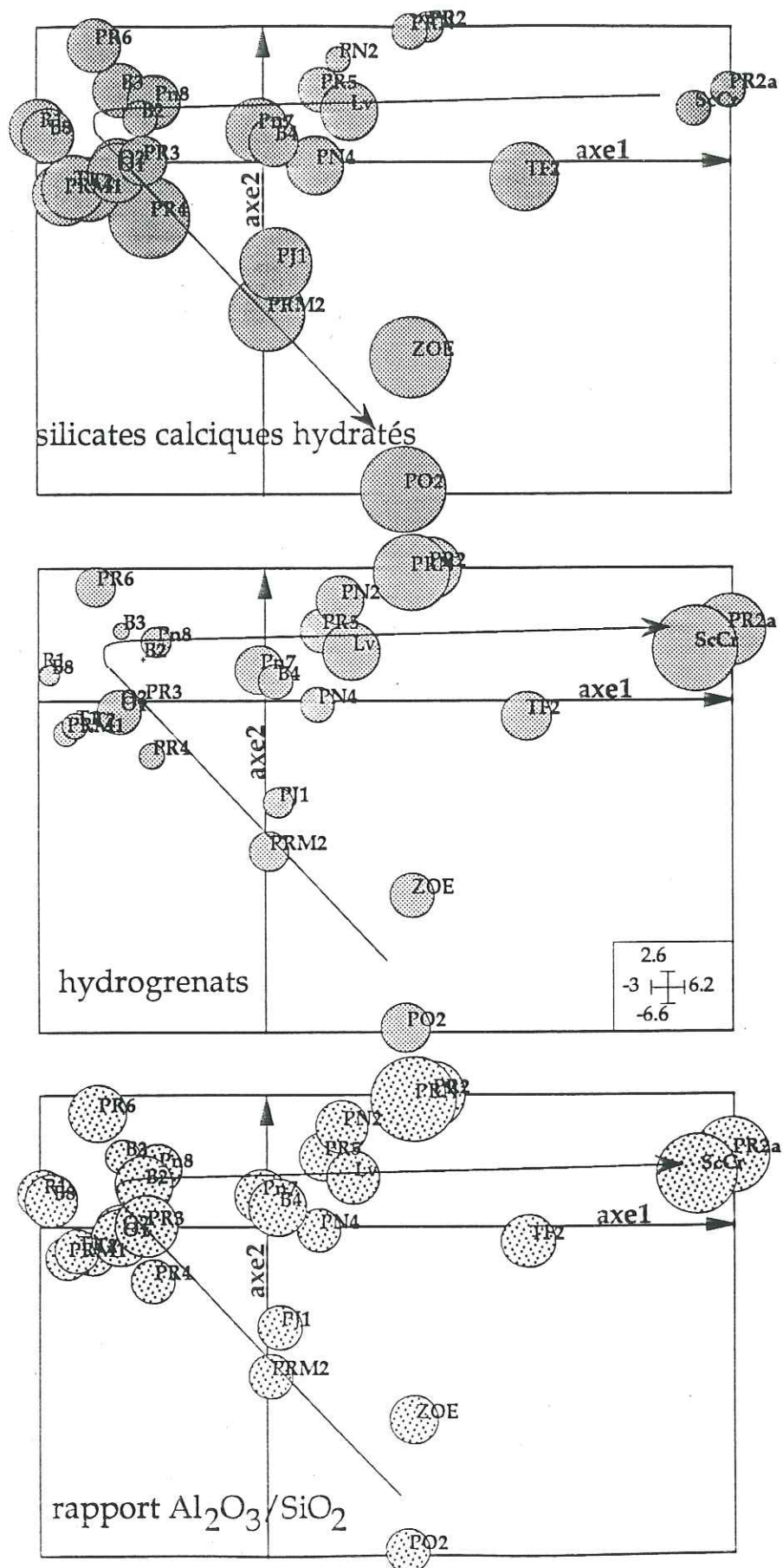


Fig. 80 : Relations entre A/S et les produits de néoformation à 100°C dans le premier plan principal

Nous pouvons considérer que :

- l'axe F1 ($\lambda_1=38,83\%$) exprime le comportement des pouzzolanes alumineuses corrélées à la néoformation d'hydrogrenats et à la teneur en alumine soluble (le potentiel hydrogrenat);

- l'axe F2 ($\lambda_2=25,10\%$) explique le comportement des pouzzolanes siliceuses (le potentiel silicate calcique hydraté);

- l'axe F3 ($\lambda_3=12,24\%$) exprime le caractère sodique des pouzzolanes hyposiliceuses (MgO) ou alcalines (Na₂O).

* Nous pouvons remarquer la tendance alumineuse n'est plus expliquée que par un axe (F1).

1.2.2/- Synthèse

Cette analyse confirme les précédents résultats. Le plan principal (F1-F2) montre les relations entre les axes F1-F2. Ils caractérisent les potentiels alumineux (F1: Al₂O₃, HGr%) et siliceux (F2 : SiO₂, CSH%). La position médiane des variables PCC et HF% confirment les relations entre ces deux potentiels chimiques (SiO₂, Al₂O₃) solubles, la quantité de matière soluble dans HF et la quantité d'hydroxyde de calcium consommé lors de l'essai Chapelle (PCC).

Il apparaît que l'ensemble des individus se répartit en fonction de trois variables principales (fig. 79) déterminant trois pôles distincts :

- le pôle alumineux spécifique aux verres volcaniques à tendance alumineuse (volcanites hyposiliceuses),
- le pôle siliceux spécifique aux termes différenciés alcalins (verres trachytiques),
- un pôle insoluble virtuel exprimant une variable de caractéristique inverse à la variable HF%.

Ces trois pôles déterminent deux sous-ensembles d'individus marqués par leur "chimisme" primaire. La répartition des individus dans ces ensembles est proportionnelle à la quantité de matière soluble potentielle du matériau.

Nous pouvons donc exprimer les relations entre comportement chimique et produits d'hydratation par la représentation des projections de chaque individu sur le plan principal (1-2) (fig. 80) en fonction d'une variable initiale brute (CSH% ou HGr% ou Al₂O₃/SiO₂). Nous illustrons bien que ces deux ensembles de variables constituent un nuage en croissant dont chaque branche évolue de manière inverse, en passant par un intermédiaire insoluble neutre.

2/- ETUDE DES RELATIONS ENTRE EXPRESSIONS CHIMIQUES, MECANIQUES DES POUZZOLANES NATURELLES À 38°C ET ESPERANCE CHIMLIQUE

Cette analyse a été effectuée sur 15 individus en tenant compte des 9 variables (caractéristiques des essais à 38°C) suivantes :

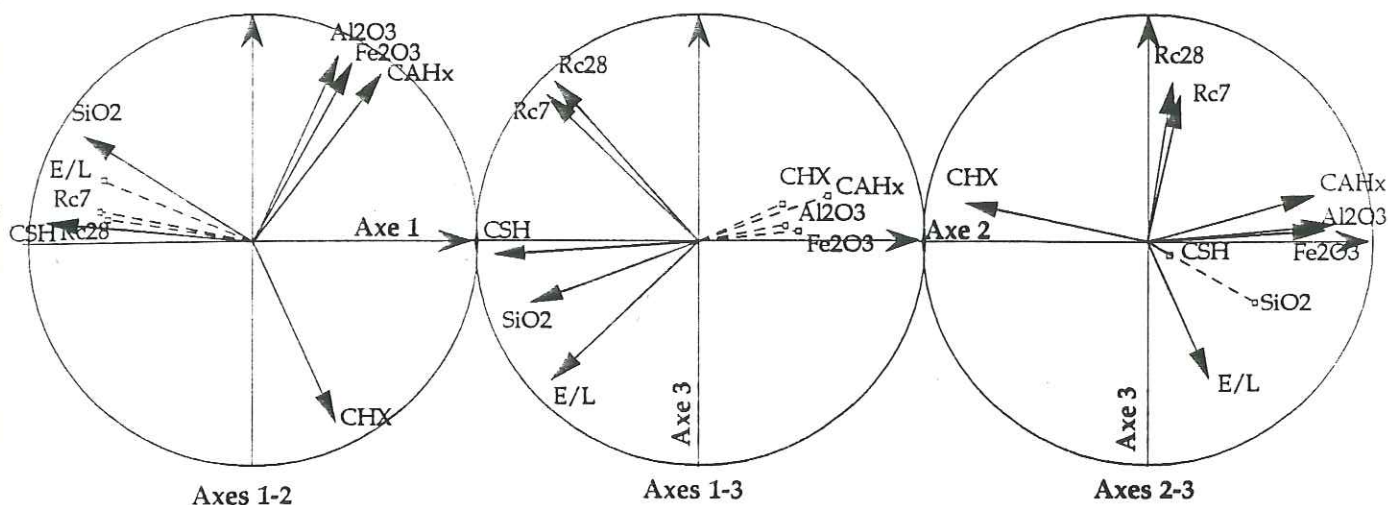
- les quantités de constituants chimiques potentiellement solubles dans HF1% (exprimés en % équivalent oxyde) : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ;
- la quantité relative de chaux non consommée à 38°C (Chx) exprimée en %;
- la proportion de silicoaluminates calciques hydratés (CAHx) et de silicates calciques hydratés (CSH) formés à 38°C (exprimée en % relatifs);
- la quantité d'eau nécessaire lors de la confection des éprouvettes rapportée à la quantité de solide (E/L);
- les résistances mécaniques en compression simple à 7 jours (Rc7) et 28 jours (Rc28) des éprouvettes constituées de 20% de chaux hydratée et de 80% de pouzzolane broyée (en MPa).

2.1/- Résultats

L'analyse des vecteurs propres montre que l'ensemble le premier plan factoriel exprime 71,14 % de l'inertie totale (fig.81), et permet donc une bonne analyse (annexe 6). Pourtant elle nécessite, de façon complémentaire, l'emploi des trois axes factoriels principaux ($\Sigma\lambda_i = 87,58$ %).

Les trois cercles de corrélation (fig.82) propres aux variable étudiées illustrent les relations suivantes.

- CSH, Rc7, Rc28, E/L, SiO_2 expliquent 76,27 % de l'axe F1. Cet axe ($\lambda_1=38,83\%$) oppose les matériaux consommant de la chaux aux individus "inertes". Il exprime le développement de silicates calciques hydratés lors de la réaction entre pouzzolanes siliceuses et l'hydroxyde de calcium en équilibre avec la solution.
- CAHx, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Chx, TiO_2 expliquent 87,59 % de l'axe F2. Il oppose les pouzzolanes alumineuses produisant des silicoaluminates calciques hydratés aux pouzzolanes à dominante siliceuse caractéristiques par leurs silicates calciques hydratés collomorphes.



----- ◻ variable secondaire
 —> variable principale

Fig.82 : Cercles de corrélation entre variables

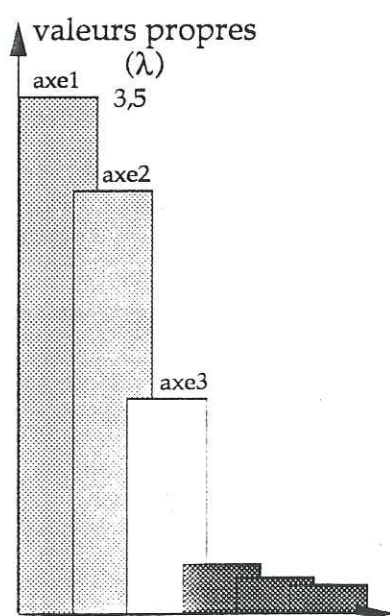


Fig.81 : Histogramme des valeurs propres

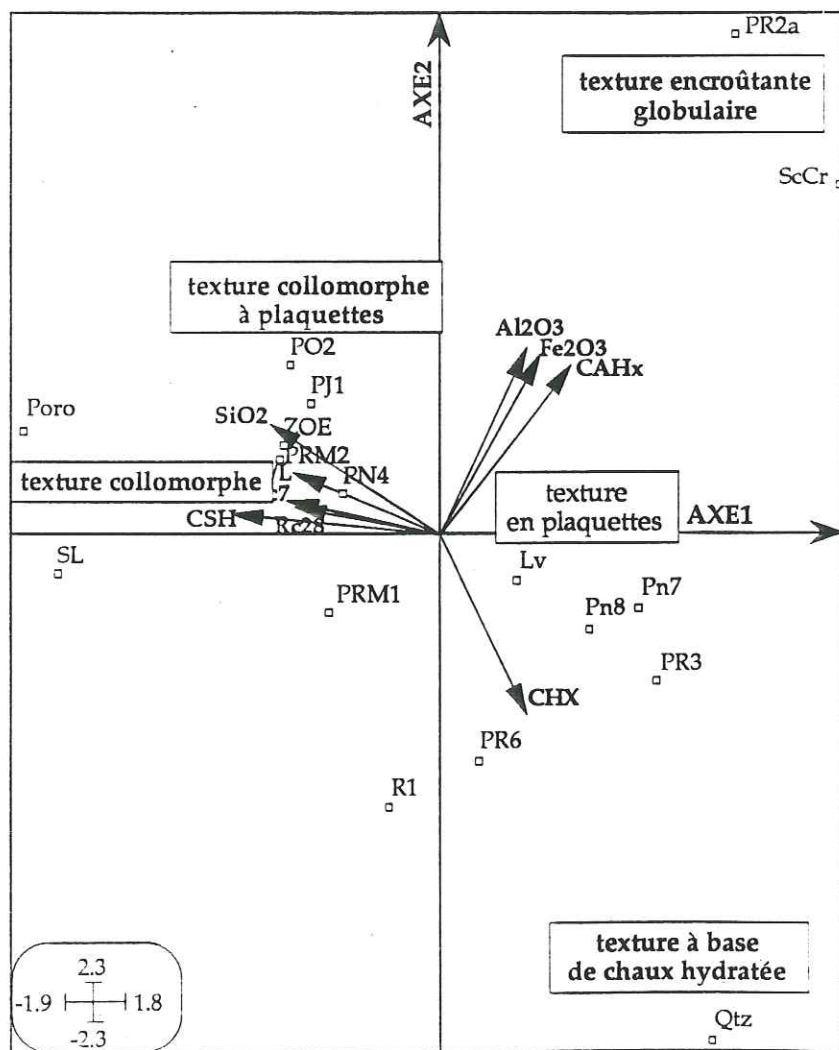


Fig.83 : Relations entre répartition des individus et des directions de variables selon le premier principal

- Rc7, Rc28, E/L expliquent 89,01 % de l'axe F3. Il associe les caractéristiques (CSH, SiO₂) des pouzzolanes siliceuses aux résistances mécaniques à 7 et 28 jours (Rc7, Rc28), et les oppose aux pouzzolanes alumineuses réactives mais ne formant pas de matrice liante. F3 exprime en plus la dualité entre le comportement mécanique des pâtes obtenues et la quantité d'eau introduite lors de la confection.

Le plan principal (F1-F2) (fig.83) illustre les relations entre la nature des produits de réaction, les résistances mécaniques et les textures observées.

- Les textures à dominantes collomorphes caractéristiques des silicates calciques hydratés, assurent une bonne cohésion entre les grains de pouzzolanes et la matrice interstitielle. Elles illustrent les pouzzolanes développant des qualités liantes au facteur (E/L) près.

- Les textures en plaquettes accompagnées le plus souvent de silicates calciques hydratés interstitiels caractérisent les matériaux peu réactifs présentant une matrice liante alumineuse.

- Les textures globulaires caractérisent les pouzzolanes alumineuses consommant la totalité de la chaux, et dont la matrice silicoalumineuse assure une compacité et non une cohésion de la pâte.

2.2/- Synthèse

La synthèse de l'ensemble de ces remarques dans un système à trois dimensions (fig. 84) fait apparaître les relations entre la résistance mécanique des structures obtenues et les expressions chimiques suivantes. L'analyse de la répartition spatiale des individus dans l'espace orthogonal (F1,F2,F3) nous permet de distinguer 4 groupes :

- les pouzzolanes (ScCr-PR2a) permettant la formation de silicoaluminates calciques hydratés à l'origine des textures globulaires (I),
- les matériaux à l'origine des textures collomorphes et consommant la chaux sous forme de silicates calciques hydratés (II),
- les pouzzolanes développant une texture mixte (collomorphe et en plaquettes), mais nécessitant d'un faible E/L et ne consommant qu'une fraction de la chaux en présence (III),
- les pouzzolanes peu réactives (IV).

L'observation de la répartition selon la fig.84 nous permet de faire apparaître les points suivants.

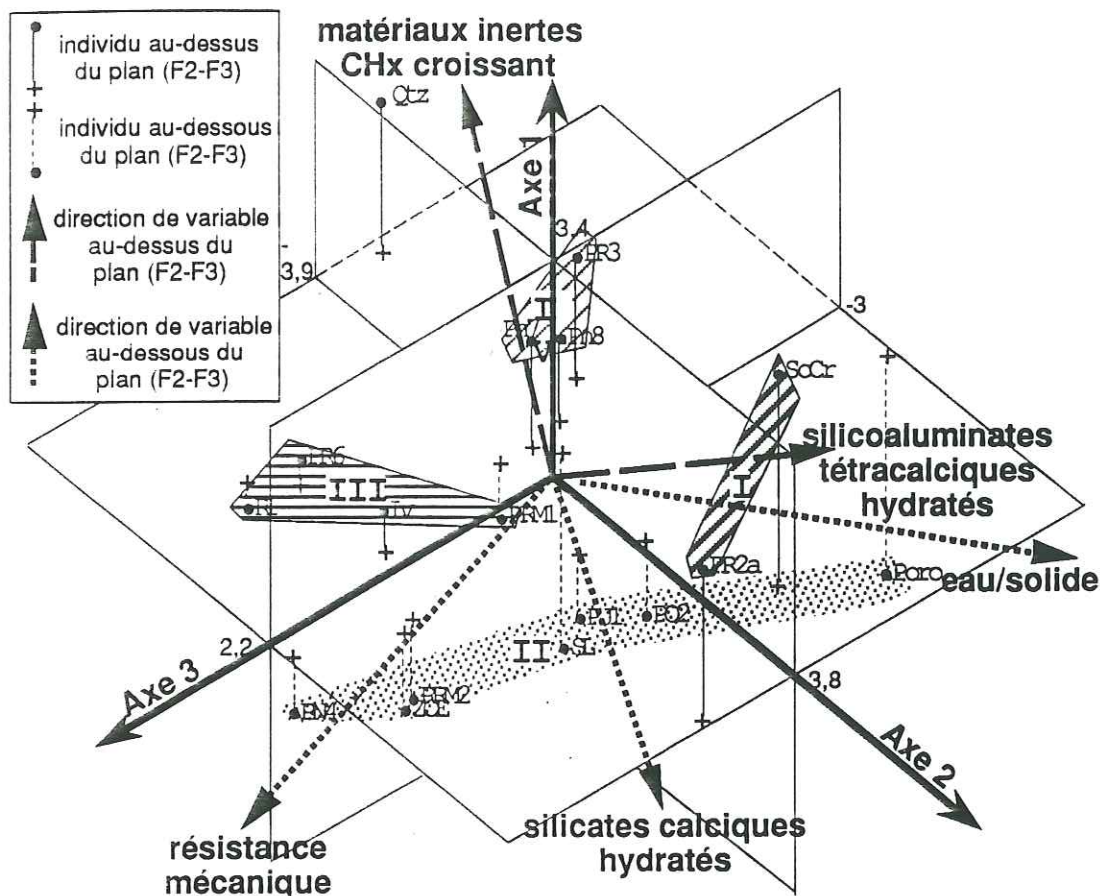


Fig.84 : Représentation des individus dans le système (axes F1-F2-F3)

- a)- Les qualités mécaniques se dégradent avec l'augmentation de la quantité d'eau introduite dans le système. Les interactions entre l'eau et les pouzzolanes constituent le facteur principal caractérisant la pouzzolanité des matériaux naturels. Au sein du groupe (II), tous ces individus présentent la même expression chimique et une texture collomorphe de silicates calciques hydratés. Les mélanges acquièrent les meilleures résistances quand ils nécessitent le moins d'eau lors de la préparation des pâtes.
- b)- Les résistances mécaniques sont corrélées à la proportion de silicates calciques hydratés, et donc indirectement à la teneur en silice soluble (groupe II) et à la quantité de chaux consommée (Chx opposée à Rc7, Rc28 et CSH).
- c)- La formation d'espèces appartenant à la solution solide des aluminates tétracalciques hydratés, ne favorise pas le développement de résistance notable (groupe I) même s'il y a une importante consommation d'hydroxyde de calcium.

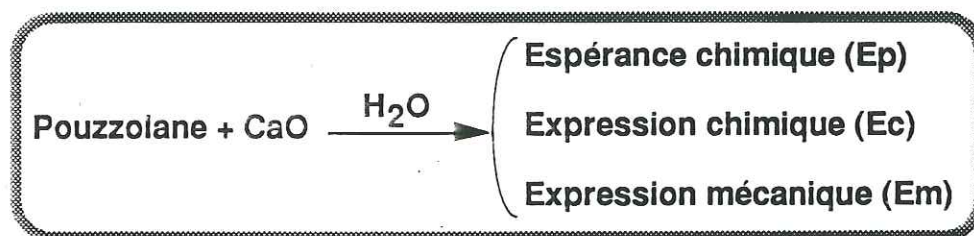
CONCLUSIONS GENERALES

Les pouzzolanes naturelles ont été définies, en raison de leur utilisation, comme des matériaux susceptibles de se combiner avec le calcium, avec pour conséquence principale l'apparition de propriété physico-mécanique. De manière souvent abusive, s'est établie tant au niveau de l'expérimentation que des modèles utilisés, une relation de causalité entre la réactivité chimique (expression chimique) et la conséquence physico-mécanique (expression mécanique).

Cette relation abusive a été renforcée par l'utilisation d'essais accélérés censés prédire les propriétés et se dispenser d'essais réels. Ces trois approches ont donné naissance à des discussions scientifiques sur la potentialité, l'activité, la réactivité dite pouzzolanique.

Ce travail a été entrepris dans le but de redéfinir les matériaux naturels à vertu pouzzolanique. Cette étude a été effectuée à partir de nouveaux critères de sélection non pétrogénétiques :

- l'expression chimique des pouzzolanes (Ep) recouvrant l'ensemble des constituants potentiellement solubles et des cortèges minéralogiques qui en dérivent (à 38 et 100°C),
- l'expression mécanique (Em) consécutive à la pouzzolanité, en tenant compte des interactions secondaires entre l'eau et la matière,
- l'expression chimique (Ec) reposant sur la caractérisation des produits d'hydratation et des textures associées.



Ceci nous a amené à étudier les systèmes "pouzzolanes naturelles-chaux-eau" à 38 et 100°C en caractérisant :

- les constituants réellement pouzzolaniques des pouzzolanes (quantification et détermination chimique),
- la quantité de chaux consommée par les systèmes considérés,
- les produits de néoformation associés.

La caractérisation et la quantification des potentialités chimiques ont été effectuées par dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique et confirmées lors de l'essai Chapelle.

Cet essai ne permet pas de déterminer la quantité de verre mais d'évaluer la quantité de matière soluble en révélant les "verres résistants" (par leur composition chimique ou leur protostructure). Toutefois de manière générale, cette méthode d'évaluation confirme le fait que la composition chimique soluble est assimilable à celle des verres (soluble) et celle des insolubles assimilable aux cristaux. Elles diffèrent fortement de celle du matériau brut. Il ne faut donc pas tenir compte de la composition chimique totale comme potentiellement réactive (soluble), mais seulement de la composition soluble pour comprendre les relations entre les pouzzolanes et un indice de pouzzolanité (essai Chapelle). L'analyse comparée des produits solubilisés par l'acide fluorhydrique montre que l'essentiel des éléments alcalins et calcoalcalins reste piégé sous une forme minérale insoluble.

Seul le rapport entre la silice et l'alumine solubles (Al_2O_3/SiO_2) contrôle l'expression chimique des pouzzolanes naturelles. En fonction de la fraction soluble, il permet de distinguer les pouzzolanes siliceuses, silicoalumineuses et alumineuses distinctes de la classification selon la composition chimique totale.

L'étude des solides en équilibre avec les solutions sursaturées en chaux à $100^\circ C$ (essai Chapelle), nous a amené à caractériser les phases participant réellement à la réaction entre les pouzzolanes et l'hydroxyde de calcium, et les produits de néoformation.

Nos résultats infirment la théorie initiale reliant la réactivité pouzzolanique à la teneur en phases silicoalumineuses amorphes (vitreux) car la quantité de matière soluble n'est pas corrélée à la proportion de chaux consommée par les systèmes "pouzzolanes-chaux-eau" étudiés.

Pourtant cette étude comparée permet de distinguer deux groupes principaux de matériaux :

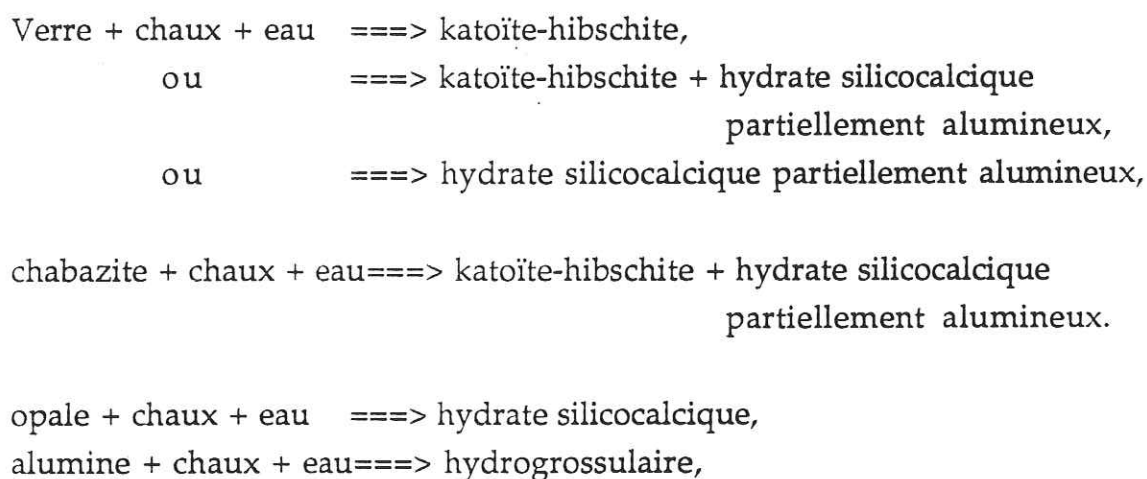
- les pouzzolanes montrant une relation linéaire entre la quantité de matière soluble dans HF et la quantité de chaux consommée (verres volcaniques non rhyolitiques, opales, zéolites,..),
- les matériaux très solubles mais ne consommant pas pour autant de la chaux comme les verres alcalirésistants (sensibles à une attaque fluorhydrique, mais résistants aux attaques alcalines) et les matériaux présentant un potentiel calcique soluble (verres silicocalciques des laitiers de fonderie);

La caractérisation des produits de néoformation issus de l'essai Chapelle illustre l'importante disparité des produits d'hydratation. A $100^\circ C$, sur la totalité des matériaux réputés pouzzolaniques (laitiers, cendres volantes, métakaolins, matériaux naturels..) et en fonction des constituants solubles apparaissent les hydrogrenats, les silicates calciques hydratés, l'hydrotalcite et le sulfoaluminate calcique hydraté (équivalent de haute température de l'ettringite).

L'étude approfondie des produits de réaction à 100°C issus exclusivement des pouzzolanes naturelles étudiées fait apparaître seulement la solution solide des hydrogrenats et un ensemble de gels silicocalciques hydratés (partiellement alumineux) tels que :

- les silicates calciques hydratés obtenus sont des gels et non des espèces cristallines de type tobermorite,
- les hydrogrenats constituent une solution solide entre la katoïte et l'hibschite.

Ils sont issus des réactions :



Il apparaît que la silice et l'alumine déterminent l'expression minéralogique des pouzzolanes. Ces produits d'hydratation expriment indirectement le mode de dissolution-cristallisation (incongruent non sélectif) des phases réactives.

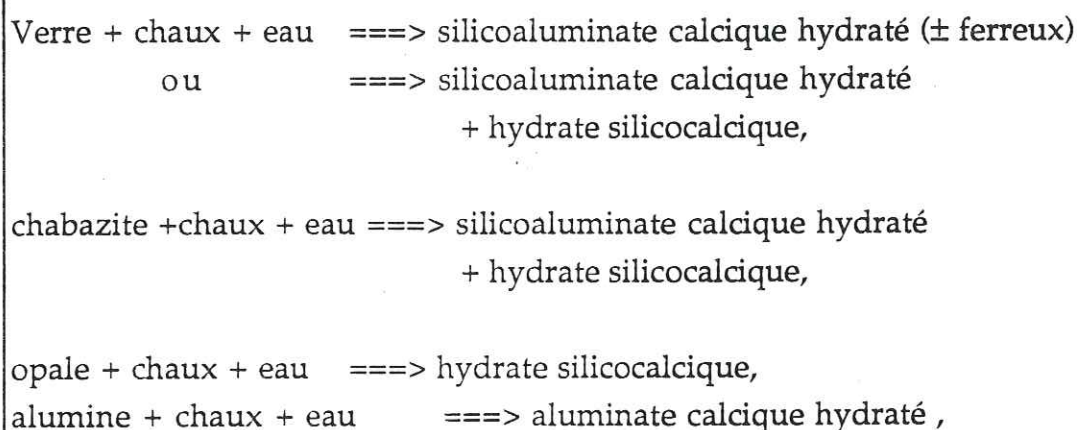
Comme les produits d'hydratation sont chimiquement proches (sauf l'hydrogrossulaire) et ne dépendent que des proportions de silice et d'alumine solubles (Al_2O_3/SiO_2), il est donc possible de classer les pouzzolanes naturelles en fonction des produits de néoformation (évoluant avec Al_2O_3/SiO_2) en distinguant les pouzzolanes siliceuses ($A/S < 0,25$), silicoalumineuses ($0,25 < A/S < 0,8$) et alumineuses ($A/S > 0,8$).

L'étude des solides en équilibre avec la chaux dans des pâtes durcies à 38°C, nous a amené à caractériser les phases participant réellement à la réaction entre les pouzzolanes et l'hydroxyde de calcium, et les produits de néoformation.

L'étude approfondie des produits de réaction issus des pouzzolanes naturelles étudiées fait apparaître :

- la solution solide des silicoaluminates tétracalciques hydratés,
- des gels silicocalciques hydratés (partiellement alumineux).

Ils sont issus des réactions :



La silice, l'alumine et secondairement le fer déterminent l'expression minéralogique des pouzzolanes. Ces observations montrent que le report classique des compositions globales dans le diagramme de Rankin-Keil n'est pas adéquat car la composition et la proportion des produits d'hydratation évoluent avec les constituants solubles et les mécanismes de réaction de dissolution-cristallisation.

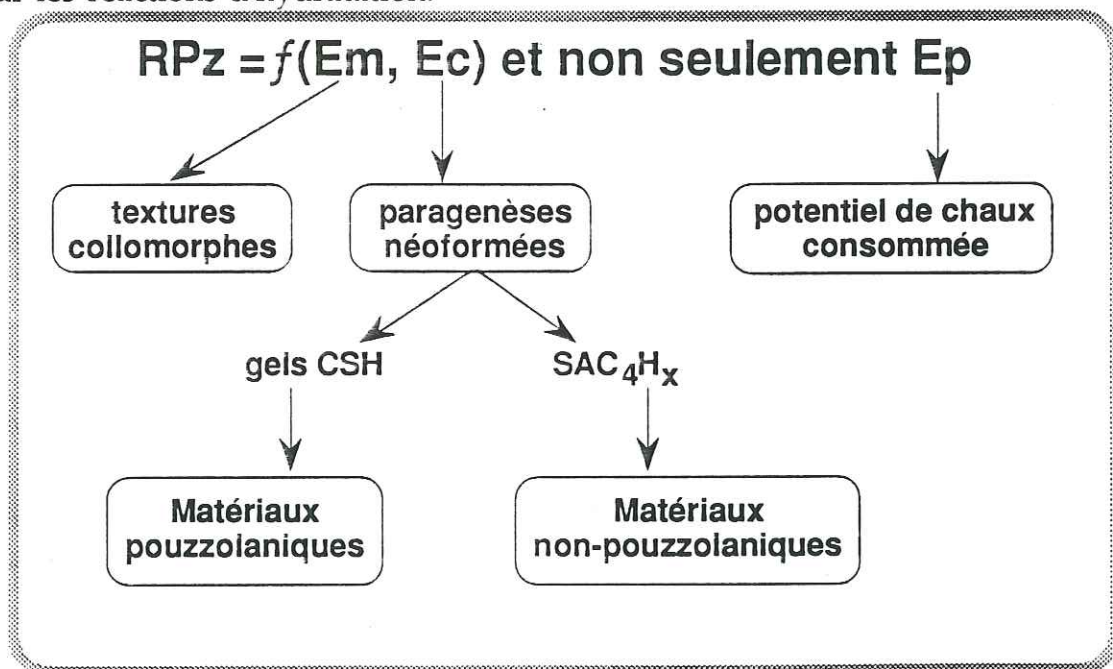
L'ensemble de ces résultats obtenus en conditions normales de conservation (38°C) et en essai accéléré (essai Chapelle, 100°C) montre des similitudes entre les expressions minéralogiques à 38 et 100°C. Nous pouvons transposer ces expressions chimiques et minéralogiques et les modes de dissolution observés à 100°C, aux essais en pâtes. La classification des pouzzolanes naturelles issue des essais accélérés à 100°C est donc indicative du comportement des systèmes "pouzzolanes naturelles-chaux-eau" à 38°C.

L'étude de l'expression mécanique des mélanges pouzzolanes (80%)-chaux hydratée (20%) et des textures de la matrice intergranulaire a permis de distinguer quatre textures principales en fonction de la nature des produits d'hydratation et le rendement des réactions de dissolution-cristallisation entre les pouzzolanes, la chaux et l'eau.

- Les textures à dominante collomorphe (gels silicocalciques hydratés) sont responsables des bons comportements mécaniques des mélanges (pouzzolanes siliceuses ou silicoalumineuses-chaux-eau).

- Les textures en plaquettes ou globulaires encroûtantes (pouzzolanes alumineuses ou aluminosiliceuses-chaux-eau) n'apportant pas qualité mécanique à l'ensemble de la structure.

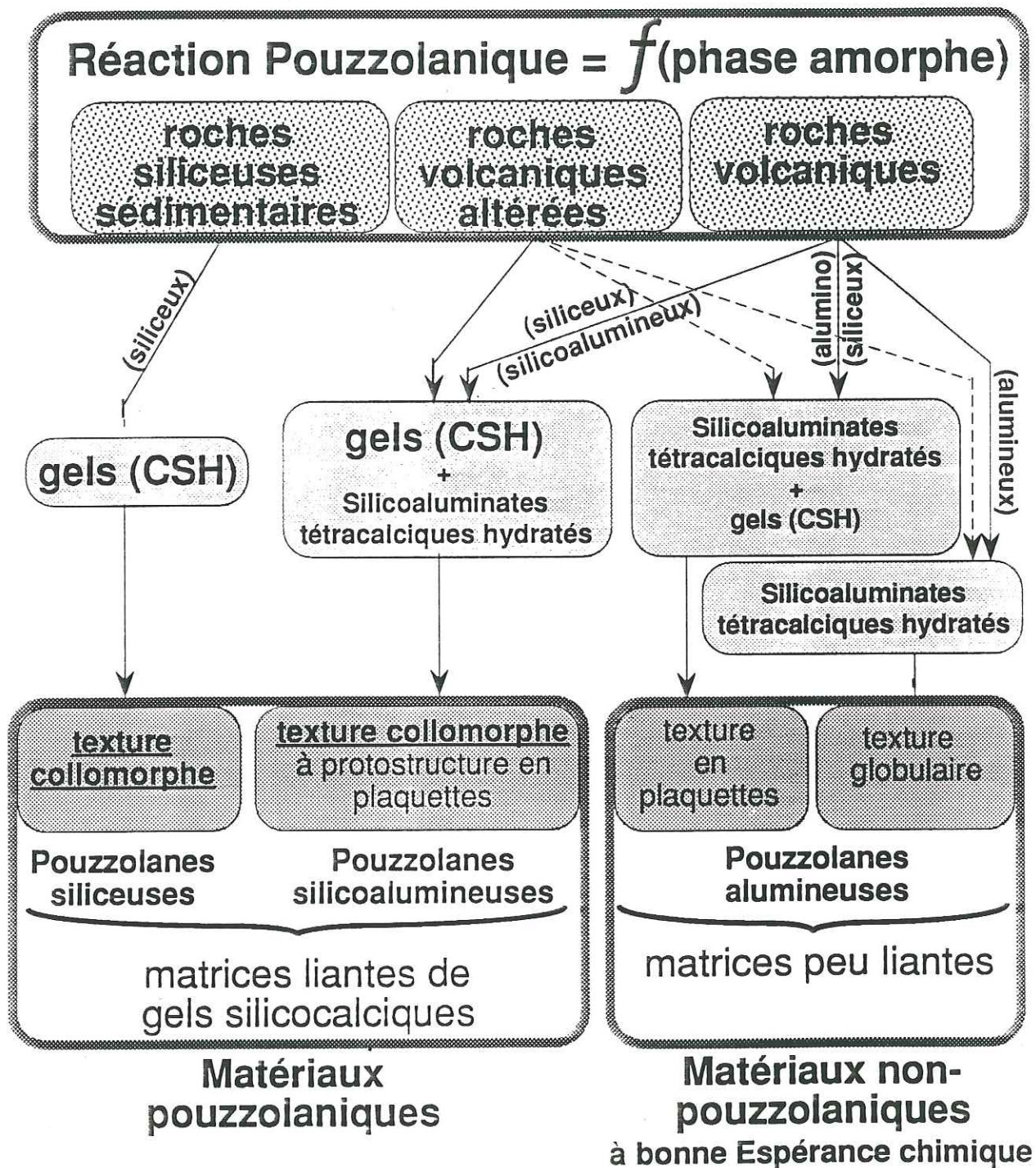
Pourtant la compacité de ces microtextures influence l'expression mécanique. Elle dépend donc indirectement de la quantité d'hydroxyde de calcium combiné, ainsi que de la proportion d'eau résiduelle non consommée par les réactions d'hydratation.



En définitive, ce travail a montré que la nature, la chimie et la proportion des minéraux néoformés à 100°C sont imposées par la quantité de silice et d'alumine potentiellement soluble. Nous pouvons transposer les résultats d'essai Chapelle aux systèmes pouzzolanes-chaux-eau à 38°C et ainsi distinguer, en vue d'une nouvelle classification, les matériaux naturels pouzzolaniques en fonction :

- des produits de néoformation et de leur proportion (fonction de la quantité de chaux combinée à 100°C),
- de la demande en eau des pouzzolanes naturelles lors de la confection des mélanges.

La classification proposée a été établie dans le cadre des systèmes "pouzzolanes naturelles-chaux-eau". Afin de vérifier la transposition de cette classification au domaine des matrices cimentaires, il serait opportun d'étudier les systèmes "clinker-pouzzolanes-eau" en faisant varier les types de pouzzolane.



Afin de compléter et étendre celle-ci, il serait intéressant d'étudier, en suivant la même démarche, les systèmes "minéraux argileux calcinés-chaux-eau" pour caractériser les différences de comportement illustrées par les

travaux de Jappy et Glasser (1992), de De Silva et Glasser (1993) dans le cadre des verres artificiels et des métakaolins.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- Alexandre J., Sebileau J.L. (1989) : Le laitier de haut fourneau,
Paris, CTPL Edit., T1
- Ambroise J. et al (1990) : Amélioration de la tenue à l'eau de la terre stabilisée
par ajout d'une pouzzolane de synthèse, Congrès RILEM, 575-582.
- Arbey F. (1980) : Les évaporites, Silicification des évaporites, Géochimie
de la silice et du milieu évaporitique, pp. 312-359.
- Bard JP (1980) : Microtexture des roches magmatiques et métamorphiques,
Paris, Masson Edit., 192 p.
- Baron J., Sauterey R. (1982) : Le béton hydraulique, Paris
Press. de l'Ec. Nat. des Ponts et Chaussées, Chap.13, 239-240
- Benzecri J.P. (1984) : Pratique de l'analyse des données, Analyse des
correspondances et classification, 2ème édition, Ed. Dunod, 456p.
- Bourre S., Wicquart D.(1993) : Microstructure et propriétés des laitiers,
Mémoire interne ENSTIMA.
- Brousse R. (1971) : Magmatologie du volcanisme néogène et IVaire du Massif
Central, Français, Clermont-ferrand, Symposium J.Jung, pp.377-478
- Cauchois Y.(1952) : Atomes, Spectres, Matières.
Ed. Albin Michel, 342p.
- Cayeux L. (1929) : Les roches sédimentaires de France : Roches siliceuses,
Min.des trav. publics, 774p.
- CERILH : Méthode Chapelle modifiée,
Doc. du CERILH, 4p.
- Chessel D.et Dolédec S. (1993) : Recent Developpements in Linear ordination
Methods for Environmental Sciences, Trends in Ecology, (à paraître).
- Chicon,Lopez Soler (1987) : Détermination de la phase vitreuse dans
des cendres volantes par diffraction de rayons X,
Bull.Liaison Labo P.Ch., 147, pp.37-40.
- Crespo A.(1975) : Etude par diffraction X de matériaux amorphes
et partiellemnt cristallisés, Thèse 3ème cycle, Univ. Toulouse.
- Dagnélie P. (1975) : Analyse statistique à plusieurs variables,
Press. Agronom. de Gembloux, 362p.
- De Goer H., Mergoil J.(1975) : " Structure et dynamique des édifices volcaniques
tertiaires et quaternaires, , Clermont-ferrand,
Symposium J.Jung, pp.345-376
- De Silva P.S.,Glasser F.P.(1993) : Phase relations in the system CaO-Al₂O₃-
SiO₂-H₂O relevant to metakaolin- calcium hydroxyde hydration,
Cem. and Con. Res., 23, pp.627-639.
- Delcamp (1992) : Cours de DEA Montpellier 1993.

- Driouche M., Murat M. (1988)** : Dissolution des phases du système silice-alumine dans HF dilué. Etablissement d'un diagramme binaire de conductivité, C.R.Acad.Sci.Paris, t.307, S.II, pp.251-254
- Dron R.(1975)** : Les pouzzolanes et la pouzzolanité.
Rev. Mat. Constr., 692, pp.27-30
- Dron R.(1975)** : Etude expérimentale et théorique du système CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, Bull.Liaison Labo P.Ch., 77, pp.89-93.
- Dron R. (1978)** : L'activité pouzzolanique,
Bull.Liaison Labo P.Ch., 93, pp.66-69.
- El Moussaouiti M. (1983)** : Apport des méthodes physico-chimiques d'analyse à la caractérisation des cendres volantes de centrales thermiques à charbon, Thèse de Doctorat de INSA Lyon.
- Faure B. et Geoffray J.M. (1978)** : Planches expérimentales basaltes-chaux,
Bull.Liaison Labo.P.Ch., 94, pp.53-59.
- Foucault A., Raoult J.F. (1984)** : Dictionnaire de géologie
- Fournier M. et Geoffray J.M. (1978)** : Le liant pouzzolanes-chaux,
Bull.Liaison Labo P.Ch., 93, pp.70-78.
- Foury P.(1983)** : Etude pétrologique et expérimentale (à 1 ATM) d'une Série Alcaline Continentale : La série de la chaîne des Puys (MCF),
Thèse 3ème cycle, Univ. Clermont-ferrand.
- Fratini N.(1950)** : Ann. Chim. Appl., 40, pp.461-462.
- Frederick, Mumpton (1977)** : Mineralogy and geology of natural zeolites,
Mineraolical Society of America,
Short Course Notes, Washington, 211 p.
- Gatineau L.(1972)** : Structures lamellaires : méthode d'étude de leurs imperfections, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallograh., 95, pp.713-721.
- Halse Y et Pratt P.L.(1983)** : The developpment of microstructure during the hydration of cement blends, first Int. Conf. on Fly ash, slag, Silica fume... in concerte, Canada.
- Hammond A.A. (1981)** : Durability of Bauxite-waste Pozzolana,
Cem. Con. Res., pp.346-354.
- Hammond A.A. (1987)** : Hydration products of bauxite-waste pozzolana cement, Int.Jour. of Cem. Composites and Lightweight Con., 9,
N°1, pp.19-31.
- Huggins F.E., Virgo D., Huckenholz H.G. (1977)**:Ti-containing silicate garnets. I. The distribution of Al, Fe³⁺, and Ti⁴⁺ between octahedral and tetrahedral sites, Am. Miner., 62, pp.475-490
- Iler R.K. (1979)** : The chemistry of Silica,
New-York, Wiley Inter Sci. Public., 835 p.

- Jappy T.G., Glasser F.P.(1992) : Synthetis and stability of silica-substituted hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{(3-x)}\text{O}_{(12-4x)}(\text{OH})_{4x}$, Cem. Res., 4, pp.1-8
- Jones et al (1963) : Differential thermal and X-Ray analysis of Opal, Nature, N°22, 1191
- Jones J. et Segnit E.R. (1971) : The nature of Opal, I.Nomenclature and constituent phases, Jour. Geol. Soc.of Aust., 18(1), 57-68
- Kaissar H.M., Afify A.(1974) : Evaluation of activity of pozzolanic materials, Jour. Appli. Chem. Biotechnol., 24, 751-757.
- Keiser W.L. et al (1965) : Etude de la phase vitreuse des refractaires silicoalumineux, Bull. Soc. Fr. Céram, 68, p.43
- Lager G.A., Armbruster T., Rotella F.J., Rossman G.R. (1989) : OH substitution in garnets : X-ray and neutron diffraction, infrared, and geometric-modeling studies, Am. Miner., 74, pp. 840-851
- Lapaquellerie Y.(1987) : Utilisation de la diffractométrie X pour la détermination des constituants amorphes dans les sédiments marins (silice biogène, cendres volcaniques), Clay Minerals, 22, pp.457-463.
- Largent R. (1978) : Estimation de l'activité pouzzolanique, Bull.Liaison Labo.P.Ch., 93, pp.61-65.
- Le Bas M.J., Le Maitre R.W., Streckeisen A., Zanettin B. (1986) : A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram, Jour. of Petrology, 27, 3, pp.745-750
- Manne F.(1992) : Broyage par jets d'air de laitier métallurgique : paramètres, conséquences physicochimiques, application aux composites ciment-verre thèse de l'ENS Mines de St Etienne et INPG.
- Massaza F. (1974) : chemistry of pozzolanic additions and mixed cements, Principal paper, Proc. 6th Int. Cong. on the Chemistry of Cements, Moscow.
- Maury R.C. (1976) : Contamination et cristallisation fractionnée de séries volcaniques alcalines, continentales (MCF) et océanique (Pacifique Central). L'origine des laves acides, Thèse Doc. d'Etat, Univ. Paris Sud Orsay, 455p.
- Mc Connel JDC (1954) : The Hydrated Calcium Silicates, Riversidéite, Tobermorite and Plombièrite, Min. Mag., 30, 293-305
- Measson M.(1981) : Etude de l'activité pouzzolanique de matériaux naturels traités thermiquement, en vue de la réalisation de liants hydrauliques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- Mehta P.K. (1989) : Matériaux complémentaires en cimentation pour le béton, CANMET, Chap.1 : les pouzzolanes naturelles

- Mielenz RC et al (1950)** : Effect of calcination on natural pozzolanas, Symp. on Use of Pozzolanic Materials in mortars and concretes, STP-99, ASTM, 43-91.
- Millet J. et Hommey R. (1974)** : Etude minéralogique des pâtes pouzzolanes-chaux, Bull.Liaison Labo.P.Ch., 74, pp.59-62.
- Millet J., Hommey R., Brivot F. (1977)** : Dosage de la phase vitreuse dans les matériaux pouzzolaniques, Bull.Liaison Labo P.Ch., 92, pp.101-104.
- Mitsuda T., Taylor H.F.W. (1975)** : Influence of Aluminium on the conversion of CSH gels into 11-Tobermorite at 90°C and 120°C, Cem.Concrete.Res., 5, 203-210.
- Murat M., Arnaud Y.(1988)** : Dissolution d'une cendre silicoalumineuse dans HF diluée. Influence du broyage. Silicates industriels,3-4, pp.43-48.
- P.P et DRIRE-1988** : La pouzzolane : l'avenir en projection. Plaquette d'information, Syndicat National des extracteurs de pouzzolane et DRIRE Auvergne, 9p.
- Passaglia E., Rinaldi R. (1984)** : Katoite, a new member of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals, Bull.Mineral., 107, pp. 605-618
- Pilar de Luxan M.(1976)** : Etude des pouzzolanes d'origine volcanique à l'aide de la spectroscopie d'absorption dans l'Infra Rouge, I.E. Torroja C.C. Cuadernos de Investigacion, 32, pp.5-22.
- Price WH. (1975)** : Pozzolans - A review, J. Amer. Conc. Inst., pp.225-232.
- Prince W. and Perami R. (1989)** : Conditions de formation préférentielle de géhlénite hydratée dans les liants de kaolin activé et de chaux, C. R. Acad. Sci. Paris, 309, série II, 49-52.
- Rinaldi R ,Passaglia E. (1989)** : Hibschite topotype : crystal chemical characterization, Eur. Jour. Mineral., 1, 639-644
- Rio R. (1982)** : Les accidents siliceux dans le Crétacé du bassin vocontien, Contribution à l'étude de la silicification des formations calcaires, Docum. Lab. Géol. Lyon, 178 p.
- Rocher Ph.(1992)** : Mémento roches et minéraux industriels, Ponces et pouzzolanes, Service BRGM, 45p.
- Sersale R.,Sabatelli V.(1960)** : "Activité pouzzolanique des zéolites. Réactivité à la solution saturée de chaux par l'herscelite", Rend. Ac. Sci. Fis. Mat., Napoli, 27, pp.263-282
- Sersale R.(1978)** : "Gisements et utilisation des zéolites en Italie" dans "Natural zeolites occurrences, properties, uses", Pergamon Press, pp.285-302

- Sersale (1980)** : structure et caractérisation des pouzzolanes et des cendres volantes, 7ème Cong. Int. Chim. Ciments, Paris, 1980, Septima Ed., Chap. IV-1, 5-6
- SETRA et LCPC (1979)** : La technique française des assises de chaussées traitées aux liants hydrauliques et pouzzolaniques. Dossier Info., Minist. Transports, 31 p.
- Smykatz-Kloss (1974)** : Differential thermal analysis, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 185 p.
- Streckeisen A. (1979)** : Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites, and melilitic rocks : recommandations and suggestions of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks, *Geology*, 7, pp.331-335
- Taylor H.F.W.(1980)** : structure et composition des hydrates, 7ème Cong. Int. Chim. Ciments, Paris, 1980, Septima Ed., Chap. IV-1, 5-6
- Van Roode M. et al (1987)** : X-Ray diffraction measurement of glass content in fly ashes and slags, *Cem. Con. Res.* , V.17, pp.183-197.
- Vienot S., Genta A.(1993)** : Etude du mécanisme d'hydratation d'un mélange cendre volante-ciment. Etude de l'influence du ciment sur la réactivité des cendres, Mémoire interne ENSTIMA.
- Weaver F.M. and Wise S.W.(1972)** : Ultramorphology of deep-sea cristobalitic chert, *Nature Phys. Sci.*, 237, pp.56-57
- Wilson M.J. et al (1974)** : a new interpretation of the structure of disordered a-cristobalite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 47, pp.1-6



Annexe 5 -(1)

Résultats des essais en éprouvettes (4x4x16 cm) à 38°C Caractérisation des produits d'hydratation

	surfaces (en cps.20°/s.)			teneurs relatives (%)			résistances(MPa)				E/L
	S(CSH)	S(CAHx)	S(CHX)	CSH%	CAHx%	CHX%	Rc7	Rc28	Rc90	Rc21	
Qtz	0	0	356	0	0	20	0,0	0,0	-	-	0,24
SL	926	0	0	25	0	0	8,7	10,2	-	-	0,66
Poro	1223	0	0	33	0	0	4,5	7,6	-	-	1,38
R1	751	15	249	20	3	14	8,0	11,1	-	-	0,28
PRM1	1043	43	36	28	8	2	4,1	9,2	9,7	7,5	0,44
PN4	517	45	96	14	9	5	9,0	19,2	-	-	0,27
PRM2	895	65	134	24	13	8	7,1	17,2	19,8	14,3	0,44
PJ1	940	40	17	25	8	1	5,9	10,3	20,4	9,4	0,50
PO2	1068	67	84	29	13	5	6,0	7,4	8,9	-	0,57
Pn8	446	54	142	12	11	8	0,7	4,5	8,9	-	0,37
ZOE	713	54	77	19	11	4	10,3	13,9	15,2	-	0,43
Pn7	426	70	221	11	14	12	0,6	5,1	9,6	-	0,33
Lv	450	61	227	12	12	13	7,5	8,5	13,1	-	0,33
PR6	510	48	193	14	9	11	6,1	10,2	-	-	0,29
PR3	80	35	196	2	7	11	0,6	1,4	3,5	-	0,40
PR2a	108	152	0	3	30	0	4,9	6,6	7,5	-	0,46
ScCr	80	127	0	2	25	0	0,0	0,0	-	-	0,29

S(CSH) : surface du bruit de fond associé aux silicates calciques hydratés (en coups.20°/s.)

S(CAHx) : surface du pic principal entre 7,4 et 7,9Å des silicoaluminates calciques hydratés (en coups.20°/s.)

S(CHx) : surface des pics à 4,90, 2,63, 1,93 Å de Ca(OH)₂ (en coups.20°/s.)

CSH% : pourcentage relatif de silicates calciques hydratés (normalisé en %)

CAHx% : pourcentage relatif de silicoaluminates calciques hydratés (normalisé en %)

CHx% : pourcentage relatif de chaux hydratée (normalisé en %)

Rc7 : résistance en compression simple à 7 jours (en MPa)

E/L : rapport eau/(chaux+pouzzolane)

C4ASHx obtenus après sélection des analyses (sur base anhydre) ayant des $2,00 < C/A < 3,00$ (en référence au C4AH13 thé

ECH.	Tension (38°C)	mesures brutes (en % oxydes)					(en % oxydes sans Au)					(Norme rapportée à 4 CaO unitaires)				
		KeV	Au	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C/A	C	A	S	
PRM2	15	11,7	55,6	21,1	10,4	1,2	63,0	23,9	11,8	1,3	2,6	1,00	0,83	0,70	0,03	PRM2
	15	9,8	55,8	22,5	11,2	0,6	61,9	25,0	12,4	0,7	2,5	1,00	0,89	0,75	0,02	
	15	9,7	57,3	23,1	8,5	1,3	63,4	25,6	9,4	1,5	2,5	1,00	0,89	0,56	0,03	
PR6	15	15,2	50,7	21,1	6,4	6,7	59,7	24,8	7,5	7,9	2,4	1,00	0,91	0,47	0,19	PR6
	15	13,2	55,3	20,6	8,5	2,4	63,7	23,7	9,8	2,8	2,7	1,00	0,82	0,57	0,06	
ScCr	20	9,0	58,8	25,9	2,2	4,0	64,6	28,5	2,5	4,4	2,3	1,00	0,97	0,14	0,10	ScCr
	20	5,7	59,0	25,8	4,1	5,4	62,6	27,3	4,4	5,7	2,3	1,00	0,96	0,26	0,13	
	20	4,9	58,6	23,0	6,8	6,7	61,6	24,2	7,2	7,0	2,5	1,00	0,86	0,44	0,16	
	20	7,9	59,6	23,0	2,3	7,3	64,7	24,9	2,5	7,9	2,6	1,00	0,85	0,14	0,17	
	20	6,2	57,1	25,4	3,8	7,6	60,8	27,1	4,0	8,1	2,2	1,00	0,98	0,25	0,19	
PN4	15	9,9	52,9	25,6	10,6	0,9	58,8	28,4	11,8	1,0	2,1	1,00	1,07	0,75	0,02	PN4
	20	8,6	55,8	24,0	9,8	1,9	61,0	26,3	10,7	2,1	2,3	1,00	0,95	0,65	0,05	
	20	7,8	55,5	25,7	9,3	1,8	60,2	27,8	10,1	1,9	2,2	1,00	1,02	0,63	0,04	
PR2a	20	6,1	56,6	23,4	8,7	5,4	60,2	24,9	9,2	5,7	2,4	1,00	0,91	0,57	0,13	PR2a
	20	8,9	52,1	20,9	10,4	7,7	57,2	23,0	11,4	8,4	2,5	1,00	0,88	0,74	0,21	
	20	4,0	62,3	20,8	7,1	5,9	64,9	21,6	7,4	6,1	3,0	1,00	0,73	0,43	0,13	
Lv	15	6,4	59,4	23,8	9,3	1,0	63,5	25,4	10,0	1,1	2,5	1,00	0,88	0,59	0,02	Lv
	15	8,3	60,0	24,8	6,1	0,8	65,4	27,0	6,6	0,9	2,4	1,00	0,91	0,38	0,02	

CSH obtenus après sélection des analyses (sur base anhydre) ayant des $0,5 < C/S < 1,5$ (en référence au CSH théorique)

ECH.	Tension (38°C)	KeV	mesures brutes (en % oxydes)				(en % oxydes sans Au)					(Norme rapportée à 1 SiO ₂ unitaire)				
			Au	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	C/S	C	S	A	
PO2	20	8,2	40,8	47,2	3,8	0,0	# 44,4	51,4	4,1	0,0	0,9	# 0,93	1,00	0,05	0,00	PO2
	20	7,7	35,4	51,1	5,6	0,1	# 38,4	55,4	6,1	0,2	0,7	# 0,74	1,00	0,06	0,00	
	20	9,8	46,2	39,7	4,3	0,0	# 51,2	44,0	4,7	0,0	1,2	# 1,25	1,00	0,06	0,00	
	15	10,2	32,5	50,1	7,2	0,1	# 36,1	55,8	8,0	0,1	0,6	# 0,69	1,00	0,08	0,00	
	15	11,8	36,9	50,3	1,0	0,0	# 41,9	57,0	1,1	0,0	0,7	# 0,79	1,00	0,01	0,00	
PRM2	20	9,2	38,9	45,5	6,2	0,2	# 42,9	50,1	6,8	0,2	0,9	# 0,92	1,00	0,08	0,00	PRM2
	20	5,3	38,1	52,3	4,3	0,0	# 40,2	55,2	4,5	0,0	0,7	# 0,78	1,00	0,05	0,00	
	20	8,0	48,7	41,1	2,1	0,1	# 52,9	44,7	2,3	0,1	1,2	# 1,27	1,00	0,03	0,00	
	20	8,1	42,9	48,4	0,6	0,0	# 46,6	52,7	0,7	0,0	0,9	# 0,95	1,00	0,01	0,00	
	20	7,5	34,8	56,5	1,1	0,1	# 37,6	61,1	1,2	0,2	0,6	# 0,66	1,00	0,01	0,00	
PJ1	20	6,9	36,1	51,0	6,0	0,0	# 38,7	54,8	6,5	0,0	0,7	# 0,76	1,00	0,07	0,00	PJ1
	20	4,3	47,6	43,0	4,9	0,3	# 49,7	44,9	5,1	0,3	1,1	# 1,18	1,00	0,07	0,00	
	15	13,2	38,5	41,2	6,3	0,8	# 44,4	47,5	7,2	0,9	0,9	# 1,00	1,00	0,09	0,01	
	20	12,0	24,9	57,3	5,4	0,3	# 28,3	65,1	6,2	0,4	0,4	# 0,47	1,00	0,06	0,00	
S.L.	20	5,7	40,8	53,4	0,1	0,0	# 43,3	56,6	0,1	0,0	0,8	# 0,82	1,00	0,00	0,00	S.L.
	20	5,0	48,6	46,4	0,0	0,0	# 51,2	48,8	0,0	0,0	1,0	# 1,12	1,00	0,00	0,00	
	20	4,6	37,8	57,5	0,0	0,1	# 39,6	60,3	0,0	0,1	0,7	# 0,70	1,00	0,00	0,00	
D1	20	9,9	38,2	51,9	0,0	0,0	# 42,4	57,6	0,0	0,0	0,7	# 0,79	1,00	0,00	0,00	D1
	20	8,1	49,2	42,7	0,0	0,0	# 53,6	46,4	0,0	0,0	1,2	# 1,24	1,00	0,00	0,00	
	20	7,0	50,0	43,1	0,0	0,0	# 53,7	46,3	0,0	0,0	1,2	# 1,24	1,00	0,00	0,00	
	20	6,6	41,8	51,5	0,0	0,1	# 44,8	55,1	0,0	0,1	0,8	# 0,87	1,00	0,00	0,00	

Annexe 5 -(2)

Essais de résistance mécanique en compression simple

matériaux		résistances en compression (MPa)						moyenne	S	E/L
Pr Pagnat PR3	7 js	0,7	0,7	0,7	0,0	0,7	0,9	0,6	0,3	0,40
	28 js	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,3	1,4	0,1	
	90 js	3,8	4,1	4,4	4,6	3,8		3,5	0,4	
tuf villatte PR2a	7 js	4,6	5,1	5,1	4,7	4,7	5,0	4,9	0,2	0,46
	28 js	6,4	6,6	6,7	6,6	6,6	6,6	6,6	0,1	
	90 js	7,4	7,4	7,6	7,1	7,9	7,5	7,5	0,3	
Pn Goyard Pn7	7 js	1,4	0,5	1,7	0,0	0,0	0,0	0,6	0,8	0,33
	28 js	5,7	4,7	6,1	4,8	5,0	4,3	5,1	0,7	
	90 js	9,3	10,5	9,8	9,5	9,0	9,5	9,6	0,5	
Pn Volvic Pn8	7 js	1,5	1,5	0,0	0,0	0,0	1,4	0,7	0,8	0,37
	28 js	4,6	3,8	4,7	4,7	4,3	4,7	4,5	0,4	
	90 js	9,3	7,9	10,0	7,1	10,1	-	8,9	1,3	
Landosverre Lv	7 js	7,6	7,3	7,3	7,7	7,6	7,4	7,5	0,2	0,33
	28 js	8,4	8,1	8,4	8,9	8,6	-	8,5	0,3	
	90 js	14,4	12,4	12,4	13,1	13,2	13,0	13,1	0,7	
tuf jaune N. ZOE	7 js	10,0	10,1	10,7	9,6	11,0	10,6	10,3	0,5	0,43
	28 js	13,2	14,3	13,6	14,5	14,7	12,9	13,9	0,7	
	90 js	16,2	15,7	15,7	15,9	13,7	14,0	15,2	1,1	
PoncesRM2 PRM2	7 js	7,0	7,0	7,3	7,1	7,0	7,3	7,1	0,1	0,44
	21 js	14,2	14,7	14,2	14,6	13,7	14,5	14,3	0,4	
	28 js	17,7	17,2	17,5	17,2	16,6	-	17,2	0,4	
	90 js	19,6	20,0	19,8	20,0	19,5	19,7	19,8	0,2	
PoncesJ. PJ1	7 js	6,1	6,0	5,8	5,8	6,0	5,8	5,9	0,1	0,50
	18 js	9,4	9,3	9,3	9,3	9,4	9,9	9,4	0,2	
	28 js	10,0	10,3	11,2	10,3	10,0	9,7	10,3	0,5	
	90 js	19,7	22,2	20,9	17,0	21,5	20,9	20,4	1,8	
PoncesRM1 PRM1	7 js	4,3	3,7	4,0	4,3	4,2	3,8	4,1	0,3	0,44
	21 js	8,0	8,0	7,7	6,7	8,1	6,4	7,5	0,7	
	28 js	10,4	9,0	9,7	9,4	9,9	7,0	9,2	1,2	
	90 js	9,8	8,6	11,1	10,3	9,3	8,9	9,7	0,9	
PoncesN. PO2	7 js	6,1	6,0	6,1	6,0	6,0	6,0	6,0	0,1	0,57
	28 js	7,3	7,0	7,4	7,6	7,6	7,6	7,4	0,2	
	90 js	8,4	9,3	8,9	9,6	8,6	8,4	8,9	0,5	
Porosil Poro	7 js	4,7	4,4	4,4	4,5	4,6	4,5	4,5	0,1	1,38
	28 js	8,0	7,9	7,3	7,7	7,7	7,0	7,6	0,4	
gaize SL	7 js	8,8	8,8	8,4	8,6	8,9	8,9	8,7	0,2	0,66
	28 js	10,3	9,8	10,4	10,0	10,3	10,2	10,2	0,2	
Rhyolite R1	7 js	7,6	7,9	8,2	8,3	8,1	7,9	8,0	0,3	0,28
	28 js	10,9	10,9	11,3	11,2	11,1	11,2	11,1	0,2	
Quartz Qtz	7 js	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,24
	28 js	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Pr Crozet ScCr	7 js	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,29
	28 js	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Pr Costaros PR6	7 js	5,8	6,1	6,0	6,3	6,2	6,1	6,1	0,2	0,29
	28 js	9,8	10,0	10,5	10,3	10,4	10,1	10,2	0,3	
Pn Louchad. PN4	7 js	8,9	8,9	9,2	9,0	8,9	9,1	9,0	0,1	0,27
	28 js	19,3	19,0	19,0	19,0	19,5	19,4	19,2	0,2	

ANNEXE 6 -(1)

Etude des relations entre expression chimique
des pouzzolanes naturelles à 100°C et produits de néoformation

Contributions absolues des échantillons à l'explication des axes (x 10 000)				
échant.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4
Qtz	430	324	553	128
FDS	243	1331	357	593
D2	306	167	23	262
SL	233	434	22	376
D1	73	1058	206	541
Poro	12	732	89	517
R1	290	32	132	12
B3	24	295	33	27
PRM1	280	4	20	71
PR4	77	6	21	15
PN4	119	120	426	25
PRM2	34	170	39	159
T2	199	10	2	68
PJ1	9	85	32	1
T1	220	26	1	169
PO2	11	448	1220	2818
Pn8	13	205	2	9
PR5	237	477	468	2
ZOE	26	469	49	482
B8	277	32	108	5
TF2	427	79	9	722
Pn7	32	137	46	5
O2	130	26	23	72
Lv	323	417	444	80
PN2	218	285	63	63
PR6	70	161	230	187
B2	59	169	8	72
B4	37	102	81	77
O1	120	19	30	237
PR3	69	149	7	348
PR2	450	171	56	223
PR2a	1926	0	12	424
ScCr	1464	18	53	39
PRN	330	70	299	71
Cor	330	288	773	45
AH3	902	1483	4061	1056
Σ=	55,99	64,15	79,45	71,53

Contributions relatives des axes à la définition des échantillons				
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4	Σ(%)
3972	2292	2825	447	95,36
1369	5728	1109	1263	94,69
4461	1863	184	1442	79,5
3032	4321	157	1852	93,62
588	6495	913	1642	96,38
135	6425	564	2245	93,69
6902	578	1732	112	93,24
482	4529	363	205	55,79
7361	74	289	711	84,35
3502	216	534	266	45,18
1963	1513	3892	157	75,25
759	2948	489	1366	55,62
6333	245	37	817	74,32
339	2436	658	21	34,54
5809	520	20	1694	80,43
50	1578	3102	4910	96,4
499	5817	36	131	64,83
1785	2751	1947	4	64,87
236	3276	247	1665	54,24
7010	621	1510	45	91,86
4398	626	53	2819	78,96
1328	4310	1037	77	67,52
4955	761	482	1035	72,33
2860	2819	2170	268	81,17
2883	2879	464	314	65,4
1509	2656	2739	1522	84,26
1081	2364	79	503	40,27
1536	3219	1846	1205	78,06
3390	410	467	2534	68,01
1399	2298	79	2655	64,31
3051	887	210	571	47,19
7320	0	26	609	79,55
7894	72	159	80	82,05
4283	700	2146	349	74,78
3166	2115	4097	165	95,43
1828	2297	4541	809	94,75

Coordonnées factorielles de chaque échantillon			
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4
2,636	2,002	2,223	0,885
1,983	-4,057	-1,785	1,905
2,226	-1,438	0,452	1,266
1,941	-2,317	-0,442	1,517
1,089	-3,618	-1,356	1,819
0,436	-3,009	-0,891	1,779
2,166	0,627	1,085	0,276
0,624	1,911	-0,541	0,407
2,128	0,214	0,421	-0,661
1,113	-0,276	-0,435	-0,307
-1,386	1,217	-1,952	-0,392
0,736	-1,451	-0,591	-0,988
1,795	0,353	0,138	-0,645
0,383	-1,025	-0,533	-0,094
1,885	0,564	0,110	-1,018
-0,421	-2,354	-3,301	-4,153
0,466	1,592	-0,125	0,239
-1,957	2,430	-2,044	-0,097
-0,646	-2,409	-0,661	-1,717
2,118	0,631	0,983	-0,169
-2,627	-0,991	-0,288	2,103
-0,723	1,302	-0,639	-0,174
1,449	0,568	0,452	-0,662
-2,287	2,270	-1,992	-0,700
-1,877	1,876	-0,753	0,619
1,064	1,412	1,434	1,069
0,976	1,444	0,264	-0,666
-0,776	1,124	-0,851	-0,687
1,393	0,484	0,517	-1,205
1,059	1,358	-0,252	-1,460
-2,699	1,455	0,709	1,167
-5,582	0,041	-0,332	1,611
-4,866	-0,466	0,690	0,490
-2,309	0,934	1,634	0,659
2,309	1,887	2,627	0,527
-3,820	-4,283	6,022	-2,542

Contributions absolues des variables à l'explication des axes (x 10 000)				
variab.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4
HF%	649	1627	329	20
PCC	248	2270	95	5
CSH%	269	1421	1191	135
SiO2	19	1318	1678	358
Al2O3	821	300	1143	990
Fe2O3	1484	56	351	524
HGr%	1666	30	493	140
MgO	253	580	695	20
MnO	609	109	652	721
CaO	634	326	182	46
Na2O	0	406	972	2742
K2O	18	13	765	3385
TiO2	1528	88	106	511
P2O5	1124	520	220	242
P.F.	679	938	1128	161
Σ=	66,23	66,36	61,12	61,27

Contributions relatives des axes à la définition des variables				
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4	Σ(%)
2918	5590	817	34	93,59
1114	7799	235	8	91,56
1207	4882	2955	230	92,74
86	4528	4162	609	93,85
3687	1030	2836	1683	92,36
6668	192	870	891	86,21
7484	103	1222	238	90,47
1139	1992	1725	33	48,89
2734	373	1618	1226	59,51
2847	1121	451	78	44,97
1	1394	2411	4663	84,69
81	44	1897	5756	77,78
6863	301	263	869	82,96
5049	1786	546	412	77,93
3052	3222	2798	274	93,46

Coordonnées factorielles de chaque variable			
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4
-0,540	-0,748	-0,286	-0,058
-0,334	-0,883	-0,153	-0,029
0,347	-0,699	-0,544	0,152
0,093	-0,673	-0,645	0,247
-0,607	-0,321	0,533	-0,410
-0,817	0,139	-0,295	0,298
-0,865	-0,102	0,350	-0,154
-0,337	0,446	-0,415	0,058
-0,523	0,193	-0,402	-0,350
-0,534	0,335	-0,212	0,089
0,010	0,373	-0,491	-0,683
0,090	-0,066	-0,436	-0,759
-0,828	0,173	-0,162	0,295
-0,711	0,423	-0,234	0,203
-0,552	-0,568	0,529	-0,165

	λ	λ/15*100
Fact.1	4,493	29,95
Fact.2	3,436	22,90
Fact.3	2,481	16,54
Fact.4	1,701	11,34
Fact.5	0,992	6,62
Fact.6	0,632	4,21
Fact.7	0,418	2,79
Fact.8	0,348	2,32

	λ	λ/15*100
Fact.9	0,149	0,99
Fact.10	0,120	0,80
Fact.11	0,088	0,59
Fact.12	0,061	0,41
Fact.13	0,037	0,25
Fact.14	0,026	0,17
Fact.15	0,019	0,12

ANNEXE 6 -(2)

Etude des relations entre expression chimique des pouzzolanes volcaniques à 100°C et produits de néoformation

Contributions absolues des échantillons à l'explication des axes (x 10 000)				Contributions relatives des axes à la définition des échantillons				Coordonnées factorielles de chaque échantillon		
echant.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Σ(%)	Fact.1	Fact.2	Fact.3
R1	537	36	435	7342	316	1871	95,29	-2,960	0,614	-1,495
B3	222	173	248	3539	1784	1243	65,66	-1,904	1,352	1,128
PRM1	423	40	147	7821	472	859	91,52	-2,627	-0,645	-0,871
PR4	136	125	15	2843	1692	96	46,31	-1,487	-1,148	-0,273
PN4	30	1	756	620	16	4959	55,95	0,697	-0,114	1,972
PRM2	0	855	118	3	6939	466	74,08	0,059	-3,002	-0,778
T2	321	30	58	7065	424	400	78,89	-2,287	-0,560	-0,544
PJ1	2	389	75	40	4738	445	52,23	0,187	-2,024	-0,620
T1	386	28	21	7658	365	130	81,53	-2,509	-0,548	-0,327
PO2	214	4033	672	675	8207	666	95,48	1,870	-6,520	1,858
Pn8	127	123	45	4233	2656	479	73,68	-1,437	1,139	0,483
PR5	36	173	2122	358	1121	6689	81,68	0,764	1,352	3,302
ZOE	238	1445	533	1267	4979	896	71,42	1,969	-3,903	-1,655
B8	500	23	187	7957	239	938	91,34	-2,856	0,495	-0,981
TF2	737	11	252	5591	53	603	62,47	3,467	-0,338	-1,139
Pn7	0	30	89	12	1082	1575	26,69	-0,060	0,562	0,678
O2	231	1	93	6836	17	870	77,23	-1,940	-0,096	-0,692
Lv	83	83	1634	975	631	6069	76,75	1,161	0,935	2,898
PN2	63	363	469	975	3648	2297	69,2	1,012	1,957	1,553
PR6	307	474	339	3746	3737	1302	87,85	-2,238	2,235	-1,319
B2	159	63	21	2654	675	111	34,4	-1,612	0,813	0,329
B4	2	11	247	113	456	4802	53,71	0,173	0,347	1,128
O1	225	7	68	5162	102	493	57,57	-1,918	-0,270	-0,593
PR3	155	0	84	3016	1	512	35,29	-1,590	-0,025	0,655
PR2	303	633	81	2147	2896	181	52,24	2,224	2,583	-0,645
PR2a	2332	171	100	8152	387	111	86,5	6,168	1,344	-0,719
ScCr	1992	91	446	8064	237	569	88,7	5,699	0,977	-1,514
PRN	239	588	646	2327	3697	1982	80,06	1,975	2,489	-1,822
Σ=	57,84	69,21	56,07							

Contributions absolues des variables à l'explication des axes (x 10 000)			
variab.	Fact.1	Fact.2	Fact.3
HF%	1148	650	102
PCC	752	1018	65
CSH%	36	2027	18
SiO2	318	1690	211
Al2O3	1415	103	64
Fe2O3	1299	190	72
HGr%	1229	155	157
MgO	30	263	3189
MnO	464	70	695
CaO	311	334	434
Na2O	100	313	2980
K2O	14	2173	136
TiO2	1283	260	0
P2O5	692	705	393
P.F.	910	47	1485
Σ (%)	63,74	69,08	61,69

Contributions relatives des axes à la définition des variables				Coordonnées factorielles de chaque variable		
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Σ(%)	Fact.1	Fact.2	Fact.3
6684	2448	188	93,2	0,818	-0,495	0,137
4381	3830	120	83,31	0,662	-0,619	-0,110
208	7632	32	78,72	-0,144	-0,874	-0,057
1850	6360	387	85,97	0,430	-0,797	0,197
8242	386	117	87,45	0,908	-0,197	-0,108
7569	717	131	84,17	0,870	0,268	0,115
7157	584	288	80,29	0,846	0,242	-0,170
173	991	5854	70,18	0,131	0,315	0,765
2703	265	1276	42,44	0,520	-0,163	0,357
1813	1259	797	38,69	0,426	0,355	0,282
580	1177	5470	72,27	-0,241	-0,343	0,740
80	8181	249	85,1	-0,089	-0,905	0,158
7475	980	0	84,55	0,865	0,313	0,006
4034	2655	722	74,11	0,635	0,515	0,269
5299	178	2726	82,03	0,728	-0,133	-0,522

	λ	λ15*100
Fact.1	5,825	38,83
Fact.2	3,764	25,10
Fact.3	1,836	12,24
Fact.4	1,162	7,74
Fact.5	0,789	5,26
Fact.6	0,614	4,09
Fact.7	0,295	1,97

	λ	λ15*100
Fact.9	0,160	1,07
Fact.10	0,144	0,96
Fact.11	0,088	0,59
Fact.12	0,051	0,34
Fact.13	0,035	0,24
Fact.14	0,021	0,14
Fact.15	0,012	0,08

ANNEXE 6 -(3)

Etude des relation entre expressions chimiques et mécaniques
des pouzzolanes naturelles à 38°C et produits de néoformation

Contributions absolues des échantillons à l'explication des axes (x 10 000)				Contributions relatives des axes à la définition des échantillons				Coordonnées factorielles de chaque échantillon		
echant.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Σ(%)	Fact.1	Fact.2	Fact.3
Qtz	854	2954	357	2447	6959	431	98,37	2,258	-3,809	-0,947
SL	1663	17	145	8008	68	293	83,69	-3,152	-0,29	-0,603
Poro	2002	126	3373	5296	274	3756	93,26	-3,458	0,787	-2,912
R1	31	832	660	283	6308	2564	91,55	-0,428	-2,021	1,288
PRM1	141	66	17	2286	888	115	32,89	-0,916	-0,571	-0,205
PN4	110	19	1895	954	138	6898	79,9	-0,812	0,309	2,183
PRM2	291	68	631	3506	672	3203	73,81	-1,318	0,577	1,26
PJ1	190	196	1	4276	3623	6	79,05	-1,066	0,981	-0,039
PO2	253	338	91	2497	2749	378	56,24	-1,228	1,289	-0,478
Pn8	254	97	246	5048	1589	2053	86,9	1,233	-0,692	-0,786
ZOE	276	96	764	3283	936	3821	80,4	-1,285	0,686	1,386
Pn7	458	59	89	7048	750	579	83,77	1,654	-0,54	-0,474
Lv	67	22	393	1600	431	3958	59,89	0,632	-0,328	0,994
PR6	16	576	394	218	6308	2210	87,36	0,313	-1,682	0,995
PR3	543	243	558	4597	1695	1992	82,84	1,8	-1,093	-1,185
PR2a	1011	2865	69	2834	6602	82	95,18	2,458	3,751	0,417
ScCr	1840	1425	317	5725	3645	416	97,86	3,315	2,645	-0,893
Σ (%)	65,16	72,44	52,68							

Contributions absolues des variables à l'explication des axes (x 10 000)				Contributions relatives des axes à la définition des variables				Coordonnées factorielles de chaque variable		
variab.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Σ(%)	Fact.1	Fact.2	Fact.3
CSH	2378	32	17	8355	92	26	84,73	-0,914	0,096	-0,051
CAHx	966	1940	309	3392	5604	457	94,53	0,582	0,749	0,214
CHX	417	2229	215	1464	6439	318	82,21	0,383	-0,802	0,178
Rc7	1313	75	2873	4612	217	4250	90,79	-0,679	0,147	0,652
Rc28	1166	48	3419	4098	139	5058	92,95	-0,64	0,118	0,711
E/L	1196	263	2609	4203	761	3859	88,23	-0,648	0,276	-0,621
SiO2	1574	823	492	5531	2378	728	86,37	-0,744	0,488	-0,27
Al2O3	418	2400	44	1469	6933	65	84,67	0,383	0,833	0,081
Fe2O3	572	2190	20	2010	6326	30	83,66	0,448	0,795	0,055
Σ (%)	76,27	87,59	89,01							

	λ	λ/15*100
Fact.1	3,51	39,04
Fact.2	2,89	32,10
Fact.3	1,48	16,44
Fact.4	0,37	4,08
Fact.5	0,28	3,06
Fact.6	0,21	2,38
Fact.7	0,13	1,40
Fact.8	0,08	0,94
Fact.9	0,05	0,57

ANNEXE 1

LES MATERIAUX ETUDIES

1/- LE DEVES

1.1/- La carrière de Thuyets (Ardèche) (PR5)

Situés dans la Vallée de l'Ardèche, deux cônes stromboliens bordent la N102 entre Aubenas et Lanarce. Ils sont entamés par des carrières artisanales. Ce sont des empilements de produits magmatiques scoriacés fins (< 20 cm) associés à des bombes et des cordes fragmentées. L'étude microscopique montre une texture vitroclastique microlitique à doléritique composée de nombreux microlites de plagioclase (1 à 2 mm) et de rares cristaux de pyroxène inclus dans une matrice de verre volcanique rouge sombre très riche en cristallites de plagioclase fibreux et de magnétite (présence de néphéline).

1.2/- La carrière de Lavillate (Ardèche)

Elle est située près de Peyrebeille et de l'intersection entre la N102 et la D300 au lieu dit "Lavillate". Il s'agit d'un cône strombolien dissymétrique Nord Est-Sud Ouest (cartes 1/50 000^{ème} de Langogne et de Burzet). Nous avons étudié trois faciès principaux.

1.2.1/- Une coulée de lave tardive (PN2)

C'est une roche massive, microvacuolaire à texture vitroclastique à felsitique. Elle se compose de cristaux d'olivine et de clinopyroxène automorphes pris dans une mésostase à microlites à clinopyroxènes et plagioclase rare englobés dans un verre gris-noir. Cette coulée est contaminée par des xénoclastes millimétriques à pluricentimétriques de granite et gneiss. Ces xénoclastes sont en partie destabilisés. Ils apportent un cortège minéralogique enallogène mineur à feldspath potassique, plagioclase sodique et localement quartz.

1.2.2/- Les produits scoriacés rouges (PR2b)

Ce niveau est constitué de fragments rouges (1 à 15 cm) vacuolaires, non soudés, localement granuloclassés. Cette roche est un amoncellement de bombes, cordes et divers projectats aériens. La texture vitroclastique se compose de cristaux d'olivine (localement altérés) et de clinopyroxène inclus dans une mésostase de verre noir-orangé localement riche en microcristaux aciculaires de clinopyroxène. On y rencontre de nombreuses microenclaves de socle.

1.2.3/- Les scories "panachées" (PRN)

Cette roche bicolore (brun-orangé, noir) est constituée de fragments laviques grossiers soudés ce qui confère à l'ensemble un aspect massif vacuolaire. La texture vitroclastique se compose de cristaux d'olivine et de rares clinopyroxènes automorphes englobés dans une mésostase de verre brun-orangé à noir à microcristaux aciculaires de clinopyroxène, et titanomagnétite.

1.3/-La carrière de Landos (Lv)(Hte Loire)

Cette carrière appartient à un ensemble d'exploitations artisanales de sables volcaniques. Elle est située à l'Est de Landos et exploite les brèches d'explosions de maars. Ces projections sont constituées à la fois de matériaux cristaux pulvérisés (appartenant au socle) et de produits basaltiques trempés. Nous n'avons conservé que les blocs tachylitiques contenant des microlites de plagioclase, de pyroxène et d'olivine

1.4/- La carrière de Costaros (PR6) (Hte Loire)

Ce site actuellement exploité, se situe au Sud Ouest de Costaros près de la N102 entre Costaros et Bargettes (carte 1/50 000ème de Cayres). Elle s'inscrit dans la partie Nord d'un cône strombolien. Cette roche est constituée de phénoclastes noirs de pyroxènes riches en nombreuses inclusions d'oxydes opaques (20 à 30 %), inclus dans une mésostase à plagioclases microlitiques cimentés par du verre orangé à brun-noir.

1.5/- La carrière de Domeyrat (B2) (Ardèche)

Cette ancienne exploitation de matériaux volcaniques concassés, est implantée au Sud-Est de Brioude sur la D106 près de Domeyrat. Cette roche se compose de phénocristaux d'olivine et de pyroxène (10%) en cours d'altération, inclus dans une matrice à texture doléritique à microlites automorphes d'augite, plagioclase et magnétite cimentés par des cristallites plagioclasiques et du verre résiduel translucide.

1.6/- La carrière de Montcelet (B4) (Haute Loire)

L'entreprise de cette carrière exploite une fraction de coulée basaltique comme granulats concassés. Elle se situe au Nord-Ouest de Brioude près de la localité de Chambezou. Cette roche est constituée de phénocristaux creux d'olivine (10%) et de cristaux de magnétite automorphes pris dans une mésostase microlitique (50%) à plagioclase et augite (< 0,1 mm), le tout cimenté par un verre beige à brun-noir (38%).

2/- LA CHAÎNE DES PUY (Puy de Dôme)

2.1/- La carrière de Beaunit (Pn7)

La carrière de Beaunit est située au nord de la chaîne des Puys, sur la route départementale entre Beaunit et Paugnat. Elle exploite le flanc sud-ouest du cône strombolien du Puy Gonard. Cet édifice constitue le dernier épisode volcanique du maar de Beaunit. Ces scories sont noires, soudées, très vacuolaires, et riches en enclaves de types granulites, pyroxénites, lherzolites, dunites, granites,...

De texture vitroclastique, ces volcanites sont riches en cristaux d'olivine subautomorphes à xénomorphes, à clinopyroxènes inclus dans une mésostase microlitique à dominante plagioclasique (et rares microcristaux aciculaires de clinopyroxène).

2.2/- Les carrières de Paugnat (PR3)

Implantées au Nord de Clermont-Ferrand, et au Nord Ouest de la Gare de Volvic, sur la D.16, ces deux carrières exploitent de la pouzzolane destinée à la confection d'éléments préfabriqués en bétons.

Les produits exploités sont des bombes volcaniques, des scories et des ponces localement contaminées par des xénolithes de granite. Nous n'avons retenu que la fraction (<10 cm) du faciès rouge fortement vésiculé.

L'étude microscopique montre une texture vitroclastique. Elle se compose d'une majorité de cristaux de plagioclase (0,5 à 1 mm) et quelques pyroxènes pris dans une mésostase vitreuse rouge sombre à noir. Cette coloration intense liée une forte présence d'oxyde de fer, masque dans le verre la présence ou non de cristallites tardifs.

2.3/- La carrière de la Louchadière (PN4)

Situé au Nord-Ouest de Clermont-Ferrand, sur la D941 entre Volvic et Pontgibaud, le Puy Louchadière a été anciennement exploité. Il constitue un cône strombolien structuré par un amoncellement de projections laviques non soudées à dominante gris sombre à vert-sombre. Les fragments scoriacés sont microvésiculés et peu friables.

L'étude microscopique montre une texture vitroclastique fortement cristallisée comportant près de 38% de microlites de plagioclase et 15% de magnétite, pris dans une mésostase vitreuse (translucide à vert-noire) riche en cristallites de plagioclase en fines baguettes .

2.4/- La carrière de Lamptéguy (PR4)

Située à l'Ouest de Clermont-Ferrand, sur la D941 entre Pontgibaud et Chamalière, le Puy Lamptéguy est un cône strombolien anciennement exploité jusqu'à épuisement. Il ne subsiste qu'une grande excavation dans laquelle nous avons échantillonné le produit de concassage (5-20 mm).

L'étude microscopique montre une texture vacuolaire (vitroclastique à felsitique) composée de microlites de plagioclase (~50%) accompagnés de cristaux d'augite, le tout inclus dans une mésostase vitreuse (rouge sombre) riche en cristallites de plagioclase et microcristaux d'augite.

2.5/- La carrière de Chateaugay (B3)

Implantée au Sud-Ouest de Riom, sur la D382 reliant Volvic à Cébazat, cette carrière exploite la coulée basaltique constituant le plateau. La roche est concassée pour fournir du ballast ou de l'enrochement. Elle est composée de cristaux d'olivine, d'augite altérés et de cristaux de magnétite octaédriques, insérés dans une matrice microlitique plagioclasique cimentée par des plages néphéliniques poecilitiques.

2.6/- La carrière de la gare de volvic (Pn8)

Cette carrière est située à proximité de la N141 entre Pontgibaud et Clermond-ferrant, sur le flanc nord-est du Puy de la Nugère. Cet ensemble éruptif est formé d'un anneau de cendres, de cônes stromboliens et de plusieurs coulées allant des basanites aux trachyandésites (avec des enclaves de trachyte noire). La carrière exploite les cendres trachybasaltiques périphériques dans lesquelles on retrouve de nombreux xénolites de socle. Ce complexe stratifié est un amas de fragments non soudés peu vésiculés, et est rapporté à un tuf-ring par Camus.

L'analyse microscopique montre une texture microdoléritique composée de cristaux (1 à 2 mm) de plagioclase et de rares pyroxènes inclus dans une matrice microlitique à plagioclase, magnétite et verre volcanique interstitiel.

2.7/- La carrière de Volvic (B8)

Cette ancienne carrière, d'où a été extraite la célèbre "pierre de Volvic", est inscrite dans l'une des coulées trachyandésitiques du Puy de la Nugère. Ce trachyandésite est mésocrate, massif, trachytique.

L'analyse pétrographique montre que la roche se compose de près de 70% de cristaux de plagioclase (andésine), de hornblende, de feldspaths alcalins. L'ensemble est cimenté par une phase interstitielle vitreuse translucide.

2.8/- La carrière du Sarcouy (T2)

Le Puy du Sarcouy est situé au Nord du Puy de Dôme. Il comporte sur son flanc nord-est une ancienne carrière qui a délivré un trachyte. Cette roche leucocrate massive trachytique constitue une éponge de microlites de plagioclase d'où sa faible densité apparente. Dans cette masse de microcristaux, on retrouve des phénocristaux de sanidine, de biotite, d'hornblende et de rares pyroxènes et oxydes. Localement, il a été mis en évidence de la silice de type cristobalite globulaire et tridymite en tablettes (texture trachytique).

3/- LES MONTS DORE (Puy de Dôme)

3.1/- La carrière de Lusclade (R1)

Sur la D88 entre la Bourboule et Murat-le-Quaire, cette ancienne carrière (Des Planches) a été exploitée pour sa rhyolite hyaline utilisée pour l'élaboraion

de perlite, comme base de silice pour la verrerie ou pour la confection d'abrasifs. C'est une roche hyaline à débit en microsphérules comprenant quelques phénocristaux de sanidine. Elle constitue une coulée comportant à sa base une brèche rhyolitique liée à un phénomène de nuée ardente. Elle est constituée de verre rhyolitique dans lequel surnagent localement des cristaux (10 à 20 %) de sanidine globulaire, de rares quartz, d'amphibole et de plagioclase microlitiques.

3.2/- La carrière de Rochefort-Montagne (PRM1)

Cet ancien site d'extraction de "sable siliceux" est situé à l'entrée nord de Rochefort-Montagne. Il a été exploité pour les mêmes utilisations que la rhyolite de Lusclade. C'est un matériau hypersiliceux composé de fragments de ponces fibreuses (<1cm) emballés dans une matrice tuffacée ponceuse. Ce liant ignimbritique comporte 10 à 20% de xénoclastes de roches du socle. Il est altéré dans sa partie sommitale.

3.3/- Les "ignimbrites" de Rochefort-Montagne (PRM1)

Sur la D216 (dans un virage rectifié) au Nord de Rochefort-Montagne, nous pouvons remarquer que certains talus sont composés de produits pulvérulents roses à jaunes. Cette roche est une coulée d'ignimbrite trachytique constituée de fragments de ponce spongieuse et de xénolites basaltiques, emballés dans une matrice ponceuse compacte peu dense. On y trouve quelques cristaux de sanidine globuleux, de biotite noyés dans une masse hyaloclastique localement argilisée.

3.4/- La carrière d'Ordanche (O1)

Cet ancien site d'exploitation de lauzes est inscrit dans le flanc nord-ouest du suc phonolitique de la roche Tuyllère. Le matériau exploité est un trachyphonolite gris-vert aphyrique à débit en dalle. La texture est trachytique porphyrique comprenant des phénocristaux d'anorthose, de clinopyroxène et d'analcime. L'ensemble est inclus dans une matrice microlitique de plagioclase et de néphéline.

3.5/- L'Ordanchite du Col de Guéry (O2)

C'est une roche mésocrate à phénocristaux d'andésine (10 à 20%), de felspathoïdes (häüyne, noséane), de pyroxène et de hornblende pris dans une mésostase leucocrate holoplagioclasique à rares cristaux d'analcime.

3.6/- La carrière de Neschers (PO2) (Issoire)

Au Nord-Ouest d'Issoire, sur la D229 reliant Champeix à Vic le Comte, sont concentrées des anciennes carrières de sable volcanodétritique dans lequel viennent s'intercaler des niveaux ponceux. Ces formations lahariques appartiennent à une ancienne coulée ignimbrétique émise du massif du Sancy. Cette coulée laharique tuffacée est composée de fragments ponceux (2 à 30 cm) englobés dans une matrice alluvionnaire sableuse. Les ponces sont constituées de 10 à 20% de microlites plagioclasiques. On y trouve également quelques cristaux automorphes de biotite, sanidine, hornblende, sphène emballés dans la matrice de verre spongieux.

4/- LES MATERIAUX VOLCANIQUES ANNEXES

4.1/- La carrière de Menet (T2) (Cantal)

Elle est située au Nord-Est de Menet, dans le flanc Ouest d'un dôme trachytique. Cette roche leucocrate massive est constituée de microlites enchevêtrés de plagioclase d'où sa faible densité apparente. Dans cette masse de microcristaux, on retrouve quelques phénocristaux de sanidine, de nombreuses biotites et hornblendes et de rares pyroxènes et oxydes.

4.2/- Les ponces de Joursac (PJ1) (Cantal)

Cette formation est présente dans toute la basse vallée de l'Allanche à l'aval de St Anastasie, et aux environs de Joursac (Nord de St Flour : 1/50 000ème St Flour). Il s'agit d'un ensemble conglomératique marqué par des alternances granuloclassées stratifiées décimétriques à mètriques, de cendres grises et ponces blanches. C'est un tuf à fragments de ponces fibreuses, cimentés par une matrice ignimbrétique à phénocristaux de biotite, hornblende, sanidine, rares pyroxènes .

4.3/- Les scories des Iles Crozet (T.A.A.F) (ScCr)

Dans le cadre d'un projet de valorisation des produits volcaniques des Iles de Crozet, nous avons étudié un ensemble de produits scoriacés, en vue de la construction de voies de communication. Ces matériaux (<5cm) aphanitiques hyaloclastiques comportent de rares microlites (0,1 à 0,5 mm) d'olivine et de pyroxène (10 à 20 %) inclus dans un verre volcanique jaune-orangé. Ce verre comprend quelques cristallites (<0,08 mm) de plagioclase, pyroxène et titanomagnétite. Le matériau s'accompagne de quelques enclaves basaltiques et périclites.

5/- LES ROCHES VOLCANIQUES ALTEREES

5.1/- La carrière de Lavillate (PR2a) (Ardèche)

C'est un tuf palagonitique situé dans une partie partiellement altérée de la carrière de Lavillate (cf.1.2.2). C'est un produit volcanique pulvérulent brun-orangé, comportant des xénolithes de roches cristallines de socle. Sa texture est hyaloclastique à rares cristaux d'olivines et de pyroxènes noyés dans une matrice vitreuse vacuolaire, localement recouverte de minéraux argileux (Smectite-kaolinite mal cristallisée).

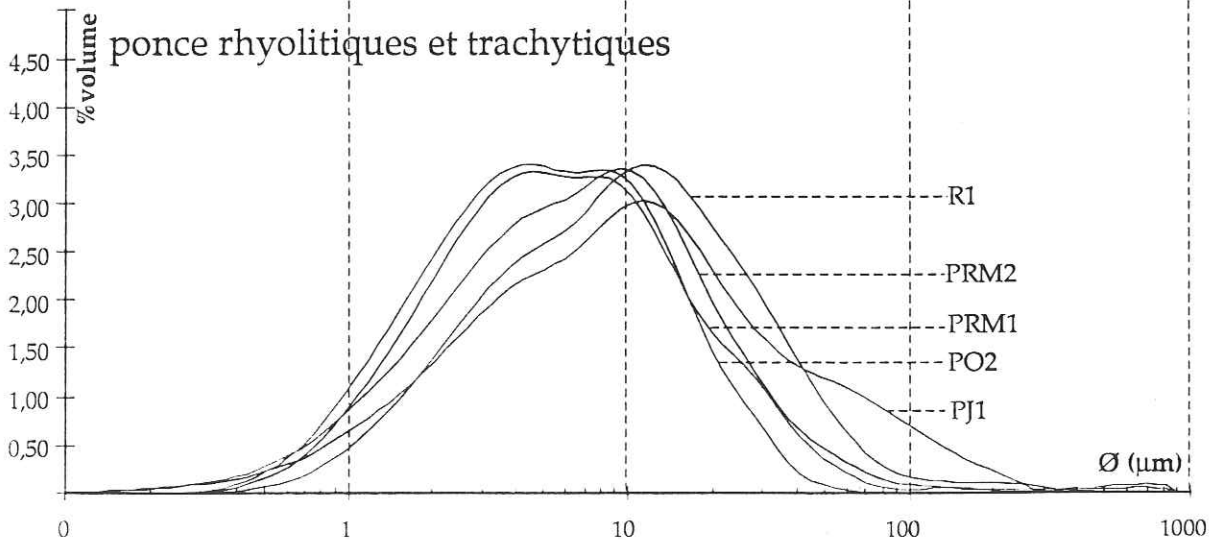
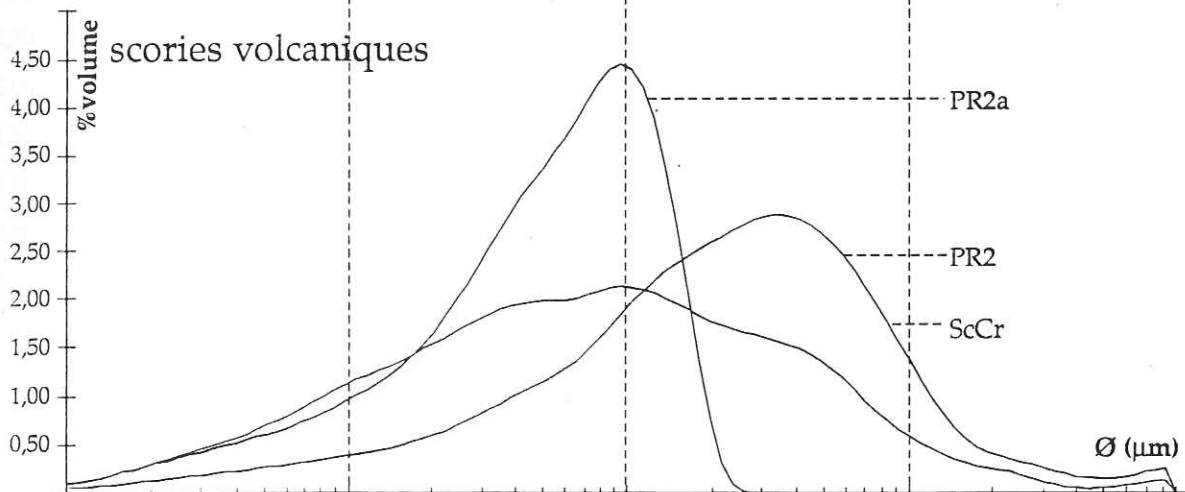
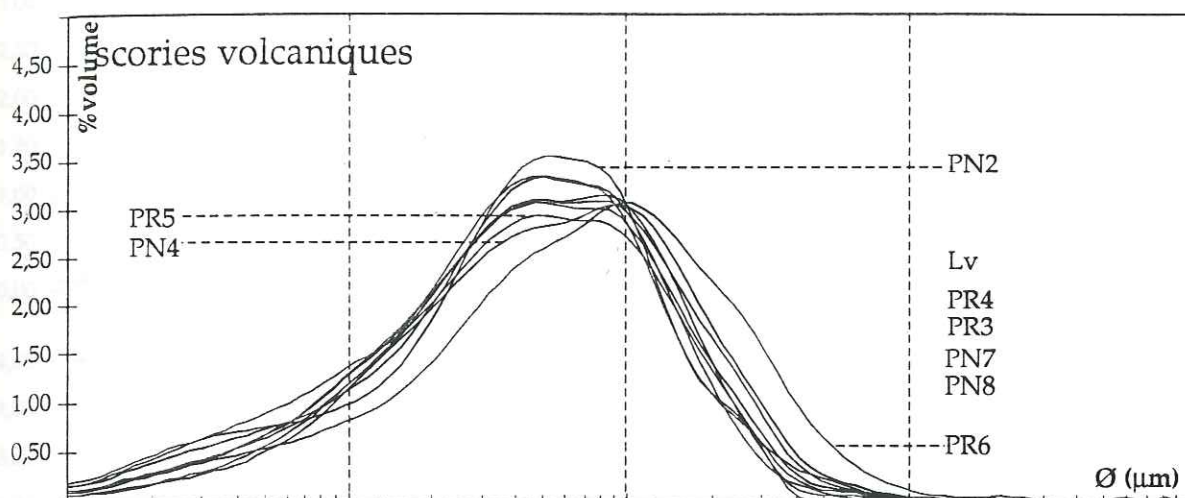
5.2/- Le tuf de gratade (TF2) (Mont-Dore)

La route départementale qui relie Rochefort-Montagne au Col de Guéry en passant par la combe de la Gratade, recoupe 2km avant le lieu-dit Gratade, un niveau ponceux très altéré jaune-verdâtre. Il comprend des reliques ponceuses emballées dans une matrice quartzo-amphibolique à quartz, hornblende, biotite, plagioclase, opale et minéraux argileux.

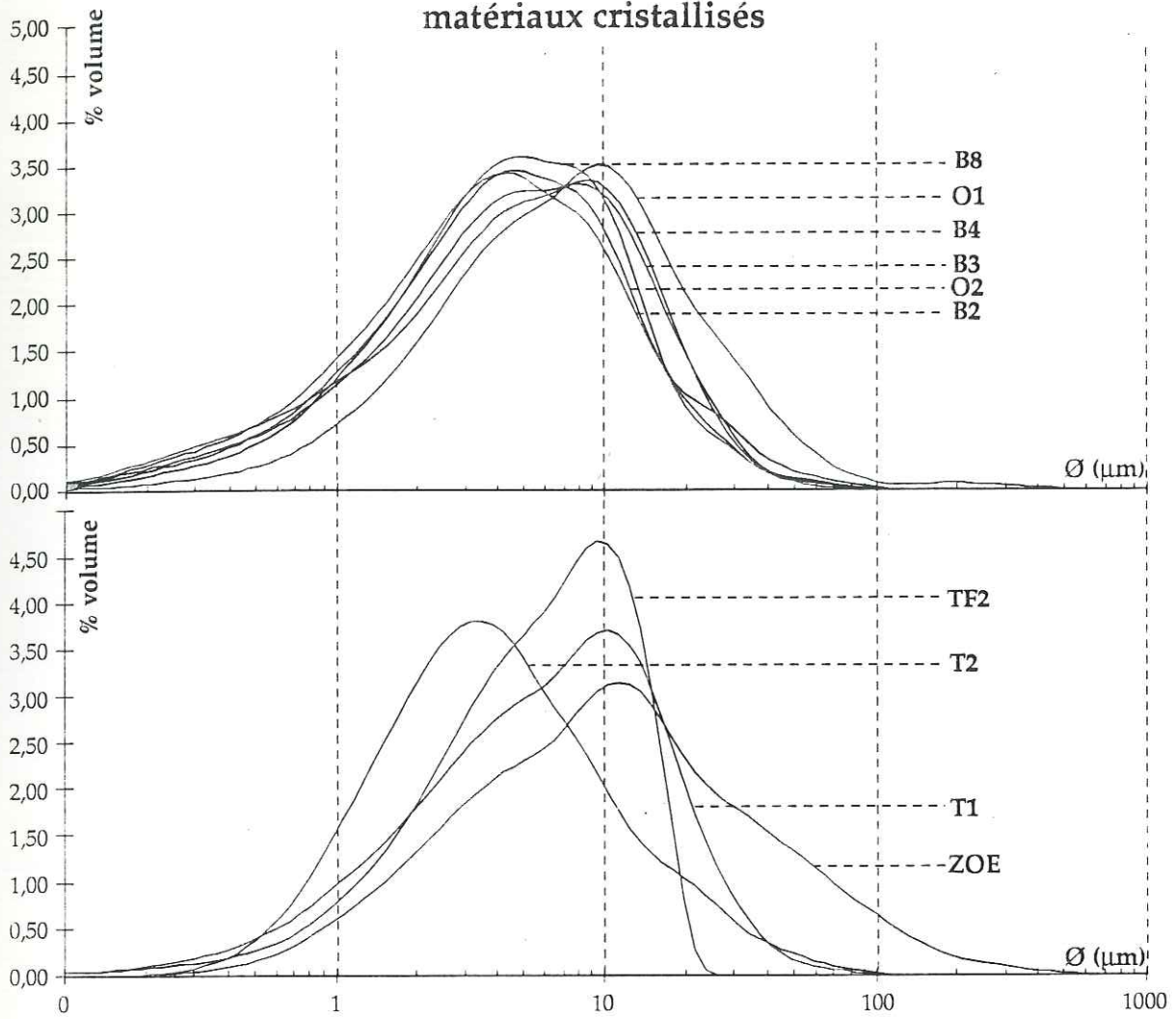
5.3/- La chabasite italienne (ZOE) (Italie)

Ce matériau s'apparente au tuf jaune napolitain. C'est un tuf zéolitique comprenant des reliquats de ponce fibreuse emballés dans une matrice riche en chabasite et argiles. On trouve des microlites de plagioclase, biotite, hornblende et d'analcime et quelques grains de quartz.

matériaux riches en verre volcanique



matériaux cristallisés



	D10	D50	D90	HF	penete	EC	(D90-D10)/D50
TF2	1,56	6,15	14,29	75	0,05	0,66	2,07
ZOE	2,06	10,72	56,93	75	0,08	0,7	5,12
B8	1,06	4,65	14,41	35	0,39	0,31	2,87
B4	0,77	5,11	16,93	53	0,07	0,49	3,16
B2	0,79	4,05	14,26	40	0,1	0,25	3,33
B3	0,93	5,06	17,11	33	0,06	0,21	3,20
O1	1,66	7,61	28,25	30	0,39	0,39	3,49
O2	0,96	4,55	16,22	39	0,37	0,28	3,35
T1	1,3	6,59	19,9	30	0,48	0,33	2,82
T2	1,18	3,88	15,81	32	0,46	0,39	3,77
PR6	0,99	7,4	29,83	18	0,34	0,27	3,90
ScCr	0,79	7,7	60,3	72	0,1	0,68	7,73
Lv	0,86	4,9	17,3	57	0,23	0,29	3,36
PN2	0,6	4,69	14,83	50	0,06	0,44	3,03
PN4	1	5,63	21,62	52	0,35	0,49	3,66
PR4	0,84	4,78	16,52	55	0,17	0,48	3,28
PN7	0,83	4,71	17,66	46	0,51	0,25	3,57
PN8	1,07	5,29	19,79	35	0,4	0,24	3,54
PR5	0,59	4,33	16,85	57	0,2	0,33	3,76
PR3	0,69	4,64	16,48	38	0,04	0,22	3,40
PR2	2,5	23,84	103,1	55	0,08	0,3	4,22
PRM1	1,63	5,99	23,37	32	0,47	0,36	3,63
R1	2,28	9,97	36,66	22	0,52	0,32	3,45
PJ1	1,84	10,18	58,1	65	0,15	0,46	5,53
PRM2	1,52	6,98	25,93	69	0,17	0,45	3,50
PO2	1,46	5,3	17,39	88	0,09	0,88	3,01

6/- LES MATERIAUX SEDIMENTAIRES

6.1/- Les carrières d'Uzès (SL) (Gard)

Ces anciennes exploitations se situent au Nord-Est d'Uzès, au niveau du synclinal (Est-Ouest) de la Capelle (1/50 000ème d'Uzès). Elles comprennent un ensemble de petites carrières et de galeries alignées sur des passées de 0,5 à 8 mètres de "silice légère". Cette silice légère est un mélange de gaize et de spongolithe constituant un niveau lenticulaire. Ce sont des dépôts sédimentaires (Cénomaniens sup.) d'origine biochimique, riches en restes de spicules siliceux (calcédoine et opale A) de spongiaires cimentés par de l'opale CT, et comprenant localement de la muscovite, de l'illite et des grains de quartz détritiques. Ces passées siliceuses sont insérées dans une série marquée par une alternance de niveaux argileux, de gaizes, de silex de nature et de forme variées.

6.2/- La carrière de St Bauzile (D1) (Ardèche)

Cette carrière (CECA) située à la bordure nord-est du plateau des Coirons, entaille le flanc sud de la Montagne d'Andance. Elle exploite une couche horizontale de diatomite de 10 à 50 mètres de puissance en distinguant deux qualités dites "blanche" et "verte".

La diatomite "blanche" étudiée ici, est constituée à 90% de tests ou frustules siliceux (opale A) de microorganismes contaminés par des argiles, des fragments de ponces à plagioclase et pyroxène, et des spicules calcédoniens de spongiaires. C'est une roche poreuse très friable (microporosité interne très importante)

7/- LES DERIVES INDUSTRIELS

La répartition géochimique des pouzzolanes naturelles ne s'étendant pas sur la totalité du domaine $[Al_2O_3-SiO_2]$, nous avons complété la gamme des compositions chimiques à l'aide de produits industriels comme les fumées de silice et la gibbsite.

7.1/- Le "porosil" de CECA (Poro)

Le porosil est un sous produit de la société CECA. c'est un produit poreux ultrafin constitué de diatomite enrichie en phases argileuses (illite, smectite) et xénoclastes (quartz, calcédoine).

7.2/- Une diatomite modifiée (D2)

La diatomite rose est le produit commercialisé par la société CECA essentiellement pour la filtration ou comme abrasif. C'est une diatomite riche en tests siliceux et traitée thermiquement. On y observe la transformation de l'opale-A en cristobalite- α .

7.3/- Les cendres volantes d'EDF (CV)

Ce sont des produits pulvérulents (<5 mm) composés essentiellement de microbilles silicatées associées à du carbone imbrûlé et des grains de quartz détritiques hérités du minerai. Ces sphérules sont le plus généralement des billes de verre localement recristallisées en mullite.

7.4/- Les fumées de silice Chrysosil (FDS)

C'est un sous produit industriel commercialisé par la Société CHRYSO. Le chrysosil est une silice micronique ultrafine (20 m¹/g) provenant de la production du silicium ou des alliages au silicium. Il est utilisé couramment comme ajout dans le génie civil avec des superplastifiants organiques.

7.5/- La gibbsite $[Al(OH)_3]$

Nous avons utilisé un hydroxyde d'aluminium synthétique PROLABO. Il contient 65% d'eau libérable par traitement thermique à 600°C (AH3C).

8/- LES MATERIAUX INDUSTRIELS ETUDIES UNIQUEMENT DANS LE BUT DE CARACTERISER LES TEXTURES VITREUSES

Dans le cadre de nos travaux, nous nous sommes intéressés à des matériaux artificiels comportants des phases vitreuses comme les produits de calcination ou sidérurgiques. Les avancées scientifiques de ces domaines d'étude nous ont servi de support uniquement dans le domaine de la caractérisation des structures vitreuses.

8.1/- Les laitiers de sidérurgie

Nous avons utilisé des sous-produits de fonderie commercialisés par la Société SOLLAC sous les formes granulées, bouletées. Ces matériaux hypercalciques ont des textures hyalines à cristallites de merwinite (jaune-brune) et rares billes d'acier.

8.2/- Les kaolinites calcinées (MK1, MK2)

Nous avons utilisé deux produits : le kaolin rose de Beauvoir (MK2) et le blanc jaunâtre d'Arvor (MK1). Ce sont des produits traités, enrichis en kaolinite par séparation granulométrique et densimétrique. Ces matériaux ultrafins se composent de kaolinite, de quartz, de muscovite et d'oxydes de fer. Après un traitement thermique approprié (700 à 900°C), on a dégradation de la kaolinite avec localement formation de mullite dans certains cas.

ANNEXE 2

Analyses chimiques en éléments majeurs et traces

Analyses en éléments majeurs des roches sédimentaires

(en % poids éq. d'oxydes)		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F.	total
Diatomite blanche	D1	82,0	6,0	3,4	0,5	0,0	0,7	0,0	0,1	0,8	0,1	6,8	100,4
Diatomite rose	D2	91,7	2,3	0,6	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	4,7	100,0
Porosil	Poro	75,3	6,2	4,3	0,6	0,0	1,2	0,1	0,1	1,0	0,3	11,2	100,3
gaize	SL	94,9	1,5	0,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	3,2	100,1
tuf jaune zéolitique	ZOE	51,9	16,3	3,1	1,2	0,1	6,0	0,6	6,8	0,4	0,2	15,6	102,1
tuf de Gratade	TF2	50,6	17,5	12,5	2,1	0,1	2,7	0,3	0,6	4,9	1,1	7,7	100,0
métakaolin blanc	MK1	54,7	42,2	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	0,1	0,4	100,0
métakaolin rose	MK2	54,4	40,2	1,2	0,2	0,0	0,0	0,2	2,8	0,0	0,4	0,5	100,0

Analyses en éléments mineurs des roches sédimentaires

(en ppm)		Nb	Y	Rb	Ba	Zr	Sr	V	Cr	Co	Ni	Ga	Zn	Cu
Diatomite blanche	D1	70	23	54	44	189	100	1381	168	19	77	2	14	1
Diatomite rose	D2	30	12	23	113	91	101	594	113	12	51	6	27	15
Porosil	Poro	84	32	63	259	268	273	1129	268	18	137	10	52	20
gaize	SL	4	15	11	55	110	18	6	5	13	1	6	5	0
tuf jaune zéolitique	ZOE	25	37	491	583	483	887	77	0	11	0	19	67	11
tuf de Gratade	TF2	99	33	72	1046	336	635	451	73	36	42	26	120	48
métakaolin blanc	MK1	24	18	318	27	61	43	0	5	7	0	40	51	0
métakaolin rose	MK2	18	48	636	1905	93	423	2	18	10	0	50	51	62

Analyses en éléments majeurs des matériaux industriels

(en % poids éq. d'oxydes)		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F.	total	SO ₃
laitier 1	L1	36,6	10,5	0,4	7,5	0,1	45,3	0,5	0,2	0,2	0,0	-1,3	100,03	1,01
laitier 2	L2	37,6	10,6	0,6	8,0	0,1	43,8	0,1	0,2	0,3	0,0	-1,3	100,05	0,90
laitier 3	L3	36,9	10,1	0,6	7,8	0,2	43,8	0,2	0,3	0,3	0,0	-0,3	99,99	0,74
laitier 4	Lg	37,2	9,7	0,2	8,0	0,2	44,3	0,2	0,2	0,4	0,0	-0,4	99,99	0,84
laitier 5	Lb	36,4	11,8	0,5	8,0	0,2	42,5	0,2	0,4	0,3	0,1	-0,2	100,00	0,93
laitier T6	T6	37,3	11,0	0,6	8,0	0,2	42,3	0,2	0,2	0,4	0,0	-0,2	100,00	0,92
laitier T2	T2	35,4	12,1	1,0	8,1	0,2	43,0	0,2	0,1	0,4	0,0	-0,4	100,01	0,96
fumées de silice	FDS	92,1	3,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	100,03	0,00
cendres volantes 1	CV2	44,8	37,4	4,2	0,8	0,1	3,6	0,4	1,1	1,5	0,6	5,2	99,85	0,20
cendres volantes 2	CV4	50,9	25,4	8,8	3,8	0,2	2,4	0,5	5,0	1,1	0,1	1,3	99,90	0,40

Analyses en éléments mineurs des matériaux industriels

(en ppm)		Nb	Y	Rb	Ba	Zr	Sr	V	Cr	Co	Ni	Ga	Zn	Cu
laitier 1	L1	0	64	5	421	157	490	1	7	10	20	11	43	19
laitier 2	L2	2	64	8	410	151	427	5	7	11	11	8	48	16
laitier 3	L3	5	64	11	488	154	421	13	15	4	13	10	36	20
laitier 4	Lg	6	56	8	432	145	417	7	25	6	17	11	11	18
laitier 5	Lb	2	68	19	497	175	443	4	8	2	11	4	8	10
laitier T6	T6	7	59	9	464	155	406	8	6	5	14	5	8	13
laitier T2	T2	2	71	8	551	179	508	8	8	0	4	7	11	15
fumées de silice	FDS	4	0	35	0	12	16	0	0	5	1	4	7	10
cendres volantes 1	CV2	28	108	42	1160	638	2305	223	100	27	68	69	85	96
cendres volantes 2	CV4	17	32	230	1022	124	231	249	300	39	136	36	184	93

analyses en éléments majeurs des roches volcaniques

matériaux	(%)	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	MnO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	P.F.	total
TrachyteM.	T1	63,48	17,61	3,26	0,42	0,20	1,72	6,79	5,44	0,72	0,13	0,24	100,01
TrachyteS.	T2	66,05	16,93	3,20	0,62	0,20	1,71	5,88	4,25	0,51	0,16	0,49	100,00
Phonolite	O1	61,80	19,28	2,18	0,11	0,14	0,70	6,87	6,29	0,32	0,02	2,29	100,00
Ordanchite	O2	57,28	17,75	4,61	1,79	0,14	3,22	5,39	5,64	1,16	0,22	2,80	100,00
Rhyolite	R1	74,33	12,53	0,90	0,00	0,10	0,30	4,00	5,28	0,14	0,00	2,43	100,01
PoncesRM	PRM1	72,03	14,54	0,97	0,08	0,07	0,47	3,00	4,44	0,28	0,04	4,09	100,01
PoncesRM2	PRM2	62,03	16,53	3,75	0,57	0,06	1,77	3,11	5,55	0,80	0,16	5,98	100,31
PoncesN.	PO2	62,23	17,34	2,65	0,30	0,19	1,08	5,91	6,29	0,61	0,07	3,33	100,00
PoncesJ.	PJ1	55,92	16,05	7,75	2,62	0,08	4,94	2,34	2,83	1,24	0,42	6,53	100,72
Pr villatte	PR2	37,58	14,04	13,01	10,54	0,20	10,68	0,75	0,66	3,17	1,12	8,21	99,96
Pn Villatte	PN2	43,26	13,10	13,16	10,83	0,21	10,83	1,70	1,10	3,15	1,06	1,55	99,95
Prn Villatte	PRN	35,02	14,80	13,36	11,06	0,21	10,65	0,35	0,05	3,31	1,13	10,01	99,95
Pr Pagnat	PR3	46,66	15,28	12,30	6,54	0,20	9,79	3,68	1,86	2,66	0,66	0,35	99,98
Pr Lemptéguy	PR4	55,10	16,83	8,47	2,56	0,22	5,93	5,06	3,10	1,71	0,81	0,20	99,99
Pr Thuyets	PR5	43,98	12,82	11,43	11,44	0,19	10,29	4,09	1,76	2,58	0,85	0,54	99,97
Pn Louchad.	PN4	48,67	16,66	11,77	4,31	0,21	8,59	3,98	1,98	2,48	0,94	0,40	99,99
Pr Costaros	PR6	45,22	12,35	12,04	12,00	0,17	8,98	1,85	1,09	2,79	0,61	2,84	99,94
Pn Gonard	Pn7	48,08	15,26	11,19	7,07	0,17	9,58	3,68	1,52	2,44	0,62	0,36	99,97
Pn Volvic	Pn8	53,63	16,36	8,99	3,87	0,15	6,98	4,98	2,44	1,55	0,73	1,20	100,88
Landosverre	Lv	42,91	14,15	12,99	6,91	0,20	9,57	5,46	2,31	3,16	1,18	1,19	100,01
Pr Crozet	ScCr	36,30	22,10	14,30	4,60	0,30	5,30	0,80	0,10	4,00	0,70	11,27	99,77
B.Volvic	B8	57,33	17,89	6,68	1,87	0,21	4,36	5,82	3,44	1,23	0,62	0,56	100,01
B.Domeyrat	B2	44,32	13,28	11,86	9,56	0,17	10,21	3,72	1,07	3,20	0,86	1,70	99,95
B.Chateaug.	B3	42,11	12,06	11,76	11,47	0,17	11,43	3,41	0,86	2,92	0,96	2,82	99,97
B.Montcelet	B4	42,53	12,37	12,75	10,35	0,18	11,20	2,98	1,93	3,40	0,93	1,35	99,97
tuf villatte	PR2a	35,18	19,74	18,05	8,56	0,34	1,90	0,15	0,07	5,45	0,84	9,64	99,92

analyses en éléments traces des roches volcaniques

matériaux	(ppm)	Cr	V	Ba	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ni	Co
TrachyteM.	T1	11	30	713	263	474	32	638	198	0	11
TrachyteS.	T2	120	12	1065	141	352	35	595	153	1	9
Phonolite	O1	15	19	91	250	47	12	785	86	0	22
Ordanchite	O2	71	90	836	147	444	24	522	145	21	19
Rhyolite	R1	89	9	66	318	20	12	178	129	0	37
PoncesRM	PRM1	27	23	269	308	111	16	178	107	13	7
PoncesRM2	PRM2	60	76	311	238	280	17	488	100	15	23
PoncesN.	PO2	6	26	567	179	91	32	731	177	0	15
PoncesJ.	PJ1	11	183	760	93	708	29	340	79	7	19
Pr villatte	PR2	316	223	747	13	882	34	298	103	171	55
Pn Villatte	PN2	362	265	1146	37	1134	33	273	94	203	62
Prn Villatte	PRN	371	300	905	4	566	38	300	105	159	56
Pr Pagnat	PR3	93	254	536	46	672	28	229	72	43	55
Pr Lemptéguy	PR4	50	88	862	83	745	38	361	103	3	28
Pr Thuyets	PR5	439	233	645	51	814	29	249	92	256	76
Pn Louchad.	PN4	51	193	639	55	871	31	264	87	15	53
Pr Costaros	PR6	389	175	645	44	867	25	229	64	282	63
Pn Gonard	Pn7	222	257	593	40	738	27	208	61	72	41
Pn Volvic	Pn8	49	103	830	68	798	36	301	87	21	31
Landosverre	Lv	197	231	748	68	997	35	332	106	61	61
Pr Crozet	ScCr	152	229	1140	4	1022	43	500	108	80	57
B.Volvic	B8	0	38	1072	100	766	36	448	112	1	12
B.Domeyrat	B2	291	240	603	52	863	28	325	85	224	67
B.Chateaug.	B3	324	226	668	38	979	26	265	96	245	68
B.Montcelet	B4	290	265	663	51	975	28	282	96	187	59
tuf villatte	PR2a	515	493	3380	3	311	60	397	135	271	118

Annexe 3 -(1)

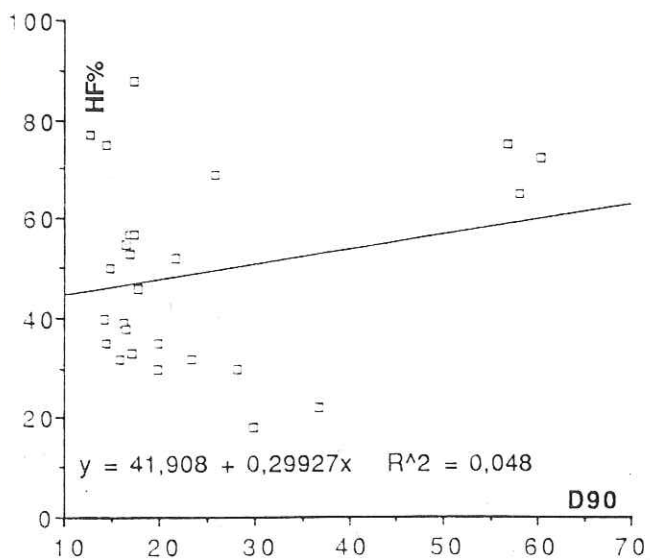
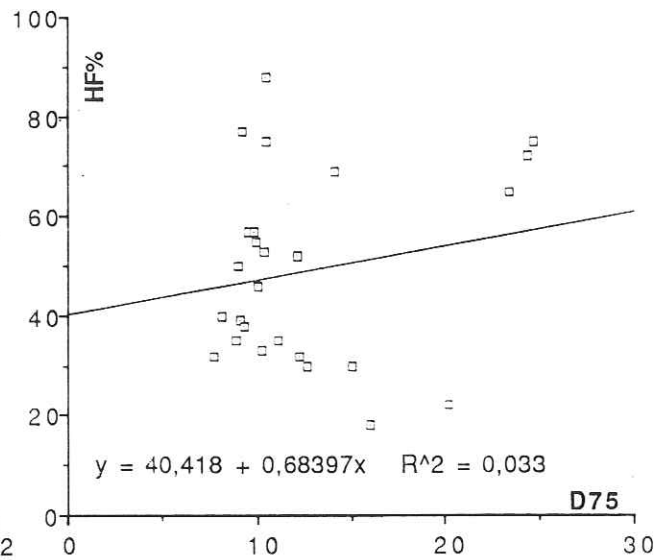
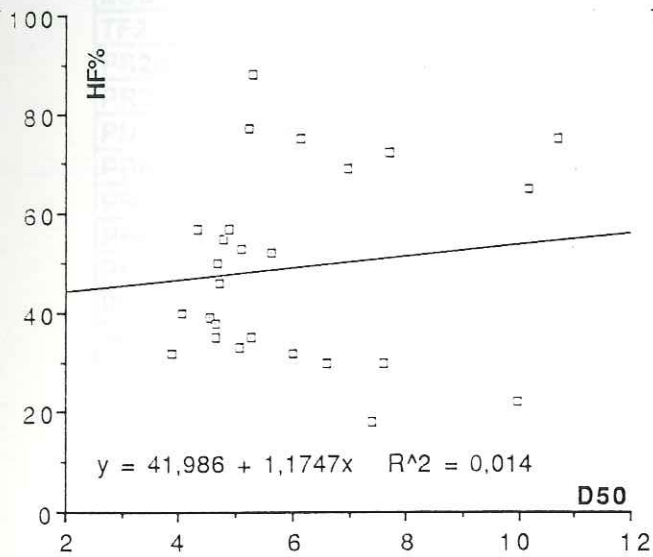
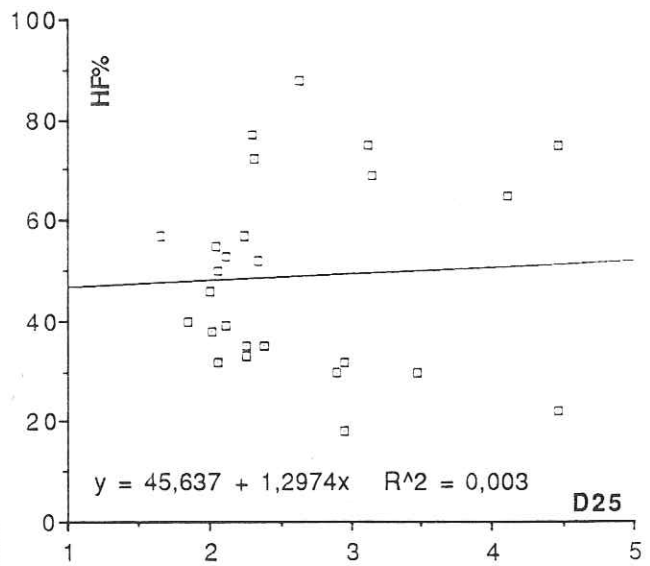
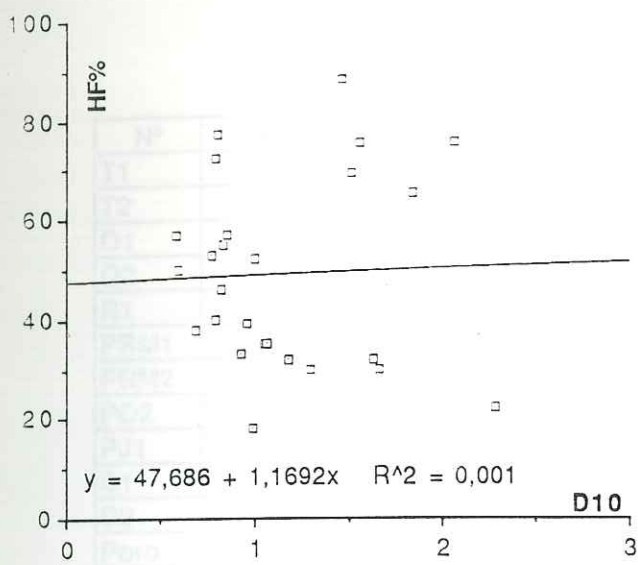
composition de la phase résiduelle dans HF1%

composition en éléments majeurs (en %)

composition en éléments traces (ppm)

RESIDUS	(%)	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	MnO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	P.F.	Cr	V	Ba	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ni	Co
TrachyteM.	T1	60,75	16,73	4,59	0,71	0,16	2,77	6,73	5,39	0,98	0,22	0,98	3	57	1513	230	703	71	959	238	0	3
TrachyteS.	T2	65,04	16,13	4,46	0,68	0,21	2,10	6,53	3,90	0,57	0,21	0,18	16	7	1542	99	465	58	635	179	2	1
Phonolite	O1	64,74	16,67	3,05	0,21	0,12	1,06	6,15	7,21	0,36	0,03	0,40	3	35	98	263	47	13	48	43	0	7
Ordanchite	O2	59,49	16,05	4,19	2,51	0,17	4,20	5,61	5,52	1,41	0,12	0,73	61	89	897	7	435	136	103	24	545	13
Rhyolite	R1	73,24	11,99	0,92	0,01	0,10	0,91	4,01	5,04	0,13	0,00	3,66	11	3	60	310	23	12	186	124	0	4
PoncesRM	PRM1	79,43	11,40	0,39	0,00	0,05	0,50	3,54	3,87	0,16	0,01	0,64	34	28	462	187	128	31	388	122	1	5
PoncesRM2	PRM2	59,11	17,39	3,60	0,91	0,07	3,14	5,97	5,87	1,49	0,12	2,35	151	80	587	99	447	21	369	83	6	3
PoncesN.	PO2	59,55	16,46	4,46	0,87	0,12	3,12	5,25	6,26	1,43	0,09	2,39	10	66	3375	62	693	82	209	86	5	6
PoncesJ.	PJ1	46,48	15,83	7,54	4,65	0,19	13,47	3,89	0,96	3,16	0,45	3,48	67	204	1384	33	1458	40	114	70	8	12
Diat.blc.brut	D1	71,37	5,17	1,92	0,31	0,02	0,27	0,39	0,82	12,00	0,11	8,10	912	2079	504	224	247	58	1622	1171	68	28
Diat.rose	Drose	92,78	3,42	2,24	0,05	0,02	0,28	0,17	0,00	0,82	0,04	0,23	262	236	28	6	76	26	148	44	114	20
Porosil	Porosil	74,83	5,34	3,54	0,45	0,03	0,38	0,35	0,43	3,11	0,06	12,90	314	710	143	52	78	10	231	135	52	11
gaize	SL	96,25	1,07	0,06	0,00	0,00	0,00	0,06	0,12	0,21	0,02	2,28	9	6	89	13	13	43	551	8	1	7
tuf jaune N.	ZOE	56,28	14,21	6,62	3,88	0,12	8,24	1,13	8,04	1,05	0,04	0,39	38	100	1367	297	1255	87	216	7	7	10
tuf Gratade	TF2	45,45	11,69	18,32	5,68	0,11	5,16	1,21	1,07	7,85	0,33	3,11	124	671	2222	85	1200	53	301	152	47	44
tuf villatte	PR2a	37,00	3,31	18,34	32,98	0,60	2,41	0,26	0,29	2,44	0,22	1,91	3538	1061	6580	7	435	136	103	24	545	204
Pr villatte	PR2	36,18	3,84	18,64	30,14	0,59	3,79	0,12	0,20	3,10	0,26	2,91	2203	580	1139	7	59	23	59	16	933	276
Pn Villatte	PN2	41,22	8,29	14,80	14,09	0,25	13,18	1,42	0,67	4,60	0,76	0,67	497	280	1810	6	1822	63	270	44	270	56
Prn Villatte	PRN	39,85	5,67	16,21	20,95	0,21	13,17	0,32	0,11	3,57	0,44	-0,67	555	284	1437	2	863	70	228	31	256	46
Pr Pagnat	PR3	38,02	6,64	18,25	14,39	0,16	16,86	0,53	0,00	4,94	0,16	0,13	168	258	437	38	449	28	287	90	63	64
Pr Lemptéguy	PR4	35,02	16,51	14,75	4,46	0,24	19,73	3,42	2,44	2,12	0,93	0,34	12	110	699	73	523	36	655	223	12	27
Pr Thuyets	PR5	41,95	10,28	14,10	14,55	0,14	11,56	2,58	1,15	2,71	0,68	0,19	940	145	2135	2	1181	93	157	41	442	77
Pn Louchad.	PN4	39,26	19,86	12,60	4,38	0,10	15,42	3,16	0,80	1,92	0,57	1,92	22	160	1538	35	1945	76	95	22	13	20
Pr Costaros	PR6	44,68	10,50	14,21	13,42	0,24	8,44	3,35	1,29	2,99	0,37	0,34	633	178	529	30	729	23	232	65	306	69
Pn Gonard	Pn7	46,66	12,26	12,92	11,62	0,13	11,62	2,38	0,64	2,04	0,24	-0,56	911	505	126	2	211	24	108	11	204	86
Pn Volvic	Pn8	53,51	16,05	9,27	3,72	0,17	7,71	4,88	1,96	1,98	0,28	0,44	93	153	853	46	835	23	197	59	23	16
B.Volvic	B8	52,51	14,99	10,63	2,78	0,21	6,26	5,09	2,99	1,80	0,86	1,94	5	61	1864	84	1029	63	746	195	0	6
B.Domeyrat	B2	38,15	6,45	18,23	15,65	0,21	16,31	0,32	0,00	5,21	0,14	-0,75	328	254	1152	25	1400	51	426	104	216	51
B.Chateaug.	B3	31,46	12,18	11,11	12,65	0,14	18,99	2,78	0,34	3,58	0,93	6,43	322	251	1262	44	1494	49	354	99	123	32
B.Montcelet	B4	40,48	6,02	16,90	15,72	0,22	14,60	0,77	0,45	4,98	0,62	-0,83	291	256	1236	21	1850	56	268	16	184	52
Landosverre	Lv	43,63	11,25	18,77	9,07	0,19	9,75	2,69	1,66	3,62	0,30	-0,96	394	393	62	0	214	43	447	34	117	63
Pr Crozet	ScCr	42,09	8,80	15,61	15,70	0,21	13,39	0,97	0,19	3,16	0,10	-0,29	379	201	4081	0	3326	185	168	0	237	45

Corrélations entre pouvoir de dissolution et granulométrie



Annexe 4

Résultats d'essai Chapelle Caractérisation des produits d'hydratation à 100°C

N°	HF%	pente	PCC	S(CSH)	S(HGr)	CSH%	HGr%	Ao
T1	30	0,48	0,33	520	7	37	9	12,24
T2	32	0,46	0,39	500	0	36	0	0,00
O1	30	0,39	0,39	480	20	34	25	12,22
O2	39	0,37	0,28	372	6	27	8	12,24
R1	22	0,52	0,32	478	0	34	0	0,00
PRM1	32	0,47	0,36	505	9	36	11	12,22
PRM2	69	0,17	0,45	728	17	52	21	12,17
PO2	88	0,09	0,88	1100	25	69	31	12,29
PJ1	65	0,15	0,46	800	11	50	14	12,27
D1	83	0,19	0,80	1400	0	100	0	0,00
D2	32	0,01	0,69	1034	0	74	0	0,00
Poros	81	0,14	0,79	1300	0	81	0	0,00
SL	68	0,17	0,61	1010	0	63	0	0,00
ZOE	75	0,08	0,70	897	22	64	28	12,37
TF2	75	0,05	0,66	622	27	44	34	12,22
PR2a	77	0,08	0,63	176	53	13	66	12,24
PR2	55	0,08	0,30	145	45	9	56	12,37
PN2	50	0,06	0,44	93	26	7	33	12,22
PRN	42	0,29	0,36	188	60	12	75	12,34
PR3	38	0,04	0,22	289	0	21	0	11,95
PR4	55	0,17	0,48	950	9	68	11	12,42
PR5	57	0,20	0,33	275	20	20	25	12,22
PN4	52	0,35	0,49	430	13	31	16	12,29
PR6	18	0,34	0,27	370	19	26	24	12,37
Pn7	46	0,51	0,25	545	28	39	35	12,22
Pn8	35	0,40	0,24	390	10	28	13	12,17
B8	35	0,39	0,31	366	6	26	8	0,00
B2	40	0,10	0,25	200	0	13	0	0,00
B3	33	0,06	0,21	352	4	25	5	0,00
B4	53	0,07	0,49	300	14	21	18	12,22
Lv	57	0,23	0,29	548	20	34	25	12,17
ScCr	72	0,10	0,68	152	80	11	100	12,34
MK1	74	0,21	0,80	850	107	53	134	12,51
MK2	71	0,08	0,89	890	99	56	124	12,47
FDS	89	0,04	0,77	1400	0	100	0	0,00
Cor	10	0,60	0,09	0	0	0	0	0,00
Qtz	5	0,54	0,11	0	0	0	0	0,00
AHc	100	0,19	1,41	0	308	0	385	12,58
L1	80	-0,09	0,13	790	5	49	6	12,22
L2	75	-0,07	0,14	719	0	45	0	12,18
L3	70	-0,11	0,13	720	40	45	50	12,27
CV2	21	0,44	0,22	917	41	57	51	12,32
CV4	59	0,39	0,43	828	30	52	38	12,28

HF% : quantité de matière soluble dans HF1% (en %)

pente : pente des plateaux observés sur les courbes de dissolution $\Delta m=f(t)$

PCC : quantité de chaux consommée (en g.(Ca(OH)₂ par g. de matériau)

S(CSH) : surface du bruit de fond associé aux silicates calciques hydratés (en coups.2 θ /s.)

S(HGr) : surface du pic [221] des hydrogrenats (en coups.2 θ /s.)

CSH% : pourcentage relatif de silicates calciques hydratés normalisé (en %)

HGr% : pourcentage relatif d'hydrogrenats normalisé (en %)

Ao : paramètre de maille des hydrogrenats observés (en Å)

ANNEXE 4 -(2)

A /- Les espèces cristallines

(apparaissant nettement en diffractométrie de rayons X)

Elles sont classifiées en fonction de leur réflexion basale entre 9 et 14 Å.

Tobermorite 14 Å ($C_3S_6H_9$);

Tobermorite 11,3 Å ($C_3S_6H_3$), la tobermorite classique;

Tobermorite 9,3 Å ($C_3S_6H_{0-2}$), la riversidélite [36]

Tobermorite 12,6 Å

Tobermorite 10 Å.

B/- Les espèces semi-cristallines : elles se caractérisent en diffraction par les raies 6-10hk ou hk0, avec une réflexion basale présente entre 9 et 14 Å. Ces espèces sont classifiées en fonction du rapport Ca/Si et leur morphologie.

C-S-H (I) $0,8 < C/S < 1,5$ habitus folié,

C-S-H (II) $C/S > 1,5$ habitus fibreux.

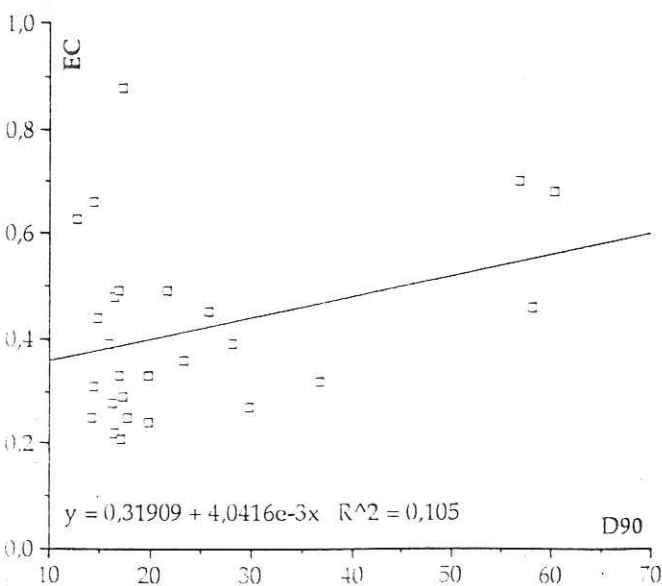
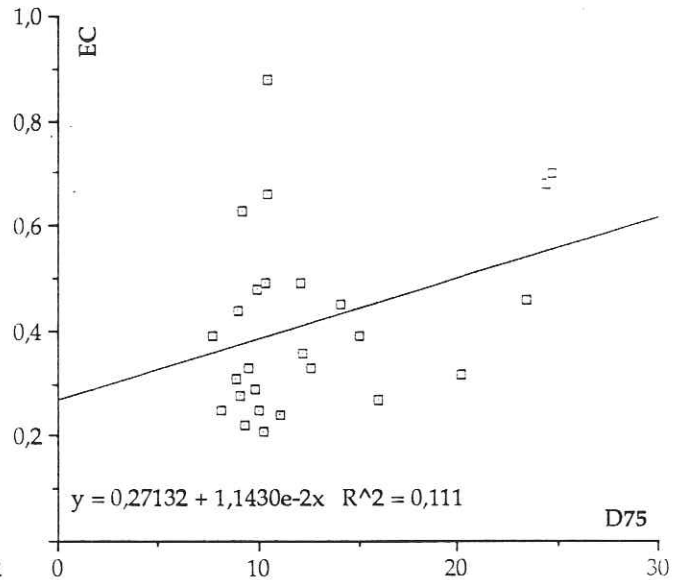
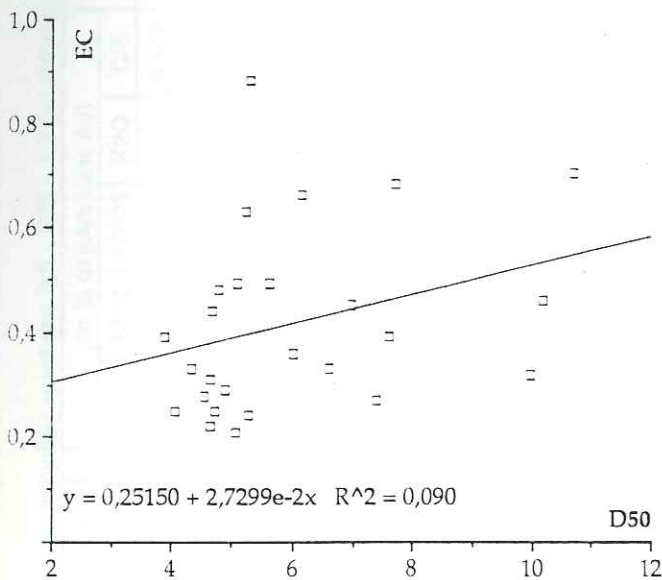
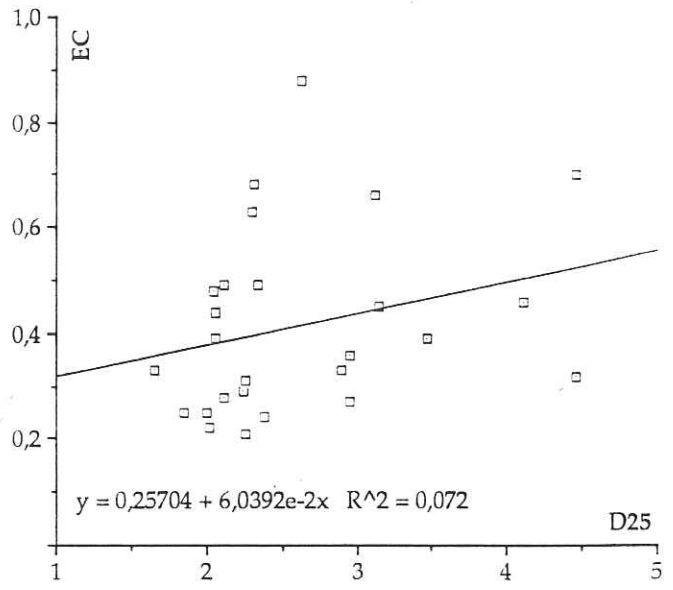
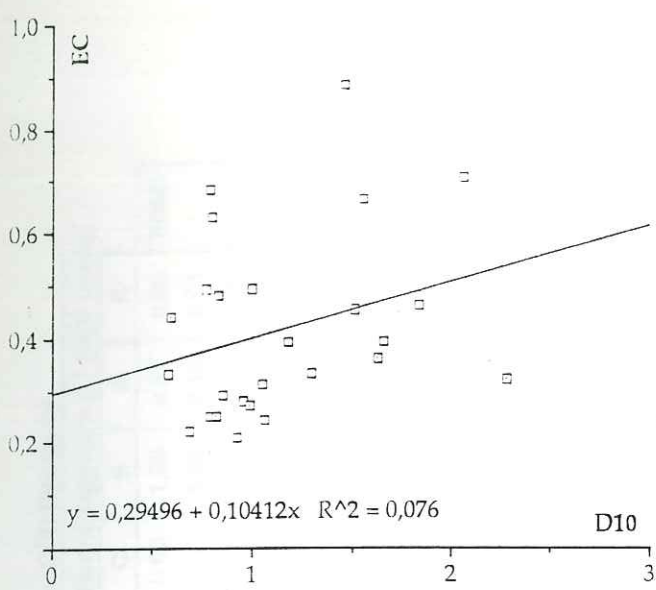
C/- Les espèces pseudo-amorphes : elles présentent en diffractométrie des bandes diffuses centrées sur les raies 1-3hk ou hk0, sans réflexion basale ($C/S < 1,5$). Elles comprennent les produits d'hydratation du C_3S et du C_2S -b à 100°C, ainsi que les espèces formées en suspension.

Notes

1. La Crestmoréite est une intercroissance orientée de formes tobermoritiques dans des cristaux d'apatite, découverte à Crestmore (Taylor 1953) [37].
2. La plombièreite est une phase naturelle similaire au CSH(I), mais sans réflexion basale (Mc Connel 1955) [36].
3. Le gel tobermorite (ou gel CSH) est un mélange de tobermorites semicristallines et amorphes, formé dans les pâtes de C_3S et du C_2S -b à 100°C.

Les silicates calciques hydratés d'après H.F.W. Taylor [38]

Corrélations entre Espérance chimique en granulométrie



EC : en g. de Ca(OH)₂/G; consommée
Diamètre en µm

Analyses des CSH obtenus à 100°C

CSH obtenus après sélection des analyses (sur base anhydre) ayant des $0,5 < C/S < 1,5$ (en référence au CSH théorique)

ECH.	Tension 100°C	mesures brutes (en % oxydes)					#	(en % oxydes sans Au)						(Norme rapportée à 1 SiO ₂ unité)				
		KeV	Au	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃		K ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O		C/S	C	S	A	
PRM1	20	10,2	38,6	46,0	5,2	0,0	#	43,0	51,2	5,8	0,0	0,839	1	0,90	1,00	0,07	0,00	PRM1
	20	7,3	41,6	43,1	7,3	0,8	#	44,8	46,5	7,9	0,8	0,964	1	1,03	1,00	0,10	0,01	
	20	5,9	39,9	47,4	6,7	0,1	#	42,4	50,4	7,1	0,1	0,841	1	0,90	1,00	0,08	0,00	
	20	5,0	39,4	50,2	5,3	0,1	#	41,5	52,8	5,5	0,1	0,785	1	0,84	1,00	0,06	0,00	
R1	15	16,7	42,1	37,1	4,1	0,0	#	50,5	44,5	4,9	0,0	1,134	1	1,22	1,00	0,06	0,00	R1
	15	14,2	40,9	39,1	5,7	0,1	#	47,7	45,6	6,7	0,1	1,046	1	1,12	1,00	0,09	0,00	
Lv	20	4,0	45,0	48,9	2,1	0,0	#	46,9	50,9	2,2	0,0	0,92	1	0,99	1,00	0,03	0,00	Lv
	20	5,7	46,0	47,1	1,1	0,1	#	48,8	49,9	1,1	0,1	0,978	1	1,05	1,00	0,01	0,00	
	20	9,1	48,3	40,6	2,0	0,1	#	53,1	44,6	2,2	0,1	1,191	1	1,28	1,00	0,03	0,00	
	20	4,8	50,8	44,1	0,4	0,0	#	53,3	46,2	0,4	0,0	1,153	1	1,24	1,00	0,01	0,00	
PO2	15	10,2	52,5	45,1	2,2	0,1	#	52,6	45,1	2,2	0,1	1,164	1	1,25	1,00	0,03	0,00	PO2
	15	11,8	44,9	42,3	1,0	0,0	#	50,9	48,0	1,1	0,0	1,061	1	1,14	1,00	0,01	0,00	
	20	8,2	42,8	45,2	3,8	0,0	#	46,6	49,2	4,1	0,0	0,947	1	1,01	1,00	0,05	0,00	
	20	7,7	43,5	45,1	3,6	0,1	#	47,1	48,9	3,9	0,1	0,965	1	1,03	1,00	0,05	0,00	
PRM2	20	9,2	41,9	45,5	3,2	0,2	#	46,1	50,1	3,5	0,2	0,921	1	0,99	1,00	0,04	0,00	PRM2
	20	5,3	38,1	52,3	4,3	0,0	#	40,2	55,2	4,5	0,0	0,728	1	0,78	1,00	0,05	0,00	
	20	8,1	42,9	48,4	0,6	0,0	#	46,7	52,7	0,7	0,0	0,886	1	0,95	1,00	0,01	0,00	
	15	13,8	37,0	40,3	8,8	0,1	#	42,9	46,8	10,2	0,1	0,918	1	0,98	1,00	0,13	0,00	
PJ1	20	9,0	40,0	50,3	0,4	0,3	#	44,0	55,3	0,4	0,3	0,795	1	0,85	1,00	0,00	0,00	PJ1
	20	8,2	39,5	45,2	6,3	0,8	#	43,0	49,2	6,9	0,9	0,874	1	0,94	1,00	0,08	0,01	
	20	4,2	34,2	50,8	10,1	0,7	#	35,7	53,0	10,5	0,7	0,673	1	0,72	1,00	0,12	0,01	
	20	6,9	42,1	48,5	2,5	0,0	#	45,2	52,1	2,7	0,0	0,868	1	0,93	1,00	0,03	0,00	
D1	20	8,9	36,8	53,2	1,1	0,0	#	40,4	58,4	1,2	0,0	0,692	1	0,74	1,00	0,01	0,00	D1
	20	6,7	39,8	51,5	1,9	0,1	#	42,7	55,2	2,0	0,1	0,773	1	0,83	1,00	0,02	0,00	
	20	8,9	41,7	48,8	0,6	0,0	#	45,8	53,6	0,7	0,0	0,855	1	0,92	1,00	0,01	0,00	
	15	12,8	36,6	47,8	2,7	0,1	#	42,0	54,8	3,1	0,1	0,766	1	0,82	1,00	0,03	0,00	
S.L.	20	7,5	42,6	49,7	0,2	0,0	#	46,1	53,7	0,2	0,0	0,857	1	0,92	1,00	0,00	0,00	S.L.
	20	9,0	40,7	50,2	0,1	0,0	#	44,7	55,2	0,1	0,0	0,811	1	0,87	1,00	0,00	0,00	
	20	7,3	32,5	60,1	0,0	0,1	#	35,1	64,8	0,0	0,1	0,541	1	0,58	1,00	0,00	0,00	
Por.	15	11,7	35,6	52,0	0,6	0,1	#	40,3	58,9	0,7	0,1	0,685	1	0,73	1,00	0,01	0,00	Por.
	15	11,2	40,0	47,6	0,8	0,4	#	45,0	53,6	0,9	0,5	0,84	1	0,90	1,00	0,01	0,01	
FDS	20	9,9	37,9	52,1	0,1	0,0	#	42,1	57,8	0,1	0,0	0,727	1	0,78	1,00	0,00	0,00	FDS
	15	13,7	40,3	45,8	0,2	0,0	#	46,7	53,1	0,2	0,0	0,88	1	0,94	1,00	0,00	0,00	

C3ASH4 obtenus après sélection des analyses (sur base anhydre) ayant des $0,5 < C/A < 0,7$ (en référence au C3AH6 théorique)

ECH.	Tension 100°C	mesures brutes (en % oxydes)					(en % oxydes sans Au)					(Norme rapportée à 3 CaO unitaires)						en Å maille		
		KeV	Au	CaO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	CaO	Al2O3	SiO2	Fe2O3	C/A	#	C	A	S	F			H
gibbs.	15	10,1	56,6	32,9	0,4	0,0	63,0	36,6	0,4	0,0	0,58	#	1	0,96	0,02	0,00	5,96	1	12,56	gibbs.
	15	7,0	58,7	33,1	0,9	0,3	63,1	35,6	1,0	0,3	0,56	#	1	0,93	0,04	0,01	5,91	2	12,56	
	15	9,6	54,4	35,4	0,6	0,0	60,2	39,2	0,7	0,0	0,65	#	1	1,07	0,03	0,00	5,94	1	12,55	
	15	8,0	52,2	36,9	2,5	0,4	56,7	40,1	2,7	0,4	0,71	#	1	1,17	0,13	0,01	5,73	6	12,57	
PR4	25	6,1	56,0	30,7	6,8	0,4	59,6	32,7	7,2	0,4	0,55	#	1	0,90	0,34	0,01	5,32	16	12,42	PR4
PR2	20	12,4	49,1	30,0	8,1	0,4	56,1	34,2	9,2	0,5	0,61	#	1	1,01	0,46	0,01	5,08	20	12,37	PR2
	20	12,9	47,8	29,4	9,3	0,6	54,9	33,8	10,7	0,7	0,62	#	1	1,01	0,54	0,01	4,91	23	12,37	
ZOE	20	7,0	51,4	31,5	10,0	0,1	55,3	33,9	10,8	0,1	0,61	#	1	1,01	0,54	0,00	4,91	23	12,37	ZOE
PRN	15	8,2	50,8	29,2	10,4	1,4	55,3	31,8	11,3	1,5	0,57	#	1	0,95	0,57	0,03	4,85	24	12,34	PRN
	20	6,3	50,8	31,1	11,2	0,6	54,2	33,2	12,0	0,6	0,61	#	1	1,01	0,62	0,01	4,77	26	12,34	
	20	6,6	53,5	26,9	11,8	1,2	57,3	28,8	12,6	1,3	0,50	#	1	0,83	0,62	0,02	4,76	27	12,34	
SCCR	20	6,4	53,1	27,8	12,4	0,3	56,7	29,7	13,2	0,3	0,52	#	1	0,86	0,65	0,01	4,69	28	12,33	SCCR
	20	5,5	51,3	30,5	12,7	0,0	54,3	32,3	13,4	0,0	0,59	#	1	0,98	0,69	0,00	4,61	29	12,33	
PN4	20	7,0	51,3	27,6	13,8	0,3	55,2	29,7	14,8	0,3	0,54	#	1	0,89	0,75	0,01	4,49	32	12,29	PN4
	15	8,8	47,9	29,4	13,9	0,0	52,5	32,2	15,2	0,0	0,61	#	1	1,01	0,81	0,00	4,37	33	12,29	
PO2	20	6,4	49,3	29,7	14,2	0,5	52,6	31,7	15,2	0,5	0,60	#	1	0,99	0,81	0,01	4,39	32	12,29	PO2
	20	4,1	50,4	30,9	14,6	0,0	52,6	32,2	15,2	0,0	0,61	#	1	1,01	0,81	0,00	4,38	33	12,29	
PR2A	15	11,9	45,4	27,8	14,9	0,0	51,5	31,6	16,9	0,0	0,61	#	1	1,01	0,92	0,00	4,16	36	12,24	PR2A
	15	8,0	47,3	29,3	14,4	1,0	51,4	31,8	15,7	1,1	0,62	#	1	1,02	0,85	0,02	4,29	34	12,24	
	20	5,0	47,5	30,5	16,9	0,1	50,0	32,1	17,8	0,1	0,64	#	1	1,06	1,00	0,00	4,01	38	12,24	
PJ1	20	6,6	49,5	27,2	16,2	0,5	53,0	29,1	17,3	0,5	0,55	#	1	0,91	0,92	0,01	4,17	37	12,27	PJ1
	20	7,6	48,0	27,9	16,5	0,0	51,9	30,2	17,9	0,0	0,58	#	1	0,96	0,96	0,00	4,07	38	12,24	
LV	20	6,5	46,6	29,7	17,3	0,0	49,8	31,7	18,5	0,0	0,64	#	1	1,05	1,04	0,00	3,92	40	12,17	LV
PN8	15	8,9	45,5	28,6	16,9	0,2	49,9	31,4	18,5	0,2	0,63	#	1	1,04	1,04	0,00	3,92	40	12,17	PN8
PN7	20	7,4	44,9	28,4	17,6	1,7	48,5	30,7	19,0	1,8	0,63	#	1	1,04	1,10	0,04	3,80	41	12,22	PN7
TF2	20	6,4	46,0	28,5	18,1	1,1	49,1	30,4	19,3	1,2	0,62	#	1	1,02	1,10	0,03	3,80	41	12,22	TF2
B4	20	4,7	46,2	29,6	19,5	0,0	48,5	31,1	20,5	0,0	0,64	#	1	1,06	1,18	0,00	3,64	44	12,22	B4
PR5	20	7,1	45,7	28,0	19,0	0,2	49,2	30,1	20,5	0,2	0,61	#	1	1,01	1,16	0,00	3,67	44	12,21	PR5
PRM2	15	8,0	43,4	27,2	19,7	1,7	47,2	29,6	21,4	1,8	0,63	#	1	1,03	1,27	0,04	3,46	46	12,17	PRM2
	15	6,4	44,9	27,5	21,2	0,0	48,0	29,4	22,6	0,0	0,61	#	1	1,01	1,32	0,00	3,36	49	12,17	
	20	5,5	43,8	28,0	21,9	0,9	46,3	29,6	23,2	1,0	0,64	#	1	1,05	1,40	0,02	3,20	50	12,17	
HGros.	Théor.	0,0	63,5	38,4	0,0	0,0	62,3	37,7	0,0	0,0	0,60	#	1	1,00	0,00	0,00	6,00	0	12,58	HGros.
katoïte	Théor.	0,0	50,9	30,9	18,2	0,0	50,9	30,9	18,2	0,0	0,61	#	1	1,00	1,00	0,00	4,00	39	12,28	katoïte
hibbs.	Théor.	0,0	43,1	26,1	30,8	0,0	43,1	26,1	30,8	0,0	0,61	#	1	1,00	2,00	0,00	2,00	66	12,02	hibbs.

Annexe 5 -(1)

Résultats des essais en éprouvettes (4x4x16 cm) à 38°C Caractérisation des produits d'hydratation

	surfaces (en cps.20°/s.)			teneurs relatives (%)			résistances(MPa)				E/L
	S(CSH)	S(CAHx)	S(CHX)	CSH%	CAHx%	CHX%	Rc7	Rc28	Rc90	Rc21	
Qtz	0	0	356	0	0	20	0,0	0,0	-	-	0,24
SL	926	0	0	25	0	0	8,7	10,2	-	-	0,66
Poro	1223	0	0	33	0	0	4,5	7,6	-	-	1,38
R1	751	15	249	20	3	14	8,0	11,1	-	-	0,28
PRM1	1043	43	36	28	8	2	4,1	9,2	9,7	7,5	0,44
PN4	517	45	96	14	9	5	9,0	19,2	-	-	0,27
PRM2	895	65	134	24	13	8	7,1	17,2	19,8	14,3	0,44
PJ1	940	40	17	25	8	1	5,9	10,3	20,4	9,4	0,50
PO2	1068	67	84	29	13	5	6,0	7,4	8,9	-	0,57
Pn8	446	54	142	12	11	8	0,7	4,5	8,9	-	0,37
ZOE	713	54	77	19	11	4	10,3	13,9	15,2	-	0,43
Pn7	426	70	221	11	14	12	0,6	5,1	9,6	-	0,33
Lv	450	61	227	12	12	13	7,5	8,5	13,1	-	0,33
PR6	510	48	193	14	9	11	6,1	10,2	-	-	0,29
PR3	80	35	196	2	7	11	0,6	1,4	3,5	-	0,40
PR2a	108	152	0	3	30	0	4,9	6,6	7,5	-	0,46
ScCr	80	127	0	2	25	0	0,0	0,0	-	-	0,29

S(CSH) : surface du bruit de fond associé aux silicates calciques hydratés (en coups.20°/s.)

S(CAHx) : surface du pic principal entre 7,4 et 7,9Å des silicoaluminates calciques hydratés (en coups.20°/s.)

S(CHx) : surface des pics à 4,90, 2,63, 1,93 Å de Ca(OH)₂ (en coups.20°/s.)

CSH% : pourcentage relatif de silicates calciques hydratés (normalisé en %)

CAHx% : pourcentage relatif de silicoaluminates calciques hydratés (normalisé en %)

CHx% : pourcentage relatif de chaux hydratée (normalisé en %)

Rc7 : résistance en compression simple à 7 jours (en MPa)

E/L : rapport eau/(chaux+pouzzolane)

C4ASHx obtenus après sélection des analyses (sur base anhydre) ayant des $2,00 < C/A < 3,00$ (en référence au C4AH13 thé

ECH.	Tension (38°C)	mesures brutes (en % oxydes)					(en % oxydes sans Au)					(Norme rapportée à 4 CaO unitaires)				
		KeV	Au	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	C/A	C	A	S	
PRM2	15	11,7	55,6	21,1	10,4	1,2	63,0	23,9	11,8	1,3	2,6	1,00	0,83	0,70	0,03	PRM2
	15	9,8	55,8	22,5	11,2	0,6	61,9	25,0	12,4	0,7	2,5	1,00	0,89	0,75	0,02	
	15	9,7	57,3	23,1	8,5	1,3	63,4	25,6	9,4	1,5	2,5	1,00	0,89	0,56	0,03	
PR6	15	15,2	50,7	21,1	6,4	6,7	59,7	24,8	7,5	7,9	2,4	1,00	0,91	0,47	0,19	PR6
	15	13,2	55,3	20,6	8,5	2,4	63,7	23,7	9,8	2,8	2,7	1,00	0,82	0,57	0,06	
ScCr	20	9,0	58,8	25,9	2,2	4,0	64,6	28,5	2,5	4,4	2,3	1,00	0,97	0,14	0,10	ScCr
	20	5,7	59,0	25,8	4,1	5,4	62,6	27,3	4,4	5,7	2,3	1,00	0,96	0,26	0,13	
	20	4,9	58,6	23,0	6,8	6,7	61,6	24,2	7,2	7,0	2,5	1,00	0,86	0,44	0,16	
	20	7,9	59,6	23,0	2,3	7,3	64,7	24,9	2,5	7,9	2,6	1,00	0,85	0,14	0,17	
	20	6,2	57,1	25,4	3,8	7,6	60,8	27,1	4,0	8,1	2,2	1,00	0,98	0,25	0,19	
PN4	15	9,9	52,9	25,6	10,6	0,9	58,8	28,4	11,8	1,0	2,1	1,00	1,07	0,75	0,02	PN4
	20	8,6	55,8	24,0	9,8	1,9	61,0	26,3	10,7	2,1	2,3	1,00	0,95	0,65	0,05	
	20	7,8	55,5	25,7	9,3	1,8	60,2	27,8	10,1	1,9	2,2	1,00	1,02	0,63	0,04	
PR2a	20	6,1	56,6	23,4	8,7	5,4	60,2	24,9	9,2	5,7	2,4	1,00	0,91	0,57	0,13	PR2a
	20	8,9	52,1	20,9	10,4	7,7	57,2	23,0	11,4	8,4	2,5	1,00	0,88	0,74	0,21	
	20	4,0	62,3	20,8	7,1	5,9	64,9	21,6	7,4	6,1	3,0	1,00	0,73	0,43	0,13	
Lv	15	6,4	59,4	23,8	9,3	1,0	63,5	25,4	10,0	1,1	2,5	1,00	0,88	0,59	0,02	Lv
	15	8,3	60,0	24,8	6,1	0,8	65,4	27,0	6,6	0,9	2,4	1,00	0,91	0,38	0,02	

CSH obtenus après sélection des analyses (sur base anhydre) ayant des $0,5 < C/S < 1,5$ (en référence au CSH théorique)

ECH.	Tension (38°C)	KeV	mesures brutes (en % oxydes)				(en % oxydes sans Au)					(Norme rapportée à 1 SiO ₂ unitaire)				
			Au	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	C/S	C	S	A	
PO2	20	8,2	40,8	47,2	3,8	0,0	# 44,4	51,4	4,1	0,0	0,9	# 0,93	1,00	0,05	0,00	PO2
	20	7,7	35,4	51,1	5,6	0,1	# 38,4	55,4	6,1	0,2	0,7	# 0,74	1,00	0,06	0,00	
	20	9,8	46,2	39,7	4,3	0,0	# 51,2	44,0	4,7	0,0	1,2	# 1,25	1,00	0,06	0,00	
	15	10,2	32,5	50,1	7,2	0,1	# 36,1	55,8	8,0	0,1	0,6	# 0,69	1,00	0,08	0,00	
	15	11,8	36,9	50,3	1,0	0,0	# 41,9	57,0	1,1	0,0	0,7	# 0,79	1,00	0,01	0,00	
PRM2	20	9,2	38,9	45,5	6,2	0,2	# 42,9	50,1	6,8	0,2	0,9	# 0,92	1,00	0,08	0,00	PRM2
	20	5,3	38,1	52,3	4,3	0,0	# 40,2	55,2	4,5	0,0	0,7	# 0,78	1,00	0,05	0,00	
	20	8,0	48,7	41,1	2,1	0,1	# 52,9	44,7	2,3	0,1	1,2	# 1,27	1,00	0,03	0,00	
	20	8,1	42,9	48,4	0,6	0,0	# 46,6	52,7	0,7	0,0	0,9	# 0,95	1,00	0,01	0,00	
	20	7,5	34,8	56,5	1,1	0,1	# 37,6	61,1	1,2	0,2	0,6	# 0,66	1,00	0,01	0,00	
PJ1	20	6,9	36,1	51,0	6,0	0,0	# 38,7	54,8	6,5	0,0	0,7	# 0,76	1,00	0,07	0,00	PJ1
	20	4,3	47,6	43,0	4,9	0,3	# 49,7	44,9	5,1	0,3	1,1	# 1,18	1,00	0,07	0,00	
	15	13,2	38,5	41,2	6,3	0,8	# 44,4	47,5	7,2	0,9	0,9	# 1,00	1,00	0,09	0,01	
	20	12,0	24,9	57,3	5,4	0,3	# 28,3	65,1	6,2	0,4	0,4	# 0,47	1,00	0,06	0,00	
S.L.	20	5,7	40,8	53,4	0,1	0,0	# 43,3	56,6	0,1	0,0	0,8	# 0,82	1,00	0,00	0,00	S.L.
	20	5,0	48,6	46,4	0,0	0,0	# 51,2	48,8	0,0	0,0	1,0	# 1,12	1,00	0,00	0,00	
	20	4,6	37,8	57,5	0,0	0,1	# 39,6	60,3	0,0	0,1	0,7	# 0,70	1,00	0,00	0,00	
D1	20	9,9	38,2	51,9	0,0	0,0	# 42,4	57,6	0,0	0,0	0,7	# 0,79	1,00	0,00	0,00	D1
	20	8,1	49,2	42,7	0,0	0,0	# 53,6	46,4	0,0	0,0	1,2	# 1,24	1,00	0,00	0,00	
	20	7,0	50,0	43,1	0,0	0,0	# 53,7	46,3	0,0	0,0	1,2	# 1,24	1,00	0,00	0,00	
	20	6,6	41,8	51,5	0,0	0,1	# 44,8	55,1	0,0	0,1	0,8	# 0,87	1,00	0,00	0,00	

Annexe 5 -(2)

Essais de résistance mécanique en compression simple

matériaux		résistances en compression (MPa)						moyenne	S	E/L
Pr Pagnat PR3	7 js	0,7	0,7	0,7	0,0	0,7	0,9	0,6	0,3	0,40
	28 js	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,3	1,4	0,1	
	90 js	3,8	4,1	4,4	4,6	3,8		3,5	0,4	
tuf villatte PR2a	7 js	4,6	5,1	5,1	4,7	4,7	5,0	4,9	0,2	0,46
	28 js	6,4	6,6	6,7	6,6	6,6	6,6	6,6	0,1	
	90 js	7,4	7,4	7,6	7,1	7,9	7,5	7,5	0,3	
Pn Goyard Pn7	7 js	1,4	0,5	1,7	0,0	0,0	0,0	0,6	0,8	0,33
	28 js	5,7	4,7	6,1	4,8	5,0	4,3	5,1	0,7	
	90 js	9,3	10,5	9,8	9,5	9,0	9,5	9,6	0,5	
Pn Volvic Pn8	7 js	1,5	1,5	0,0	0,0	0,0	1,4	0,7	0,8	0,37
	28 js	4,6	3,8	4,7	4,7	4,3	4,7	4,5	0,4	
	90 js	9,3	7,9	10,0	7,1	10,1	-	8,9	1,3	
Landosverre Lv	7 js	7,6	7,3	7,3	7,7	7,6	7,4	7,5	0,2	0,33
	28 js	8,4	8,1	8,4	8,9	8,6	-	8,5	0,3	
	90 js	14,4	12,4	12,4	13,1	13,2	13,0	13,1	0,7	
tuf jaune N. ZOE	7 js	10,0	10,1	10,7	9,6	11,0	10,6	10,3	0,5	0,43
	28 js	13,2	14,3	13,6	14,5	14,7	12,9	13,9	0,7	
	90 js	16,2	15,7	15,7	15,9	13,7	14,0	15,2	1,1	
PoncesRM2 PRM2	7 js	7,0	7,0	7,3	7,1	7,0	7,3	7,1	0,1	0,44
	21 js	14,2	14,7	14,2	14,6	13,7	14,5	14,3	0,4	
	28 js	17,7	17,2	17,5	17,2	16,6	-	17,2	0,4	
	90 js	19,6	20,0	19,8	20,0	19,5	19,7	19,8	0,2	
PoncesJ. PJ1	7 js	6,1	6,0	5,8	5,8	6,0	5,8	5,9	0,1	0,50
	18 js	9,4	9,3	9,3	9,3	9,4	9,9	9,4	0,2	
	28 js	10,0	10,3	11,2	10,3	10,0	9,7	10,3	0,5	
	90 js	19,7	22,2	20,9	17,0	21,5	20,9	20,4	1,8	
PoncesRM1 PRM1	7 js	4,3	3,7	4,0	4,3	4,2	3,8	4,1	0,3	0,44
	21 js	8,0	8,0	7,7	6,7	8,1	6,4	7,5	0,7	
	28 js	10,4	9,0	9,7	9,4	9,9	7,0	9,2	1,2	
	90 js	9,8	8,6	11,1	10,3	9,3	8,9	9,7	0,9	
PoncesN. PO2	7 js	6,1	6,0	6,1	6,0	6,0	6,0	6,0	0,1	0,57
	28 js	7,3	7,0	7,4	7,6	7,6	7,6	7,4	0,2	
	90 js	8,4	9,3	8,9	9,6	8,6	8,4	8,9	0,5	
Porosil Poro	7 js	4,7	4,4	4,4	4,5	4,6	4,5	4,5	0,1	1,38
	28 js	8,0	7,9	7,3	7,7	7,7	7,0	7,6	0,4	
gaize SL	7 js	8,8	8,8	8,4	8,6	8,9	8,9	8,7	0,2	0,66
	28 js	10,3	9,8	10,4	10,0	10,3	10,2	10,2	0,2	
Rhyolite R1	7 js	7,6	7,9	8,2	8,3	8,1	7,9	8,0	0,3	0,28
	28 js	10,9	10,9	11,3	11,2	11,1	11,2	11,1	0,2	
Quartz Qtz	7 js	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,24
	28 js	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Pr Crozet ScCr	7 js	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,29
	28 js	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
PrCostaros PR6	7 js	5,8	6,1	6,0	6,3	6,2	6,1	6,1	0,2	0,29
	28 js	9,8	10,0	10,5	10,3	10,4	10,1	10,2	0,3	
Pn Louchad. PN4	7 js	8,9	8,9	9,2	9,0	8,9	9,1	9,0	0,1	0,27
	28 js	19,3	19,0	19,0	19,0	19,5	19,4	19,2	0,2	

ANNEXE 6 -(1)

Etude des relations entre expression chimique
des pouzzolanes naturelles à 100°C et produits de néoformation

Contributions absolues des échantillons à l'explication des axes (x 10 000)				
échant.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4
Qtz	430	324	553	128
FDS	243	1331	357	593
D2	306	167	23	262
SL	233	434	22	376
D1	73	1058	206	541
Poro	12	732	89	517
R1	290	32	132	12
B3	24	295	33	27
PRM1	280	4	20	71
PR4	77	6	21	15
PN4	119	120	426	25
PRM2	34	170	39	159
T2	199	10	2	68
PJ1	9	85	32	1
T1	220	26	1	169
PO2	11	448	1220	2818
Pn8	13	205	2	9
PR5	237	477	468	2
ZOE	26	469	49	482
B8	277	32	108	5
TF2	427	79	9	722
Pn7	32	137	46	5
O2	130	26	23	72
Lv	323	417	444	80
PN2	218	285	63	63
PR6	70	161	230	187
B2	59	169	8	72
B4	37	102	81	77
O1	120	19	30	237
PR3	69	149	7	348
PR2	450	171	56	223
PR2a	1926	0	12	424
ScCr	1464	18	53	39
PRN	330	70	299	71
Cor	330	288	773	45
AH3	902	1483	4061	1056
Σ=	55,99	64,15	79,45	71,53

Contributions relatives des axes à la définition des échantillons				
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4	Σ(%)
3972	2292	2825	447	95,36
1369	5728	1109	1263	94,69
4461	1863	184	1442	79,5
3032	4321	157	1852	93,62
588	6495	913	1642	96,38
135	6425	564	2245	93,69
6902	578	1732	112	93,24
482	4529	363	205	55,79
7361	74	289	711	84,35
3502	216	534	266	45,18
1963	1513	3892	157	75,25
759	2948	489	1366	55,62
6333	245	37	817	74,32
339	2436	658	21	34,54
5809	520	20	1694	80,43
50	1578	3102	4910	96,4
499	5817	36	131	64,83
1785	2751	1947	4	64,87
236	3276	247	1665	54,24
7010	621	1510	45	91,86
4398	626	53	2819	78,96
1328	4310	1037	77	67,52
4955	761	482	1035	72,33
2860	2819	2170	268	81,17
2883	2879	464	314	65,4
1509	2656	2739	1522	84,26
1081	2364	79	503	40,27
1536	3219	1846	1205	78,06
3390	410	467	2534	68,01
1399	2298	79	2655	64,31
3051	887	210	571	47,19
7320	0	26	609	79,55
7894	72	159	80	82,05
4283	700	2146	349	74,78
3166	2115	4097	165	95,43
1828	2297	4541	809	94,75

Coordonnées factorielles de chaque échantillon			
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4
2,636	2,002	2,223	0,885
1,983	-4,057	-1,785	1,905
2,226	-1,438	0,452	1,266
1,941	-2,317	-0,442	1,517
1,089	-3,618	-1,356	1,819
0,436	-3,009	-0,891	1,779
2,166	0,627	1,085	0,276
0,624	1,911	-0,541	0,407
2,128	0,214	0,421	-0,661
1,113	-0,276	-0,435	-0,307
-1,386	1,217	-1,952	-0,392
0,736	-1,451	-0,591	-0,988
1,795	0,353	0,138	-0,645
0,383	-1,025	-0,533	-0,094
1,885	0,564	0,110	-1,018
-0,421	-2,354	-3,301	-4,153
0,466	1,592	-0,125	0,239
-1,957	2,430	-2,044	-0,097
-0,646	-2,409	-0,661	-1,717
2,118	0,631	0,983	-0,169
-2,627	-0,991	-0,288	2,103
-0,723	1,302	-0,639	-0,174
1,449	0,568	0,452	-0,662
-2,287	2,270	-1,992	-0,700
-1,877	1,876	-0,753	0,619
1,064	1,412	1,434	1,069
0,976	1,444	0,264	-0,666
-0,776	1,124	-0,851	-0,687
1,393	0,484	0,517	-1,205
1,059	1,358	-0,252	-1,460
-2,699	1,455	0,709	1,167
-5,582	0,041	-0,332	1,611
-4,866	-0,466	0,690	0,490
-2,309	0,934	1,634	0,659
2,309	1,887	2,627	0,527
-3,820	-4,283	6,022	-2,542

Contributions absolues des variables à l'explication des axes (x 10 000)				
variab.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4
HF%	649	1627	329	20
PCC	248	2270	95	5
CSH%	269	1421	1191	135
SiO2	19	1318	1678	358
Al2O3	821	300	1143	990
Fe2O3	1484	56	351	524
HGr%	1666	30	493	140
MgO	253	580	695	20
MnO	609	109	652	721
CaO	634	326	182	46
Na2O	0	406	972	2742
K2O	18	13	765	3385
TiO2	1528	88	106	511
P2O5	1124	520	220	242
P.F.	679	938	1128	161
Σ=	66,23	66,36	61,12	61,27

Contributions relatives des axes à la définition des variables				
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4	Σ(%)
2918	5590	817	34	93,59
1114	7799	235	8	91,56
1207	4882	2955	230	92,74
86	4528	4162	609	93,85
3687	1030	2836	1683	92,36
6668	192	870	891	86,21
7484	103	1222	238	90,47
1139	1992	1725	33	48,89
2734	373	1618	1226	59,51
2847	1121	451	78	44,97
1	1394	2411	4663	84,69
81	44	1897	5756	77,78
6863	301	263	869	82,96
5049	1786	546	412	77,93
3052	3222	2798	274	93,46

Coordonnées factorielles de chaque variable			
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.4
-0,540	-0,748	-0,286	-0,058
-0,334	-0,883	-0,153	-0,029
0,347	-0,699	-0,544	0,152
0,093	-0,673	-0,645	0,247
-0,607	-0,321	0,533	-0,410
-0,817	0,139	-0,295	0,298
-0,865	-0,102	0,350	-0,154
-0,337	0,446	-0,415	0,058
-0,523	0,193	-0,402	-0,350
-0,534	0,335	-0,212	0,089
0,010	0,373	-0,491	-0,683
0,090	-0,066	-0,436	-0,759
-0,828	0,173	-0,162	0,295
-0,711	0,423	-0,234	0,203
-0,552	-0,568	0,529	-0,165

	λ	λ/15*100
Fact.1	4,493	29,95
Fact.2	3,436	22,90
Fact.3	2,481	16,54
Fact.4	1,701	11,34
Fact.5	0,992	6,62
Fact.6	0,632	4,21
Fact.7	0,418	2,79
Fact.8	0,348	2,32

	λ	λ/15*100
Fact.9	0,149	0,99
Fact.10	0,120	0,80
Fact.11	0,088	0,59
Fact.12	0,061	0,41
Fact.13	0,037	0,25
Fact.14	0,026	0,17
Fact.15	0,019	0,12

ANNEXE 6 -(2)

Etude des relations entre expression chimique des pouzzolanes volcaniques à 100°C et produits de néoformation

Contributions absolues des échantillons à l'explication des axes (x 10 000)				Contributions relatives des axes à la définition des échantillons				Coordonnées factorielles de chaque échantillon		
echant.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Σ(%)	Fact.1	Fact.2	Fact.3
R1	537	36	435	7342	316	1871	95,29	-2,960	0,614	-1,495
B3	222	173	248	3539	1784	1243	65,66	-1,904	1,352	1,128
PRM1	423	40	147	7821	472	859	91,52	-2,627	-0,645	-0,871
PR4	136	125	15	2843	1692	96	46,31	-1,487	-1,148	-0,273
PN4	30	1	756	620	16	4959	55,95	0,697	-0,114	1,972
PRM2	0	855	118	3	6939	466	74,08	0,059	-3,002	-0,778
T2	321	30	58	7065	424	400	78,89	-2,287	-0,560	-0,544
PJ1	2	389	75	40	4738	445	52,23	0,187	-2,024	-0,620
T1	386	28	21	7658	365	130	81,53	-2,509	-0,548	-0,327
PO2	214	4033	672	675	8207	666	95,48	1,870	-6,520	1,858
Pn8	127	123	45	4233	2656	479	73,68	-1,437	1,139	0,483
PR5	36	173	2122	358	1121	6689	81,68	0,764	1,352	3,302
ZOE	238	1445	533	1267	4979	896	71,42	1,969	-3,903	-1,655
B8	500	23	187	7957	239	938	91,34	-2,856	0,495	-0,981
TF2	737	11	252	5591	53	603	62,47	3,467	-0,338	-1,139
Pn7	0	30	89	12	1082	1575	26,69	-0,060	0,562	0,678
O2	231	1	93	6836	17	870	77,23	-1,940	-0,096	-0,692
Lv	83	83	1634	975	631	6069	76,75	1,161	0,935	2,898
PN2	63	363	469	975	3648	2297	69,2	1,012	1,957	1,553
PR6	307	474	339	3746	3737	1302	87,85	-2,238	2,235	-1,319
B2	159	63	21	2654	675	111	34,4	-1,612	0,813	0,329
B4	2	11	247	113	456	4802	53,71	0,173	0,347	1,128
O1	225	7	68	5162	102	493	57,57	-1,918	-0,270	-0,593
PR3	155	0	84	3016	1	512	35,29	-1,590	-0,025	0,655
PR2	303	633	81	2147	2896	181	52,24	2,224	2,583	-0,645
PR2a	2332	171	100	8152	387	111	86,5	6,168	1,344	-0,719
ScCr	1992	91	446	8064	237	569	88,7	5,699	0,977	-1,514
PRN	239	588	646	2327	3697	1982	80,06	1,975	2,489	-1,822
Σ=	57,84	69,21	56,07							

Contributions absolues des variables à l'explication des axes (x 10 000)			
variab.	Fact.1	Fact.2	Fact.3
HF%	1148	650	102
PCC	752	1018	65
CSH%	36	2027	18
SiO2	318	1690	211
Al2O3	1415	103	64
Fe2O3	1299	190	72
HGr%	1229	155	157
MgO	30	263	3189
MnO	464	70	695
CaO	311	334	434
Na2O	100	313	2980
K2O	14	2173	136
TiO2	1283	260	0
P2O5	692	705	393
P.F.	910	47	1485
Σ (%)	63,74	69,08	61,69

Contributions relatives des axes à la définition des variables				Coordonnées factorielles de chaque variable		
Fact.1	Fact.2	Fact.3	Σ(%)	Fact.1	Fact.2	Fact.3
6684	2448	188	93,2	0,818	-0,495	0,137
4381	3830	120	83,31	0,662	-0,619	-0,110
208	7632	32	78,72	-0,144	-0,874	-0,057
1850	6360	387	85,97	0,430	-0,797	0,197
8242	386	117	87,45	0,908	-0,197	-0,108
7569	717	131	84,17	0,870	0,268	0,115
7157	584	288	80,29	0,846	0,242	-0,170
173	991	5854	70,18	0,131	0,315	0,765
2703	265	1276	42,44	0,520	-0,163	0,357
1813	1259	797	38,69	0,426	0,355	0,282
580	1177	5470	72,27	-0,241	-0,343	0,740
80	8181	249	85,1	-0,089	-0,905	0,158
7475	980	0	84,55	0,865	0,313	0,006
4034	2655	722	74,11	0,635	0,515	0,269
5299	178	2726	82,03	0,728	-0,133	-0,522

	λ	λ15*100
Fact.1	5,825	38,83
Fact.2	3,764	25,10
Fact.3	1,836	12,24
Fact.4	1,162	7,74
Fact.5	0,789	5,26
Fact.6	0,614	4,09
Fact.7	0,295	1,97

	λ	λ15*100
Fact.9	0,160	1,07
Fact.10	0,144	0,96
Fact.11	0,088	0,59
Fact.12	0,051	0,34
Fact.13	0,035	0,24
Fact.14	0,021	0,14
Fact.15	0,012	0,08

ANNEXE 6 -(3)

Etude des relation entre expressions chimiques et mécaniques
des pouzzolanes naturelles à 38°C et produits de néoformation

Contributions absolues des échantillons à l'explication des axes (x 10 000)				Contributions relatives des axes à la définition des échantillons				Coordonnées factorielles de chaque échantillon		
echant.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Σ(%)	Fact.1	Fact.2	Fact.3
Qtz	854	2954	357	2447	6959	431	98,37	2,258	-3,809	-0,947
SL	1663	17	145	8008	68	293	83,69	-3,152	-0,29	-0,603
Poro	2002	126	3373	5296	274	3756	93,26	-3,458	0,787	-2,912
R1	31	832	660	283	6308	2564	91,55	-0,428	-2,021	1,288
PRM1	141	66	17	2286	888	115	32,89	-0,916	-0,571	-0,205
PN4	110	19	1895	954	138	6898	79,9	-0,812	0,309	2,183
PRM2	291	68	631	3506	672	3203	73,81	-1,318	0,577	1,26
PJ1	190	196	1	4276	3623	6	79,05	-1,066	0,981	-0,039
PO2	253	338	91	2497	2749	378	56,24	-1,228	1,289	-0,478
Pn8	254	97	246	5048	1589	2053	86,9	1,233	-0,692	-0,786
ZOE	276	96	764	3283	936	3821	80,4	-1,285	0,686	1,386
Pn7	458	59	89	7048	750	579	83,77	1,654	-0,54	-0,474
Lv	67	22	393	1600	431	3958	59,89	0,632	-0,328	0,994
PR6	16	576	394	218	6308	2210	87,36	0,313	-1,682	0,995
PR3	543	243	558	4597	1695	1992	82,84	1,8	-1,093	-1,185
PR2a	1011	2865	69	2834	6602	82	95,18	2,458	3,751	0,417
ScCr	1840	1425	317	5725	3645	416	97,86	3,315	2,645	-0,893
Σ (%)	65,16	72,44	52,68							

Contributions absolues des variables à l'explication des axes (x 10 000)				Contributions relatives des axes à la définition des variables				Coordonnées factorielles de chaque variable		
variab.	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Fact.1	Fact.2	Fact.3	Σ(%)	Fact.1	Fact.2	Fact.3
CSH	2378	32	17	8355	92	26	84,73	-0,914	0,096	-0,051
CAHx	966	1940	309	3392	5604	457	94,53	0,582	0,749	0,214
CHX	417	2229	215	1464	6439	318	82,21	0,383	-0,802	0,178
Rc7	1313	75	2873	4612	217	4250	90,79	-0,679	0,147	0,652
Rc28	1166	48	3419	4098	139	5058	92,95	-0,64	0,118	0,711
E/L	1196	263	2609	4203	761	3859	88,23	-0,648	0,276	-0,621
SiO2	1574	823	492	5531	2378	728	86,37	-0,744	0,488	-0,27
Al2O3	418	2400	44	1469	6933	65	84,67	0,383	0,833	0,081
Fe2O3	572	2190	20	2010	6326	30	83,66	0,448	0,795	0,055
Σ (%)	76,27	87,59	89,01							

	λ	λ/15*100
Fact.1	3,51	39,04
Fact.2	2,89	32,10
Fact.3	1,48	16,44
Fact.4	0,37	4,08
Fact.5	0,28	3,06
Fact.6	0,21	2,38
Fact.7	0,13	1,40
Fact.8	0,08	0,94
Fact.9	0,05	0,57

Titre : Le système "pouzzolanes naturelles-chaux-eau" à 38 et 100°C
Relations entre la réactivité chimique, les phases néoformées
et les conséquences mécaniques
(application aux matériaux volcaniques du Massif Central Français)

Mots clés : pouzzolanes naturelles
espérance chimique
expression chimique
expression mécanique
solution solide d'hydrogrenats
gels silicocalciques hydratés
phases solubles potentielles

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE 1
INSTITUT DE GÉOLOGIE
DOCUMENTATION
15, RUE MAURICE GIGNOUX
F 38031 GRENOBLE CEDEX
TÉL. (33) 76 63 59 66
FAX. (33) 76 87 82 43

Abstract

The aim of this work is to study the <<natural pozzolana-lime-water>> system at 38 and 100°C in order to understand the chemical and physical phenomena involved in the pozzolanic reaction.

The products of this reaction, the chemical soluble constituents and the mechanical properties of lime-pozzolana mixes allow us to propose a new classification of natural pozzolanas.

This classification is based on :

- a characterisation and an evaluation of the reactive chemical constituents (unrhyolitic volcanic glasses, opales, zeolites) which are soluble in a saturated lime solution,
- a mineralogical and morphological study of the hydration products generated by <<pozzolana-lime-water>> systems at 38 and 100°C. These hydrated products form the texture of the matrices of the hardened pastes.

All these observations show that the different types of sedimentary silica, the volcanic rocks and the activated alumina constitute a discontinuous homologous series at 38 and 100°C in the "CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O" system. These results illustrate, first the coexistence between the solid solution of hydrogarnets and gels of Calcium Silicate Hydrate; second the coexistence between the solid solution tetraCalcium SilicoAluminate Hydrates and gels of Calcium Silicate Hydrate.

Résumé

Ce travail étudie les systèmes <<pouzzolanes naturelles-chaux-eau>> à 38 et 100°C afin de comprendre les phénomènes physicochimiques caractérisant la pouzzolanité des matériaux naturels.

La mise en évidence de nouveaux critères physicochimiques corrélant la minéralogie des produits d'hydratation, les qualités mécaniques des mélanges "pouzzolanes-chaux-eau" nous permet de proposer une nouvelle classification des matériaux pouzzolaniques.

Cette classification repose sur :

- une caractérisation et une quantification des constituants réactifs (les verres volcaniques non rhyolitiques, les opales, les zéolites),
- une étude des solides néoformés et des solutions issus de l'essai Chapelle (16h à 100°C dans une solution saturée de chaux),
- une étude minéralogique et morphologique des phases cristallines néoformées, issues du système "pouzzolanes-chaux-eau" à 38°, constituant la matrice des pâtes durcies.

L'ensemble de ces observations montre que les silices sédimentaires, les roches volcaniques et l'alumine activée constituent une série homologue discontinue à 38 et 100°C dans le système "CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O". Ces matériaux s'illustrent par la coexistence entre la fraction siliceuse de la solution solide des hydrogrenats et des gels silicocalciques hydratés (partiellement alumineux) à 100°C, et la coexistence entre la solution solide des silicoaluminates tétracalciques hydratés et les gels silicocalciques hydratés.