



HAL
open science

Traitement des sols aux liants hydrauliques : aspects géotechniques et physico-chimiques des perturbations de la solidification

Lucile Saussaye

► **To cite this version:**

Lucile Saussaye. Traitement des sols aux liants hydrauliques : aspects géotechniques et physico-chimiques des perturbations de la solidification. Matériaux. Université de Caen, 2012. Français. NNT : . tel-00800952

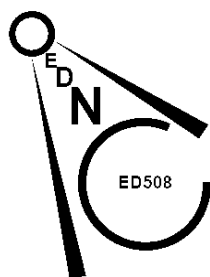
HAL Id: tel-00800952

<https://theses.hal.science/tel-00800952>

Submitted on 14 Mar 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.



Université de Caen Basse Normandie

U.F.R. Sciences

Ecole Doctorale Normande de Chimie

Laboratoire de l'ESITC Caen

Laboratoire UR ABTE – EA 4651

T H E S E

Présentée par

Lucile SAUSSAYE

Soutenue

le 16 novembre 2012

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE CAEN

Spécialité : Chimie des Matériaux

(Arrêté ministériel du 07 août 2006)

Traitement des sols aux liants hydrauliques : aspects géotechniques et physico-chimiques des perturbations de la solidification

MEMBRES DU JURY

| | | |
|------------------------------|--|---|
| Directeur de thèse : | M. Mohamed BOUTOUIL | Directeur de la Recherche, HDR, ESITC Caen |
| Composition du jury : | | |
| Rapporteurs : | Mme Farimah MASROURI Mme Anne PANTET | Professeur, INPL-ENSG Professeur, Université du Havre |
| Examineurs : | Mme Fabienne BARAUD M. Eric GARCIA-DIAZ Mme Lydia LELEYTER | MCF, HDR, Université de Caen Professeur, Ecole des Mines d'Alès MCF, Université de Caen |
| Invités : | M. Joseph ABDO M. François CANU | Directeur Délégué Routes, CIMBETON Directeur de Travaux, Mastellotto |

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| Abréviations | 9 |
| Glossaire..... | 13 |
| Introduction | 19 |
| I. Contexte général de l'étude | 19 |
| II. Sols concernés par l'étude et limites sous-jacentes..... | 20 |
| Partie I. Synthèse bibliographique et méthodologie..... | 23 |
| Chapitre 1. Traitement des sols en terrassement..... | 25 |
| I. Physico-chimie des matériaux cimentaires | 27 |
| 1. Physico-chimie d'une pâte de ciment pure..... | 27 |
| 2. Mécanismes d'hydrolyse et stabilité des hydrates cimentaires | 29 |
| II. Technique de solidification/stabilisation appliquée aux limons | 31 |
| 1. Caractérisation générale des limons | 31 |
| 2. Actions d'un traitement mixte chaux-liant hydraulique | 33 |
| 2.1. Choix d'un liant hydraulique | 34 |
| 2.2. Mécanismes physico-chimiques du traitement mixte..... | 34 |
| 2.2.1. Abaissement de la teneur en eau naturelle | 34 |
| 2.2.2. Flocculation des argiles | 35 |
| 2.2.3. Réactions d'hydratation | 35 |
| 2.2.4. Réactions pouzzolaniques | 36 |
| 2.2.5. Carbonatation..... | 37 |
| 2.2.6. Modèle microstructural : synthèse des mécanismes de solidification..... | 37 |
| 2.3. Evolution des propriétés géotechniques | 39 |
| 3. Influence du mode de compactage sur l'évolution des performances mécaniques | 42 |
| 3.1. Porosité et perméabilité d'un sol traité | 42 |
| 3.2. Développement des performances mécaniques d'un sol traité | 44 |
| 3.3. Mécanismes d'hydrolyse et stabilité des hydrates cimentaires au sein d'un sol traité | 46 |
| 3.3.1. Agent lixiviant | 46 |
| 3.3.2. Immersion | 47 |
| 3.3.3. Percolation | 48 |
| 3.3.4. Bilan calcium | 48 |
| 4. Caractéristiques géotechniques visées..... | 49 |
| 4.1. Valorisation du sol en couches d'assise..... | 49 |
| 4.2. Pré-requis..... | 50 |
| 4.2.1. Type de sols concernés | 50 |
| 4.2.2. Caractéristiques de compactage et portance immédiate..... | 51 |
| 4.3. Essai d'aptitude au traitement..... | 52 |
| 4.4. Résistances mécaniques requises..... | 53 |
| 4.4.1. Performances à court terme..... | 53 |
| 4.4.2. Performances à long terme..... | 54 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 5. | Conclusion sur la technique de solidification/stabilisation | 56 |
| Chapitre 2. Perturbations physico-chimiques et physico-mécaniques de la solidification | | 59 |
| I. | Chlorures..... | 61 |
| 1. | Origine des chlorures dans les sols..... | 61 |
| 1.1. | Origine naturelle | 61 |
| 1.2. | Origine anthropique..... | 61 |
| 2. | Comportement au sein des matériaux cimentaires | 61 |
| 3. | Comportement dans les sols traités | 63 |
| II. | Sulfates | 68 |
| 1. | Origine des sulfates dans les sols | 68 |
| 1.1. | Origine naturelle | 68 |
| 1.2. | Origine anthropique..... | 68 |
| 2. | Comportement au sein des matériaux cimentaires | 68 |
| 3. | Comportement dans les sols traités | 69 |
| III. | Nitrates | 78 |
| 1. | Origine des nitrates dans les sols..... | 78 |
| 1.1. | Origine naturelle | 78 |
| 1.2. | Origine anthropique..... | 78 |
| 2. | Comportement au sein des matériaux cimentaires | 78 |
| 3. | Comportement dans les sols traités | 80 |
| IV. | Phosphates..... | 84 |
| 1. | Origine des phosphates dans les sols..... | 84 |
| 1.1. | Origine naturelle | 84 |
| 1.2. | Origine anthropique..... | 84 |
| 2. | Comportement au sein des matériaux cimentaires | 84 |
| 3. | Comportement des phosphates dans les sols traités | 86 |
| V. | Conclusion sur les anions perturbateurs de la solidification..... | 89 |
| VI. | Modes opératoires d'une étude de perturbation chimique de la solidification..... | 90 |
| 1. | Concentrations et formes chimiques des éléments perturbateurs | 90 |
| 2. | Mode d'introduction d'un élément perturbateur | 91 |
| VII. | Conclusions de l'étude bibliographique et objectifs de l'étude expérimentale..... | 93 |

| | |
|--|----------------|
| Chapitre 3. Matériaux étudiés et démarche expérimentale..... | 95 |
| I. Paramètres géotechniques des sols témoins | 97 |
| 1. Choix de trois sols de la région Basse-Normandie..... | 97 |
| 2. Etude géotechnique de traitement de sols | 98 |
| 2.1. Classification géotechnique des sols avant traitement..... | 98 |
| 2.2. Traitement de sol aux liants hydrauliques | 98 |
| 2.3. Aptitude à la réutilisation des sols traités en couche d'assise..... | 99 |
| II. Identification d'une perturbation de la solidification des sols traités..... | 100 |
| 1. Conditions opératoires pour l'étude de perturbation | 100 |
| 1.1. Concentrations d'étude | 100 |
| 1.2. Mode d'introduction de l'élément perturbateur..... | 101 |
| 2. Détermination géotechnique de seuils de perturbation..... | 102 |
| III. Outils d'aide à l'interprétation | 103 |
| 1. Signature physico-chimique des sols avant et après traitement | 103 |
| 1.1. Répétabilité des essais | 103 |
| 1.2. Méthodes d'analyses élémentaires totales ou pseudo-totales | 103 |
| 1.2.1. Minéralisation acide assistée par micro-ondes..... | 103 |
| 1.2.2. Fusion alcaline | 104 |
| 1.2.3. Spectrométrie d'émission à plasma induit par haute fréquence (ICP-AES) | 104 |
| 1.2.4. Validation et sélection du protocole de minéralisation | 105 |
| 1.3. Méthodes d'analyses de la fraction soluble à l'eau | 105 |
| 1.3.1. Extraction de la fraction soluble à l'eau..... | 105 |
| 1.3.2. Chromatographie ionique..... | 106 |
| 1.4. Mesure de pH..... | 107 |
| 1.5. Analyse statistique des données..... | 107 |
| 2. Identification physico-chimique et microstructurale d'une perturbation de la solidification. | 107 |
| 2.1. Mécanismes physico-chimiques | 107 |
| 2.2. Mécanismes microstructuraux | 108 |
| IV. Conclusion sur la méthodologie | 108 |
| Partie II. Résultats et analyses | 111 |
| Chapitre 4. Identification des limons avant et après traitement aux liants hydrauliques | 113 |
| I. Classification géotechnique des sols naturels..... | 116 |
| 1. Classification de premier niveau : nature du sol | 116 |
| 2. Classification de second niveau : état hydrique du sol..... | 117 |
| 3. Synthèse des caractéristiques géotechniques des sols naturels et classification GTR..... | 118 |
| II. Caractérisation physico-chimique des sols naturels..... | 120 |
| 1. Minéralogie | 120 |
| 2. Composition élémentaire pseudo-totale | 120 |
| 3. Analyse de la fraction soluble à l'eau | 124 |
| 4. Synthèse sur les sols naturels | 128 |

| | | |
|--|---|------------|
| III. | Aptitude à la réutilisation des sols traités en couche d'assise..... | 129 |
| 1. | Caractéristiques de compactage et portance des sols traités..... | 129 |
| 2. | Aptitude au traitement..... | 132 |
| 3. | Suivi des résistances mécaniques..... | 132 |
| 3.1. | Résistance à la compression simple R_c | 132 |
| 3.2. | Résistance à la traction indirecte R_{ti} et module d'élasticité E_{it} | 134 |
| 3.3. | Synthèse des caractéristiques géotechniques des sols témoins..... | 137 |
| IV. | Caractérisation physico-chimique des sols témoins | 138 |
| 1. | Minéralogie et microstructure | 138 |
| 1.1. | Microstructure des sols témoins en cure normale..... | 138 |
| 1.2. | Microstructure des sols témoins en aptitude..... | 139 |
| 1.3. | Minéralogie des sols témoins..... | 141 |
| 2. | Concentrations élémentaires pseudo-totales des sols témoins | 142 |
| 2.1. | Hypothèses sur les évolutions de concentrations pseudo-totales..... | 142 |
| 2.2. | Calculs théoriques d'apports élémentaires par les liants hydrauliques..... | 146 |
| 2.3. | Evolution après hydratation..... | 147 |
| 2.3.1. | Evolution entre les mélanges théoriques et les sols témoins à 28 jours..... | 147 |
| 2.3.2. | Comparaison des effets du traitement entre les sols témoins à 28 jours..... | 148 |
| 2.3.3. | Evolution entre 28 et 180 jours..... | 149 |
| 3. | Fraction soluble à l'eau des sols témoins | 151 |
| 3.1. | Hypothèses sur les évolutions de concentrations de la fraction soluble à l'eau | 151 |
| 3.2. | Evolution après hydratation..... | 155 |
| 3.2.1. | Evolution entre les sols naturels et les sols témoins à 28 jours..... | 155 |
| 3.2.2. | Comparaison des effets du traitement entre les sols témoins à 28 jours..... | 156 |
| 3.2.3. | Evolution entre 28 et 180 jours..... | 157 |
| 3.3. | Evolution de la composition de la fraction soluble à l'eau : rapports avec la composition pseudo-totale des sols témoins..... | 159 |
| V. | Conclusion sur les sols témoins | 162 |
| | | |
| Chapitre 5. Analyse géotechnique et physico-chimique de perturbations chimiques de la solidification..... | | 165 |
| I. | Influence de l'addition de chlorure..... | 168 |
| 1. | Essais d'aptitude au traitement..... | 168 |
| 2. | Suivi des performances mécaniques à long terme..... | 169 |
| 2.1. | Résistances à la traction indirecte..... | 169 |
| 2.2. | Résistances à la compression simple..... | 174 |
| 3. | Suivi physico-chimique de la fraction soluble à l'eau des sols dopés..... | 176 |
| 4. | Analyses microstructurales : aide à l'interprétation d'une perturbation de la solidification.. | 185 |
| 5. | Synthèse et discussion sur l'influence des ions chlorure..... | 188 |

| | | |
|-------------|--|------------|
| II. | Influence de l'addition de sulfate | 191 |
| 1. | Essais d'aptitude au traitement..... | 191 |
| 2. | Suivi des performances mécaniques à long terme..... | 193 |
| 2.1. | Résistances à la traction indirecte..... | 193 |
| 2.2. | Résistances à la compression simple..... | 198 |
| 3. | Suivi physico-chimique de la fraction soluble à l'eau..... | 200 |
| 4. | Analyses microstructurales : aide à l'interprétation d'une perturbation de la solidification.. | 210 |
| 5. | Synthèse et discussion sur l'influence des ions sulfate..... | 212 |
| III. | Influence de l'addition de nitrate | 215 |
| 1. | Essais d'aptitude au traitement..... | 215 |
| 2. | Suivi des performances mécaniques à long terme..... | 217 |
| 2.1. | Résistances à la traction indirecte..... | 217 |
| 2.2. | Résistances à la compression simple..... | 221 |
| 3. | Suivi physico-chimique de la fraction soluble à l'eau..... | 223 |
| 4. | Analyses microstructurales : aide à l'interprétation d'une perturbation de la solidification.. | 231 |
| 5. | Synthèse et discussion sur l'influence des ions nitrate..... | 233 |
| IV. | Influence de l'addition de phosphate | 236 |
| 1. | Essais d'aptitude au traitement..... | 236 |
| 2. | Suivi des performances mécaniques à long terme..... | 237 |
| 2.1. | Résistances à la traction indirecte..... | 237 |
| 2.2. | Résistances à la compression simple..... | 242 |
| 3. | Suivi physico-chimique de la fraction soluble à l'eau..... | 244 |
| 4. | Analyses microstructurales : aide à l'interprétation d'une perturbation de la solidification.. | 253 |
| 5. | Synthèse et discussion sur l'influence des ions phosphate..... | 255 |
| V. | Synthèse des perturbations pour une addition « isolée » | 257 |
| 1. | Retour sur les perturbations physiques et géotechniques..... | 257 |
| 2. | Principaux facteurs d'influence physico-chimiques et microstructuraux..... | 261 |
| VI. | Influence d'un couplage des anions | 264 |
| 1. | Aptitude au traitement..... | 264 |
| 2. | Influence des interactions ioniques dans le comportement des sols traités..... | 268 |
| 2.1. | Couplage NaCl-KH ₂ PO ₄ | 269 |
| 2.1.1. | Influence de l'ion chlorure : variation due au cation associé..... | 269 |
| 2.1.2. | Influence de l'ion phosphate : variation due au cation associé..... | 270 |

| | | |
|-------------|---|------------|
| 2.1.3. | Influence de Na ⁺ et K ⁺ dans le couplage NaCl-KH ₂ PO ₄ | 271 |
| 2.2. | Couplages NaCl-NH ₄ NO ₃ et KH ₂ PO ₄ -NH ₄ NO ₃ | 272 |
| 2.2.1. | Influence de l'ion nitrate : variation due au cation associé..... | 272 |
| 2.2.2. | Influence de Na ⁺ dans le couplage NaCl-NH ₄ NO ₃ | 273 |
| 2.2.3. | Influence de K ⁺ dans le couplage KH ₂ PO ₄ -NH ₄ NO ₃ | 273 |
| 2.3. | Couplages NaCl-CaSO ₄ .2H ₂ O et KH ₂ PO ₄ -CaSO ₄ .2H ₂ O..... | 274 |
| 2.3.1. | Influence de l'ion sulfate : variation due au cation associé..... | 274 |
| 2.3.2. | Influence de K ⁺ dans le couplage KH ₂ PO ₄ -CaSO ₄ .2H ₂ O..... | 275 |
| 2.3.3. | Influence de Na ⁺ dans le Couplage NaCl-CaSO ₄ .2H ₂ O..... | 276 |
| 2.3.4. | Analyse microstructurale du couplage NaCl-CaSO ₄ .2H ₂ O..... | 277 |
| 2.4. | Conclusions sur les interactions ioniques..... | 280 |
| VII. | Conclusion sur les mécanismes d'une perturbation de la solidification..... | 281 |
| | Conclusion générale..... | 285 |
| | Références documentaires..... | 291 |
| | Tables des figures..... | 308 |
| | Annexes..... | 315 |

Note. Les abréviations, sigles et formules chimiques utilisés sont indiqués à la suite du sommaire.
Les mots apparaissant dans le glossaire sont marqués d'un astérisque * lors de leur première apparition dans le texte.

ABREVIATIONS

Sigles d'organismes

| | |
|----------------|---|
| ABTE | Aliments Bioprocédés Toxicologie et Environnements |
| ANDRA | Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs |
| ATILH | Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques |
| BRGM | Bureau de Recherches Géologiques et Minières |
| CETE | Centre d'Etudes Techniques de l'Equipement |
| CNRT Matériaux | Centre National de Recherche Technologique Matériaux |
| CRISMAT | Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux |
| DEI | Direction de l'Environnement et de l'Intervention |
| ESITC | Ecole Supérieure d'Ingénierie des Travaux de la Construction |
| IGN | Institut Géographique National |
| INRA | Institut National de Recherche Agronomique |
| IUT | Institut Universitaire de Technologie |
| LCPC | Laboratoire Central des Ponts et Chaussées |
| LRMC | Laboratoire de Recherche sur les Matériaux et la Construction |
| LUSAC | Laboratoire Universitaire de Sciences Appliquées de Cherbourg |
| STAC | Service Technique de l'Aviation Civile |
| SETRA | Service d'Etudes sur les Transports, les Routes et leurs Aménagements |
| UCBN | Université de Caen Basse-Normandie |

Autre sigles

| | |
|------------|--|
| BDAT | Base de Données d'Analyse des Terres |
| BTP | Bâtiment et Travaux Publics |
| GTR | Guide technique des Terrassements Routiers, Réalisation des remblais et des couches de forme |
| GTS | Guide technique du Traitement des Sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques |
| INDIQUASOL | Base de données Indicateurs de la Qualité des Sols |
| RMQS | Réseau de Mesures de la Qualité des Sols |

Symboles – Géotechnique et mécanique des sols

| | |
|--|--|
| 5×5 | Eprouvette cylindrique de 5cm de diamètre et de 5cm de hauteur |
| 5×10 | Eprouvette cylindrique de 5cm de diamètre et de 10cm de hauteur |
| A | Aire ou section |
| A ₁ , A ₂ , B ₅ | Classes de sols (selon le GTR) |
| c | Cohésion |
| CBR | California Bearing Ratio |
| C _{MOC} | Teneur en matières organiques par calcination |
| CU | Consolidé Non drainé (Consolidated Undrained) |
| ∅ | Diamètre |
| ∅ _m | Diamètre moyen |
| Δ∅ ₀ | Variation de longueur du diamètre horizontal AB lorsque F = 0,3F _r |
| Δ∅ ₆₀ | Variation de longueur du diamètre CD incliné à 60° lorsque F = 0,3F _r |
| Δm | Variation de masse |
| D | Dimension maximale pour laquelle le passant est compris entre 80 et 99% |
| D _{max} | Dimension maximale des plus gros éléments contenus dans un sol |
| ε | Energie / Déformation |
| E | Module de déformation ou Module de Young |
| E _{it} | Module de déformation à 30% de la charge maximale en traction indirecte |
| F | Force |
| Fr | Force à la rupture |
| G _v | Gonflement volumique |

| | |
|--------------------|--|
| h | Hauteur |
| h_m | Hauteur moyenne |
| HR | Humidité Relative |
| I.CBR | Indice portant californien (California Bearing Ratio) |
| IP | Indice de Plasticité |
| IPI | Indice Portant Immédiat |
| j | Jour |
| k | Coefficient de perméabilité |
| m | Etat hydrique moyen |
| M_a | Masse dans l'air |
| M_w | Masse dans l'eau (pesée hydrostatique) |
| M.O. | Matière Organique |
| MPa | Mégapascal [$10^6 \text{ N.m}^{-2} \equiv 10^6 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$] |
| Ξ | Rapport $\Delta\phi_{60}/\Delta\phi_0$ |
| OPM | Optimum Proctor Modifié |
| OPN | Optimum Proctor Normal |
| ϕ | Angle de frottement |
| PST | Partie Supérieure de Terrassement |
| ρ_{de} | Masse volumique sèche d'étude |
| ρ_{dOP} | Masse volumique sèche optimum Proctor |
| ρ_{dOPN} | Masse volumique sèche optimum Proctor normal |
| ρ_w | Masse volumique de l'eau |
| R_{C60} | Résistance à la compression simple à 60 jours |
| R_c | Résistance à la compression simple |
| R_{ci} | Résistance à la compression simple après immersion |
| R_{it} | Résistance à la traction indirecte |
| R_t | Résistance à la traction directe |
| S/S | Stabilisation/Solidification |
| θ | Température |
| T0 à T4 | Classe mécanique (R_t ; E) |
| th | Etat hydrique très humide |
| v | Coefficient de Poisson |
| VBs | Valeur au Bleu du sol |
| V_i | Volume initial |
| V_f | Volume final |
| w | Teneur en eau |
| w_L | Limite de Liquidité |
| w_N ou w_{nat} | Teneur en eau naturelle |
| w_{OP} | Teneur en eau à l'optimum Proctor |
| w_{OPN} | Teneur en eau à l'optimum Proctor normal |
| w_P | Limite de Plasticité |
| w_e | Teneur en eau d'étude |
| w_{sat} | Teneur en eau de saturation |

Symboles / sigles – Matériaux cimentaires et liants hydrauliques

| | |
|------------------|---|
| CE | Marquage Communauté Européenne |
| CEM I à V | Classes de ciment (selon NF EN 197-1) |
| CEM II/B-L 32,5R | Système de notation du ciment (selon NF EN 197-1) |
| CL 80Q | Classe de chaux |
| E/C | Rapport massique Eau/Ciment |
| E/S | Rapport massique Eau/Solide |
| LHR | Liant Hydraulique Routier |

Symboles / sigles – Physico-chimie & analyses microstructurales

| | |
|------------|---|
| A1, A2, A3 | Groupes précisant le degré de traitement physique, chimique et microbiologique pour atteindre une qualité des eaux permettant la consommation |
| ATG | Analyse Thermo-Gravimétrique |
| EDS | <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> |
| EDX | <i>Energy Dispersive X-Ray</i> |
| DRX | Diffraction des Rayons X |
| EUP | Eau ultra pure |
| FE | Facteur d'Enrichissement |
| h | Heure |
| ICP-AES | Spectrométrie d'Emission Atomique par Plasma à Couplage Inductif |
| ICP-OES | Spectrométrie d'Emission Optique par Plasma à Couplage Inductif |
| L | Valeurs Limites |
| LD | Limite de Détection |
| L/S | Rapport Liquide/Solide |
| MEB | Microscope Electronique à Balayage |
| PEHD | Polyéthylène Haute Densité |
| PP | Polypropylène |
| QEMSCAN | Quantitative Evaluation of Minerals by SCANning electron microscopy |
| R | Valeurs de Référence |

Symboles spécifiques à l'étude

| | |
|----|---------------------|
| LD | Limon de Démouville |
| LL | Limon de Loucelles |
| LS | Limon de Sées |
| LF | Limon fin |
| LG | Limon grossier |
| ND | Non défini |
| NP | Non précisé |

ESPECES CHIMIQUES

Les abréviations relatives à la notation cimentière sont données en introduction du chapitre 1.

Bilan calcium

| | |
|---------------------|----------------------------------|
| CaCO ₃ | Carbonate de calcium ou calcaire |
| CaO | Chaux libre |
| Ca(OH) ₂ | Chaux hydratée |
| Ca ²⁺ | Ion calcium |

Intégration des éléments potentiellement perturbateurs en phases cimentaires

Anions potentiellement perturbateurs

| | |
|-------------------------------|--------------------|
| Cl ⁻ | Ion chlorure |
| SO ₄ ²⁻ | Ion sulfate |
| NO ₃ ⁻ | Ion nitrate |
| PO ₄ ³⁻ | Ion orthophosphate |

Chlorures

| | |
|---|----------------------------|
| BaCl ₂ | Chlorure de baryum |
| CaCl ₂ | Chlorure de calcium |
| KCl | Chlorure de potassium |
| MgCl ₂ | Chlorure de magnésium |
| NaCl | Chlorure de sodium |
| SrCl ₂ | Chlorure de strontium |
| 3(CaO).(CaCl ₂).15(H ₂ O) | Oxychlorure |
| (CaO).(CaCl ₂).2(H ₂ O) | Oxychlorure |
| (Ca ₂).Al(OH) ₆ Cl.2(H ₂ O) | Chloroaluminate de calcium |
| 3(CaO).(Al ₂ O ₃).3(CaCl ₂).10(H ₂ O) | Sel de Friedel |
| Ca ₂ Al ₂ (SiO ₂)(OH) ₁₀ .H ₂ O | <i>Strätlingite</i> |

Sulfates

| | |
|--|---|
| CaSO ₄ | Sulfate de calcium |
| CaSO ₄ .2H ₂ O | Gypse |
| Ca ₆ Al ₂ (OH) ₁₂ (SO ₄) ₃ .32H ₂ O | Ettringite (trisulfoaluminate de calcium hydraté) |
| (CaCO ₃).(CaSO ₄).(CaSiO ₃).15(H ₂ O) | Thaumasite |
| FeS ₂ | Pyrite |
| H ₂ SO ₄ | Acide sulfurique |
| K ₂ SO ₄ | Sulfate de potassium |
| MgSO ₄ | Sulfate de magnésium |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | Sulfate d'ammonium |
| Na ₂ SO ₄ | Sulfate de sodium |

Nitrates

| | |
|--|---------------------------|
| Ca(NO ₃) ₂ | Nitrate de calcium |
| 3(CaO).(Al ₂ O ₃).3(Ca(NO ₃) ₂).X(H ₂ O) | Nitroaluminate de calcium |
| KNO ₃ | Nitrate de potassium |
| NH ₄ NO ₃ | Nitrate d'ammonium |
| NaNO ₃ | Nitrate de sodium |
| LiNO ₃ | Nitrate de lithium |

Phosphates

| | |
|---|---|
| H ₂ PO ₄ ⁻ | Orthophosphate (pKa H ₃ PO ₄ /H ₂ PO ₄ ⁻ 2,1) |
| HPO ₄ ²⁻ | Orthophosphate (pKa H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻ 7,2) |
| H ₃ PO ₄ | Acide phosphorique |
| P ₂ O ₅ | Phosphate |
| Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O | Dihydrogénophosphate de calcium hydraté |
| Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH) | Hydroxyapatite |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | Phosphate tricalcique |
| 3[Ca ₃ (PO ₄) ₂]CaX ₂ | Apatite (où X peut être Cl ⁻ , F ⁻ , OH ⁻ ou CO ₃ ²⁻) |
| K ₃ PO ₄ | Phosphate de potassium |
| KH ₂ PO ₄ | Dihydrogénophosphate de potassium |
| (NH ₄) ₂ .HPO ₄ | Composé ammono-phosphaté |
| (NH ₄) ₃ .PO ₄ | Phosphate d'ammonium |
| Na ₃ PO ₄ | Phosphate de sodium |
| Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O | Hydrogénophosphate de sodium dodécahydraté |

GLOSSAIRE

La constitution de ce glossaire repose sur l'utilisation de définitions extraites des Techniques de l'Ingénieur et d'ouvrages généraux sur les sols et les matériaux cimentaires (géologie, physique, chimie, etc.), en appui à des connaissances propres.

A

Aciculaire

En minéralogie, un minéral aciculaire désigne une cristallisation en aiguilles.

Adjuvant

Un adjuvant est un produit qui aide à l'accomplissement d'un processus, renforçant ou ajoutant des propriétés recherchées.

Dans la composition de bétons, les adjuvants conformes à la norme NF EN 934-2 sont incorporés lors du malaxage à un dosage inférieur à 5 % par rapport au liant hydraulique et améliorent les caractéristiques du matériau à l'état frais ou à l'état durci.

Un **adjuvant accélérateur de prise** permet ainsi de diminuer le temps de prise du liant hydraulique lors de travaux par temps froid ou de travaux en zone de marnage par exemple.

Angle de frottement interne

L'angle de frottement interne, exprimé en degrés, est une caractéristique intrinsèque d'un sol. Il correspond à la pente limite que peut prendre un talus (angle de frottement conventionnel du sable : 35°). Déterminé à partir d'essais en laboratoire (par cisaillement direct ou par cisaillement triaxial), il est utilisé dans les calculs géotechniques (dimensionnement de fondation, stabilité de pente, poussée des terres).

C

CEMI à CEMV

Les classes CEMI à CEMV correspondent aux classes courantes de ciment selon la norme NF EN 197-1.

Le tableau 1 donne pour chaque classe la proportion de clinker, constituant de base du liant hydraulique. En fonction de l'arrangement des constituants principaux (dont la proportion est supérieure à 5%), 27 variantes sont répertoriées.

Tableau 1. Définition des 5 classes de ciment courant

| Classe | Dénomination | Proportion de clinker (%) | Autres constituants principaux (%) |
|---------------|--|---------------------------|---|
| CEMI | Ciment Portland | 95-100 | - |
| CEMII | Ciment Portland composé | 65-94 | 6-35 Laitier de haut fourneau (S) Fumée de silice (D) Pouzzolane naturelle (P) Pouzzolane naturelle calcinée (Q) Cendre volante siliceuse (V) Cendre volante calcique (W) Schiste calciné (T) Calcaire (L) (LL) |
| CEMIII | Ciments de hauts fourneaux | 5-64 | 36-95 Laitier de haut fourneau (S) |
| CEMIV | Ciments pouzzolaniques | 45-89 | 11-55 Fumée de silice (D) Pouzzolane naturelle (P) Pouzzolane naturelle calcinée (Q) |
| CEMV | Ciments au laitier et aux cendres ou ciment composé | 20-64 | 36-80 Laitier de haut fourneau (S) Pouzzolane naturelle (P) Pouzzolane naturelle calcinée (Q) Cendre volante siliceuse (V) |

Classe vraie

La classe vraie d'un liant hydraulique correspond à la résistance à la compression simple, exprimée en MPa, d'éprouvettes de mortier normalisé (éprouvettes 4×4×16cm) dont la seule variable de composition est le liant lui-même. Elle est généralement mesurée à 28 jours pour un ciment courant CEM (elle est alors notée σ_{c28}) et à 56 jours pour un liant hydraulique routier (elle est alors notée HRB).

Cohésion

La cohésion d'un sol représente les forces d'attraction internes existantes entre les particules, permettant de les maintenir solidement entre elles et d'assurer une cohérence physique. Ainsi, pour un sable, la cohésion des grains est considérée comme étant nulle ($c = 0\text{kPa}$).

Complexe

Est appelé complexe tout édifice chimique formé par l'association de deux ou plusieurs entités chimiques indépendantes, ions ou molécules. FeSO_4^+ est un complexe du fer ferrique Fe^{3+} et de l'anion sulfate SO_4^{2-} . SO_4^{2-} est lui-même un complexe de trioxyde de soufre SO_3 et de l'ion oxyde O^{2-} .

Compressibilité

La compressibilité définit la capacité d'un sol à être comprimé sous l'action des charges qui lui sont appliquées. Les coefficients de gonflement (C_s) et de compression (C_c) d'un sol sont déterminés à partir d'un essai oedométrique, qui permet de mesurer le tassement d'un échantillon de sol en fonction de paliers contraintes, le tassement tendant à se stabiliser au cours du temps.

Consolidation

La consolidation correspond à une diminution de la déformabilité d'un sol sous charge : c'est l'objectif visé lors de la mise en œuvre de fondations. Au cours de l'essai oedométrique, sous contrainte, le sol se tasse. Ce tassement se stabilise au cours du temps. Cette stabilisation permet le calcul d'un coefficient de consolidation C_v , exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ce coefficient permet de prédire le taux de tassement d'un massif de sol sous une contrainte donnée et son tassement total.

Cure

La cure correspond à la protection d'un matériau cimentaire pendant la phase de prise et de durcissement. Les conditions de cure font référence à la température, à l'humidité et au temps écoulé depuis la préparation du matériau.

Cure normale

La cure normale fait référence à des conditions de conservation en moule hermétique, limitant les échanges avec le milieu extérieur. Elle est ainsi plus représentative des conditions de mise en œuvre des matériaux en couches routières (forme ou assise), enserrées dans le profil.

D

Durcissement

Phase d'amélioration des résistances mécaniques d'un matériau cimentaire qui dure plusieurs mois voire plusieurs années après le passage à l'état solide.

Ductilité

En résistance des matériaux, la ductilité désigne la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre. La rupture se fait lorsqu'un défaut (fissure ou cavité), induit par la déformation plastique, devient critique et se propage. La ductilité est donc l'aptitude d'un matériau à résister à cette propagation.

F

Floculation

Phénomène physico-chimique au cours duquel les particules d'un matériau s'attirent par réactions électrochimiques, forment des flocons, s'agrègent en un floc, engendrant une réorganisation de la structure même de ce matériau.

G

Gâchage

Phase de la fabrication des matériaux cimentaires au cours de laquelle sont mélangés les différents constituants. Une gâchée de béton correspond ainsi à la quantité de béton frais obtenue en une seule opération de malaxage.

Géologie

La géologie est la science qui traite de la composition, de la structure, de l'histoire et de l'évolution des couches internes et externes de la Terre et des processus qui la façonnent.

H

Hydratation / Hydrates cimentaires

Dès que le ciment anhydre a été mélangé avec de l'eau, la réaction d'hydratation commence. Des hydrates (portlandite CH, tobermorite CSH, ettringite...) se forment, liant les grains de ciment entre eux et développant les résistances mécaniques. Les propriétés de la pâte ainsi obtenue sont évolutives dans le temps.

L

Lessivage

Phénomène d'entraînement par l'eau, à travers les sols, de substances solides et/ou solubles du sol. C'est une voie naturelle de perte d'éléments nutritifs pour les sols ayant une texture grossière dans des conditions de fortes précipitations ou d'irrigation importante, notamment pour les nitrates, les sulfates et les chlorures. C'est également une technique de laboratoire qui consiste à faire passer un solvant dans le sol. Le lessivat est récupéré pour analyse.

Lixiviation

La lixiviation consiste à extraire des éléments chimiques en faisant circuler une solution aqueuse au travers d'un matériau (solution lixiviante ; lixiviat).

M

Module élastique

Le module élastique est une constante qui relie la contrainte exercée sur un matériau à sa déformation élastique réversible. Il traduit la tendance d'un matériau fragile à pouvoir se déformer sous charge sans rompre.

O

Ouvrabilité

L'ouvrabilité est une qualité qui rend compte de l'aptitude de matériaux à être mélangés entre eux et d'un matériau ou d'un mélange de matériaux à être mis en œuvre.

P

Pâte de ciment

Une pâte de ciment est un mélange ciment-eau (sans autre forme d'apport solide).

Percolation

cf. lessivage

La nuance avec le lessivage peut résider dans le temps de passage d'un fluide à travers le sol, plus lent dans le cas d'une percolation.

Perméabilité

La perméabilité du sol, exprimée en m.s^{-1} , est sa capacité à transmettre et à laisser circuler l'eau et l'air. Elle est étroitement dépendante de la texture et de la structure du sol, de sa compacité. Un sol fin, de type limon, a une perméabilité k généralement comprise entre 10^{-6} et 10^{-8} m.s^{-1} . Pour une argile elle peut être plus faible encore, de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} m.s^{-1} .

Plasticité

La plasticité d'un sol correspond à la propriété qu'il a de changer de forme, mais non de volume, sous l'effet d'une charge, de garder la forme prise quand la pression disparaît, sans rompre. L'état plastique est un état intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide.

Porosité

La porosité désigne l'ensemble des vides ou interstices, connectés ou non, d'un matériau, pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz). En mécanique des sols, elle est calculée à partir du rapport entre le volume des vides et le volume total de sol.

Portance

La portance d'un sol correspond à sa capacité à résister à la déformation sous charge. La mesure de la portance en laboratoire, pour une réutilisation du sol en terrassements, se pratique par poinçonnement à vitesse constante. L'indice portant immédiat IPI ou l'indice CBR sont deux types d'essais de poinçonnement à l'issue desquels est calculée la portance, par référence à des matériaux type.

Prise (temps de)

La prise d'un liant hydraulique est mesurée sur pâte de ciment (liant hydraulique + eau) ou sur mortier (liant hydraulique + eau + sable) : elle correspond au passage de la mixture d'un état fluide et/ou visqueux à un état rigide et/ou solide.

S

Solidification

La solidification est la transformation du déchet en un solide compact (structure physique solide massive), sans modification du potentiel dangereux du déchet. Le but est de conférer au déchet une structure physique durable dans le temps. Un déchet solidifié n'est donc pas forcément un déchet stabilisé.

Spéciation

La spéciation chimique d'un élément est la distinction entre les différentes formes de liaisons possibles de cet élément dans un environnement donné.

Stabilisation

Au niveau réglementaire, le terme stabilisation désigne l'ensemble des techniques et opérations permettant d'obtenir un déchet stabilisé. Du point de vue technique, la stabilisation consiste à améliorer la rétention chimique des polluants afin de limiter leur solubilité et par conséquent leur rejet dans l'environnement (immobilisation chimique des polluants par formation de composés moins solubles).

T

Teneur en eau optimale

La teneur en eau optimale correspond à la teneur en eau pour laquelle un sol, après compactage Proctor (normal ou modifiée), acquiert une masse volumique sèche maximale.

Z

Zones 1 à 5 ; Classes T0 à T4

Ces classements correspondent respectivement aux classes de performances mécaniques attribuées aux matériaux traités dans les abaques (R_t ; E) figurant dans les GTS 2000 (remblais et couches de forme) et 2007 (couches d'assise de chaussée).

Les niveaux de performance sont croissants de la zone 5 à 1 et de la classe T0 à T4. Un classement en zone 5 ou T0 ne permet pas de valider une réutilisation du matériau, les performances mécaniques étant alors considérées comme trop faibles.

Les classes mécaniques servent ensuite au dimensionnement des ouvrages à réaliser en techniques routières.

I. CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

Le traitement *in situ* des sols pour l'exécution de remblais et de couches de forme s'est développé au cours des trente dernières années en France. Se sont développées simultanément une connaissance des performances mécaniques des sols traités et du comportement des structures ainsi qu'une amélioration des performances et de la fiabilité des matériels de traitement en place.

Aujourd'hui, en raison de ces améliorations techniques continues, les groupes cimentiers et chauffourniers (Syndicat Professionnel des Terrassiers de France, ATILH, Lhoist...) s'accordent à dire que le traitement des sols en place au ciment ou au liant hydraulique routier (LHR) est une technique codifiée, normalisée et éprouvée, compétitive (jusqu'à 30% moins chère que les techniques traditionnelles) et respectueuse de l'environnement (les études d'analyse de cycle de vie montrent que son impact sur l'environnement est inférieur à celui des techniques routières traditionnelles à base de granulats) [Abdo 2008].

En effet, un traitement en place atténue les impacts sur le site d'extraction (réduction des réserves en granulats, nuisances générées et risques induits par les transports, *etc.*) durant la construction et l'entretien de la route (fabrication, transport, déchets) ce qui représente une importante économie d'énergie globale. De plus, cette solution technique alternative permet de réduire la quantité de matériaux déposés en installation de stockage de déchets inertes.

Ainsi, le traitement des sols est actuellement largement utilisé dans les travaux de terrassement, qui représentent une part non négligeable du secteur de la construction et du génie civil, tant pour l'avantage mécanique qu'il présente en permettant la valorisation de matériaux aux caractéristiques géotechniques inadaptées, non utilisables à l'état naturel, que pour ses qualités environnementales. Forts de cette expérience, les professionnels du BTP se sont positionnés sur le Grenelle de l'Environnement en proposant un objectif de valorisation des matériaux géologiques naturels excavés de 100% pour 2020.

En 2000, le volume de sols fins déplacés pour des terrassements en France était estimé à 90 millions de m³ [Cabane 2004]. Seuls 30 à 50% étaient alors traités à la chaux et/ou aux liants hydrauliques pour atteindre les performances mécaniques nécessaires à une réutilisation dans les domaines du génie civil, en terrassement, en couche de forme voire en assise de chaussée.

Le reste était mis en dépôt. Ces chiffres n'ont pas pu être actualisés, faute de données globales sur l'ensemble du territoire. Ainsi, il y a 10 ans, cette alternative n'apparaissait pas encore comme un recours évident, le retour d'expérience sur la durabilité des ouvrages restant limité. Certains défauts de solidification ont été constatés quelques semaines à quelques mois après un traitement en place. Les échecs se manifestent par des caractéristiques mécaniques insuffisantes ou l'apparition de gonflements qui détruisent la rigidité acquise. Ceci a notamment été observé dans le cas de sols riches en sulfate, les cas d'études les plus significatifs étant rapportés dernièrement par Le Borgne [2010] ou Rahmat et Kinuthia [2011].

L'inefficacité du traitement est en général attribuée à des éléments chimiques (physico-chimie) ou minéralogiques (microstructure) perturbateurs [LCPC-SETRA 2000 ; Cabane 2004]. Malgré l'importance économique et environnementale que recouvrent ces problématiques, celles-ci n'ont été que peu explorées à ce jour. L'étude menée ici prolonge les travaux de Cabane (2004), Guichard (2006) et Le Borgne (2010) dans une optique de compréhension des mécanismes responsables de la perturbation de la solidification. Elle repose sur une approche multi-échelles (du m au μm) qui consiste à déterminer les caractéristiques mécaniques, structurales et physico-chimiques des sols avant et après traitement, à court et à long termes. Elle aborde également, en complément des études précédentes, l'influence d'interactions chimiques au sein du sol. Les objectifs généraux visés sont alors d'apporter des moyens de détection avant traitement, d'anticiper les perturbations éventuelles et de proposer des solutions adaptées aux traitements de sols déclarés inaptes suite à la série d'essais recommandée par le Guide technique de Traitement des Sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques (GTS) [LCPC-SETRA 2000 ; LCPC-SETRA 2007].

II. SOLS CONCERNES PAR L'ETUDE ET LIMITES SOUS-JACENTES

Les limons sont les sols majoritairement rencontrés en Basse-Normandie lors de chantiers nécessitant une excavation.

Cette étude limite son domaine d'application à des sols de qualité médiocre d'un point de vue géotechnique mais considérés comme chimiquement inertes. Elle ne concerne pas les sols pollués qui pourraient être considérés comme des déchets dangereux. Ainsi, cette étude ne s'inscrit pas dans le contexte technico-économique développé autour de la dépollution de friches industrielles, auquel sont associées les techniques de stabilisation*/solidification* (S/S).

Par ailleurs, il s'agit de décrire et d'analyser l'influence de la présence d'éléments chimiques dans les sols sur le traitement aux liants hydrauliques auxquels ils pourraient être soumis. L'influence d'agents chimiques extérieurs sur la durabilité des sols traités n'est pas abordée.

Cette étude se base sur la méthodologie suivante, détaillée au Chapitre 3 :

- les sols, après caractérisation géotechnique et physico-chimique, seront soumis à un traitement mixte à base de chaux et de liant hydraulique ;
- l'objectif de valorisation établi est une réutilisation en couches d'assise (technique routière). Cette considération impose des essais géotechniques particuliers et des seuils de

performance à atteindre. Les modalités et les influences générales d'un traitement de sol, ainsi que les paramètres d'étude des sols traités, sont exposés au Chapitre 1. Les résultats de la caractérisation des sols naturels et des sols traités sont rapportés au Chapitre 4 ;

- les facteurs de risque de perturbation de la solidification sont à identifier. Les concentrations en éléments chimiques potentiellement perturbateurs (ions chlorure, sulfate, nitrate et phosphate) étudiées peuvent se situer au-delà des concentrations rencontrées habituellement dans les sols naturels, l'objectif étant de valider un seuil de perturbation de la solidification. L'opération consistant à apporter un élément chimique à un sol pour l'étude de son potentiel perturbateur est qualifiée de dopage ou d'addition. Afin d'approcher l'influence d'interactions chimiques existant dans les sols, il est procédé à des dopages combinés anion-anion ou anion-cation. Les perturbations de la solidification sont abordées de façon théorique au Chapitre 2 ;
- les résultats de la phase expérimentale sont présentés au Chapitre 5. Le seuil de perturbation de la solidification est établi lorsque la présence d'un ou plusieurs anions engendre une instabilité structurelle ou une baisse de performances mécaniques suffisamment importante pour déclarer un sol inapte au traitement. L'influence du dopage est considérée d'abord au travers des réponses géotechniques aux tests d'aptitude. Les conditions de l'essai étant extrêmes, le suivi de la solidification est également assuré en cure normale* ;
- l'analyse de la stabilisation des éléments par des essais de lixiviation* favorise la compréhension de leur comportement au sein du sol traité : leur présence dans l'eau interstitielle permet la détection de processus de précipitation/dissolution à mettre en relation avec des gains/pertes de performances mécaniques. Toutefois, démontrer la stabilisation des éléments traces par exemple n'est pas un objectif en soi. Les hypothèses formulées au vu de l'analyse physico-chimique sont ensuite vérifiées au travers d'observations microstructurales et d'analyses minéralogiques.

Il est évident que, dans le cas d'un chantier, les moyens d'étude sont moins nombreux et que cette approche n'est pas envisageable. Mais c'est à partir de la compréhension des mécanismes d'intervention des éléments perturbateurs qu'il sera possible de proposer une série de tests simples permettant de garantir l'usage efficace du traitement à partir des seuils établis et de parvenir à une optimisation des formulations de traitement en technique routière.

La synthèse bibliographique qui occupe les deux premiers chapitres de cette première partie se présente comme une introduction nécessaire à la compréhension du travail expérimental mis en place au cours du troisième chapitre.

Ainsi, le premier chapitre se veut généraliste, mais cible volontairement les aspects techniques d'un traitement de sol en vue d'une application routière. Il reprend d'abord les mécanismes réactionnels des liants hydrauliques au sein des matériaux cimentaires. Il expose ensuite les modifications structurales induites par le déroulement de ces réactions au sein d'un sol traité aux liants hydrauliques, le compactage s'imposant dans la réalisation de couches d'assise de chaussée. Cette restriction d'usage permet de ne développer que les aspects géotechniques permettant de vérifier l'efficacité de la solidification dans ce cas particulier.

Le deuxième chapitre impose les perturbations chimiques de la solidification des matériaux cimentaires et des sols traités comme une problématique réelle, abordée par nombre d'auteurs, de manière dispersée. Les quatre anions cités par le guide technique de traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques (GTS) [LCPC-SETRA 2007] que sont les chlorures, les sulfates, les nitrates et les phosphates font l'objet de quatre synthèses distinctes. Les aspects géotechniques, physico-chimiques et microstructuraux définissant les perturbations permettent d'envisager l'instauration d'un vaste programme expérimental.

Le troisième chapitre, en précisant l'étendue de ce programme, justifie la collaboration effective et complémentaire et la mobilisation des compétences pluridisciplinaires des laboratoires géotechnique de l'ESITC Caen et physico-chimique de l'UR ABTE (Unité de Recherche en Aliments Bioprocédés Toxicologie et Environnements de l'Equipe de Recherche Qualité des Aliments et des Environnements Aquatiques (QALEA) de l'Université de Caen Basse-Normandie (UCBN)).

Cette synthèse est d'abord destinée à rappeler les principales caractéristiques chimiques, à court et à long termes, d'une pâte de ciment* et par extension des matériaux cimentaires (mortier et béton). En effet, les processus se déroulant au sein d'un matériau traité à la chaux et/ou de liant hydraulique sont considérés comme étant identiques à ceux qui se déroulent au sein d'une matrice cimentaire.

Ces phénomènes sont ensuite rapportés à l'échelle d'un sol traité. Les quantités et les proportions des hydrates* sont différentes, les valeurs de pH, les concentrations en calcium des sols et la porosité* des sols traités compactés sont plus faibles, *etc.*

Sont alors développées les modifications des caractéristiques structurales et mécaniques des sols générées par l'utilisation d'agents chimiques et par des conditions de compactage contrôlées.

Enfin, afin de fixer les paramètres géotechniques d'une étude physique et mécanique des sols traités, leur mode de réutilisation est défini. En effet, du type de valorisation envisagé découle une stratégie d'étude dont le déroulement est explicitement abordé.

Annexes associées

Annexe 1 – Qualité de l'eau de gâchage*

Annexe 2 – Compositions chimiques de liants hydrauliques

Annexe 3 – Compositions chimiques de sols

Note 1. Dans l'ensemble du document ne sera abordé que le traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques.

Afin de ne pas alourdir le texte de répétitions systématiques, les termes « traitement » ou « traité » seront utilisés, sous-entendant l'adjonction « aux liants hydrauliques ».

De même, le terme « liant » sous-entend « liant hydraulique » à moins que le type de liant ne soit précisé.

Note 2. La chimie des ciments étant une chimie des oxydes, l'industrie cimentière utilise une nomenclature simplifiée pour les principaux oxydes. Les équations retranscrites dans le chapitre 1 se réfèrent à cette notation dont l'équivalence est donnée dans le tableau 2.

Tableau 2. Notation cimentière des oxydes

| Notation | Formule chimique | Nom |
|---|--|--|
| A | Al_2O_3 | alumine |
| C | CaO | chaux vive |
| F | Fe_2O_3 | ferrite |
| H | H_2O | eau |
| S | SiO_2 | silice |
| \bar{S} | SO_3 | sulfate |
| C/A | CaO / Al_2O_3 | rapport chaux vive / alumine |
| C/S | CaO / SiO_2 | rapport chaux vive / silice |
| C₂S | $(CaO)_3.SiO_2$ | silicate dicalcique |
| C₃S | $(CaO)_3.SiO_2$ | silicate tricalcique |
| C₃A | $(CaO)_3.Al_2O_3$ | aluminate tricalcique |
| C₄AF | $(CaO)_4.Al_2O_3.Fe_2O_6$ | aluminoferrite tétracalcique |
| C\bar{S}H₂ | $CaSO_4.2H_2O$ | gypse |
| CH | $Ca(OH)_2$ | portlandite ou hydroxyde de calcium ou chaux hydratée |
| CSH | $3(CaO).2(SiO_2).3(H_2O)$ | tobermorite ou silicate de calcium hydraté |
| CAH | $2(CaO)_3.(Al_2O_3).6(H_2O)$ | aluminate de calcium hydraté |
| CASH | $3(CaO).(Al_2O_3).(SiO_2).6(H_2O)$ $2(CaO).(Al_2O_3).(SiO_2).8(H_2O)$ | aluminosilicates de calcium hydraté |
| C\bar{S}H | $3(CaO).(Al_2O_3).3(CaSO_4).32(H_2O)$ | ettringite primaire ou trisulfoaluminate de calcium hydraté |
| C\bar{S}H | $3(CaO).(Al_2O_3).(CaSO_4).32(H_2O)$ | ettringite secondaire ou monosulfoaluminate de calcium hydraté |

I. PHYSICO-CHIMIE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

1. PHYSICO-CHIMIE D'UNE PATE DE CIMENT PURE

Le constituant principal du ciment Portland est le clinker (mélange de 80% de calcaire et 20% d'argile calciné à 1450°C et broyé en poudre fine inférieure à 80µm). Il associe quatre composés anhydres : les silicates tricalciques (C₃S), les silicates dicalciques (C₂S), les aluminates tricalciques (C₃A) et les aluminoferrites tétracalciques (C₄AF). Un régulateur de prise*, le gypse CaSO₄.2H₂O (C \bar{S} H₂), est ajouté au clinker pour modérer la réaction des C₃A au contact de l'eau.

La figure 1 présente, sur deux images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB), la microstructure type d'une pâte de ciment, avec les principaux hydrates qui la composent.

La pâte de ciment hydratée est ainsi constituée de :

- silicates de calcium hydratés (CSH) [figure 1a] issus de l'hydratation des C₂S et C₃S [réactions (1) et (2)] :



Les CSH représentent 60 à 70% du volume de la pâte de ciment hydratée. Ils possèdent une structure mal cristallisée de type gel. Ce sont ces hydrates qui, en se formant à la surface des grains de ciment anhydre, augmentent la cohésion de la pâte.

- portlandite (Ca(OH)₂ ou CH) [figure 1a] issue de l'hydratation des silicates [réactions (1) et (2)]. Elle cristallise sous une forme hexagonale, occupant 20 à 30% du volume de la pâte de ciment. Elle participe peu à l'augmentation de la résistance du matériau cimentaire mais constitue cependant une source de calcium nécessaire aux réactions pouzzolaniques, réactions de durcissement* différées.

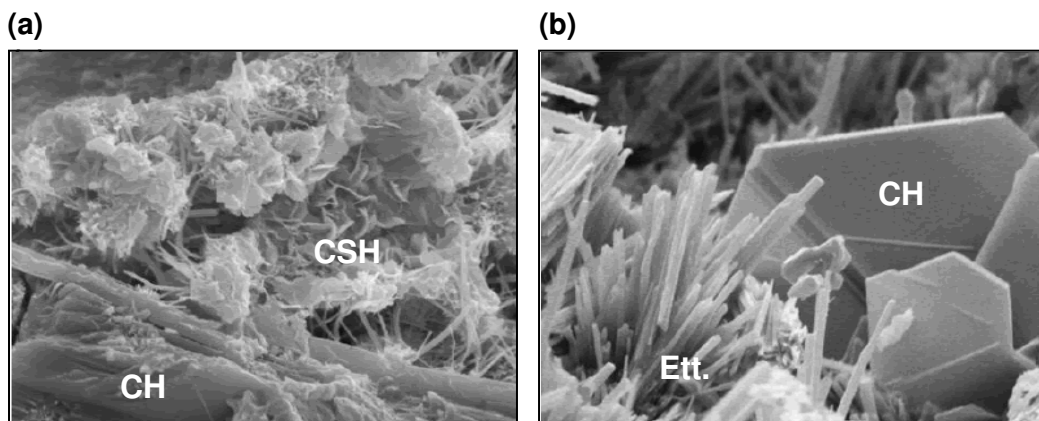


Figure 1. *Eléments constitutifs d'une pâte de ciment*

(a) portlandite (CH) et tobermorite (CSH) (b) portlandite (CH) et ettringite (Ett.)

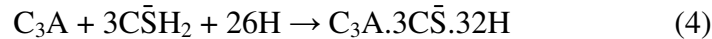
[U.S. Department of Transportation Highway Administration 2009]

- aluminates de calcium hydratés (CAH) issus de l'hydratation rapide des aluminates tricalciques [réaction (3)] :



Les CAH provoquent une prise rapide, diminuent la malléabilité de la pâte et ne participent que peu à l'augmentation de résistance.

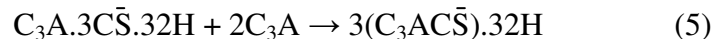
- ettringite primaire (trisulfoaluminate de calcium hydraté, noté $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S}H$ ou $CA\bar{S}H$) issue de la réaction des C_3A (et des C_4AF) avec le gypse [réaction (4)], régulateur de prise :



Elle a une structure trigonale qui s'insère dans la pâte de ciment sous forme de fines aiguilles blanches enchevêtrées, telles qu'elles apparaissent à la figure 1b. Le développement de l'ettringite primaire n'est pas problématique à cet instant car la prise du ciment n'a pas encore eu lieu.

Lorsque l'ettringite primaire se dissout, elle libère des ions sulfate qui se réassocient avec les phases aluminates (C_3A et C_4AF) sous la forme de monosulfoaluminate de calcium hydraté ou :

- ettringite secondaire issue de la réaction des C_3A avec l'ettringite primaire [réaction (5)] :



Le développement de ce minéral expansif est problématique car il s'effectue plusieurs mois voire plusieurs années après la prise des ciments. Cette réaction est aussi appelée formation d'ettringite différée.

Les sulfoaluminates de calcium peuvent occuper 5 à 15% du volume de la pâte de ciment hydratée [Beaucour et Raynaud 2008].

L'évolution physico-mécanique et physico-chimique des pâtes de ciment se déroule principalement au cours des premières minutes suivant la fin du gâchage* selon une cinétique influencée par la température.

La structuration de la pâte intervient sous l'action de forces attractives entre les particules de ciment qui mènent à une floculation* rapide. Les interactions entre le ciment anhydre et les hydrates de ciment sont responsables des propriétés mécaniques du solide formé après la prise.

Dans le cas des matériaux cimentaires, il est admis qu'après 28 jours la quasi-totalité du ciment a réagi, c'est-à-dire que les caractéristiques mécaniques sont presque définitives.

L'hydratation se poursuit ensuite durant plusieurs années, faisant de la porosité et de la répartition porosimétrique des grandeurs évolutives [Nachbaur 1997 ; Gervais 1999]. La répartition dimensionnelle des pores dans les matériaux cimentaires est centrée sur deux classes de 10 et 100nm [Gervais 1999 ; Pipilikaki *et al.* 2009 ; Elaknesawaran *et al.* 2009]. La première correspond à la porosité de gel qui intègre les pores intercrystallins et intracrystallins des CSH. La seconde représente la porosité capillaire, dont le volume et l'organisation

influencent la perméabilité du matériau cimentaire [Gervais 1999]. C'est à partir de ce réseau ouvert que se déroulent les échanges avec le milieu extérieur.

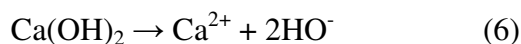
2. MECANISMES D'HYDROLYSE ET STABILITE DES HYDRATES CIMENTAIRES

Le système chimique que représente la pâte de ciment (fort pouvoir basique) est en déséquilibre avec le milieu extérieur (CO₂, pluies acides...). Si des mécanismes de défense se mettent en place au sein des matériaux cimentaires (pouvoir tampon, constitution de barrières protectrices par les produits de réaction...), la lixiviation* implique cependant, à plus ou moins long terme, une dissolution et un transfert des espèces chimiques vers un nouvel équilibre et la précipitation de nouveaux hydrates.

Le pH du milieu environnant apparaît comme le paramètre physico-chimique majeur gouvernant les fronts de dissolution/précipitation.

Le graphique de la figure 2, proposé par Carde [1996], montre l'évolution au cours du temps des concentrations en calcium dissout et du pH dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment soumise à un essai de lixiviation à l'eau.

Dans un premier temps, le pH se trouve tamponné à 12,4. Tant que la totalité de la portlandite n'est pas dissoute, ce pH assure la stabilité des autres hydrates présents. La phase de dissolution de la portlandite est marquée par une augmentation de la concentration en calcium dissout. La réaction de l'hydrate au contact de l'eau [réaction (6)] est alors la suivante :



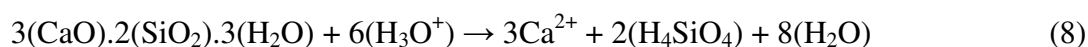
L'augmentation du nombre et de la taille des pores accélère les réactions de dissolution et le transport des éléments dissouts dans la matrice [Lin et Huang 1994].

Toujours sur la figure 2 et relayé par différents auteurs [Gervais 1999 ; Poon *et al.* 2001 ; Guillon 2004 ; Deschamps *et al.* 2006 ; Kamali-Bernard *et al.* 2007], il est observé, dans un second temps, lorsque la totalité de la portlandite est dissoute, une baisse de pH, conduisant alors à une décalcification progressive des hydrates de type CSH et/ou CAH. Cette phase est marquée par des concentrations en calcium relargué moins importantes : le lessivage* de ces hydrates est plus difficile [Picquet 1995 ; Carde *et al.* 1996].

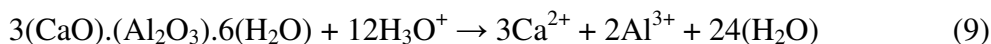
Selon Perlot [2005], la dissolution partielle des CSH répond globalement à l'équation suivante [réaction (7)], en notation cimentière :



Cette réaction simplifiée est transposable aux CSH formés par les réactions (1) et (2) [réaction (8)], après dissolution totale par l'équation chimique :



Dans le cas des CAH, peu solubles, Guillon [2004] énonce la réaction de décalcification [réaction (9)] :



Picquet [1995] ajoute qu'une faible quantité de silicium peut aussi être mise en évidence en solution lors de cette seconde phase, celle-ci provenant de la dissolution d'une partie des CSH.

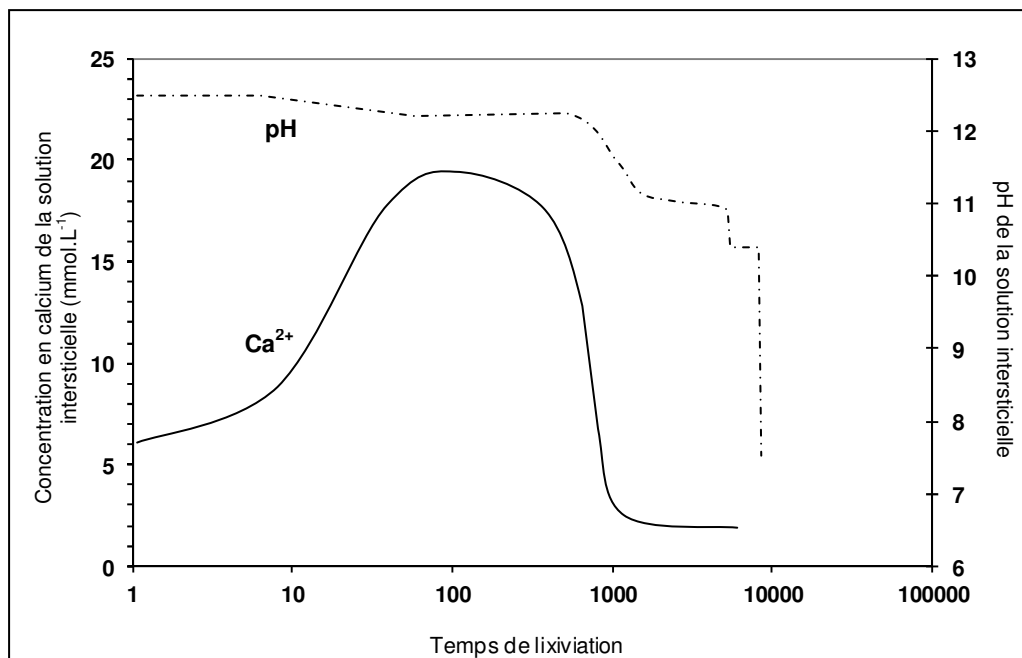


Figure 2. Evolution du pH et des concentrations en calcium dissout de l'eau interstitielle d'une pâte de ciment soumise à lixiviation

[adaptée de Carde *et al.* 1996 ; Andra 2001 dans Le Runigo 2008]

La majeure partie de l'augmentation de porosité est associée à la dissolution de la portlandite plutôt qu'à la décalcification des autres hydrates, qui ne conduit pas à leur dissolution immédiate mais à leur restructuration [réaction (7)] [Perlot 2005 ; Burlion *et al.* 2006 ; Kamali-Bernard *et al.* 2007]. L'augmentation de la porosité abaisse les performances mécaniques. Ainsi la dissolution de la portlandite entraîne une chute d'environ 30% du module élastique* (42 à 29GPa) et d'environ 40% de la résistance à la compression simple (63 à 38MPa) d'un mortier confectionné avec un rapport de masse eau/ciment CEMI* 42,5 E/C de 0,40 [Kamali-Bernard *et al.* 2007]. Kamali *et al.* [2004] montrent que la diminution du module d'élasticité peut atteindre 50% pour une pâte de ciment. Ces observations sont en accord avec celles d'autres auteurs [Carde 1996 ; Kamali 1999 ; Le Bellego 2001].

Il faut cependant mettre en relation le comportement à la lixiviation des matériaux cimentaires avec le type de liant hydraulique employé. La figure 3, tirée de l'étude de Carde [1996], propose de mettre en relation la diminution des résistances à la compression simple de deux pâtes de ciment sous lixiviation avec le volume d'hydrates décalcifiés par le passage en solution du calcium de CH, CSH et CAH [réactions (6) à (9)]. Il est observé dans les deux cas que la perte de résistance augmente avec la décalcification croissante des hydrates.

Un ciment Portland CEMI et un ciment Portland composé CEMII sont utilisés pour évaluer leur comportement sous lixiviation. Il est observé que la pâte de ciment confectionnée avec le CEMI résiste moins bien que celle à base de CEMII. En effet, dans le cas d'un ciment CEMI la proportion de portlandite formée est plus importante que dans le cas d'un ciment avec additifs pouzzolaniques. Le phénomène de dissolution de la portlandite induit par la circulation d'eau est donc plus important dans le cas des ciments CEMI et résulte, par conséquent, en une plus forte augmentation de porosité. Celle-ci explique la plus faible résistance de la pâte de ciment CEMI exposée à une circulation d'eau.

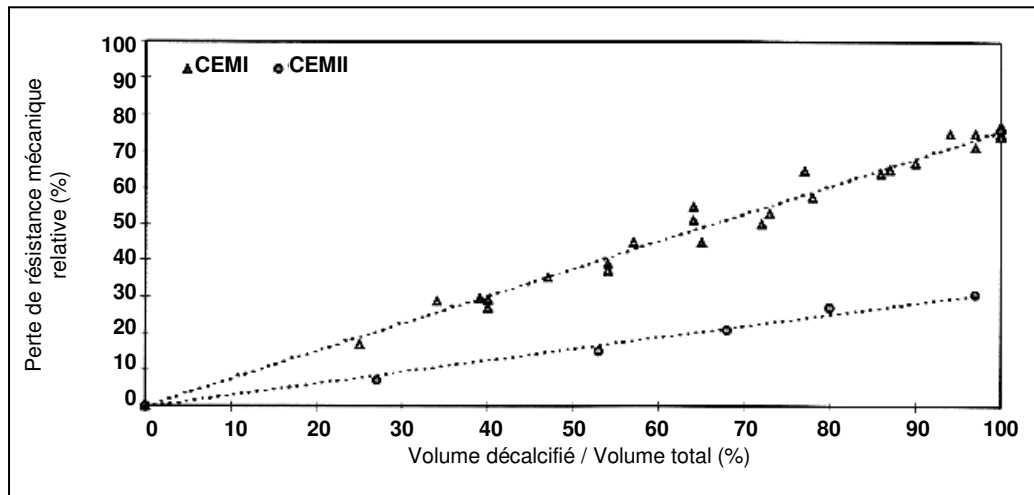


Figure 3. Evolution de la résistance mécanique d'une pâte de ciment CEMI et d'une pâte de ciment CEMII en fonction de leur état d'altération [adaptée de Carde et al. 1996]

Ces processus physico-chimiques se déroulent de façon similaire au sein des matériaux traités. Il est cependant fondamental de les rapporter une échelle plus adaptée, un sol traité constituant un milieu structurellement différent dans lequel le taux d'hydrates développés est moindre.

II. TECHNIQUE DE SOLIDIFICATION/STABILISATION APPLIQUEE AUX LIMONS

1. CARACTERISATION GENERALE DES LIMONS

La classification des limons diffère selon le domaine d'étude. Le géologue* entrevoit les limons comme des formations superficielles extrêmement répandues [Foucault et Raoult 2010]. Ils se rencontrent constamment lors des travaux de terrassement routiers et autoroutiers en France.

Pour le géotechnicien, le limon désigne une fraction granulométrique intermédiaire entre argile et sable, c'est-à-dire la fraction granulométrique $2/63\mu\text{m}$ et, par extension, une famille de sols où cette fraction prédomine [Holtz et Kovacs 1996 ; Robitaille et Tremblay 1997 ; Dupain et Saint-Arreman 2009].

Une distinction limon fin (LF) $2/20\mu\text{m}$ / limon grossier (LG) $20/50\mu\text{m}$ apparaît dans les bases de données de l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA).

Les critères de classification d'un sol selon le Guide technique des Terrassements Routiers (GTR) [LCPC-SETRA 1992] et la norme NF P11-300, rassemblés sur la figure 4, font intervenir :

- sa granulométrie : dimension maximale des grains (D_{max}), fraction inférieure à $80\mu m$;
- son argilosité : activité argileuse ou capacité d'adsorption des argiles du sol déterminée par sa valeur au bleu (VBs), indice de plasticité* (IP) par ses limites d'Atterberg (w_L et w_P).

Les limons sont inclus dans la classe des sols fins (classe A) définie par le GTR. Cette classe, très courante en France, améliorée par un traitement mixte chaux-liant hydraulique, est utilisée comme matériau de couche de forme [Cabane 2004 ; Abdo 2008 ; Chardard et Gandille 2008].

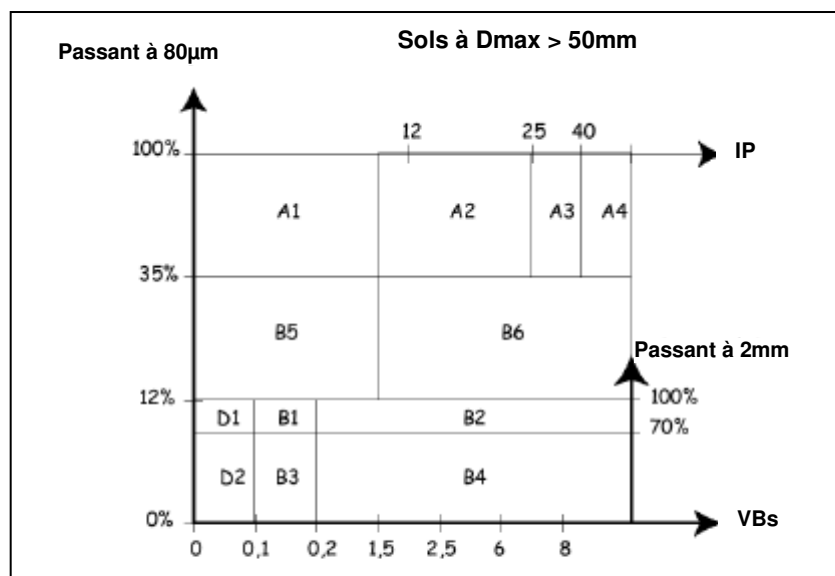


Figure 4. Classification des sols [LCPC-SETRA 1992]

Une deuxième étape de classification permet de définir l'état hydrique du sol. Cette précision appelle la détermination de :

- la teneur en eau naturelle (w_{nat}) et de la teneur en eau optimale* (w_{OPN}), teneur en eau pour laquelle un compactage Proctor normal permet d'obtenir une masse volumique sèche maximale ;
- ou de l'indice portant immédiat (IPI) à la teneur en eau naturelle, qui caractérise la portance* du sol immédiatement après son compactage, c'est-à-dire sa résistance au poinçonnement.

Le comportement mécanique d'un sol est lié aux teneurs en argile, en matières organiques (M.O.) et en eau :

- le terme argile regroupe des minéraux chimiquement et physiquement différents dont les particules n'excèdent pas $2\mu m$ de diamètre équivalent (minéraux assimilés à des particules

sphériques), d'origine détritique ou chimique. La surface spécifique des minéraux argileux varie de $15\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la kaolinite à $800\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour la smectite.

L'affinité importante de la fraction argileuse pour l'eau joue sur des propriétés telles que la plasticité, les phénomènes de retrait/gonflement, la compressibilité* et la cohésion* tout en diminuant la perméabilité* et l'angle de frottement interne*.

- le terme M.O. regroupe des composés à base de molécules carbonées, constitués de débris et de déchets de toute nature (végétation, microorganismes, *etc.*) ainsi que de composés issus de leur dégradation biotique ou abiotique.

Par interaction avec la fraction argileuse (formation du complexe* argilo-humique), la fraction organique augmente la plasticité, la porosité* et la compressibilité du sol et ralentit sa consolidation*. Le Guide technique de Traitement des Sols à base de chaux et/ou de liants hydrauliques (GTS) [LCPC-SETRA 2000] recommande une teneur en M.O. maximale de 1% dans le sol à traiter pour garantir l'efficacité d'un traitement.

- la teneur en eau et la composition chimique de l'eau interstitielle influent sur la plasticité, la cohésion et la porosité d'un sol.

La présence de certains anions (chlorure Cl^- , sulfate SO_4^{2-} , nitrate NO_3^- , orthophosphate PO_4^{3-}) dans l'eau libre du sol ou dans l'eau qui pourrait servir à humidifier le sol lors du traitement peut altérer l'action des produits de traitement [LCPC-SETRA 2000]. La qualité de l'eau est soumise aux prescriptions de la norme NF P98-100. Elle doit être pratiquement équivalente à celle d'une eau potable (annexe 1).

Il est donc important de tenir compte de la composition minéralogique et géochimique du sol. C'est au travers de ces deux paramètres que sont en général recherchées les origines de perturbations de la solidification de matériaux traités.

2. ACTIONS D'UN TRAITEMENT MIXTE CHAUX-LIANT HYDRAULIQUE

Le traitement de sols avec une valeur au bleu (VBs) supérieure à 1 requiert l'emploi de 1 à 2% de chaux. L'utilisation d'un liant hydraulique seul s'applique à des matériaux plus sableux ($\text{VBs} \leq 1$) avec des dosages de l'ordre de 5 à 7% [Kinuthia *et al.* 1999 ; Puiatti 2005 ; Malviya et Chaudhary 2006 ; Abdo 2008 ; Chardard et Gandille 2008].

L'apport en chaux doit être suffisant pour conférer au sol une portance immédiate lui permettant de supporter la circulation des engins de chantier. L'apport d'un ciment ou d'un liant hydraulique routier doit permettre de développer les performances mécaniques exigées pour une valorisation du matériau en assise de chaussée. En outre, le traitement doit permettre d'assurer la durabilité de la sous-couche routière.

Sur la base des propositions énoncées par le guide technique « Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques. Application à la réalisation des remblais et des couches de forme » [LCPC-SETRA 2000], la formulation à appliquer pour un sol de classe A_1 est de 1% de chaux vive et 7% de CEMII 32,5. La diversité des sols, tant par leur nature que par leur teneur en eau naturelle, ne permet cependant pas de proposer une formulation générale et celle-ci est souvent adaptée selon l'expérience des entreprises. De plus, les caractéristiques

physico-chimiques des liants, les conditions de mélange (dosages, ordre d'introduction, durée de malaxage, température de cure*...) et de mise en œuvre (compactage, teneur en eau...) influencent l'efficacité du traitement.

2.1. CHOIX D'UN LIANT HYDRAULIQUE

Si la mise au point de liants spécifiques a été entreprise lors de différentes recherches (*ex.* : métakaolin, procédé Novosol, *etc.*), le ciment Portland composé (classe CEMII) et les liants hydrauliques routiers (LHR) restent les principaux liants utilisés pour le traitement des sols [Sheffield *et al.* 1987 ; Conner et Hoeffners 1998 ; Malviya et Chaudhary 2006].

D'autres constituants viennent s'ajouter ou se substituer : laitier de hauts-fourneaux, scories, cendres volantes ou silicates remplacent partiellement (5 à 20%) ou totalement le clinker d'un ciment Portland CEMI [Loest et Wilk 1998 ; Voirin *et al.* 2001 ; Harris *et al.* 2004 ; Malviya et Chaudhary 2006 ; Azzouz 2006 ; Degrez 2008].

Les propriétés de la chaux vive utilisée pour le traitement de sol sont définies par les normes NF P98-101 et NF P98-102 (réactivité, granulométrie, *etc.*) et plus récemment par les normes NF EN 459-1 et NF EN 459-2.

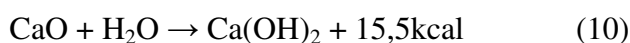
Les ciments courants (classes CEMI à V) ont été utilisés en traitement de sol majoritairement jusqu'aux années 1980. Leurs caractéristiques sont définies par la norme NF EN 197-1.

Par la suite, ils ont été progressivement remplacés par les LHR, plus appropriés aux conditions et aux exigences de mise en œuvre des matériaux de partie supérieure de terrassement (PST), de remblais et de couches de forme [Cimbéton 2004 ; Rossi *et al.* 2007]. Il peut en effet être envisagé d'optimiser leur composition pour les adapter à un type de sol particulier ou à des conditions de mise en œuvre spécifiques (période de l'année, conditions climatiques, contraintes d'organisation de chantier, *etc.*). La composition, les spécifications et les critères de conformité des LHR sont régis par la norme NF P15-108. Un tableau récapitulatif de teneurs moyennes en oxydes de différents liants hydrauliques est proposé en annexe 2. Une recherche permanente et des études ciblées sont menées par les industriels pour améliorer encore la spécificité de ces produits.

2.2. MECANISMES PHYSICO-CHIMIQUES DU TRAITEMENT MIXTE

2.2.1. ABAISSEMENT DE LA TENEUR EN EAU NATURELLE

L'hydratation de la chaux vive [réaction (10)] [LCPC-SETRA 2000] est une réaction exothermique qui provoque une consommation/évaporation de 1% de la teneur en eau du sol pour 1% de chaux apportée par rapport à la masse sèche.



Un abaissement de teneur en eau de 0,3 à 0,5% lors de l'apport de 1% de liant hydraulique par rapport à la masse sèche du sol est constaté, répondant à ce même principe.

2.2.2. FLOCCULATION DES ARGILES

L'utilisation de chaux vive permet de modifier la structure d'un sol : la floculation des particules du sol modifie sa consistance et le fait passer d'un état plastique à une structure grumeleuse stable.

2.2.3. REACTIONS D'HYDRATATION

L'ajout de chaux déclenche une augmentation immédiate du pH du sol dont l'ampleur est fonction du pH initial du sol, les valeurs extrêmes de pH mesurées sur les sols naturels étant comprises entre 2 et 11, et de la quantité de chaux ajoutée. Le pH des sols peut ainsi atteindre une valeur maximale de 12,4, équivalente à celle obtenue pour une solution saturée en portlandite CH [Le Runigo 2008].

A cette valeur de pH, des silicates et des aluminates de calcium hydratés (CSH, CAH, CASH) se forment, produits de réaction argiles-chaux-liant hydraulique (ciment, LHR, *etc.*) [réactions (1) à (5)], enrobant et liant les grains du sol traité.

Xing *et al.* [2009] montrent, au travers des résultats regroupés à la figure 5, qu'il existe une relation entre le développement des performances mécaniques (résistance à la compression simple R_c) d'un sol traité et la formation des hydrates CAH et CSH. En effet plus le développement de ces hydrates est important, plus R_c est élevée. Les composés calciques provenant de l'hydratation des liants portent ainsi une part importante de la structure [Burlion *et al.* 2006 ; Xing *et al.* 2009].

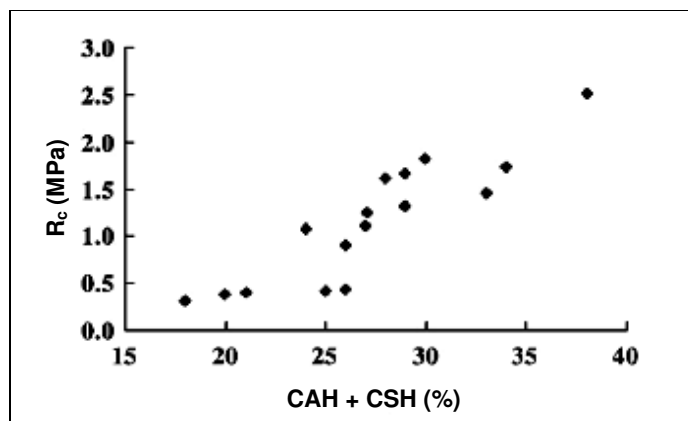


Figure 5. Relation entre la formation des hydrates CAH et CSH et le développement des résistances à la compression simple d'un sol traité [Xing *et al.* 2009]

La formation progressive de ces nouvelles phases diminue la porosité et modifie la répartition dimensionnelle des pores [Choquette *et al.* 1987 dans Le Runigo 2008]. Ces évolutions sont influencées par la durée et la température de cure [Bell 1996].

La vitesse de formation des produits cimentaires issus d'un traitement à la chaux des sols reste faible. Les hydrates formés sont souvent mal cristallisés ou présents en trop faible quantité pour être détectables par des méthodes d'analyse de diffraction des rayons X (DRX), d'analyses thermogravimétriques (ATG) ou des observations au microscope électronique à

balayage (MEB) [Le Runigo 2008]. Le développement des phases cimentaires n'est souvent pas suffisant pour permettre une utilisation en couches d'assise ($R_c < 1\text{MPa}$) [Rey *et al.* 2000]. Ainsi, l'objectif d'un traitement complémentaire au liant hydraulique est de former rapidement les hydrates calciques.

La cohésion permanente développée dépend de la nature du matériau traité, du type et du dosage de liant, des conditions de compactage, de la température du milieu et de l'âge du mélange.

2.2.4. REACTIONS POZZOLANIQUES

Les réactions pouzzolaniques sont des réactions d'hydratation plus ou moins lentes (pouvant se déclencher quelques semaines après le début de l'hydratation et se déroulant sur des périodes de quelques jours à quelques années) qui peuvent se produire en fonction de la minéralogie du matériau à traiter, du pH et/ou de la quantité de calcium disponible dans le milieu. La figure 6 permet d'expliquer les processus de dissolution/précipitation qui se déroulent alors en présentant les courbes de solubilité de la silice SiO_2 , de l'alumine Al_2O_3 , du carbonate de calcium CaCO_3 et de la portlandite Ca(OH)_2 en fonction du pH du milieu. Ainsi, à un pH de 12,4, les molécules de silice et d'alumine dissociées réagissent avec le calcium apporté par les produits de traitement pour former de nouveaux hydrates comme les silicates de calcium hydratés (CSH) [réaction (11)], les aluminates de calcium hydratés (CAH) [réaction (12)] ou encore les aluminosilicates de calcium hydratés (CASH) [réactions (13) et (14)].

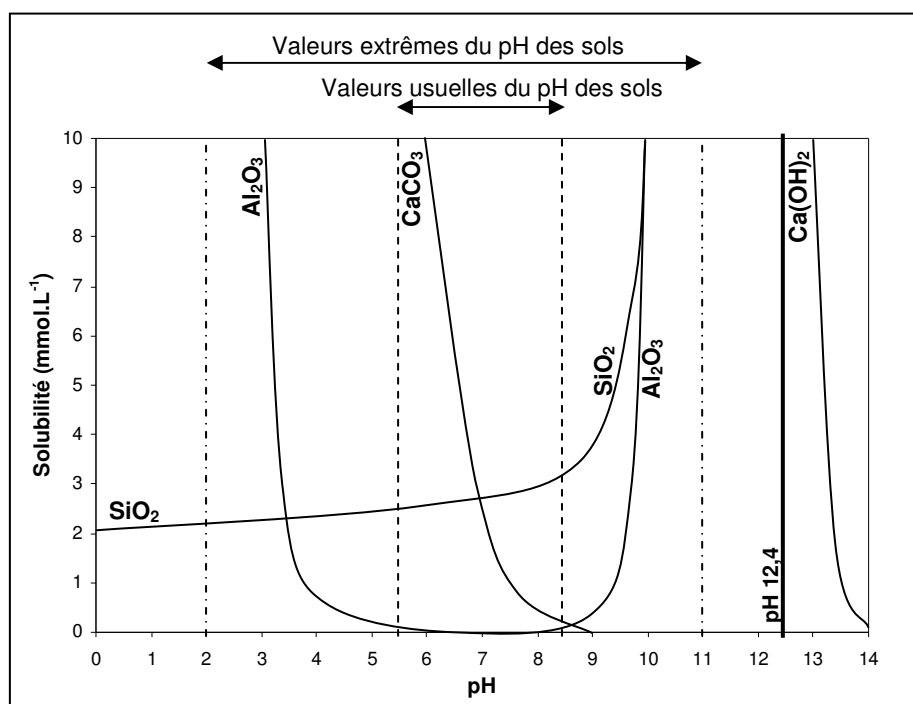
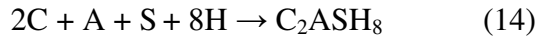
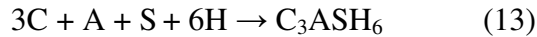
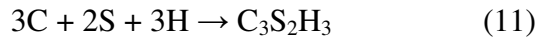


Figure 6. Diagramme de dissolution/précipitation des phases cimentaires en fonction du pH [adapté de Loughnan 1969 dans Le Runigo 2008]



La nature des hydrates formés au cours des réactions pouzzolaniques dépend de la nature des argiles présentes dans le sol.

La formation de ces nouveaux hydrates initie une seconde phase de développement des performances mécaniques : la résistance du matériau évolue lentement après 28 jours.

Le fort pH induit par l'ajout de chaux diminue avec l'âge de cure du fait de la consommation des ions HO^- lors de la formation de composés cimentaires. Il est supposé qu'au bout d'un certain temps le pH atteint ne serait plus suffisant pour entraîner la formation de produits cimentaires. Toutefois, ce seuil reste indéterminé [Le Runigo 2008].

2.2.5. CARBONATATION

Une dernière réaction peut avoir lieu avec la chaux hydratée : la carbonatation. Il s'agit de la formation de carbonate de calcium au contact du CO_2 de l'air [réaction (15)] :



Le processus est généralement considéré comme néfaste puisqu'il conduit à la consommation d'une partie de la chaux pour la formation de carbonates dont les propriétés liantes sont moindres comparées à celles des composés cimentaires qui auraient pu être formés. Par ailleurs, la carbonatation inhibe les réactions pouzzolaniques [Paige-Green 1984 ; Lelong 2008]. Bagonza *et al.* [1987] indiquent que la carbonatation d'un sol argileux traité à la chaux implique une baisse de sa résistance à la compression simple de 30 à 80%.

2.2.6. MODELE MICROSTRUCTURAL : SYNTHESE DES MECANISMES DE SOLIDIFICATION

Un modèle microstructural et physico-chimique de sol fin apte au traitement mixte a été proposé par Cabane [2004] et reporté à la figure 7.

Ce schéma structural est vérifié sur différents sols de type A_1 , A_2 et B_5 avec une formulation de traitement de 1% de chaux et 5% de ciment CEMII/B 32,5 :

- le sol est un assemblage de divers minéraux (argiles, calcite, quartz, *etc.*) de différentes tailles et de fluides interstitiels occupant les pores ;
- l'action mécanique du malaxage découpe le sol en agrégats de minéraux de taille centimétrique à décimétrique ;
- l'ajout de chaux provoque la floculation des argiles. Ce réarrangement des particules du sol fait place à un ensemble d'agrégats ou grumeaux (limites en pointillés noirs sur la figure 7). La figure 8a permet de visualiser cette forme particulière, correspondant au zoom 1 de la figure 7, au MEB ;

- le compactage permet l'agglomération des grumeaux laissant entre eux une porosité ;
- les grumeaux, plus ou moins déformés lors du compactage, sont liés entre eux par le ciment qui forme alors une coque externe lisse et régulière d'environ 30µm d'épaisseur (en rouge sur la figure 7). Cette liaison est mise en évidence sur l'image MEB de la figure 8b qui fait référence au zoom 2 prédéfini sur le schéma de la figure 7. La partie interne des grumeaux ne présente pas de différence notable avec le sol non traité ;
- après 90 jours de cure normale à 20°C, sous la coque, de nouveaux hydrates viennent renforcer la structure interne du grumeau.

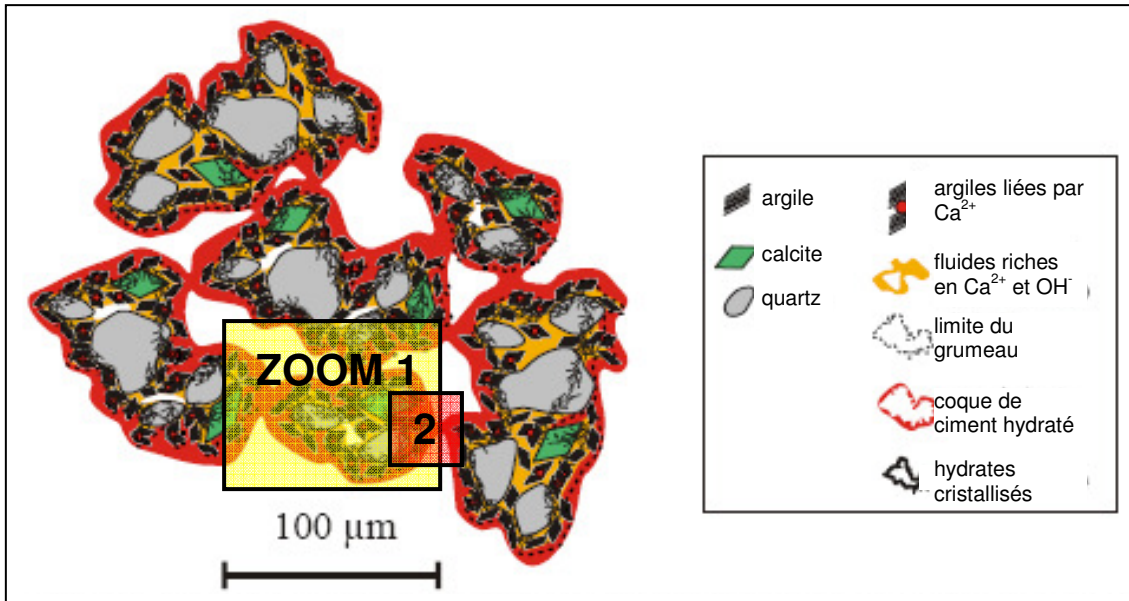


Figure 7. Représentation schématique de la structure d'un sol fin solidifié au-delà de 90 jours de cure [Cabane 2004]

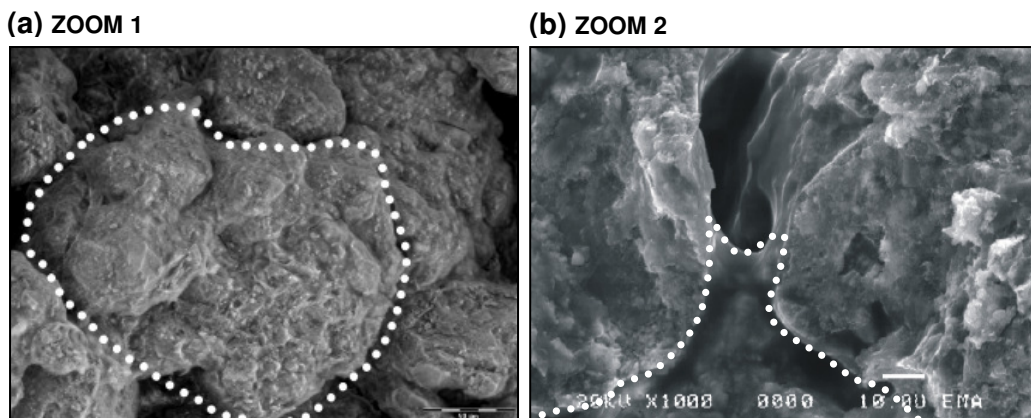


Figure 8. Microstructure d'un limon traité à 1% de chaux et 5% de CEMII/B 32,5
(a) grumeau (b) coque de ciment [Cabane 2004 ; Lelong 2008]

Ainsi, l'évolution rapide des propriétés mécaniques au cours des premiers mois correspond à la prise et au durcissement du ciment hydraté. L'évolution plus lente au-delà de trois mois

peut être attribuée au développement des hydrates de 2^{ème} génération provenant de réactions pouzzolaniques.

Guichard [2006] ou Le Borgne [2010] observent un arrangement structural similaire dans le limon de Louche traité à 2% de chaux et 6% de LHR Roc AS et dans le limon du Val d'Europe traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMI ou CEMII.

La présence de CSH, de portlandite et d'ettringite à la surface de grumeaux de boues ou de sols traités est identifiée distinctement, au cours d'observations microscopiques, par Malliou *et al.* [2007] ou par Zhu et Liu [2008].

Cependant, la structure en grumeaux n'est pas systématiquement reconnue : Le Runigo [2008] ou Deneele [2008] reconnaissent l'existence de réactions pouzzolaniques dans le limon de Jossigny traité à 1 ou 3% de chaux sans que la présence d'agrégats soit formellement identifiée. Le ciment ou le LHR semblent donc importants pour figer la structure dans une gangue d'hydrates cimentaires.

2.3. EVOLUTION DES PROPRIETES GEOTECHNIQUES

La figure 9, extraite du GTS [LCPC-SETRA 2000] et reprise par Rossi *et al.* [2007], donne l'allure générale des courbes Proctor normal ($\rho_d = f(w)$) [figure 9a], IPI ($IPI = f(w)$) et I.CBR ($I.CBR = f(w)$) [figure 9b] d'un sol de classe A₁ avant et après traitement à la chaux.

La figure 9a montre une évolution de la courbe Proctor du sol traité (courbe bleue) : elle est plus aplatie, ce qui traduit une insensibilité à l'eau du matériau. Le caractère exothermique de la réaction d'hydratation de la chaux [réaction (10)] conduit par ailleurs à une diminution de la masse volumique sèche optimale (ρ_{dOPN}) et à une augmentation de la teneur en eau optimale Proctor (w_{OPN}) dues à la réorganisation des particules du sol en agglomérats.

La figure 9b montre une amélioration de l'indice portant immédiat (IPI) et de l'indice CBR (California Bearing Ratio ou indice portant californien) (courbe bleue trait plein et courbe bleue trait pointillé) qui définissent la portance du sol c'est-à-dire sa capacité à supporter les charges qui lui sont appliquées. En effet à la teneur en eau optimale w_{OPN} du sol naturel, proche de w_{12} , l'IPI du sol est de 10 et son I.CBR de 8. Ils passent après traitement, à w_{f2} , à 20 et 25 respectivement.

La tendance est confirmée par Bocciardi et Nicaise [2008] : lors du traitement d'un limon à 1% de chaux et 5% de ciment, l'optimum Proctor d'un limon passe de (14% ; 1,95Mg.m⁻³) à (16% ; 1,92Mg.m⁻³), l'IPI de 20 à 35 et l'I.CBR de 5 à 235.

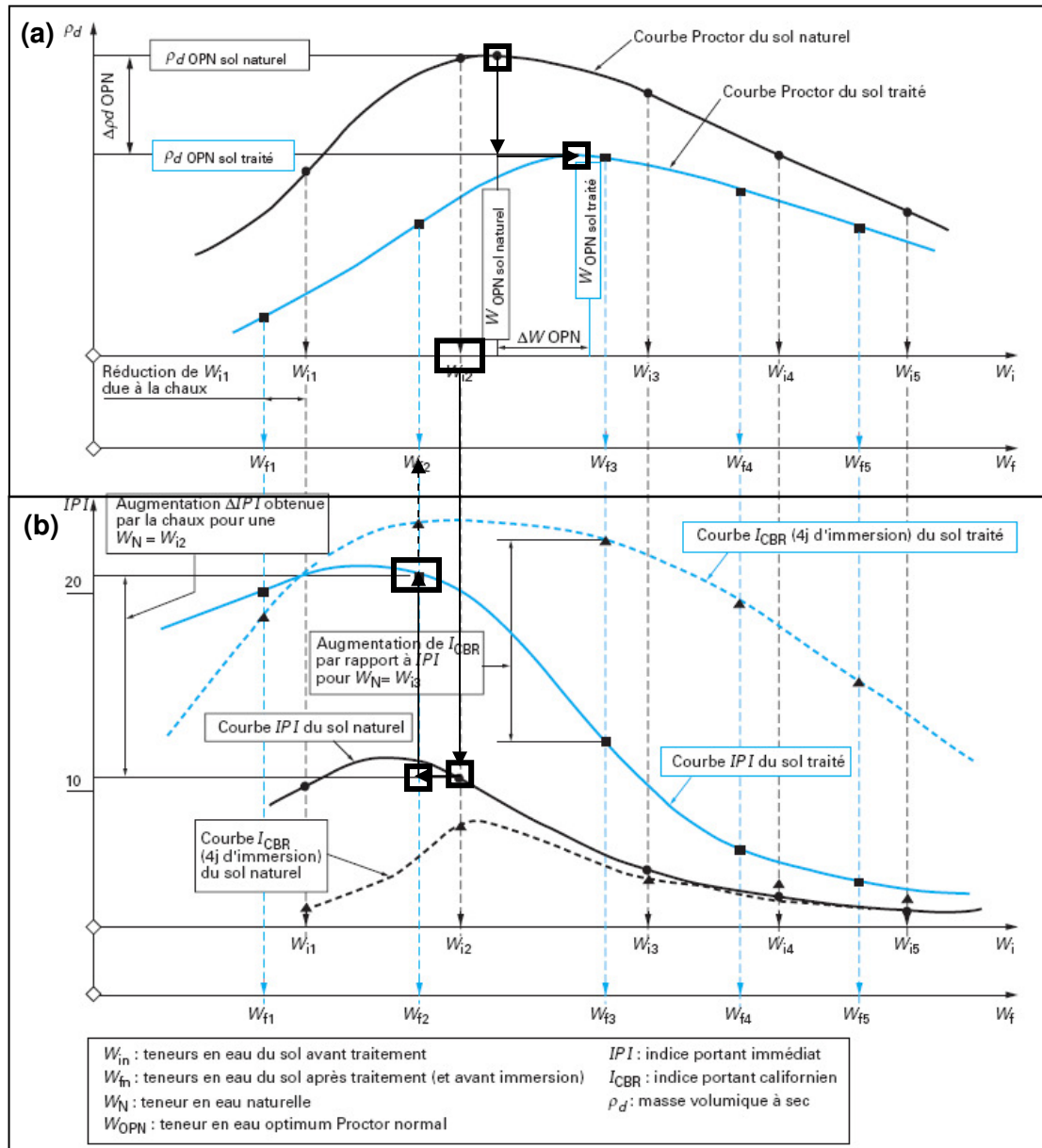


Figure 9. Modification des caractéristiques de compactage et de portance d'un sol après traitement à la chaux

(a) Modification de l'optimum Proctor d'un sol traité à la chaux [Rossi *et al.* 2007]

(b) Modification de l'IPI et de l'I.CBR d'un sol traité à la chaux [Rossi *et al.* 2007]

Il est par ailleurs constaté une amélioration immédiate de l'ouvrabilité* et des résistances mécaniques qui se traduit par :

- une réduction de la plasticité marquée par un abaissement de l'indice de plasticité (IP), résultat de l'augmentation de la limite de plasticité (w_p) et de la diminution de la teneur en eau (w). Le processus est schématisé sur la figure 10 : la partie supérieure du schéma présente le comportement du sol naturel, la partie inférieure reprend les effets d'un traitement sur l'évolution des limites d'Atterberg ;

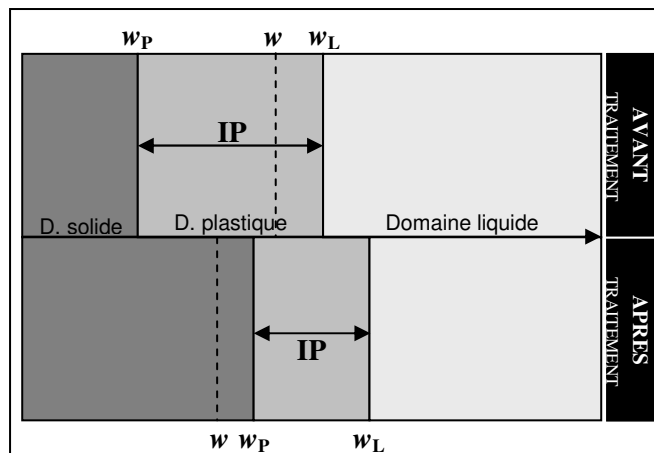


Figure 10. Modification des limites d'Atterberg d'un sol après traitement à la chaux
[adaptée de Fediex 2009]

- une amélioration de la résistance à la compression simple (R_c) :

La résistance à la compression simple d'un sol traité à 2% de chaux passe de 0,30MPa à 24h de cure à 0,45MPa à 28j, puis à 0,50 après 360j. Pour un traitement à 6% de chaux les résistances aux mêmes échéances sont de 0,40, 0,90 et 1,00MPa [Fediex 2009].

L'apport de 3% de LHR permet à un limon de classe A_1 de développer des R_c de 1,10MPa à 28j et de 1,19MPa à 60j. Un dosage de 4% de LHR permet d'atteindre 1,70MPa à 60j. Cette même résistance est obtenue pour 5% de LHR à 28j [Abdo 2008 ; Chardard et Gandille 2008].

- une amélioration de la résistance à la traction indirecte (R_{it}) (mesure indirecte de la résistance à la traction) et une augmentation du module d'élasticité (E) :

L'apport de 3% de LHR permet à un limon de classe A_1 de développer des R_{it} de 0,16MPa à 28j, de 0,27MPa à 60j et de 0,28MPa à 90j avec des modules d'élasticité respectifs de 3897MPa, 5112MPa et 5301MPa.

Un traitement à 5% de LHR permet d'obtenir un couple (R_{it} ; E) de (0,40MPa ; 8505MPa) à 90j [Abdo 2008 ; Chardard et Gandille 2008].

- une amélioration des paramètres de cisaillement, c'est-à-dire de l'angle de frottement interne φ et de la cohésion c :

Lors d'un essai triaxial consolidé non drainé (CU) à 90j les caractéristiques intrinsèques (c ; φ) du limon de Jossigny naturel (classe A_1) sont (19kPa ; 27°). Un traitement à 1% de chaux permet d'obtenir (60kPa ; 32°) tandis qu'un traitement à 3% de chaux permet d'atteindre (74kPa ; 33°) [Cuisinier 2008].

Les résultats d'essais de cisaillement direct menés sur un limon de classe A_2 révèlent des caractéristiques intrinsèques de (0kPa ; 33°). Après traitement à 2% de ciment, les caractéristiques de cisaillement à 28 jours évoluent vers (120kPa ; 40°). Un traitement à 4% de ciment permet d'enregistrer (340kPa ; 52°) [Gay et Schad 2000].

- un changement de comportement du sol qui passe d'un mode ductile* pour de faibles dosages et de courts temps de cure à un mode de rupture fragile avec l'augmentation de ces

deux paramètres [Gay et Schad 2000 ; Balasubramamiam *et al.* 2005 ; Sariosseiri et Muhunthan 2009].

3. INFLUENCE DU MODE DE COMPACTAGE SUR L'EVOLUTION DES PERFORMANCES MECANIQUES

La solidification d'un sol dépend fortement de son compactage, complémentaire au traitement aux liants hydrauliques. Les paramètres de compactage, énergie et teneur en eau, influencent la porosité et la perméabilité du sol traité. Une porosité faible favorise le gain de performances mécaniques à court terme, les hydrates cimentaires assurant rapidement la liaison entre les grains du sol, tandis qu'une perméabilité faible permet d'assurer la durabilité du matériau traité à long terme.

3.1. POROSITE ET PERMEABILITE D'UN SOL TRAITÉ

Après traitement et compactage à l'optimum Proctor normal (OPN) d'un sol fin, la taille et le nombre des pores micrométriques diminuent, le volume poreux total est réduit, les agrégats d'argiles sont plus petits, plus nombreux, plus arrondis, formant un assemblage plus compact et plus résistant [Khatab 2002 ; Cabane 2004 ; Le Runigo 2008].

Le tableau 3 regroupe les résultats obtenus lors de quatre études expérimentales sur l'évolution de la répartition dimensionnelle des pores dans des sols traités à la chaux compactés à l'OPN. Cabane [2004], Bin *et al.* [2007], Cuisinier *et al.* [2008] et Le Runigo [2008] montrent que, globalement, la contraction des agrégats de sol entraîne la disparition des pores supérieurs à 1000nm, la diminution du nombre de pores compris entre 100 et 1000nm, l'apparition d'une classe à 50nm et entraîne une diminution du nombre de pores inférieurs à 3nm. Entre 7 et 25 jours, le nombre de pores compris entre 10 et 100nm augmente.

Le Runigo [2008] apporte des précisions quant aux variations induites par une modification des paramètres de compactage. Un compactage du côté humide (+ w) augmente la proportion de pores de 50 et 400nm. L'augmentation de l'énergie de compactage (+ ϵ) à la teneur optimale n'affecte pas la distribution des pores inférieurs à 1000nm et n'a que peu d'effet sur les pores supérieurs à 1000nm. Ces derniers sont associés à la macrostructure à l'origine du contrôle de la perméabilité des sols.

Tableau 3. *Ordre de grandeur de la taille des pores dans un sol fin compacté après traitement à la chaux*

| Référence | Matériau | Compacité | Age de cure (j) | Taille des pores (nm) | | |
|--|---------------------------|-----------|---------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| | | | | 1-10nm | 100-1000nm | >1000nm |
| Cabane [2004] | sol + CaO | OPN | non précisé | pas d'effet relevé | diminution 100-1000 | disparition des pores > 1000nm |
| Bin <i>et al.</i> [2007] Cuisinier <i>et al.</i> [2008] | sol + CaO | OPN | non précisé | diminution des pores < 3nm | augmentation 50 | 10-3000 |
| Le Runigo [2008] | sol | OPN | après compactage | pas d'effet relevé | 400 | 2000 |
| | Limon de Jossigny + 3%CaO | OPN | <i>immédiatement après traitement</i> | | apparition 50 | disparition des pores > 2000nm |
| | | | <i>entre 7 et 25 jours</i> | | augmentation 10-100 | diminution des pores > 1000nm |
| | | + w' | <i>immédiatement après traitement</i> | | augmentation 50-400 | pas d'effet relevé |
| | | + ε | <i>immédiatement après traitement</i> | | pas d'effet sur les pores < 1000nm | pas d'effet relevé |

La figure 11 récapitule les différents résultats de perméabilité du limon de Jossigny obtenus par Le Runigo [2008] en fonction du dosage en chaux (0, 1 et 3%) et des conditions de compactage (optimum Proctor normal OMC-NE, sous-compacté OMC-LE, compacté du côté humide WMC-NE).

Cette synthèse montre que de faibles variations de perméabilité sont observées en fonction du dosage en chaux. En effet, les incertitudes de mesures ne permettant pas d'avancer une diminution de perméabilité avec l'augmentation du dosage. Le traitement n'affecte pas de manière significative la macrostructure du limon. L'auteur précise que l'utilisation d'un dosage élevé en liant permet cependant de s'affranchir de la variabilité significative de perméabilité et d'augmenter les performances mécaniques.

Toujours à partir de la figure 11, il est possible de voir que, quel que soit le dosage en liant considéré, la perméabilité diminue avec l'augmentation de l'énergie de compactage (de LE à NE) et de la teneur en eau de compactage (de OMC à WMC). La microstructure est alors plus homogène et la macroporosité plus fermée.

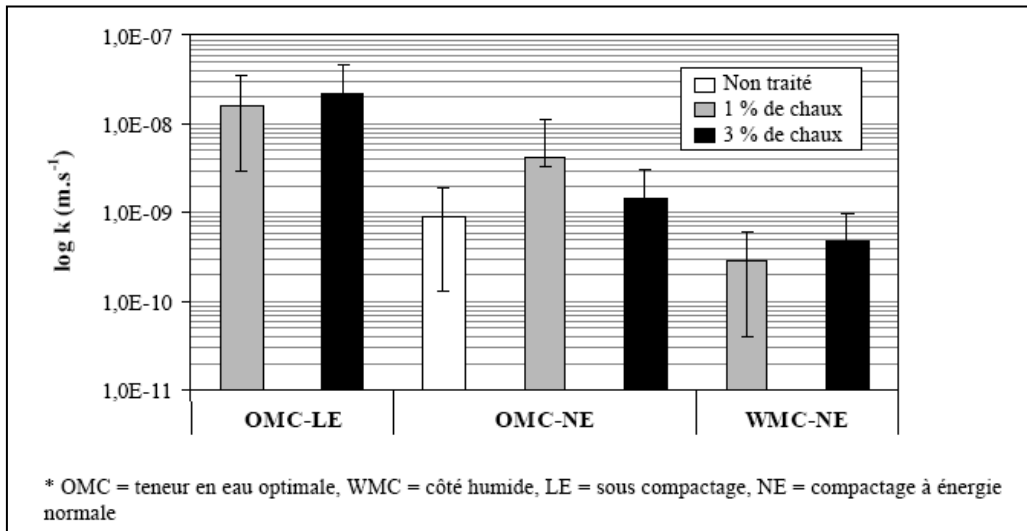


Figure 11. Influence du dosage en chaux et des conditions de compactage sur la perméabilité d'un limon après 25 jours de cure normale [Le Runigo 2008]

Consoli *et al.* [2009] avancent une diminution de perméabilité du sol traité à la chaux et au liant hydraulique. S'ils reconnaissent une moins bonne aptitude au compactage du sol après traitement, au travers d'une diminution progressive de la masse volumique sèche optimale ρ_{dOPN} , il s'avère que la formation de produits cimentaires bloque la circulation de l'eau. La perméabilité diminue ainsi avec le dosage en liant et le temps de cure.

3.2. DEVELOPPEMENT DES PERFORMANCES MECANIQUES D'UN SOL TRAITE

Performances mécaniques et structure du sol traité sont liées. Les conditions de compactage (teneur en eau w et énergie ε) vont ainsi modifier simultanément ces grandeurs : plus la porosité du matériau est importante, plus la résistance à la compression simple R_c est faible. Aussi, au cours du processus de solidification, il apparaît que R_c est proportionnelle au dosage en liants et inversement proportionnelle à la teneur en eau initiale w_0 . L'évaporation de l'eau non consommée pour l'hydratation des liants induit la formation d'un volume poreux important qui réduit la résistance du matériau solidifié. Lampris *et al.* [2009] étudient l'influence de ces paramètres sur un limon traité. Ainsi, avec 10% de ciment CEMI et un rapport eau/solide E/S de $0,80\text{mL.g}^{-1}$, le limon atteint une résistance à la compression simple de 0,1MPa à 28 jours tandis que le même limon, traité à 50% de ciment avec un E/S de 0,40, développe une résistance de 17,5MPa à la même échéance.

Le graphique de la figure 12, donné par Petry et Berger [2006], présente les courbes d'évolution de la masse volumique sèche apparente ρ_d et de la résistance à la compression simple R_c en fonction de la teneur en eau w d'une argile traitée à 5% de chaux.

Il confirme la tendance observée précédemment : les performances mécaniques maximales sont obtenues pour un compactage à l'optimum Proctor, c'est-à-dire, dans ce cas, pour un couple (w_{OPN} ; ρ_{dOPN}) de (16% ; $1,70\text{Mg.m}^{-3}$). Le compactage du côté humide, pour une teneur en eau supérieure à 16%, s'avère plus pénalisant que le compactage du côté sec.

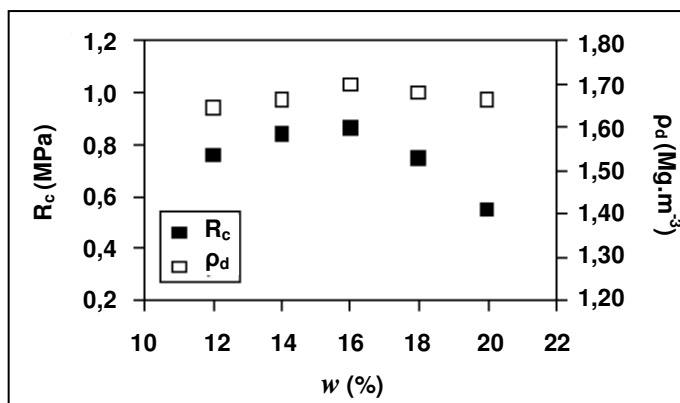


Figure 12. Influence des conditions de compactage sur la résistance à la compression simple d'une argile traitée à 5% de chaux [Petry et Berger 2006]

Le tableau 4 reprend les résultats de Wissa [1965]. Des essais de résistance au cisaillement sont menés sur des éprouvettes de sol traité à 5% de chaux compactées dans différentes conditions (variations de w et ϵ).

L'angle de frottement ϕ du sol traité n'est pas affecté par les variations apportées lors de la confection (constant à 31,5°).

En revanche, et à l'inverse de ce qui a été constaté pour la résistance à la compression simple, un compactage du côté sec (DMC-NE) semble plus pénalisant pour la cohésion c qu'un compactage du côté humide (WMC-NE). Une forte énergie de compactage du côté humide (WMC-HE) assure même une cohésion plus importante qu'à l'optimum Proctor normal (OMC-NE).

Tableau 4. Influence des conditions de compactage sur les paramètres de cisaillement d'un sol traité à 5% de chaux (OMC : teneur en eau optimale ; DMC : côté sec ; WMC : côté humide ; NE : énergie normale ; HE : haute énergie)
[adapté de Wissa 1965 dans Le Runigo 2008]

| Teneur en eau (%) | Energie de compactage | Masse volumique sèche (Mg.m ⁻³) | c (kPa) | ϕ (°) |
|-------------------|-----------------------|---|---------|------------|
| OMC 15,2 | NE | 1,80 | 99 | 31,5 |
| DMC 13,7 | NE | 1,79 | 78 | 31,5 |
| WMC 17,2 | NE | 1,80 | 86 | 31,5 |
| WMC 17,6 | HE | 1,87 | 128 | 31,5 |

Kergoët [2001] propose un exemple de traitement d'un limon A₂ au LHR. Pour démontrer l'importance des conditions de compactage, la masse volumique sèche et la teneur en eau de compactage sont modifiées : les résultats de l'étude sont regroupés dans le tableau 5.

Un compactage du côté sec (point A à 90% w_{OPN}) est pénalisant, abaissant la résistance à la traction R_t ; un sous-compactage (point C à 94% ρ_{dOPN}) plus pénalisant encore, abaissant à la fois R_t et le module d'élasticité E du matériau. Tous deux conduisent au déclassement (zone 4 à 5*) du matériau solidifié pour une réutilisation en couche de forme.

Tableau 5. Sensibilité aux paramètres (dosage en liant ; conditions de compactage) d'un limon A₂ traité au LHR [Kergoët 2001]

| Point | Limon A2 + LHR (dosage %) | Compacité | Etat hydrique | R _t (MPa) | E (MPa) | Zone de classement |
|-------|---------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|---------|--------------------|
| d5 | 5 | 96% ρ _{dOPN} | w _{OPN} | 0,22 | 2,80 | 4 |
| d6 | 6 | 96% ρ _{dOPN} | w _{OPN} | 0,30 | 3,90 | 4 |
| d7 | 7 | 96% ρ _{dOPN} | w _{OPN} | 0,26 | 3,15 | 4 |
| A | 5,4 | 96% ρ _{dOPN} | 0,9 w _{OPN} | 0,20 | 2,80 | 5 |
| B | 5,4 | 96% ρ _{dOPN} | 1,1 w _{OPN} | 0,24 | 3,10 | 4 |
| C | 5,4 | 94% ρ _{dOPN} | w _{OPN} | 0,15 | 2,15 | 5 |

Il ressort ainsi de ces différentes études qu'un sol maintenu à sa teneur en eau optimale et compacté au plus près de sa masse volumique sèche maximale offre un compromis technique intéressant entre résistances à la compression simple, au cisaillement et à la traction, les variations autour de cet optimum tendant à affaiblir l'une de ces performances.

3.3. MECANISMES D'HYDROLYSE ET STABILITE DES HYDRATES CIMENTAIRES AU SEIN D'UN SOL TRAITÉ

3.3.1. AGENT LIXIVIANANT

Le principal agent susceptible de véhiculer les éléments du matériau traité vers l'environnement est l'eau. La plupart des tests réglementaires, souvent destinés à évaluer la qualité environnementale de déchets, consiste donc en la mesure d'une fraction lixiviable dans des conditions arbitraires de contact eau-matériau solidifié/stabilisé [Sing-Ténière 1998].

Il faut cependant entrevoir que les études de stabilisation ont recours à d'autres extractants (nature, concentrations et/ou pH variables), avec des rapports liquide/solide (L/S), des vitesses d'agitation ou des durées de contact variables. Ainsi, une solution de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) à 480g.L⁻¹ (pH = 5,3) peut accélérer 300 fois les phénomènes observés [Burlion *et al.* 2006]. Un pH acide entraîne la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions [Deschamps *et al.* 2006]. A pH 5 il est considéré que l'analyse du comportement du matériau solidifié est vérifiée sur le long terme. Du point de vue de la stabilisation et de l'impact du matériau traité sur l'environnement, les éléments potentiellement dangereux qui ne sont pas relargués ne seront lessivés par aucun fluide de l'environnement et peuvent être considérés comme immobilisés de manière permanente [Stegemann et Côté 1996].

Cette parenthèse montre que la lixiviation d'un matériau traité tend plus à démontrer une durabilité physico-chimique du traitement qu'une stabilité mécanique. La méthodologie développée par le guide d'acceptabilité des matériaux alternatifs en techniques routières [SETRA 2011] repose sur ce principe. Pourtant, les sollicitations hydriques, statique (immersion) ou dynamique (percolation*), font évoluer simultanément les propriétés physico-chimiques, microstructurales et mécaniques des sols traités.

3.3.2. IMMERSION

Le tableau 6 regroupe les informations de Le Runigo [2008] sur l'évolution de la porosité du limon de Jossigny traité à 1 et 3 % de chaux, compacté à l'OPN, sous différentes sollicitations hydriques.

Le Runigo [2008] observe que, pour un traitement à 1% de chaux, la porosité du limon est marquée par 2 familles de pores centrées sur 20 et 80nm. 7 jours d'immersion ouvrent la porosité, augmentant le nombre de pores quelle que soit leur taille. Pour un traitement à 3% de chaux, l'immersion provoque une augmentation du nombre de pores de 800nm sans affecter la microporosité.

En parallèle de ces essais, Le Runigo [2008] effectue des essais de performances mécaniques. Des durées d'immersion supérieures à 7 jours peuvent être pénalisantes en terme de résistance à la compression simple : pour le limon traité à 1% de chaux, une immersion de 25, 50 et 120 jours induit une perte de résistance à la compression simple de 31, 37 et 44%. Avec 3% de chaux, la baisse de performance est limitée à 35% après 120 jours d'immersion.

Tableau 6. Evolution de la taille des pores dans un sol fin traité soumis à une sollicitation hydrique [Le Runigo 2008]

| Matériau | Compacité | Age de cure (j) | Taille des pores (nm) |
|----------------------------|-----------|------------------|---|
| Limon de Jossigny + 1% CaO | OPN | 25j | 10 à 100nm, centrée sur 20 et 80nm |
| | | + 7j d'immersion | augmentation du nombre de pores (quelle que soit la taille) |
| | | + percolation | diminution du nombre de pores compris entre 10 et 100nm ; augmentation d'une classe > 1000nm |
| Limon de Jossigny + 3% CaO | OPN | 25j | 10 à 100nm |
| | | + 7j d'immersion | pas d'effet sur le nombre de pores compris entre 10 et 100nm ; augmentation d'une classe > 1000nm |
| | | + percolation | augmentation du nombre de pores compris entre 10 et 100nm ; diminution > 1000nm |

Le Borgne [2009] observe que les baisses de résistance à la compression simple du limon du Val d'Europe traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII sont plus marquées lors d'une immersion à 20°C que lors d'une immersion à 40°C quel que soit le temps de cure avant immersion.

3.3.3. PERCOLATION

Toujours selon le tableau 6, avec 1% de chaux, la percolation diminue la microporosité et augmente légèrement la macroporosité. Avec 3%, la percolation provoque une fermeture de la macroporosité en faveur d'une augmentation des micropores compris entre 10 et 100nm.

Pour un traitement à 3% de chaux, une circulation d'eau pendant 200 jours n'affecte pas la résistance à la compression simple. Une dégradation des performances mécaniques du matériau est observée après 320 jours. Ainsi une circulation d'eau n'est pas nécessairement plus pénalisante qu'un contact prolongé.

Du point de vue des résistances au cisaillement, un traitement à 1% de chaux n'est pas suffisant pour maintenir les performances du limon traité acquises après 25 jours de cure normale soumis à une circulation d'eau durant 150 jours : les paramètres de cisaillement (c ; ϕ) du limon traité sont (60kPa ; 32°) avant percolation et (20kPa ; 27°) après. Un traitement à 3% de chaux va permettre de stabiliser les paramètres de cisaillement à (74kPa ; 33°) après une sollicitation hydrique de 200 jours, ce qui est en accord avec les résultats de résistance à la compression simple [Cuisinier 2008 ; Le Runigo 2008].

L'ampleur des pertes de performances mécaniques liées à une circulation d'eau à travers un sol traité semble liée au temps de cure [De Bel *et al.* 2005 ; Le Borgne 2006], à la quantité de liant [Mc Callister 1990 dans Le Runigo 2008] et aux conditions de compactage (teneur en eau et énergie) [Le Runigo 2008]. Ainsi, plus ces paramètres sont faibles plus les pertes de performances mécaniques sont importantes sous sollicitation hydrique.

3.3.4. BILAN CALCIUM

Le Runigo [2008] remarque que la perméabilité k diminue lors des 20 à 30 premiers jours de sollicitation pour se stabiliser ensuite. Il est alors difficile d'évaluer la prépondérance du processus de décalcification ou de précipitation au cours d'une sollicitation hydrique, statique ou dynamique.

L'auteur propose alors une analyse des différentes formes du calcium pour parer à ce manque. Ce bilan est effectué sur des matériaux traités à la chaux après différentes échéances de sollicitation hydrique. Sont ainsi distingués :

- les carbonates de calcium CaCO_3 des minéraux présents dans le sol (teneur en carbonates du sol mesurée par calcimétrie NF P94-048) ;
- la chaux libre sous ses formes CaO et Ca(OH)_2 (mesurée par essai Leduc NF P15-461) ;
- le calcium contenu dans l'eau interstitielle du sol avant sollicitation (période de cure) ;
- le calcium lessivé au cours des sollicitations hydriques (rapport liquide/solide L/S de 10) ;
- les composés cimentaires CSH, CAH et CASH, par déduction à partir de la concentration en calcium initiale du matériau et des produits de traitement apportés.

L'un de ces bilans est présenté à la figure 13. Le limon de Jossigny traité à 3% de chaux, après 25 jours de cure normale, est soumis à 150, 200 et 320 jours de percolation. Après une évaluation des performances mécaniques, le matériau est soumis aux analyses chimiques. Il est alors possible de retrouver certaines tendances similaires à celles observées pour les matériaux cimentaires : le taux de lessivage des ions calcium diminue avec le temps de circulation de l'eau [série « Ca solution » en blanc].

Toutefois, ce bilan contredit une perte de performance mécanique induite par la décalcification des CSH et CAH [série « CSH » en gris clair] : entre 200 et 320 jours de percolation, la quantité de CSH présents dans le matériau augmente.

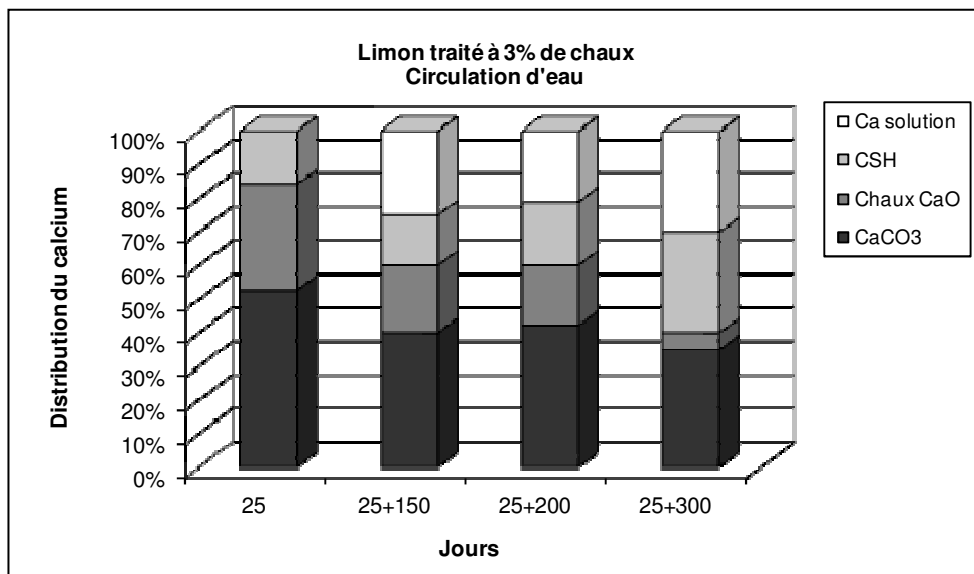


Figure 13. Bilan calcium du limon traité à 3% de chaux après 25 jours de cure et 0, 150, 200 et 320 jours de percolation [Deneele 2008 d'après Le Runigo 2008]

Le suivi des performances mécaniques, à court et à long termes, est imposé au travers des guides techniques de traitement des sols. Ces guides assurent la durabilité du matériau traité pour un compactage à l'optimum Proctor. Les critères de jugement pour une réutilisation en techniques routières sont alors directement liés aux contraintes de mises en œuvre et de mise en service.

4. CARACTERISTIQUES GEOTECHNIQUES VISEES

4.1. VALORISATION DU SOL EN COUCHES D'ASSISE

Après la classification du sol, le GTR fournit des précisions sur la nature et la qualité des études de traitement à mener en fonction de la destination des matériaux à traiter et des techniques de mise en œuvre.

Le GTS prescrit une formulation de traitement selon des critères techniques (nature et propriétés du matériau à traiter), géographiques (un liant hydraulique routier (LHR) est spécifique à une usine de fabrication) et économiques. Il renvoie aussi aux essais de caractérisation physique et géotechnique du matériau solidifié et aux seuils de performance

visés pour des ouvrages en remblai, en partie supérieure des terrassements (PST), en couche de forme [LCPC-SETRA 2000] et en couche de fondation [LCPC-SETRA 2007].

La figure 14 donne une représentation de la structure transversale d'une route et précise les différentes couches la constituant. Plus la couche considérée est éloignée de la PST, plus les performances mécaniques requises sont importantes. Par conséquent, les matériaux, les liants utilisés, les techniques et les modalités de compactage sont propres à chaque couche.

Cette étude se concentre sur une valorisation de sols en couches d'assise de chaussée, pour lesquelles les terrassiers n'ont pas encore nécessairement le recul suffisant. Ainsi, plutôt que de travailler sur une réutilisation en couche de forme, un ouvrage de référence dans leur domaine, l'étude expérimentale consiste à répondre aux attentes de la profession. Il est ainsi intéressant de se fixer un niveau de performances plus élevé, pour un ouvrage dont la réalisation en sol traité est encore mal maîtrisée.

Il faut toutefois noter que dans le cas d'un sol fin de classe A₁ ou d'un sol graveleux de classe B₅ (avec $D_{\max} \leq 31,5\text{mm}$ et $D \leq 20\text{mm}$), pour une couche d'épaisseur supérieure à 30cm, les résistances à atteindre sont identiques pour les deux objectifs de réutilisation, en couche de forme ou d'assise, selon leur GTS respectif (2000 et 2007).

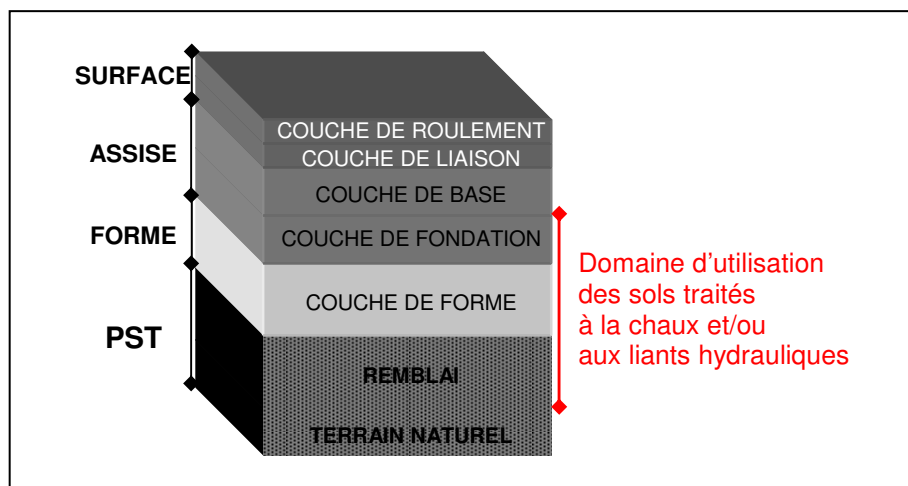


Figure 14. Coupe transversale d'une structure routière [adaptée de Rolland 2006 ; Bocciardi et Nicaise 2008 ; planete-tp.com 2009 ; cercle-recyclage.asso.fr 2009]

4.2. PRE-REQUIS

4.2.1. TYPE DE SOLS CONCERNES

La réutilisation d'un sol en couches d'assise de chaussée est régie par les prescriptions du GTS 2007 [LCPC-SETRA 2007]. Une restriction d'utilisation est émise : son domaine d'application ne concerne que quelques classes de sols définies selon le GTR. En effet, le GTS 2007 fixe des paramètres de granularité et d'argilosité à ne pas dépasser, paramètres de nature retranscrits dans le tableau 7. Seuls des sols de classes A₁, A₂ et B₂ à B₆ peuvent répondre à ces critères spécifiques.

Tableau 7. Critères d'argilosité et de taille granulaire des sols utilisables en couches d'assise [LCPC-SETRA 2007]

| Types de sols concernés par le GTS 2007 | | Critères limitatifs | | |
|---|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------|--------|
| | | Argilosité | Granularité en mm | |
| | | | Dmax (*) | D (**) |
| Sols fins | A ₁ , A ₂ | VBS < 5 ou I _p < 20 | ≤ 31,5 | ≤ 20 |
| Sols sableux | B ₅ , B ₆ | VBS < 2,5 | ≤ 8 | ≤ 6,3 |
| | B ₂ | 0,2 < VBS < 1 | | |
| Sols graveleux | B ₅ , B ₆ | VBS < 2,5 | ≤ 31,5 | ≤ 20 |
| | B ₃ , B ₄ | 0,1 < VBS < 1 | | |

(*) Dmax : dimension maximale des plus gros éléments contenus dans le sol (selon NF P11-300)
(**) D : dimension maximale de tamis pour laquelle le passant est compris entre 80 et 90%

Par ailleurs, la valorisation de matériaux en technique routière s'est vue recadrée du point de vue de l'impact environnemental en 2011 par la parution du Guide méthodologique d'acceptabilité des matériaux alternatifs en technique routière [SETRA 2011].

Partant de l'idée que l'utilisation de matériaux considérés comme des déchets en technique routière ne peut se limiter à la seule vérification de leurs caractéristiques mécaniques et géotechniques, le Ministère en charge du développement durable étend l'emprise de l'étude de valorisation à une évaluation des caractéristiques environnementales de ces matériaux au travers d'essais de lixiviation à l'eau.

Ainsi les matériaux alternatifs ou routiers ne doivent pas avoir été élaborés à partir de déchets dangereux ou contenant une substance radioactive et les émissions en éléments traces et en composés organiques doivent être compatibles avec les objectifs de qualité des eaux désignés.

4.2.2. CARACTERISTIQUES DE COMPACTAGE ET PORTANCE IMMEDIATE

La formulation de traitement initiale répond aux prescriptions du GTS 2000 [LCPC-SETRA 2000] pour une valorisation en couche de forme en fonction de la classe de sol définie par le GTR [LCPC-SETRA 1992]. Les dosages en chaux vive et en liant hydraulique y sont fixés de telle sorte que l'efficacité du traitement soit assurée. En effet, une marge de sécurité y est affectée en dehors de considérations économiques. L'expérience de terrain permet de s'en abstraire.

Les caractéristiques de compactage après traitement doivent alors être déterminées. Ces paramètres sont essentiels, d'une part pour la mise en œuvre de la couche sur chantier et l'évaluation de sa portance immédiate, d'autre part pour la confection des éprouvettes de tests mécaniques en laboratoire.

L'énergie de compactage utilisée, normale ou modifiée, dépend du type de sol, fin (A₁, A₂), sableux (B₂, B₅, B₆) ou graveleux (B₃ à B₆). La portance à l'optimum Proctor doit alors satisfaire au critère minimum du tableau 8 pour une utilisation du sol traité en assise de chaussée.

Tableau 8. Valeurs minimales de l'IPI pour les matériaux traités
[LCPC-SETRA 2007]

| Type de sol | IPI minimum |
|----------------------------------|-------------|
| A ₁ et A ₂ | 20 |
| B sableux | 30 |
| B graveleux | 50 |

4.3. ESSAI D'APTITUDE AU TRAITEMENT

Lors de l'étude géotechnique préalable au chantier, la détermination de l'aptitude d'un sol au traitement (NF P94-100) passe par l'évaluation du gonflement volumique (Gv) que pourrait subir une éprouvette cylindrique 5×5 cm après une immersion de 7 jours en bain thermostatique à 40°C et de la résistance à la traction indirecte (R_{it}) résultante. Ces conditions de cure, particulièrement défavorables en comparaison de ce que peut subir le matériau dans l'environnement, accélèrent les réactions de prise et d'hydratation des liants hydrauliques. Elles permettent de vérifier, dans un délai court, si des agents chimiques, organiques ou minéraux, peuvent nuire à la solidification du sol traité. Sa sélectivité limite le volume d'une étude pour la réutilisation d'un matériau en couche d'assise : en cas d'inaptitude au traitement, l'étude doit être réorientée.

L'essai d'aptitude au traitement marque une volonté de relier les comportements des sols traités sur chantier à des mécanismes physico-chimiques induits par la présence des substances chimiques ou de structures minéralogiques particulières.

La figure 15 donne les seuils de gonflement et de résistance définis par le GTS en fonction des exigences techniques sur les chantiers. À la suite des essais d'aptitude qui sont effectués au cours de la pré-étude de chantier et en conformité avec les prescriptions du GTS [LCPC-SETRA 2000], le matériau étudié peut être déclaré soit :

- directement apte au traitement (le sol répond bien au traitement, il gonfle peu et présente une R_{it} élevée) ;
- potentiellement apte au traitement (douteux) si certaines précautions sont prises sur le chantier comme par exemple :
 - le drainage de la couche si le sol est légèrement sensible à l'eau ;
 - l'allongement de la durée d'interdiction de circulation sur la couche d'assise tant que la valeur de résistance à la compression simple R_c est inférieure à 1MPa ;
- inapte si les caractéristiques physiques ou mécaniques sont insuffisantes. Deux cas sont alors envisagés :
 - une nouvelle étude est menée avec une autre formulation ;
 - la solution de traitement du sol est abandonnée et d'autres matériaux sont utilisés (granulats).

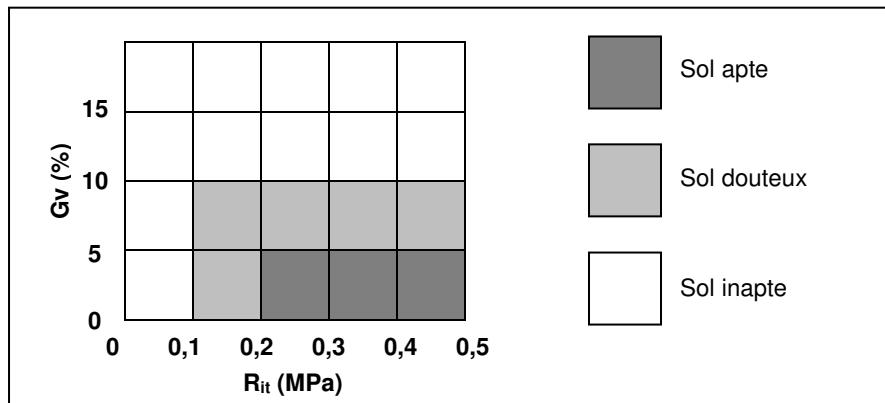


Figure 15. Critères d'évaluation de l'aptitude au traitement d'un sol traité à la chaux et aux liants hydrauliques [LCPC-SETRA 2000 mis en forme par Cabane 2004]

Un G_v inférieur à 5% et une R_{it} supérieure à 0,2MPa du matériau solidifié garantissent son aptitude au traitement. La reconnaissance de cette aptitude permet de poursuivre l'étude du matériau traité par des essais mécaniques complémentaires, prescrits pour une réutilisation du matériau solidifié en assise de chaussée.

4.4. RESISTANCES MECANIQUES REQUISES

Le GTS 2007 fixe les performances mécaniques à atteindre à court et à long termes pour une valorisation des matériaux traités en couches d'assise. Ces performances sont évaluées sur des éprouvettes conservées en cure normale, c'est-à-dire en moule hermétique, à 20±2°C. Ce mode de conservation, limitant les échanges avec le milieu extérieur, est le plus représentatif des conditions de mise en œuvre des matériaux d'assise enserrés dans le profil routier. Les exigences du guide sont répertoriées dans les tableaux 9 et 10 des paragraphes suivants.

4.4.1. PERFORMANCES A COURT TERME

Le comportement d'un sol traité à court terme, c'est-à-dire avant 28 jours, est évalué par deux essais principaux dont les objectifs sont précisés dans le tableau 9.

La résistance à la compression simple R_c est un indicateur de l'intégrité physique du matériau solidifié. Il est considéré comme l'indicateur mécanique de référence. C'est ainsi le premier essai de contrôle lors de l'étude d'une valorisation potentielle en technique routière d'un matériau après validation de l'aptitude au traitement.

La résistance à la traction indirecte R_{it} permet de juger du délai de susceptibilité du matériau solidifié au gel.

Tableau 9. *Caractéristiques mécaniques requises pour l'utilisation d'un sol traité en couches d'assise à court terme [LCPC-SETRA 2007]*

| Aspect du comportement du sol traité considéré | Caractéristiques mécaniques représentatives | Critères de jugement |
|--|---|--|
| <p><i>Critère de traficabilité</i> Age autorisant la circulation sur la couche traitée</p> | R_c à 7 et 28j | <p>La couche d'assise peut être circulée dès $R_c \geq 1\text{MPa}$</p> <p>L'âge au bout duquel cette condition est réalisée est déduit par interpolation entre les valeurs de R_c mesurées à 7 et 28j</p> |
| <p><i>Critère de résistance au gel</i> Age pour lequel la résistance du matériau traité est suffisante pour qu'il ne soit pas affecté par une période de gel</p> | R_t ou R_{it} ($R_t = 0,8 R_{it}$) mesurée à l'âge du sol traité correspondant à la date probable d'apparition du gel sur le chantier considéré | La résistance au gel est jugée satisfaisante si $R_{it} > 0,25\text{MPa}$ à la première apparition statistique possible du gel |

Il semble important de préciser que l'essai d'aptitude, s'il permet de conclure à l'efficacité d'un traitement, ne garanti pas des résistances mécaniques suffisantes, que ce soit en compression simple ou en traction indirecte. Les conditions d'essai sont extrêmes et ne correspondent pas à une réalité de terrain.

De même des performances élevées au jeune âge ne permettent pas de déclarer le sol apte au traitement, les essais n'offrant pas la possibilité d'anticiper des gonflements structurels.

4.4.2. PERFORMANCES A LONG TERME

Une fois les ouvrages exposés à leur environnement, les performances mécaniques du sol traité doivent être suffisamment élevées pour leur permettre de rester stables et de supporter les différentes charges auxquelles ils peuvent être soumis.

Deux essais, dont les principes fondamentaux sont récapitulés dans le tableau 10, permettent de juger de cette durabilité.

La résistance à la compression simple après immersion (R_{ci}) représente un indicateur de la sensibilité du matériau solidifié à l'eau. Dans la perspective de réutiliser les matériaux solidifiés en technique routière, le GTS préconise de poursuivre l'étude des échantillons pour lesquels le seuil de R_c de 1MPa est envisageable par un essai de mise en immersion. L'aplatissement de la courbe Proctor après traitement ou la vérification d'un rapport I.CBR/IPI supérieur à 1, plus spécifique à un traitement à la chaux, sont d'autres critères indicateurs d'une insensibilisation à l'eau [cf. Chapitre 1 § II.2.3.].

Tableau 10. *Caractéristiques mécaniques requises pour l'utilisation d'un sol traité en couches d'assise à long terme [LCPC-SETRA 2007]*

| Aspect du comportement du sol traité considéré | Caractéristiques mécaniques représentatives | Critères de jugement |
|---|---|--|
| <i>Critère d'insensibilité à l'eau</i> Résistance à l'immersion au jeune âge | R_c après 28j de cure normale suivis de 32j d'immersion totale dans l'eau à 20°C (R_{ci}) R_c après 60j de cure normale (R_{c60}) | La résistance à l'immersion au jeune âge est jugée satisfaisante si : $R_{ci}/R_{c60} \geq 0,80$ lorsque VBs $\leq 0,5$ $R_{ci}/R_{c60} \geq 0,70$ lorsque VBs $> 0,5$ |
| Performances escomptables à long terme | R_t ou R_{it} ($R_t = 0,8 R_{it}$) et module élastique E_t ou E_{it} mesurés à 28 et 90j et, si nécessaire, à 180j dans le cas des liants à prise lente | Le couple (R_t , E) déterminé à 90j (ou éventuellement à 180j dans le cas de liant à prise lente) conduit au moins à un matériau de classe mécanique T1 |

Le tableau 11 répertorie différentes études pour lesquelles le rapport R_{ci}/R_{c60} a été pris en compte, sans remettre en cause la durabilité du matériau. Différentes formulations de traitement appliquées à une même classe géotechnique de sol permettent une insensibilisation à l'eau.

Tableau 11. *Résistance à l'immersion de sols traités*

| Référence | Type de sol | Traitement | R_{ci}/R_{c60} |
|--|-----------------------------------|-------------------------|------------------|
| Kergoët [2001] | Limon A ₂ | 5% LHR | 0,90 |
| | | 7% LHR | 0,95 |
| Cabane [2004] | Limon de Meaux A ₂ | 1% CaO + 5%CEMII/B 32,5 | 0,72 |
| | Limon de Normandie A ₂ | 1% CaO + 5%CEMII/B 32,5 | 0,82 |
| Abdo [2008] ; Chardard et Gandille [2008] | Sable limoneux B ₅ | 3% LHR | 0,88 |
| | | 4% LHR | 0,83 |

Le tableau 10 fait état d'un second paramètre : la résistance à la traction indirecte R_{it} , mesurée conjointement au module d'élasticité du matériau solidifié E_{it} à 30% de la charge de rupture à 90 jours, permet d'évaluer les performances à long terme du matériau et de lui attribuer une classe mécanique utile au dimensionnement de la couche d'assise.

Cette classe est estimée à partir d'un abaque (R_t ; E) donné dans le GTS 2007 et reproduit en annexe 9. Quatre limites y figurent, délimitant les zones de classement T0 à T4*. Plus la classe est élevée et plus les performances mécaniques sont intéressantes. Les caractéristiques mécaniques des trois premières limites sont données dans le tableau 12, en fonction du type de sols soumis au traitement. La zone T1 est le minimum requis pour l'utilisation d'un matériau traité en couche d'assise mais les professionnels considèrent généralement qu'il faut atteindre la zone T2 pour que cela représente un intérêt technico-économique [Abdo 2009].

Tableau 12. *Seuils de classes mécaniques des sols traités* [LCPC-SETRA 2007]

| Type de sol | Limite T0/T1 | Limite T1/T2 | Limite T2/T3 |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Sols fins et sableux | E 2500MPa | E 4000MPa | E 6200MPa |
| | R _t 0,20MPa | R _t 0,44 | R _t 0,80MPa |
| Sols graveleux | E 3300MPa | E 8200MPa | E 16200MPa |
| | R _t 0,24MPa | R _t 0,54MPa | R _t 1,02MPa |

Dans le cas où la formulation de traitement adoptée permettrait d'obtenir un matériau alternatif aux granulats pour la couche d'assise (justification de sa fonction utile), son acceptabilité environnementale doit être confirmée. Le Guide d'acceptabilité des matériaux alternatifs en technique routière [SETRA 2011] propose ainsi une méthodologie en 5 étapes, graduant l'effort de démonstration à partir d'essais de lixiviation à l'eau sur le matériau broyé jusqu'au suivi de plots expérimentaux soumis aux conditions climatiques réelles.

Chacun des critères de jugement identifié aboutit à valider ou non l'utilisation du matériau traité en assise de chaussée. En 2000, 2.10^6m^3 sur les 30.10^6m^3 de sols fins traités en remblais et en couches de forme sont déclarés inaptes au traitement ($G_v > 5\%$, $R_{it} < 0,2\text{MPa}$) [Cabane 2004]. L'une des explications données par le GTS [LCPC-SETRA 2000], lorsque l'inaptitude d'un sol au traitement est déclarée, est la présence, dans le sol, d'éléments chimiques susceptibles d'interférer dans les réactions chimiques accompagnant la solidification :

- sulfates et sulfures ;
- matières organiques ;
- fertilisants (phosphates et nitrates) ;
- chlorures.

L'influence des chlorures, des sulfates, des nitrates et des phosphates est approfondie dans le chapitre 2.

5. CONCLUSION SUR LA TECHNIQUE DE SOLIDIFICATION/STABILISATION

L'utilisation de liants hydrauliques lors du traitement pour une utilisation de sols en terrassement implique de connaître les processus physico-chimiques mis en jeu au sein des matériaux cimentaires simples tels que la pâte de ciment. Les hydrates cimentaires se développent au contact de l'eau du sol pour assurer la solidification.

L'application d'un traitement mixte, chaux et liant hydraulique, à un sol, implique des modifications physiques immédiates de floculation et de cimentation. L'amélioration de la portance et des résistances à la compression simple, à la traction et au cisaillement dépend par ailleurs du processus de compactage adopté.

Un compactage du côté humide, s'il est favorable pour diminuer la perméabilité du sol traité, induit de faibles performances à court terme ; un sous-compactage conduit non seulement à

une forte perméabilité mais aussi à de faibles performances mécaniques. Le compactage à l'optimum Proctor offre un compromis entre de bonnes performances mécaniques à court terme et une durabilité satisfaisante assurée par une perméabilité faible. C'est cet optimum qui est approché lors de l'étude de formulation préconisée par le GTS.

Le GTS a vu son application s'étendre aux couches d'assise en 2007, redéfinissant les critères géotechniques à atteindre au cours du temps pour une réutilisation de sol traité pour cet ouvrage spécifique. L'expérience développée pour les couches de forme, à partir du GTS 2000, a cependant révélé que le traitement n'est pas exempt d'échec, la solidification des liants hydrauliques semblant parfois être mise en défaut.

L'inaptitude au traitement se traduit par des gonflements, une sensibilité à l'eau ou de trop faibles résistances mécaniques. Le GTS admet alors que certaines minéralogies et substances solubles, naturelles ou anthropiques, puissent en être responsables. Ainsi, la compréhension de la chimie du système devient fondamentale pour assurer l'intégrité à long terme d'une structure porteuse.

La recherche bibliographique permettant d'établir les mécanismes de perturbation d'un traitement à base de liants hydrauliques a mis en avant un nombre important d'études liées à la stabilisation/solidification de déchets, sédiments ou sols pollués. Elles traitent généralement de l'efficacité de la stabilisation d'éléments traces.

La stabilisation se produit quand un contaminant passe de la phase dissoute (mobile) à la phase solide (immobile) par des réactions de sorptions telles que la précipitation, l'adsorption ou l'absorption. Quina *et al.* [2008] proposent un historique du développement de procédés de stabilisation/solidification (S/S). Peu d'auteurs [Sing *et al.* 1999 ; Stegemann et Zhou 2009] s'intéressent aux processus de solidification associés, c'est-à-dire au développement des performances mécaniques des matériaux considérés. D'une manière générale, il est rapporté que les éléments traces provoquent un décalage de la précipitation de portlandite CH, précipitant avec le calcium sous forme d'hydroxydes et favorisant en outre la polymérisation d'un gel de silicate de calcium hydraté CSH [Mollah *et al.* 1992 ; Delattre Louvel et Struillou 1994 ; Dutré et Vandecasteele 1995 ; Akhter *et al.* 1997 ; Asavapisit *et al.* 1997 ; Diet *et al.* 1998 ; Yousuf *et al.* 1998 ; Gervais 1999 ; Palfy *et al.* 1999 ; Asavapisit *et al.* 2000 ; Brault et De Marsily 2001 ; Olmo *et al.* 2001 ; Fitch et Cheeseman 2003 ; Leist *et al.* 2003 ; Dermatas *et al.* 2004 ; Halim *et al.* 2004 ; Jing *et al.* 2004 ; Mollah *et al.* 2004 ; Barna *et al.* 2005 ; Dongjin *et al.* 2005 ; Phenrat *et al.* 2005 ; Deschamps *et al.* 2006 ; Malviya et Chaudhary 2006 ; Chen *et al.* 2007 ; Kumpiene *et al.* 2008].

Cependant, le GTS [LCPC-SETRA 2000] ne fait pas état d'une perturbation de la solidification des sols traités par les éléments traces. Il signale en revanche le potentiel perturbateur des chlorures, sulfates, nitrates et phosphates. Ils ont des effets néfastes complexes sur le déroulement de la prise hydraulique et peuvent initier des désordres qui se produiront pendant l'exploitation de l'ouvrage. En effet des perturbations de la solidification telles que le gonflement ou la fissuration du matériau peuvent se déclarer quelques mois voire quelques années après le traitement. Les perturbations de la solidification peuvent survenir bien que l'étude géotechnique réalisée selon le GTS ait permis de conclure à l'aptitude d'un sol au traitement. Le Borgne [2008] note par ailleurs qu'un retard d'hydratation précoce n'implique pas nécessairement une baisse des résistances mécaniques à long terme.

Medala [2005] avance que la plupart des solutions de sels dissous sont considérées comme des accélérateurs de l'hydratation de C_3S à l'exception des phosphates notamment. Ce chapitre reprend pour chacun des 4 anions potentiellement perturbateurs de la solidification des sols traités, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et PO_4^{3-} , les perturbations des cinétiques de prise, d'hydratation et de durcissement constatées sur les matériaux cimentaires (pâte de ciment, mortier, béton), quel que soit le contre-ion qui leur est associé. Les analogies constatées avec un sol traité à la chaux et aux liants hydrauliques permettent ensuite d'envisager les scénarios d'accélération, de retard ou d'inhibition du développement des performances mécaniques. L'action des anions est rapportée aux critères d'une valorisation en assise de chaussée. Aussi des seuils de 1MPa de résistance à la compression simple et de 0,25MPa de résistance à la traction indirecte sont reportés sur les graphiques.

L'un des facteurs limitant de la comparaison est le mode d'expression des concentrations, qui diffère d'une étude à l'autre, rendant incertaine la mise en place d'une notion de seuil pour définir une amélioration ou une régression des performances mécaniques. Par exemple, dans le cas des sulfates, les mesures sont exprimées selon trois modes : soufre total, c'est-à-dire toutes les formes chimiques contenant l'élément soufre, exprimé en %S ; sulfate soluble dans l'eau ou dans l'acide, selon les normes relatives à la caractérisation des granulats entrant dans la formulation de bétons hydrauliques ou des graves traitées, exprimé en % SO_3 ; sulfate soluble à l'eau, selon les normes relatives à la caractérisation des déchets, exprimé en % SO_4^{2-} . Aussi il a été procédé à une uniformisation des données. Les concentrations sont rapportées en mg d'anion.kg⁻¹ de matériau sec ou en pourcentage par rapport à la masse de liant hydraulique.

Annexes associées

Un tableau de synthèse des études consultées pour chacun des anions potentiellement perturbateur étudié clôture chaque partie.

Tableaux de synthèse

Chlorures – Tableau 13 – p.66 et 67

Sulfates – Tableau 14 – p.75 à 77

Nitrates – Tableau 17 – p.83

Phosphates – Tableau 18 – p.88

Par ailleurs, les annexes 2 et 3 permettent de définir les compositions chimiques générales de sols et de produits de traitement.

Annexe 2 – Compositions chimiques de liants hydrauliques

Annexe 3 – Compositions chimiques de sols

I. CHLORURES

1. ORIGINE DES CHLORURES DANS LES SOLS

1.1. ORIGINE NATURELLE

Les chlorures sont largement répandus dans la lithosphère. Leur concentration totale dans l'écorce terrestre est estimée à 1900ppm tandis qu'elle serait de 0,07 à 70ppm dans les eaux douces naturelles et de l'ordre de 17500ppm dans l'eau de mer [Bliefert et Perraud 2001]. Ainsi, la présence naturelle de chlorures dans les sols est attribuée généralement aux embruns marins et aux intrusions d'eau de mer dans les zones côtières et plus rarement aux émanations volcaniques. Ils sont généralement présents sous forme de sels solubles NaCl et KCl (solubilités dans l'eau respectives de 360 et 350g.L⁻¹ à 20°C). La solution du sol peut contenir jusqu'à 10ppm d'ions chlorure dans un sol acide et jusqu'à 1000ppm dans un limon sableux [Calvet 2003], soit environ 1,5 à 150mg.kg⁻¹ de sol sec.

1.2. ORIGINE ANTHROPIQUE

Plusieurs sources anthropiques sont évoquées : épandage d'engrais sur les sols agricoles, épandage sur les routes, effluents industriels, eaux usées, eaux d'irrigation, eaux de lixiviation des déchets...

L'engrais potassique KCl représente le principal apport de chlorure au sol en agriculture.

Les sels de déverglaçage, NaCl et CaCl₂, ont une influence sur une distance de quelques mètres par rapport à la zone d'épandage. Les sols argilo-limoneux peuvent voir leur concentration en chlorure doubler voire décupler [CETE de l'Est 2009].

2. COMPORTEMENT AU SEIN DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Tout d'abord, il semble important de signaler que, dans le domaine des matériaux cimentaires, si les chlorures n'entrent pas dans la composition des liants hydrauliques, ils sont utilisés comme adjuvants* accélérateurs de prise. Le chlorure de calcium (CaCl₂), utilisé à 1 ou 2% par rapport à la masse de ciment [Juenger *et al.* 2005 ; Lampris *et al.* 2009], est l'un des accélérateurs les plus reconnus et les plus efficaces de l'hydratation des C₃S, de la prise et du développement précoce de résistance dans les pâtes de ciment Portland (CEMI et CEMII). Malgré les recherches menées depuis plusieurs années, les mécanismes responsables de cette accélération aussi bien que les conséquences microstructurales sont encore mal compris [Skalny et Maycock 1975 ; Cau Dit Coumes et Courtois 2003 ; Juenger *et al.* 2005 ; Malliou *et al.* 2007].

Un béton gâché avec de l'eau de mer peut montrer un gain de résistance précoce, sans différence significative sur la résistance après 20 ans d'exposition [Mohammed *et al.* 2004].

L'effet nuisible des ions chlorure, sur le long terme, tient en général en une augmentation des teneurs en calcium lessivé de la matrice cimentaire [Zamorani *et al.* 1989].

Les effets des chlorures alcalins et alcalino-terreux sur l'hydratation d'un liant hydraulique sont mal identifiés. Par exemple, MgCl₂ est identifié comme un retardateur de prise dans le

domaine des travaux maritimes (réaction avec la portlandite pour former la brucite $Mg(OH)_2$), mais il est qualifié d'accélérateur par Lubelli *et al.* [2006] ou Zibara *et al.* [2008]. Nilforoushan et Sharp [1995] observent que la cinétique de prise dépend à la fois de la température et de la concentration en $MgCl_2$. Ainsi, pour une pâte de ciment conservée à 12°C, le retard de prise augmente avec la concentration en chlorure. A 20°C et à faible concentration (0,2%), les chlorures sont accélérateurs de prise. A fortes concentrations (0,9%), ils sont retardateurs. A 28°C, les chlorures sont retardateurs quelle que soit leur concentration.

Plusieurs études évaluent l'influence de NaCl. Cau Dit Coumes et Courtois [2003] montrent que les ions chlorure introduits sous cette forme dans une pâte de ciment CEMI 52,5 à une concentration inférieure à 0,03% sont retardateurs de l'hydratation des aluminates (C_3A , C_4AF).

Les retards de durcissement et les fissurations sont attribués à la formation de chloroaluminate de calcium $3(CaO).(Al_2O_3).3(CaCl_2).10(H_2O)$ ou sel de Friedel [Malone *et al.* 1997 ; Cau Dit Coumes et Courtois 2003 ; Barberon *et al.* 2005 ; Lubelli *et al.* 2006].

En présence de concentrations supérieures à 0,3%, des minéraux d'oxychlorure expansifs $3(CaO).(CaCl_2).15(H_2O)$ et $(CaO).(CaCl_2).2(H_2O)$ se forment [Cau Dit Coumes et Courtois 2003].

D'autres auteurs travaillent avec des concentrations nettement plus élevées. Saikia *et al.* [2006] soulignent que dans une pâte métakaolin-chaux contenant 3,25% de chlorure, le sel de Friedel se forme rapidement. La formation du chloroaluminate de calcium est contrebalancée plus tard par la formation de strätlingite $2(CaO).(Al_2O_3).(SiO_2).8(H_2O)$ (CASH) [réaction (14)]. Pour des concentrations plus élevées, de 5 à 10% de chlorure, le sel de Friedel est stable sur le long terme.

Une importante fraction de chlorure est de plus adsorbée à la surface des CSH [Saikia *et al.* 2006 ; Zibara *et al.* 2008 ; Elakneswaran *et al.* 2009].

Lampris *et al.* [2009] recherchent l'efficacité de la stabilisation des chlorures dans un matériau cimentaire. Le déchet solidifié contient initialement 140 à 170g de chlorure.kg⁻¹. Le matériau contient alors jusqu'à 12% de chlorure par rapport à la masse de liant. En dessous de 7% de chlorure, l'accélération de l'hydratation est constatée. Au-delà, une inhibition de l'hydratation est déclarée. Dans une pâte de ciment CEMI intégrant 50% de déchet, confectionnée avec un rapport E/C de 0,45, la résistance à la compression simple à 28 jours atteint toutefois 13MPa. La lixiviation des ions chlorure à l'eau sur échantillon monolithe avec un rapport liquide/solide L/S de 10 est importante : 55,7g de Cl⁻.kg⁻¹ sont détectés tandis que la législation française, par exemple, préconise des seuils de relargage limite de 15,0g de Cl⁻.kg⁻¹ pour les déchets non dangereux et de 0,8g de Cl⁻.kg⁻¹ pour les déchets inertes [Scordia 2008 ; SETRA 2011].

Elaknesawaran *et al.* [2009] remarquent que l'efficacité de la rétention des chlorures, introduits sous la forme NaCl dans une pâte de ciment CEMI (E/C 0,5), dépend des phases par lesquelles ils sont retenus : sel de Friedel > portlandite (CH) > ettringite (CASH) >

tobermorite (CSH). Medala [2005] identifie la présence de la portlandite [figure 16a] et du sel de Friedel [figure 16b] dans une pâte de ciment immergée dans une solution de KCl, après 2 jours de cure.

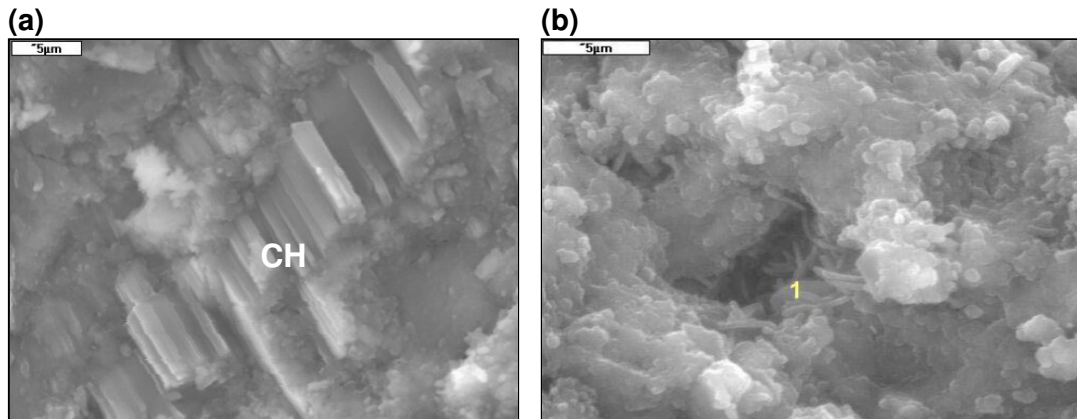


Figure 16. *Eléments constitutifs d'une pâte de ciment immergée dans une solution de KCl* (a) portlandite (CH) (solution à $0,4\text{mol.L}^{-1}$) (b) sel de Friedel (solution à $3,7\text{mol.L}^{-1}$) [Medala 2005]

Delagrave *et al.* [1997] et Zibara *et al.* [2008] notent que la capacité de rétention des ions chlorure est contrôlée par les rapports $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, un rapport élevé favorisant la formation du sel de Friedel et cela même pour de faibles concentrations en chlorure ($< 0,1\%$).

Brault et De Marsily [2001] nuancent l'immobilisation des ions chlorure par la formation du sel de Friedel. En effet, si la stabilisation dans les pâtes de ciment durcies a pour effet de diminuer leur concentration en solution, une grande partie des chlorures est relarguée dans la solution interstitielle, une faible part étant liée au sel de Friedel, faiblement soluble.

Cau Dit Coumes et Courtois [2003] et Dehwah [2006] signalent que la rétention des chlorures peut en outre être affectée par la présence d'alcalins et de sulfates.

3. COMPORTEMENT DANS LES SOLS TRAITES

Le Borgne [2008] étudie l'influence des ions chlorure sur la solidification de deux sols, un sable et un limon. Chacun de ces sols a été dopé par 60 et $1200\text{mg Cl}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ de sol sec, introduits en solution sous la forme NaCl. Ensuite, le sable est traité à 6% de ciment CEMI et le limon est traité à $1,5\%$ de chaux et 6% de ciment CEMI. Les concentrations en chlorure représentent alors $0,1$ à 2% par rapport à la masse de liants.

La figure 17 présente les résultats d'essais de résistance à la compression simple (R_c) réalisés à différentes échéances (7 , 28 et 60 jours) sur le sable [figure 17a] et le limon [figure 17b]. Pour le sable, une accélération de la prise et de l'hydratation est observée. Elle est d'autant plus importante que la concentration en chlorure est élevée. En revanche, pour le limon, il semble que le dopage en chlorure n'influe pas sur le développement des R_c , les niveaux de performances restant équivalents à ceux du sol témoin. Le Borgne [2008] met ainsi en avant la dépendance des réactions physico-chimiques à la nature du sol. Il est en outre probable qu'il existe une réaction chlorure-chaux dans le cas du limon.

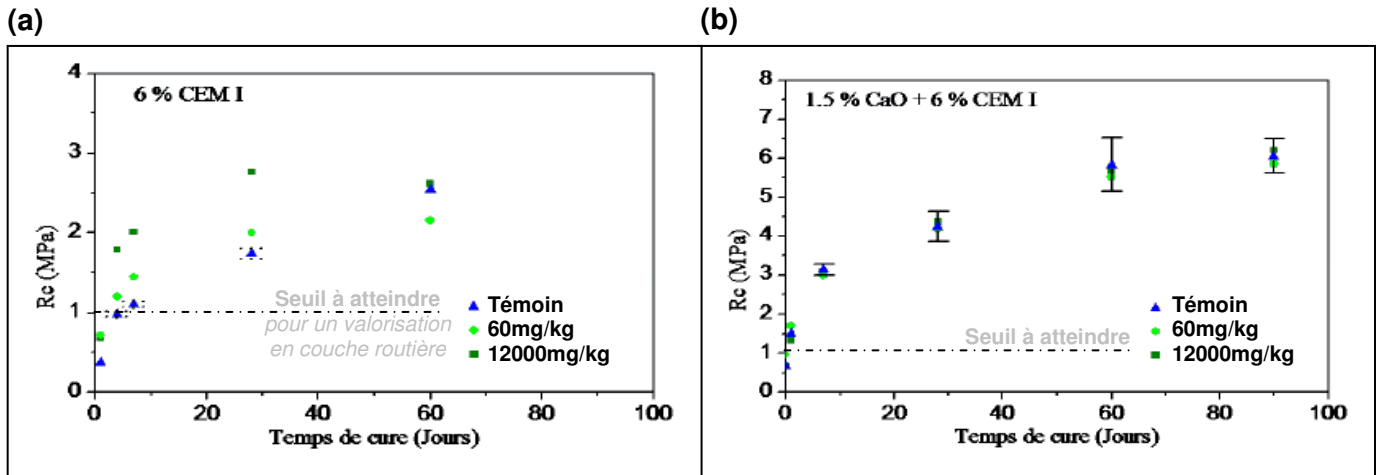


Figure 17. Influence d'une addition de NaCl sur les résistances à la compression simple de sols traités (a) sable de Bouër ; (b) limon du Val d'Europe [Le Borgne 2008]

Xing *et al.* [2009] travaillent sur une gamme plus étendue de concentrations. En effet, ils s'intéressent à des sols riches en sels, avec des concentrations en chlorure de 1,5 à 16,0g.kg⁻¹, traités à 21% de ciment CEMI 32,5, soit 0,75 à 8% de chlorure. La figure 18 retranscrit les courbes contraintes-déformations (σ - ϵ) obtenues en compression simple à 28 jours pour trois concentrations.

A une concentration de 8,0g.kg⁻¹ (4%), les ions chlorure de NaCl provoquent une baisse de R_c d'environ 20% par rapport à un sol contenant 1,5g Cl.kg⁻¹ (contrainte σ maximale de 1,24MPa contre 1,50MPa). Cet affaiblissement de performance est aussi constaté à 7 et 90 jours.

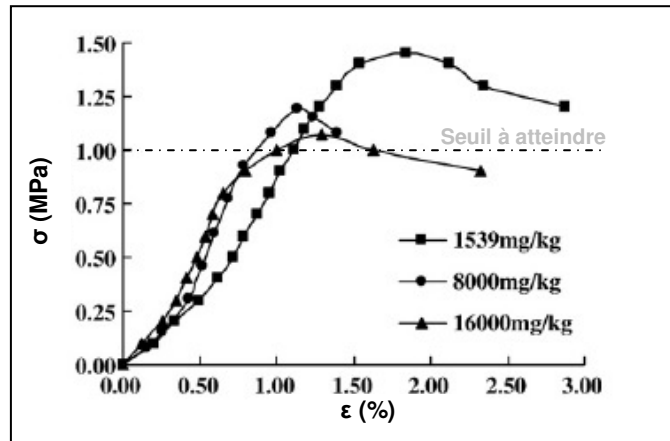


Figure 18. Influence d'une addition de NaCl sur les résistances à la compression simple d'un sol riche en sels traité [Xing *et al.* 2009]

Xing *et al.* [2009] réalisent ensuite une analyse physico-chimique des sols traités. Ils constatent qu'une augmentation de concentration en ions Cl⁻ réduit la proportion des silicates de calcium hydratés (CSH) formés. Les ions Cl⁻ réagissent avec les ions Ca²⁺ et Al³⁺ pour former Ca₂.Al(OH)₆.Cl.(H₂O)₂, minéral qui se dépose à la surface des argiles, sans en

améliorer la cohésion [figure 19]. L'anion retarde ainsi le développement des composés calciques, CAH et CSH.

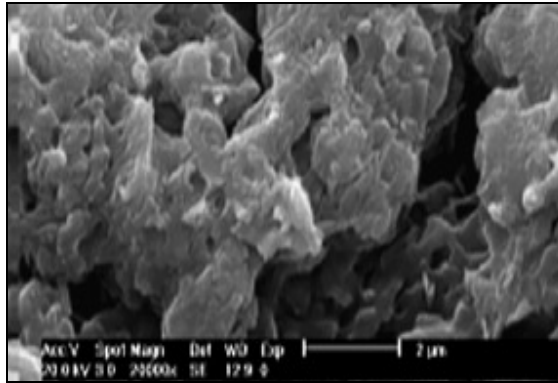


Figure 19. *Microstructure de $Ca_2Al(OH)_6.Cl.(H_2O)_2$ dans un sol riche en chlorure traité au ciment CEMI 32,5 [Xing et al. 2009]*

Xing *et al.* [2009] et Le Borgne [2008] montrent ainsi trois influences distinctes de la présence des ions chlorure dans les sols traités.

La durabilité de déchets solidifiés a été remise en cause par Lampris *et al.* [2009]. Hormis une faible immobilisation chimique et/ou physique des ions chlorure, ils avancent que la dissolution des sels affecte la structure, ce qui conduit à la diminution des résistances voire à une désintégration en immersion.

Le CETE de l'Est [2009], s'il ne conclut pas à une déstructuration, prouve expérimentalement un relargage plus important des éléments traces (Zn et Pb) avec l'augmentation de la concentration en chlorure dans le milieu.

Le tableau 13 reprend les caractéristiques des études mentionnant l'influence de l'anion chlorure dans un système cimentaire. Les formes chimiques sous lesquelles se présente l'anion ou les concentrations sont très différentes et ne sont pas toujours précisées, rendant difficiles les comparaisons.

Tableau 13. Comportement des chlorures (et des composés chlorés) vis-à-vis des phases cimentaires

| Chlorures | | | | | | |
|-----------------------------------|---|---|-------|--|---|--|
| Etude | Matériau | Traitement | Forme | Concentration / masse de liants hydrauliques | Solidification | Réaction(s) avec les phases cimentaires |
| Le Borgne | 2008 sable de Bouër limon du Val d'Europe NaCl : 60-1200mg Cl ⁻ .kg ⁻¹ | 1,5%CaO + 6% CEMI | NaCl | 0,1-2% | accélérateur de prise et hydratation sur sable pas d'influence sur R _c sur limon | |
| Xing et al. | 2009 sols riches en sels NaCl : Cl ⁻ (mg/kg) 1539-8000-16000 | 21% CEMI 32,5 | | 0,73-7,62% | | |
| Lubelli et al. | 2006 mortier | - | | non précisé | | |
| Barberon et al. | 2005 pâte de ciment : 4 à 10% de C ₃ A E/C 0,35 NaCl : 3% / masse de ciment | - | | 3% | retardateur de l'hydratation des aluminates pas d'effet sur la structure des CSH R _{c7,28,90} réduites microfissuration | Sel de Friedel (SF) Chloroaluminate de calcium Ca ₂ Al ₅ (OH) ₆ Cl.2H ₂ O |
| Malone et al. | 1997 pâte de ciment : CEMI 500g E 400g NaCl : 55g (/sels 39,4%) | - | | 11% | | |
| Cau Dit Coumes et Courtois | 2003 Concentrats NaCl : 1-20g Cl ⁻ .L ⁻¹ | CEMI 52,5 PM ES CP2 + fumées de silice + sable siliceux (<350µm) +Pozzolith 400N | | 0,03-0,60% | 1g.L ⁻¹ : retardateur de l'hydratation de C ₄ AF et C ₃ A >10g.L ⁻¹ : accélérateur (<i>fausse prise</i>) 10-20g.L ⁻¹ : améliore R _c | Sel de Friedel (SF) >>10g.L ⁻¹ : oxychlorures expansifs 3CaO.CaCl ₂ .15H ₂ O et CaO.CaCl ₂ .2H ₂ O rétention qui dépend de la présence d'alcalins et de sulfates |
| Elaknesawaran et al. | 2009 pâte de ciment : CEMI E/C 0,5 NaCl : 1-10-100-500-1000 mmol.L ⁻¹ | - | | 0,002-2% | | Sel de Friedel (SF) adsorption sur les CSH capacité de rétention SF > CH > Ett. > CSH |
| Saikia et al. | 2006 pâte de ciment : métakaolin + CaO (1:1) E/S 2,25 NaCl : 0-2,5-5-10% Cl ⁻ | - | | 3,25-13,00% | | 2,5% : formation initiale de SF contrebalancée par CASH 5-10% : SF stable adsorption à la surface des CSH |
| Dehwah | 2006 | | | non précisé | | action de Cl ⁻ dépend de C ₃ A et SO ₄ ²⁻ |

Chlorures

| Etude | Matériau | Traitement | Forme | Concentration / masse de liants hydrauliques | Solidification | Réaction(s) avec les phases cimentaires |
|-------------------------------|---|--|---------------------------|--|--|--|
| Lubelli <i>et al.</i> | 2006 mortier | - | MgCl ₂ | non précisé | accélérateur de prise | |
| Zibara <i>et al.</i> | 2008 matériaux cimentaires | - | | | Biblio : <i>indécision sur retardateur/accélérateur de prise</i> | |
| Nilforoushan et Sharp | 1995 pâte de ciment : ciment alumineux | - | | | Expérimental : à 12 °C : retardateurs de prise à 20 °C et à faible concentration : accélérateurs de prise à 28 °C : retardateurs | |
| Lampris <i>et al.</i> | 2009 APC : Cl ⁻ 140000-170000ppm | CEMI | CaCl ₂ | 1-2% | accélérateur de prise | |
| Malliou <i>et al.</i> | 2007 Boue | CaO + CEMI 42,5 + sable | | | accélère l'hydratation des C ₃ S | |
| Juenger <i>et al.</i> | 2005 C ₃ S | | | | améliore R _c au jeune âge | |
| Cau Dit Coumes et Courtois | 2003 Concentrats | CEMI 52,5 PM ES CP2 + fumées de silice + sable siliceux (<350µm) +Pozzolith 400N | | | [mécanismes encore mal compris] | |
| Skalny et Maycock | 1975 pâte de ciment CEMI | | | | | |
| Lampris <i>et al.</i> | 2009 APC 0-50% APC (13-22% chlorures) 10% APC : 2,4% Cl ⁻ / masse ciment | CEMI E/S 0,4-0,8 | contre-ion non précisé | 2,40% | <30% APC (7% de chlorures) : accélérateur hydratation >30% APC : retardateur | stabilisation > 50% CEMI |
| Mohammed <i>et al.</i> | 2004 béton gâché à l'eau de mer | | | 1,75% | gain de R _c précoce pas de différence significative après 20 ans d'exposition | |
| Zibara <i>et al.</i> | 2008 matériaux cimentaires : CaO + fumées de silice CaO + MK | | | 0,10% | | Cl ⁻ < 0,1 mol.L ⁻¹ : capacité de rétention des ions chlorures contrôlée par les rapports C/A et C/S C/A élevé : formation de sel de Friedel (SF) 3CaO.Al ₂ O ₃ .3CaCl ₂ .10H ₂ O C/A faible : formation de stratlingite (CASH) si Al absent, adsorption sur les CSH (fort C/S favorable) |
| Delagrave <i>et al.</i> | 1997 pâte de ciment : différents de types de ciment E/C 0,25-0,45 | | | non précisé | | formation de sel de Friedel (SF) dépend des teneurs en C ₃ A et aluminates |
| Suryanvanshi <i>et al.</i> | 1996 pâte de ciment : ciment résistant aux sulfates | | | non précisé | | |
| Brault et De Marsily | 2001 | | | non précisé | | en grande partie relargué ; SF faiblement soluble |
| Zamorani <i>et al.</i> | 1989 pâte de ciment : E/C 0,65 | | | non précisé | | augmentation du taux de Ca lessivé |
| Lampris <i>et al.</i> | 2009 | | | | seuil de relargage UK déchets dangereux : 25000ppm | |
| Scordia | 2008 | | | | seuil de relargage FR déchets non dangereux : 15000ppm seuil de relargage FR déchets inertes : 800ppm | |

II. SULFATES

1. ORIGINE DES SULFATES DANS LES SOLS

1.1. ORIGINE NATURELLE

Les deux sources naturelles les plus communes du soufre sont :

- la pyrite, FeS_2 : présente en particulier dans les marnes, elle s'altère rapidement dans les conditions de surface (en milieu oxydant) et forme des oxydes et hydroxydes métalliques (oxyde de fer Fe_2O_3 , hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$, jarosite $\text{HFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2\dots$) et des sulfates (acide sulfurique H_2SO_4 , sulfate ferreux FeSO_4 , gypse $\text{Ca}_2\text{SO}_4.2\text{H}_2\text{O}\dots$) ;
- le gypse, $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$: il peut être présent initialement (par exemple dans les formations tertiaires du Bassin Parisien) ou provenir de l'altération de la pyrite. En milieu aqueux, le gypse est soluble à la concentration de $2,4\text{g.L}^{-1}$ à 20°C , ce qui en fait le moins soluble des sulfates présents dans le sol. En comparaison, les sels solubles K_2SO_4 et Na_2SO_4 , fréquemment présents dans les milieux sédimentaires, ont des solubilités de 109 et 209g.L^{-1} à 20°C .

L'autre source naturelle identifiée est le milieu marin : les embruns sont une source de sulfates.

Hormis quelques sols particuliers, les teneurs en composés soufrés, sulfurés ou sulfatés décelées dans la plupart des sols sont généralement faibles, de l'ordre de 15 à 30mg.kg^{-1} de sol sec. Elles peuvent atteindre 150mg.kg^{-1} dans un limon sableux [Mathieu et Pieltain 2003]. L'existence et la stabilité des différents dérivés du soufre (pyrite FeS_2 , sphalérite ou blende ZnS , galène PbS , gypse $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}\dots$) dépendent des conditions physico-chimiques du milieu, en particulier de l'état d'oxydoréduction et du pH des sols [Benzaazoua *et al.* 1999 ; Harris *et al.* 2004].

1.2. ORIGINE ANTHROPIQUE

Certaines activités agricoles, industrielles ou domestiques contribuent à l'enrichissement des sols en produits soufrés, sulfures ou sulfates, en particulier avec l'utilisation d'amendements, d'engrais (tel que le sulfate de potassium K_2SO_4), de composts, de fumiers et/ou de pesticides [Pansu et Gautheyrou 2003].

2. COMPORTEMENT AU SEIN DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Il faut d'abord noter que les sulfates, sous forme de gypse, hémihydrate ou anhydrite, sont des composés nécessaires pour réguler la prise des aluminates tricalciques (C_3A). Ainsi les ciments courants CEM et les LHR peuvent contenir de 0,1 à 4,0% de SO_3 [annexe 2].

Au-delà des changements de cinétique d'hydratation, signalés par Cau Dit Coumes et Courtois [2003] ou par Rajasekaran [2005], les sulfates sont surtout ciblés comme étant une cause de gonflements voire de fissurations du matériau cimentaire. L'association de plusieurs sources de sulfate et d'alumine conduit au développement d'ettringite (trisulfoaluminate de

calcium hydraté [réaction (4)] et monosulfoaluminate de calcium hydraté [réaction (5)] qui peut mettre en péril la durabilité des matériaux cimentaires. La croissance de l'ettringite s'effectue aux dépens des CAH et CSH, initiant un gonflement et affectant ainsi la structure même du matériau. Guillon [2004] avance que de longues aiguilles bien cristallisées et fortement entrelacées d'ettringite primaire [figure 20a] entraînent des résistances élevées. Le monosulfoaluminate prenant sa place dans la matrice cimentaire apparaît sous une forme mal cristallisée [figure 20b]. Il est peu structurant [Jaubertie *et al.* 2001].

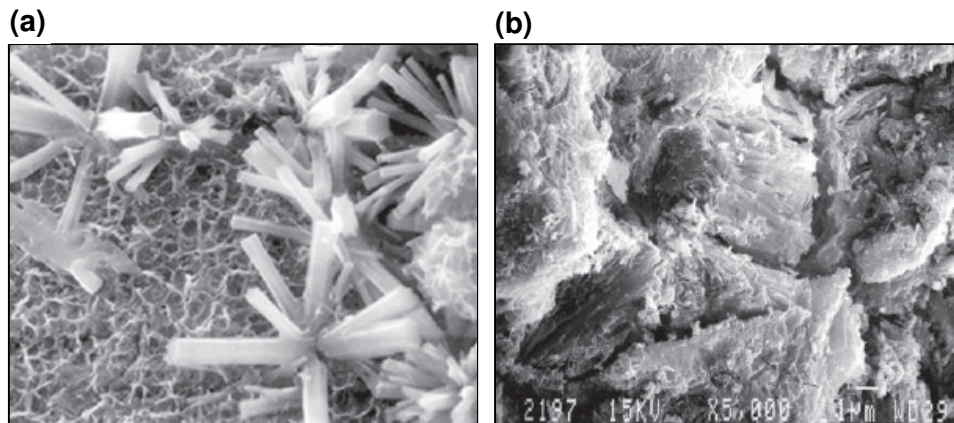


Figure 20. Microstructure de l'ettringite dans un béton (a) aiguilles (b) massive [Guillon 2004]

En complément de l'ettringite, d'autres composés soufrés peuvent se développer par réaction entre des sulfures et des sulfates externes (pyrite et gypse du sol, embruns marins, *etc.*) et les hydrates. Par exemple, il est constaté la formation de gypse avec la portlandite CH et les CSH, la formation d'ettringite avec des CAH, la formation de thaumasite $(\text{CaCO}_3).(\text{CaSiO}_3).(\text{CaSO}_4).15(\text{H}_2\text{O})$ à partir de l'ettringite $3(\text{CaO}).(\text{Al}_2\text{O}_3).3(\text{CaSO}_4).32(\text{H}_2\text{O})$ [Cabane 2004].

La thaumasite est souvent citée lors des études de matériaux cimentaires immergés en solutions sulfatées [Justnes 2003 ; Jallad *et al.* 2003 ; Torres *et al.* 2004 ; Pipilikaki *et al.* 2009]. Elle résulte de la transformation à basse température (15°C) de l'ettringite par substitution de l'alumine par de la silice et du carbonate qui proviennent des hydrates du ciment ou du sol via les réactions pouzzolaniques.

Toutefois Jallad *et al.* [2003] montrent que la stabilité de la thaumasite peut être affectée par la présence d'autres espèces chimiques telles que les ions phosphate et ammonium à un pH inférieur à 12. En revanche, l'hydrate est stable lorsque le pH est supérieur à 12.

3. COMPORTEMENT DANS LES SOLS TRAITÉS

Les sulfates sont recensés dans le GTS pour induire une accélération de la prise et de l'hydratation des liants hydrauliques, "sous certaines conditions". Cependant, aucune forme chimique ou concentration n'est mentionnée.

Xing *et al.* [2009] étudient le comportement en compression simple à 28 jours des sols riches en sulfate. Le matériau traité contient 392, 700 et 1000mg de $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{kg}^{-1}$, soit 0,20, 0,30 et 0,50% par rapport à la masse de liant. La figure 21 montre que la résistance diminue lorsque la concentration en sulfate augmente. Les ions sulfate de Na_2SO_4 sont retardateurs de l'hydratation d'un ciment CEMI 32,5.

Les auteurs recherchent les quantités d'hydrates CAH et CSH formés à 7, 28 et 60 jours. Ils montrent que lorsque la résistance mécanique est plus faible, la proportion d'hydrates décelée est moindre.

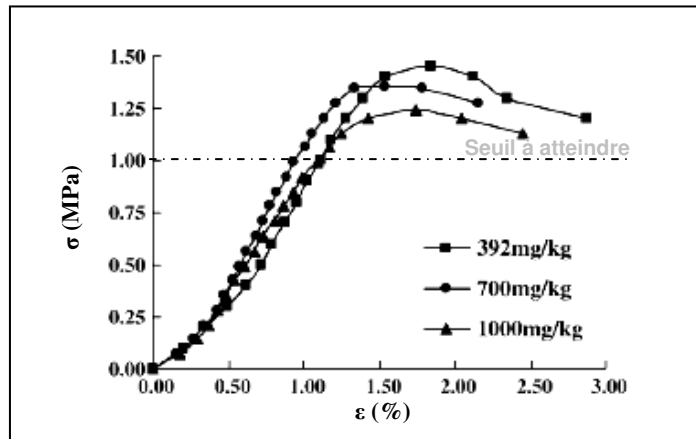


Figure 21. Influence d'une addition de Na_2SO_4 sur les résistances à la compression simple d'un sol riche en sels traité [Xing *et al.* 2009]

Certains auteurs s'intéressent à l'influence du cation associé à l'anion sulfate. Rajasekaran [2005] mélange un sédiment de dragage marin avec 1 à 2% de chaux et du sulfate de sodium ou de calcium. Les limites d'Atterberg (limite de liquidité w_L ; indice de plasticité IP) du sédiment traité à la chaux (85% ; 53%) ne sont pas affectées par l'apport de Na_2SO_4 tandis qu'elles sont modifiées par l'apport de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (64% ; 30%). La résistance au cisaillement du sédiment traité passe de 18kPa sans sulfate, à 72kPa en présence de Na_2SO_4 et 172kPa en présence de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Un risque de gonflement est par ailleurs évoqué pour 10 à 25% de Na_2SO_4 . Il existe dès 7,50% de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Kinuthia *et al.* [1999] démontrent eux aussi que l'influence des ions sulfate (1, 2, 3 et 4%) sur les limites d'Atterberg et les caractéristiques de compactage Proctor d'un sol argileux traité à 6% de chaux (soit 17, 33, 50 et 67% par rapport à la masse de liant hydraulique) dépend du cation associé (monovalent dans Na_2SO_4 et K_2SO_4 ou divalent dans MgSO_4 et CaSO_4). En présence de sulfates, la limite de liquidité et la masse volumique sèche optimale d'une kaolinite pure traitée à la chaux augmentent. Le degré d'influence dépend cependant du type de cation. L'évolution de la limite de plasticité ou de la teneur en eau optimale est aussi fortement dépendante du contre-ion. Ainsi, les cations monovalents maintiennent voire inversent l'effet de la chaux. En revanche, les cations divalents renforcent les effets d'un traitement à la chaux en diminuant de manière importante l'indice de plasticité et la masse volumique sèche optimale et en augmentant nettement la teneur en eau optimale.

Le Borgne [2008] s'intéresse à l'influence du type de ciment lors d'un essai d'aptitude au traitement en présence de sulfate. Le traitement appliqué au limon du Val d'Europe est de 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMI ou CEMII. Une concentration de $620\text{mg SO}_4^{2-}.\text{kg}^{-1}$ (1%), apportés sous la forme $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, mène à un gonflement volumique de l'ordre de 0,5% quel que soit le ciment. Une concentration de 10% provoque un gonflement de l'ordre de 15% avec le CEMII, marquant une inaptitude au traitement, alors que le Gv reste inférieur à 5% avec le CEMI.

Malgré ce gonflement inquiétant, les performances mécaniques, si elles diminuent, restent supérieures aux seuils requis pour une réutilisation en technique routière.

Le gonflement est attribué à la cristallisation de minéraux expansifs par réaction des ions sulfate avec le calcium et l'aluminium du liant et/ou du sol.

En effet, Cabane [2004] démontre que les écarts constatés par rapport au modèle structural de sol fin traité, présenté précédemment à la figure 7 [cf. Chapitre 1 § II.2.2.6], sont principalement dus à la présence d'amas d'ettringite, dans le cas d'une cure normale, sans gonflement ni fissuration. Une cure immergée à 40°C (essai d'aptitude au traitement) favorise le développement de minéraux d'ettringite aciculaires* de plusieurs dizaines de microns. Les aiguilles forment un tapis recouvrant la surface des grumeaux cimentés [figure 22a]. La rupture des coques d'hydrates conduit à une perte de cohésion entre les grumeaux et, finalement, à la désagrégation du matériau traité [figure 22b]. Cabane [2004] ou Rahmat et Kinuthia [2011] indiquent que l'ettringite peut aussi se présenter sous forme massive et peu structurante dans les sols traités.

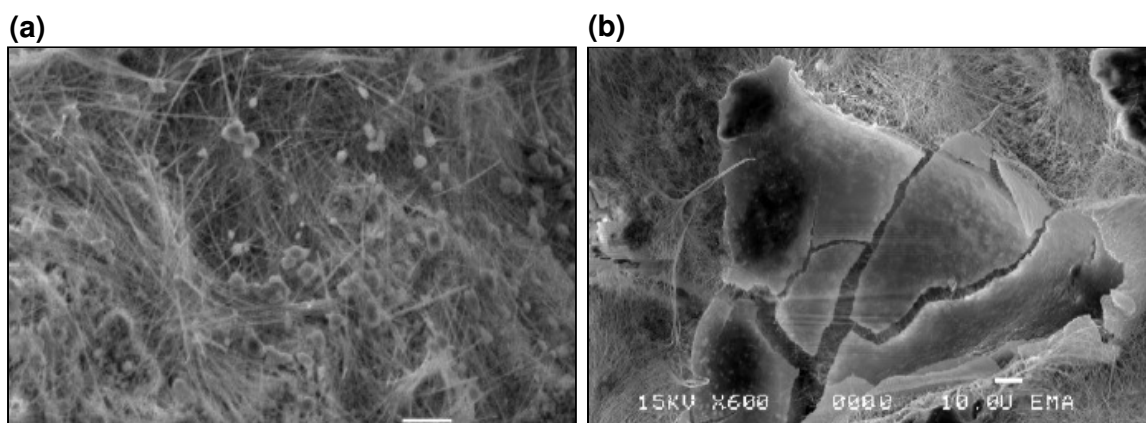


Figure 22. Microstructure d'un sol traité riche en sulfate après une cure immergée (a) marne noire (b) limon de Metz [Cabane 2004]

Ainsi, conformément à ce qui a été observé pour les matériaux cimentaires, les minéraux expansifs d'ettringite $(\text{CaO}).(\text{Al}_2\text{O}_3).3(\text{CaSO}_4).32(\text{H}_2\text{O})$ et de thaumasite $(\text{CaCO}_3).(\text{CaSiO}_3).(\text{CaSO}_4).15(\text{H}_2\text{O})$ formés dans le cas des sols [Little *et al.* 2005 ; Rajasekaran 2005 ; Beaucour et Raynaud 2008] conduisent à des perturbations de 3 ordres, quelques jours à quelques semaines après le traitement :

- des gonflements importants pouvant atteindre plusieurs centimètres ;

- le développement d'une fissuration ;
- une diminution des résistances mécaniques : le sol traité se comporte comme un sol normalement consolidé et non comme un sol cimenté [Sivapullaiah *et al.* 2000].

Cordon [1962] ou Wang [2002] ont constaté que pour un même sol, un apport faible de sels de sulfate lors du traitement augmente R_c tandis que de fortes concentrations de sels de sulfate causeront une fissuration et une réduction des résistances mécaniques.

Par ailleurs, de nombreux auteurs ont proposé des seuils de teneur en sulfate afin de garantir l'efficacité d'un traitement : des valeurs de 300 à 10 000mg.kg⁻¹ de sol sec sont retenues pour se prémunir de perturbations de la solidification [tableau 14].

Cabane [2004] s'intéresse aux concentrations en soufre total et en soufre soluble (exprimées en %SO₃) de douze sols (limons, schistes, marnes) traités à 1% de chaux et 5% de ciment CEMII/B 32,5 et à leur influence sur la solidification.

Pour huit de ces sols, les teneurs en composés soufrés et les gonflements volumiques Gv obtenus après l'essai d'aptitude au traitement sont reportés sur la figure 23.

Les concentrations en soufre total (soufre minéral réduit (pyrite) et oxydé (gypse) et soufre organique) sont mesurées par ICP-AES après attaque du sol à l'acide chlorhydrique et à l'eau oxygénée. Les concentrations en sulfate soluble sont mesurées sur la fraction du sol soluble à l'eau. La gamme de concentrations en sulfate soluble pour ces huit sols s'étend de 0,03 à 16%.

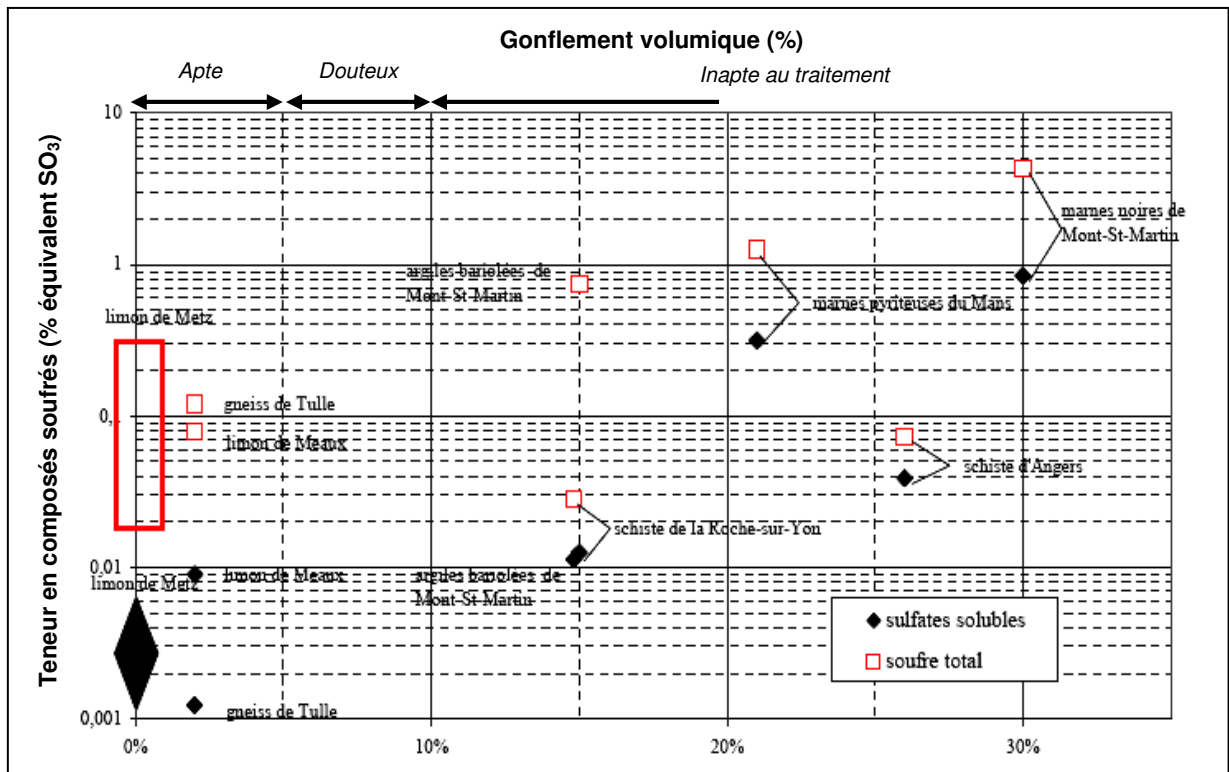


Figure 23. Teneur en composés soufrés et gonflement volumique de différents sols traités à 1% de chaux et 5% de ciment CEMII/B 32,5 [Cabane 2004]

Il ressort que :

- des perturbations sont visibles pour de très faibles teneurs en soufre total et en sulfate soluble (dès 0,01% équivalent SO₃) [*ex.* : schiste de la Roche-sur-Yon] ;
- pour des teneurs en soufre identiques, des sols de minéralogie, texture et microstructure différentes ne sont pas affectés par les mêmes taux de gonflements [*ex.* : limon de Meaux par rapport au schiste d'Angers ; argiles de Mt-St-Martin par rapport aux marnes du Mans] ;
- pour des teneurs élevées en soufre total, certains sols ne gonflent pas [*ex.* : gneiss de Tulle par rapport au schiste de la Roche-sur-Yon] ;

S'il n'existe pas de relation directe entre les concentrations en soufre total et les Gv, Cabane [2004] émet l'hypothèse que Gv augmenterait lorsque les concentrations en sulfate soluble augmentent.

Benzaazoua *et al.* [1999] étudient la stabilisation de déchets miniers sulfurés traités à 3, 5 et 7% de ciment. Les déchets contiennent initialement 19, 11 et 8% de sulfate. La quantité de sulfate lixivié diminue après les premières étapes de l'hydratation du ciment, passant de 687mg.L⁻¹ après 1 jour de lixiviation à 400mg.L⁻¹ après 8 jours, probablement à cause de la précipitation de gypse, qui contribue à la solidification précoce [figure 24a].

Dans les sols naturels, le gypse a été observé par Wang [2002] ou Harris *et al.* [2004] [figure 24b et 24c]. Le gypse est identifié comme un point de nucléation des aiguilles d'ettringite par Wang [2002], Harris *et al.* [2004], Cabane [2004] ou Le Borgne [2010] [figure 25a, 25b, 25c et 25d], quelles que soient les conditions de cure observées.

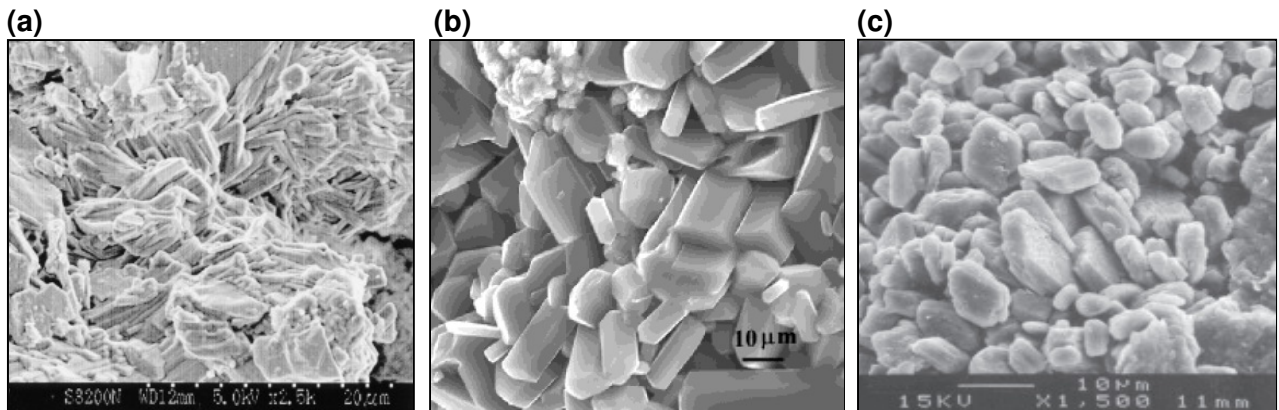


Figure 24. Identification de gypse (a) dans un résidu minier sulfaté traité [Benzaazoua *et al.* 1999] (b) dans le sol de Winn Rock [Wang 2002] (c) dans le limon de Fort Worth (Texas) [Harris *et al.* 2004]

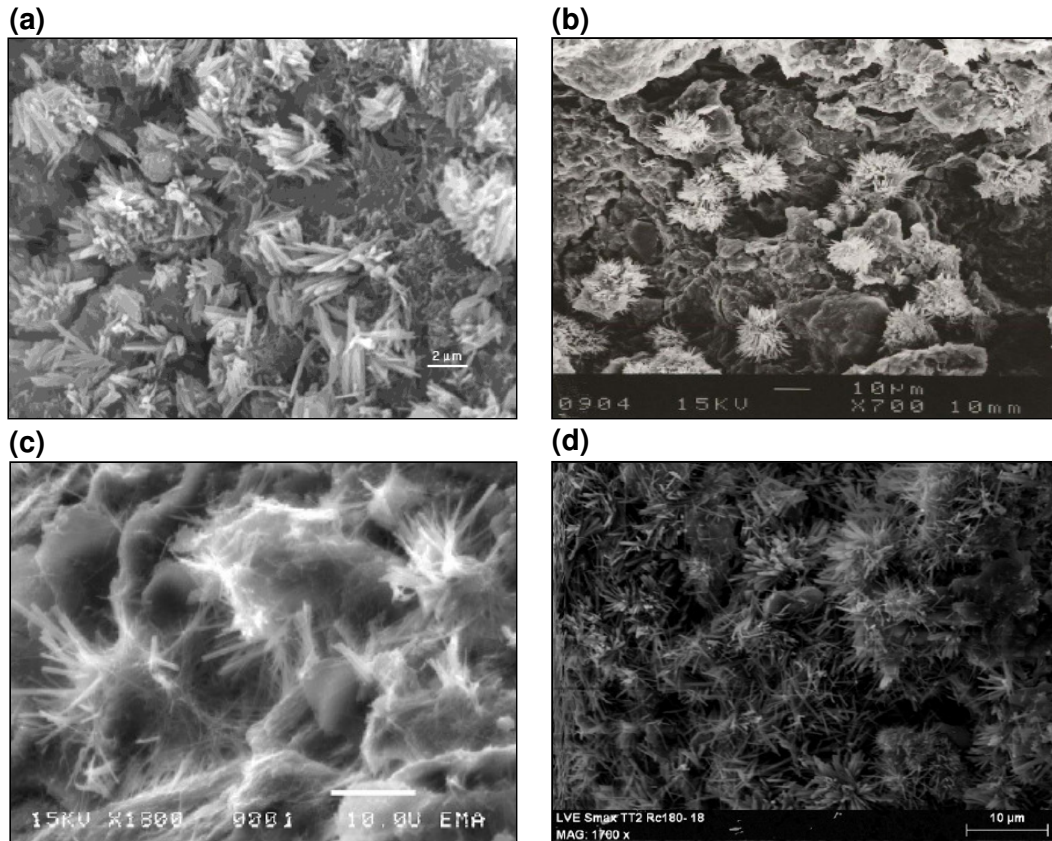


Figure 25. Développement d'ettringite à partir du gypse dans les sols traités

(a) sol de Winn rock traité à 9% de ciment (après 90 jours de cure immergée à 40°C) [Wang 2002]

(b) limon de Fort Worth (Texas) traité à 6% de chaux [Harris *et al.* 2004]

(c) schiste de la Roche-sur-Yon traité à 1% de chaux et 5% de CEMII (après cure immergée) [Cabane 2004]

(d) limon du Val d'Europe dopé en gypse et traité à 1,5% de chaux et 6% de CEMII (après 180 jours de cure normale) [Le Borgne 2010]

Le tableau 14 reprend l'ensemble des études consultées concernant les actions des sulfates sur la solidification. Pour l'essentiel, il ressort que l'anion est davantage considéré pour son implication dans des phénomènes de gonflement que pour une modification de la cinétique d'hydratation des liants.

Tableau 14. Comportement des sulfates (et des composés sulfatés) vis-à-vis des phases cimentaires

| Sulfates | | | | | | | |
|---|----------|--|---|--|---|--|---|
| Etude | Matériau | Traitement | Forme | Concentration / masse de liants hydrauliques | Solidification | Seuils de gonflement | Réaction avec les phases cimentaires : Etringite/Thaumasite |
| LCPC-SETRA | 2000 | | <i>sulfates</i> | | <i>accélérateur de prise accélérateur de l'hydratation gonflement</i> | | |
| Pipilikaki et al. | 2009 | Mortier CEMI 32,5 ou CEMII/A-LL 42,5R E/C 0,5 20 °C | solution 5% Na ₂ SO ₄ | Na₂SO₄ | <i>solution d'immersion</i> | CEMI : pas d'effet CEMII : réduction R _{c28} microfissuration après 180j d'immersion gonflement après 250j | >0,3% : gypse |
| Pipilikaki et al. | 2009 | Mortier CEMI 32,5 ou CEMII/A-LL 42,5R E/C 0,5 5 °C | solution 5% Na ₂ SO ₄ | | <i>solution d'immersion</i> | | - |
| Xing et al. | 2009 | Sols riches en sels | CEMI 32,5 Na ₂ SO ₄ : 392-700-1000mg SO₄²⁻.kg-1 | | 0,19-0,48% | retardateur réduction R _{c28} | - |
| Rajasekaran | 2005 | Sédiment marin | CaO : 1,62% - 2,38% 1:1 sulfate | | 100% | pas d'effet sur les limites d'Atterberg améliore la résistance au cisaillement | - |
| Harris et al. | 2004 | Fort Worth Soil College Station Soil | 6%CaO 0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,0% sulfates | | 5-17% | | sulfates solubles <0,3% : risque faible 0,3-0,5% : risque modéré 0,5-0,8% : risque élevé > 0,8% : risque inacceptable (limite 1%) |
| Cau Dit Coumes et Courtois | 2003 | Concentrats | CEMI 52,5 PM ES CP2 0,8-27g SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹ | | 0,02-0,90% | 0,8 g.L ⁻¹ (0,02%) : retardateur >10g.L ⁻¹ : accélérateur 10-20g.L ⁻¹ : améliore R _c | - |
| Malone et al. | 1997 | Pâte de ciment CEMI | Na ₂ SO ₄ : 170g (/sels 39,4%) | | 35% | | |
| Sridhran et al. | 1995 | Sol de Black Cotton | 6% CaO 0,5-3% sulfate de sodium | | 8-50% | | <0,5% : pas d'effet |
| Rajasekaran | 1994 | Sédiment marin (argile 52%) | 3% CaO 3% sulfate de sodium | | 100% | | 0,20% |
| Le Borgne | 2008 | Limon du Val d'Europe CaSO ₄ .2H ₂ O : 0,62-6,2g SO ₄ ²⁻ .kg ⁻¹ | 1,5% CaO + 6% CEMI 1,5% CaO + 6% CEMII | | CaSO₄.2H₂O | 1,03-10,33% | CEMI : gonflement < 5% ; R _c > 1MPa CEMII : gonflement > 10% ; R _c > 1MPa |
| Rajasekaran | 2005 | Sédiment marin | CaO : 1,62% - 2,38% 1:1 sulfate | 100% | | modification des valeurs d'Atterberg : diminution de w _L et de IP améliore la résistance au cisaillement | - |
| Jahanshahi | 2005 | Argile faiblement plastique | 3 - 6 - 9% CaO 3 - 6 - 9% CaSO ₄ .2H ₂ O / masse totale | 100-300% | | | |
| Harris | 2004 | Fort Worth Soil College Station Soil | 6% CaO 0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,0% sulfate de calcium | 5-17% | | | sulfates solubles <0,3% : risque faible 0,3-0,5% : risque modéré 0,5-0,8% : risque élevé > 0,8% : risque inacceptable (limite 1%) |
| Rajasekaran et Narasimha Rao | 1994 | Sédiment marin (argile 52%) | 3% CaO 3% sulfate de calcium | 100% | | | 0,20% |
| Kujala et al. | 1996 | Limons | ciment gypse | <i>non précisé</i> | | | 0,15-0,41% : risque modéré |
| Scordia | 2008 | | | | | seuil de relargage FR déchets non dangereux : 20000ppm seuil de relargage FR déchets inertes : 1000ppm | |

| Sulfates | | | | | | |
|----------------------------|----------|---|---|--|--|---|
| Etude | Matériau | Traitement | Forme | Concentration / masse de liants hydrauliques | Solidification | Réaction avec les phases cimentaires : Seuils Ettringite/Thaumasite |
| Wang | 2002 | (sol) | <i>contre-ion non précisé (apporté en solution)</i> | <i>non précisé</i> | faibles concentrations : améliore R_c | |
| Cordon | 1962 | (sol) | | <i>non précisé</i> | fortes concentrations : R_c réduites et fissuration | |
| Sivapullaiah et al. | 2000 | (argile) | | <i>non précisé</i> | comportement d'un sol normalement consolidé (/sol cimenté) | |
| Kinuthia et al. | 1999 | Kaolinite (Standard Porcelain) | | 6% CaO 1 - 2 - 3 - 4% SO_3 | 16,67-66,67% | |
| Cabane | 2004 | Pâte de ciment | <i>contre-ion non précisé (apporté en solution)</i> | | | réactions avec sulfures et sulfates externes : gypse avec CSH et CAH ettringite avec CAH thaumasite avec ettringite ettringite stable jusqu'à 60 °C stabilité thaumasite dpd phosphates, ammonium stable à pH > 12 |
| Torres et al. | 2004 | Mortier 5 °C | | CEMI CEMII | | |
| Justnes | 2003 | | | | | |
| Jallad et al. | 2003 | (Thaumasite) | | | | |
| Jauberthie et al. | 2001 | | | | | |
| Benzaazouaa et al. | 1999 | Terrils miniers d'Abitibian 16,80% de soufre 0,56% de SO_4^{2-} | | 3 - 5 - 7% liant 40%CV+60%CEMI | | |

| Sulfates | | |
|--|-------|---|
| Etude | Forme | Seuils |
| Beucour et Raynaud | 2008 | <0,3% : risque faible >0,7-1% : risque important |
| Little <i>et al.</i> | 2005 | |
| Baryla <i>et al.</i> | 2000 | ≤0,1% adapté 0,1-0,75% : douteux > 0,75% : inadapté |
| Technical Memorandum - National Lime Association | 2000 | <0,3% : risque faible 0,3-0,5% : risque modéré 0,5-0,8% : risque modéré à fort > 0,8% : risque important |
| Wild <i>et al.</i> | 1999 | 1% SO ₃ |
| Hunter | 1998 | 1% : dégradation / 2% : faible gonflement |
| Mc Callister et Tidwell | 1997 | 0,01-0,5% : gonflement faible à modéré 0,5-1,2% : risque modéré à fort > 1,2% : risque élevé |
| Orsetti | 1997 | <0,5% : risque nul 0,5-0,7% : risque avéré > 0,7% : risque élevé |
| Rajasekaran et Narasimha Rao | 1997 | 0,05% |
| Petry | 1994 | 0,2% : risque potentiel 1% : risque avéré |
| Mitchell et Dermatas | 1992 | 0,30% |
| Perrin | 1992 | 0,03% |
| Snedker | 1990 | 0,30% |
| Raja | 1990 | 0,05% |
| Thomas <i>et al.</i> | 1989 | 0,30% |
| Toubeau | 1987 | 0,20% |
| Mitchell | 1986 | 0,05% |
| Sherwood | 1962 | 0,02% : -50%R _c 0,03-0,05% : pas d'effet sur R _c 0,25-0,30% : pas d'effet sur R _c pas d'attaque sur sol sableux |
| Sherwood | 1962 | 0,25% : -24%R _c 2% : -67%R _c |

sulfates
contre-ion
non précisé

III. NITRATES

1. ORIGINE DES NITRATES DANS LES SOLS

1.1. ORIGINE NATURELLE

La fixation de l'azote atmosphérique et la minéralisation de la matière organique mènent, par une succession de réactions biochimiques, à la production d'ions ammonium, nitrite et nitrate, formes principales de l'azote dans les sols. Les sources de nitrates sont naturellement présentes en faible quantité, de l'ordre de 10mg.kg^{-1} jusqu'à 200mg.kg^{-1} dans un limon sableux [Calvet 2003].

Les ions nitrate sont très facilement lessivables. Leur rétention physico-chimique est faible voire nulle. Les quantités solubilisées dépendent alors de nombreux facteurs tels que les précipitations, la nature du sol, du couvert végétal, le mode d'utilisation des terrains, *etc.*

1.2. ORIGINE ANTHROPIQUE

Les apports en fertilisants chimiques et organiques modifient la chimie du sol. Les agriculteurs apportent les nutriments nécessaires aux plantes et une partie de ces produits se minéralise dans les sols. L'engrais chimique azoté le plus employé est le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . La solubilité du nitrate d'ammonium, importante, est de 1183g.L^{-1} à 20°C . Le sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, l'urée $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, le nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou le nitrate de potassium KNO_3 sont d'autres formes courantes d'apport d'azote aux sols agricoles. Les sels ammoniacaux, les nitrates, les nitrites, se trouvent alors répartis dans les sols avec une grande variabilité [Pansu et Gautheyrou 2003 ; Mathieu et Pieltain 2003]. Les concentrations peuvent atteindre localement 1000mg.kg^{-1} . Les sels de nitrate sont très solubles dans l'eau de sorte que leur passage dans la solution de sol se produit immédiatement après leur application, générant de forts gradients d'azote.

2. COMPORTEMENT AU SEIN DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Tout d'abord, il semble important de signaler que, dans le domaine des matériaux cimentaires, si les nitrates n'entrent pas dans la composition des liants hydrauliques, le nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est utilisé comme accélérateur de prise [Cheikh-Zouaoui *et al.* 2006 ; Aggoun *et al.* 2008 ; Chikh *et al.* 2008]. Cependant cet effet n'est pas encore bien compris et n'est pas systématiquement attribué au même composé anhydre (aluminat ou silicate).

Le tableau 15 présente les résultats d'Aggoun *et al.* [2008] obtenus lors d'essais de prise et de résistance à la compression simple à partir de deux pâtes de ciment dont la proportion de C_3S diffère (2,82 et 8,33%). Leur sont additionnés ou non 1% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ soit 3,33% par rapport à la masse de liant hydraulique.

Les résultats montrent alors que le nitrate de calcium permet de réduire les temps de prise d'une pâte de ciment (2,82% de C_3S) (E/C 0,5) de 20% et d'améliorer R_{c28} de 20%.

Un ciment contenant 8,33% de C_3S ne va pas réagir à la présence de nitrate de calcium en terme de temps de prise, mais les résistances seront améliorées de 50% à 1 et 3 jours. Cette

amélioration est faible voire nulle à 28 jours. Cette dernière observation est confirmée par Chikh *et al.* [2008].

Tableau 15. Influence du nitrate de calcium sur le temps de prise et la résistance à la compression simple d'une pâte de ciment en fonction de la teneur en C_3S du ciment [Aggoun *et al.* 2008]

| Pâte de ciment (E/C 0,3) | C1 : 8,33% C_3S | | C2 : 2,82% C_3S | |
|-------------------------------|----------------------------|-----|-------------------|-----|
| | Dosage en $Ca(NO_3)_2$ (%) | | | |
| | 0 | 1 | 0 | 1 |
| Temps de début de prise (min) | 137 | 125 | 188 | 150 |
| Temps de fin de prise (min) | 205 | 195 | 330 | 260 |
| R_c à 1j (MPa) | 18 | 27 | 11 | 9 |
| R_c à 3j (MPa) | 25 | 36 | 17 | 15 |
| R_c à 7j (MPa) | 35 | 41 | 35 | 29 |
| R_c à 28j (MPa) | 60 | 67 | 50 | 60 |

Justnes et Nygaard [1995] étudient le processus d'accélération induit par $Ca(NO_3)_2$ sur cinq pâtes de ciment. Les concentrations de $Ca(NO_3)_2$ additionnées s'échelonnent entre 0,25 et 1%. La sélection des ciments est initialement prévue pour couvrir une gamme de C_3A de 1 à 7,4%. L'analyse montre que l'accélération de la prise dépend plutôt des silicates dicalciques C_2S avec une réduction des temps de prise de 22 à 70% pour une gamme de C_2S allant de 15 à 24%.

Bénard *et al.* [2008] indiquent que les nitrates ont un rôle d'accélérateur de prise dans une pâte de ciment CEMI 52,5R additionnée de 0 à 2,5% de KNO_3 ou de 0 à 12,5% de $NaNO_3$. Ils sont retardateurs au-delà.

Dans une pâte de ciment gâchée avec une solution de KNO_3 , après 28 jours de cure, Medala [2005] observe la présence d'ettringite [figure 26a] et de nitroaluminate de calcium $3(CaO).(Al_2O_3).3(Ca(NO_3)_2).X(H_2O)$, minéral expansif [figure 26b].

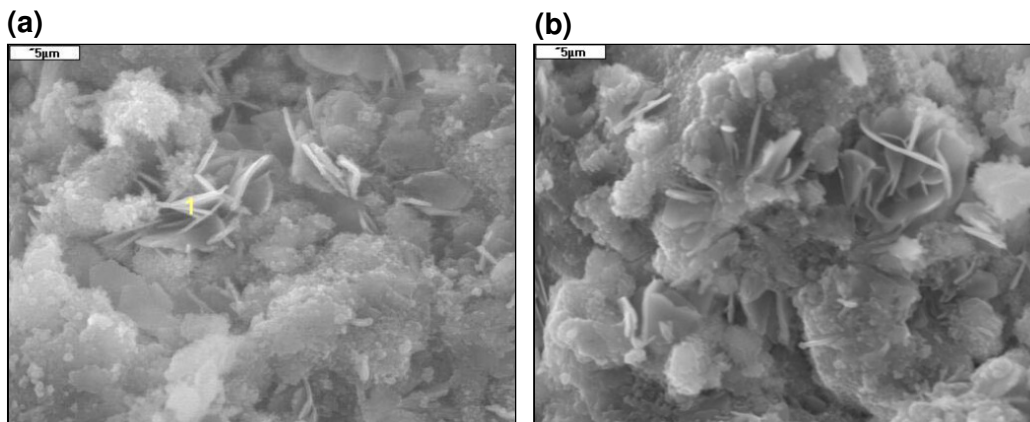


Figure 26. Eléments constitutifs d'une pâte de ciment gâchée avec une solution de KNO_3 (a) aiguilles d'ettringite (solution à $0,4\text{mol.L}^{-1}$) (b) plaquettes de nitroaluminate de calcium (solution à 1mol.L^{-1}) [Medala 2005]

Millard et Kurtis [2008] étudient un troisième nitrate alcalin : le nitrate de lithium LiNO_3 . Ils testent l'influence du dosage de ce nitrate sur le temps de prise de pâtes de ciment contenant différentes proportions de C_3A . Les résultats de l'étude sont reportés dans le tableau 16.

Le nitrate de lithium, apporté de 0 à 400% par rapport à la masse de ciment, est accélérateur de prise et retardateur de l'hydratation après 24h. L'action du nitrate est liée à la teneur en C_3A du ciment utilisé : plus le ciment est pauvre en C_3A , plus les temps de prise sont longs.

Tableau 16. Influence de la teneur en nitrate de lithium sur le temps de prise d'une pâte de ciment [Millard et Kurtis 2008]

| Pâte de ciment (E/C 0,3) | Temps de début de prise (min) | | | Temps de fin de prise (min) | | |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | 4% C_3A | 7,5% C_3A | 10,1% C_3A | 4% C_3A | 7,5% C_3A | 10,1% C_3A |
| 0 | 184 | 148 | 98 | 344 | 328 | 223 |
| 100 | 154 | 123 | 92 | 322 | 231 | 208 |
| 400 | 156 | 140 | 111 | 319 | 305 | 236 |

Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est un accélérateur de l'hydratation des bétons selon Guichard [2006]. Cet avis est remis en cause par celui d'autres auteurs [Cabane 2004 ; Schneider et Chen 2005] pour lesquels le nitrate d'ammonium attaque les hydrates d'une pâte de ciment CEMI. La réaction de ce sel avec la portlandite provoque la formation d'ammoniac NH_3 .

Par ailleurs, Cabane [2004] explique que les ions nitrate réagissent avec les aluminates calciques pour former du nitroaluminate de calcium. La solubilité à 20°C de cet hydrate est de 1212g.L^{-1} . Il ne peut alors se développer que lorsque la teneur en eau du matériau est faible et/ou lorsque les teneurs en nitrate sont exceptionnellement fortes dans le milieu. Cette solubilité importante de l'hydrate induit en outre une concentration en ion calcium élevée dans la phase aqueuse lors d'une sollicitation hydrique (immersion ou percolation).

Jauberthie et Rendell [2003] mettent en avant ce même processus de décalcification en immergeant un béton dans une solution de nitrate d'ammonium. Ils concluent alors que la réaction de Ca^{2+} peut conduire à la formation de calcite avec le CO_2 et l'eau ou favoriser le développement du nitroaluminate de calcium. Le nitrate d'ammonium est fréquemment utilisé comme solution d'extraction lors des études de lixiviation des matériaux cimentaires [Le Bellégo *et al.* 2000 ; Guillon 2004 ; Perlot 2005 ; Burlion *et al.* 2006 ; Kamali-Bernard *et al.* 2007 ; Stora *et al.* 2010 ; Komljenovic *et al.* 2012] [cf. Chapitre 1 § II.3.3.1.].

3. COMPORTEMENT DANS LES SOLS TRAITES

Dans le cadre du traitement des sols, les composés azotés sont signalés par le GTS [LCPC-SETRA 2000] comme retardateurs voire inhibiteurs de la prise des liants.

L'agressivité du nitrate d'ammonium est utilisée en géochimie afin de définir la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces dans les sols lors d'extractions simples [Hall *et al.* 1998 ; Cornu et Clozel 2000 ; Gryschko *et al.* 2004 ; Pueyo *et al.* 2004 ; Zhu *et al.* 2012].

Cabane [2004], par analogie avec les matériaux cimentaires, propose un scénario de perturbation de la solidification des sols en présence de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 :

- la réaction entre l'ion ammonium et la chaux entraîne des retards de prise. Elle provoque le dégagement d'ammoniac et probablement une baisse de pH du milieu jusqu'à la disparition des ions ammonium. La prise du ciment peut ensuite s'effectuer ;
- l'ion nitrate favorise la stabilité en solution de l'ion calcium si les conditions de pH (12,4) et de saturation du milieu le permettent. Il en résulte la formation de minéraux expansifs de nitroaluminate de calcium et une fissuration du matériau traité à terme.

Cabane signale par ailleurs que la forte solubilité du nitroaluminate de calcium (1212g.L^{-1}) comporte un risque pour la durabilité de la solidification sous lixiviation.

Le Borgne [2008] dope le limon du Val d'Europe au nitrate d'ammonium ($156\text{mg NO}_3^-\cdot\text{kg}^{-1}$ et $1,56\text{g NO}_3^-\cdot\text{kg}^{-1}$) avant son traitement à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII (0,26 et 2,60 % de nitrate). Il montre ainsi que les ions nitrate ne sont pas perturbateurs de la prise et de l'hydratation des liants. En effet, il constate qu'avec cet élément chimique, les résistances mécaniques et le gonflement volumique du matériau solidifié restent acceptables pour une réutilisation en technique routière. En outre, Le Borgne [2010] n'observe pas de modification particulière de la microstructure du sol traité avec l'addition de nitrate d'ammonium [figure 27].

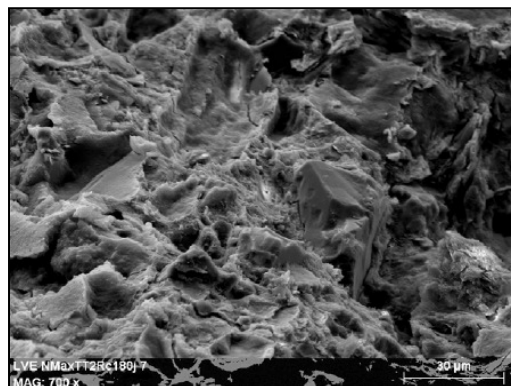


Figure 27. Microstructure d'un limon dopé avec du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et traité à 1,5% de chaux et 6% de CEMII (après 180 jours de cure normale) [Le Borgne 2010]

Guichard [2006] se focalise sur le limon des Aéroports de Paris, reconnu apte au traitement à 2% de chaux et 6% du LHR Roc AS. Il contient initialement moins de $10\text{mg de NO}_3^-\cdot\text{kg}^{-1}$. Un apport en nitrate complémentaire, de 2 à 200 fois cette concentration (0,03 à 3,33%), sous la forme NH_4NO_3 , ne met pas en échec l'aptitude. En parallèle, Guichard montre que le sol de Louche, ayant des concentrations en NO_3^- comprises entre 9 et $100\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, est inapte au traitement. Il semble ainsi que la seule prise en compte de la concentration des ions nitrate dans un sol ne suffise pas à expliquer l'aptitude d'un sol au traitement. L'auteur met alors en avant les interactions existantes dans les sols naturels.

Le tableau 17 synthétise l'ensemble des données concernant le rôle des nitrates dans la solidification des liants. Les concentrations d'étude s'étendent sur une gamme extrêmement large. Des effets antagonistes coexistent. Les conclusions apportées sur les phases cimentaires entrant en réactions sont contradictoires.

Tableau 17. Comportement des nitrates (et des composés nitrés) vis-à-vis des phases cimentaires

| Nitrates | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------|--|--|--|---|--|--|
| Etude | Matériau | Traitement | Forme | Concentration / masse de liants hydrauliques | Seuils | Réactions avec les phases cimentaires | |
| LCPC-SETRA | 2000 | | <i>nitrates contre-ion non précisé</i> | | retardateur voire inhibiteur de prise | | |
| Chikh <i>et al.</i> | 2008 | pâte de ciment | Ca(NO ₃) ₂ | <i>non précisé</i> | accélérateur de prise | effet qui dépend de C ₃ S | |
| Cheikh-Zouaoui <i>et al.</i> | 2006 | pâte de ciment | | | | | |
| Aggoun <i>et al.</i> | 2008 | pâte de ciment : C1 (8,33% C ₃ S) / C2 (2,82% C ₃ S) E/C 0,3 Ca(NO ₃) ₂ (64,68% NO ₃ ⁻) : 0-1% | | | 0-3,33% | C1 : pas d'effet sur le temps de prise +50% sur R _{c1,3j} C2 : 1% : accélérateur de prise (-20%) pas d'effet sur R _c au jeune âge +20% à 28j | |
| Justnes et Nygaard | 1995 | pâte de ciment : CEMI à différentes teneurs en C ₃ A E/C 0,4 5-7 °C Nitrate de calcium Ca(NO ₃) ₂ : 0-1,55-2,32-3,10-3,86-7,73% / masse de ciment ↔ 1-1,5-2-2,5-5% NO ₃ ⁻ | | 0-1,55-2,32- 3,10-3,86-7,73% | <5% : accélérateur >5% : retardateur | effet qui dépend de C ₂ S | |
| Bénard <i>et al.</i> Bénard | 2008 2005 | Concentrats d'évaporation 140-180g NO₃⁻.L⁻¹ | CEMI PM ES 52,5 R + sable E/C 0,3 NO ₃ ⁻ : 0-300g.L ⁻¹ ↔ NaNO ₃ 0-3,53mol.L ⁻¹ | NaNO ₃ | 0-18% | 0-2,5mol.L ⁻¹ (14%) : accélérateur ; retardateur au-delà | |
| Malone <i>et al.</i> | 1997 | pâte de ciment CEMI NaNO ₃ : 360g (/sels 39,4%) | | | 70% | | |
| Millard et Kurtis | 2008 | pâte de ciment : 6 ciments Nitrate de lithium LiNO ₃ : 0-400% | | LiNO ₃ | 0-400% | accélérateur puis retardateur après 24h 20%CV : atténue les effets accélérateurs | effet qui dépend C ₃ A |
| Bénard <i>et al.</i> Bénard | 2008 2005 | Concentrats d'évaporation 140-180g NO₃⁻.L⁻¹ | CEMI PM ES 52,5 R + sable E/C 0,3 NO ₃ ⁻ : 0-300g.L ⁻¹ ↔ KNO ₃ 0-2,97mol.L ⁻¹ | KNO ₃ | 0-8% | 0-1mol.L ⁻¹ (3%) : accélérateur ; retardateur au-delà | |
| Guichard | 2006 | (pdc) limon des Aéroports de Paris < 10mg NO ₃ ⁻ .kg ⁻¹ sol de Louche 9-100mg NO ₃ ⁻ .kg ⁻¹ | 2% CaO + 6% LHR + 20-60-500-1000-2000mg NH ₄ NO ₃ | NH ₄ NO ₃ | 0,03-3,33% | accélérateur de l'hydratation limon AdP : apte sol de Louche : inapte | |
| Le Borgne | 2008 | Sable de Bouër Limon du Val d'Europe NH ₄ NO ₃ : 156-1560mg NO ₃ ⁻ .kg ⁻¹ | 1,5% CaO + 6% CEMII | | 0,26-2,60% | pas de perturbation | |
| Cabane | 2004 | pâte de ciment | | | | retardateur | réaction avec CH : formation d'ammoniac NH ₃ |
| Schneider et Chen | 2007 | pâte de ciment | | | | réaction avec les aluminates : formation de nitroaluminate de calcium | |
| Jauberthie et Rendell | 2003 | béton | | | <i>non précisé</i> | | |

IV. PHOSPHATES

1. ORIGINE DES PHOSPHATES DANS LES SOLS

1.1. ORIGINE NATURELLE

Le phosphore est un élément majeur de la pédosphère (1000mg.kg^{-1}) dont 60% se trouve sous forme inorganique. Les teneurs totales retenues en phosphate pour la plupart des sols sont de 200 à 4000mg.kg^{-1} de sol sec. Toutefois, des valeurs extrêmes de $10\ 000\text{mg.kg}^{-1}$ ont été enregistrées pour les sols développés à partir de roches volcaniques ou à partir de certaines craies [Mathieu et Pieltain 2003]. Ce type de sols est présent en région Basse-Normandie.

Le phosphore est surtout présent dans les sols à l'état d'orthophosphate (PO_4^{3-}), liés au calcium (apatite $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2].\text{CaX}_2$ avec $\text{X} : \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{OH}^-$ ou $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2].\text{CaX}$ avec $\text{X} : \text{CO}_3^{2-}$), quelquefois sous forme adsorbée à la surface des minéraux argileux voire associé à des oxydes et des hydroxydes de fer et d'aluminium [Mathieu et Pieltain 2003]. Ces différentes formes de phosphates sont très peu solubles dans l'eau, leur solubilité étant maximale en milieu alcalin ou neutre [Pansu et Gautheyrou 2003 ; Mathieu et Pieltain 2003]. Les concentrations moyennes en ions orthophosphate dans la solution de sol sont comprises entre 0,01 et 0,10ppm, démontrant une faible solubilité des composés phosphatés [Calvet 2003].

1.2. ORIGINE ANTHROPIQUE

Les phosphates se trouvent sous formes d'engrais et de pesticides, de détergents, d'adoucisseurs d'eau, de retardateurs d'incendie, d'additifs pour carburants, de plastiques...

Certaines techniques culturales comme le brûlis ou l'écobuage génèrent des pyrophosphates tandis que l'épandage de boues de décantation apporte des polyphosphates et des formes organiques qui n'existent pas dans le milieu naturel [Pansu et Gautheyrou 2003].

Dans les engrais, le phosphate se présente sous la forme d'acide phosphorique H_3PO_4 , de composés ammono-phosphatés $(\text{NH}_4)_2.(\text{HPO}_4)$ et $(\text{NH}_4)_3.(\text{PO}_4)$ et de superphosphates simple $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou triple $3(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2)$. Le superphosphate simple peut contenir jusqu'à 12% de sulfate sous la forme CaSO_4 . Le phosphore des engrais minéraux est en général issu de phosphates naturels traités à l'acide afin d'en améliorer la solubilité. Certaines formulations d'engrais minéraux sont ainsi très solubles dans l'eau et sujettes au lessivage [Gay et Schad 2000].

2. COMPORTEMENT AU SEIN DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Les liants hydrauliques, CEM et LHR, contiennent de faibles proportions de phosphate, de l'ordre de 0,05 à 0,5% en masse [annexe 2]. Lin *et al.* [2009] évoquent l'ajout de P_2O_5 dans la composition du ciment Portland : 0,46 à 0,85% par rapport à la masse du ciment augmente le temps de fin de prise d'une pâte de ciment de 1h à 6h. Les résistances à la compression simple restent stables pour 0,46% de P_2O_5 . En revanche, elles diminuent de 15 à 25MPa (20 à 30%) pour 0,75 et 0,85% de P_2O_5 .

Par ailleurs, dans le domaine des adjuvants pour bétons, les composés organophosphatés sont utilisés comme retardateurs de prise. Gong et Yang [2000] indiquent que leur fonctionnement est identique à celui du phosphate de sodium dans une pâte de ciment, affectant la prise des aluminates du ciment : 0,65 à 2,60% de Na_3PO_4 sur une pâte hydratée de C_2S et CaCO_3 (E/C 0,45) retardent la prise (+ 4h) et l'hydratation (baisse de 30% de la résistance à la compression simple à 28 jours).

Cau Dit Coumes et Courtois [2003] ne montrent pas le même comportement sur un mortier. Retardateurs pour des concentrations de 0,30 à 1,20%, les ions phosphate à une concentration supérieure à 1,20% améliorent les propriétés d'un mortier contaminé par Na_3PO_4 (CEMI 52,5, E/C 0,5), accélérant la prise, diminuant le gonflement en immersion et améliorant la maniabilité.

Bénard [2005] souligne que pour des concentrations inférieures à 1,50%, les ions phosphate sont adsorbés sur les grains de ciment anhydres, ralentissant leur dissolution, et qu'au-delà, à un pH de 12,4, ils précipitent sous la forme d'un phosphate de calcium, l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, qui consomme une partie du calcium nécessaire à la formation des hydrates du ciment.

D'autres auteurs [Vanis et Older 1996 ; Gong et Yang 2000 ; Bénard *et al.* 2008] rapportent la formation d'hydroxyapatite en combinaison de CSH et/ou de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ lors de l'hydratation d'un ciment en présence de phosphate de sodium, de phosphate de potassium ou de phosphate d'ammonium. Bénard [2005] observe la formation d'hydroxyapatite sur des particules de ciment hydraté en suspension dans une solution de phosphate [figure 28a] : les grains sont totalement recouverts par l'hydroxyapatite.

Par ailleurs, Jallad *et al.* [2003] observent la formation de ce minéral lors de l'étude du comportement de la thaumasite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) lors d'une immersion dans une solution de KH_2PO_4 et Na_2HPO_4 , à pH 6,00 [figure 28b] : la surface de la thaumasite est entièrement recouverte d'hydroxyapatite. Cependant, pour des valeurs de pH plus élevées, comprises entre 7,00 et 12,00, le minéral n'est plus détecté, laissant place à du carbonate de calcium CaCO_3 .

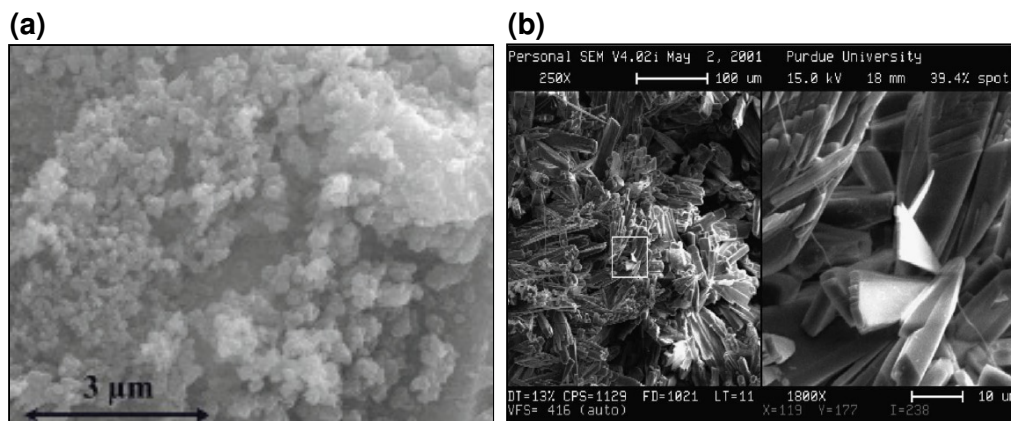


Figure 28. Microstructure de l'hydroxyapatite (a) dans une suspension de grains de ciment hydraté [Bénard 2005] (b) formée à partir de thaumasite [Jallad *et al.* 2003]

Selon Cabane [2004], le mécanisme de retard de la prise hydraulique est le suivant :

- formation de phosphate de calcium (hydroxyapatite) jusqu'à consommation totale des ions phosphate solubles ;
- une fois le phosphate soluble éliminé, le système évolue vers la formation des aluminates calciques hydratés (CAH).

3. COMPORTEMENT DES PHOSPHATES DANS LES SOLS TRAITES

L'acide phosphorique H_3PO_4 (2 à 3% par rapport à la masse sèche de sol) est utilisé comme agent chimique stabilisateur des sols en l'absence de liant hydraulique. Ghazali *et al.* [1991] montrent qu'un traitement à l'acide phosphorique induit la préconsolidation d'une kaolinite, une diminution de sa compressibilité, une augmentation de sa cohésion et de son angle de frottement interne ainsi qu'une amélioration de sa résistance à la compression simple. Ces mêmes conclusions ont été rapportées pour un apport de chaux vive ce qui impose l'acide phosphorique comme un produit alternatif.

D'autres phosphates (phosphates tricalciques, phosphates de calcium mono et di-hydrogénés) sont utilisés pour stabiliser les argiles. Seule la présence de calcite, en très faible teneur, peut devenir pénalisante en terme de résistance. La diminution des performances mécaniques est alors due à la formation de phosphate de calcium qui consomme la chaux.

C'est sur cette base que le GTS signale les phosphates comme retardateurs voire inhibiteurs de prise : les ions phosphate, à un pH de 12,4, se trouvent sous la forme PO_4^{3-} et réagissent avec les ions calcium pour former des phosphates de calcium (hydroxyapatite) insolubles retardant la prise [Guichard 2006].

La concentration en phosphate dans le limon des Aéroports de Paris étudié par Guichard [2006] est de $36,75\text{mg.kg}^{-1}$. Il est apte au traitement à 2% de chaux et 6% de LHR. L'apport de 500 à $2000\text{mg de } PO_4^{3-}.\text{kg}^{-1}$ (0,8 à 3,3%) n'affecte pas son aptitude au traitement. Le sol de Louche révèle une concentration de 6 à $11\text{mg } PO_4^{3-}.\text{kg}^{-1}$. Il est inapte au traitement. L'auteur ne parvient pas à discerner l'origine de cette inaptitude au traitement, les concentrations en phosphate étant moindres. Elle met donc à nouveau en avant l'existence d'interactions sans pouvoir les expliquer concrètement.

Le Borgne [2008] travaille à des concentrations en phosphate de 285 et $850\text{mg } PO_4^{3-}.\text{kg}^{-1}$ apporté sous la forme K_3PO_4 , sur le limon du Val d'Europe traité à 1,5% de chaux et 6% de CEMI (0,5 et 1,4%). La figure 29 reprend les résultats des essais d'aptitude (G_v ; R_{it}) [figure 29a] et de résistance à la compression simple [figure 29b].

L'essai d'aptitude montre un gonflement volumique G_v (points) et une résistance à la traction indirecte R_{it} (histogrammes) stables : le limon reste apte au traitement. La résistance à la compression simple diminue avec la concentration en phosphate mais reste suffisamment importante pour une utilisation du sol traité en technique routière ($R_c > 1\text{MPa}$). D'un point de vue microstructural [figure 30], Le Borgne [2010] ne décèle pas de changement majeur par rapport au sol traité sans addition de phosphate de potassium.

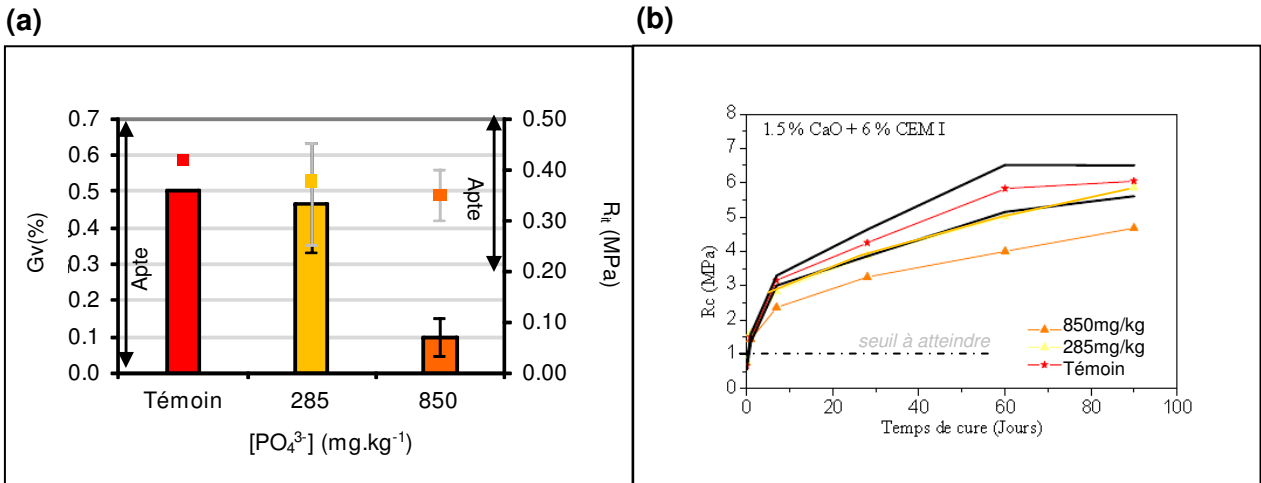


Figure 29. Influence de la concentration en phosphate sur les performances physico-mécaniques du limon du Val d'Europe (a) aptitude au traitement (Gv ; R_{it}) (b) résistance à la compression simple (R_c) [Le Borgne 2008]

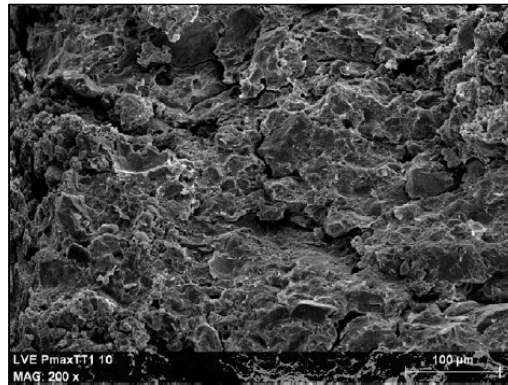


Figure 30. Microstructure d'un limon dopé avec du phosphate de potassium K_3PO_4 et traité à 1,5% de chaux et 6% de CEMII (après 180 jours de cure normale) [Le Borgne 2010]

Le tableau 18 rapporte différents éléments d'étude concernant l'influence des phosphates dans le déroulement des réactions d'hydratation des liants hydrauliques. La présence de l'anion est généralement associée à une action retardatrice pour des concentrations comprises entre 0,5 et 3%.

Tableau 18. Comportement des phosphates (et des composés phosphatés) vis-à-vis des phases cimentaires

| Phosphates | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------|---|---|---|---------------------------------------|--|---|
| Etude | Matériau | Traitement | Forme | Concentration / masse de liants hydrauliques | Seuils | Réactions avec les phases cimentaires | |
| LCPC-SETRA | 2000 | | <i>phosphates contre-ion non précisé</i> | | retardateur voire inhibiteur de prise | | |
| Bénard <i>et al.</i> Bénard | 2008 2005 | Concentrats d'évaporation 1-20g PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹ | CEMI PM ES 52,5 R + sable E/C 0,3 Na ₃ PO ₄ : 5-10-20-30-40-50g PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹ | Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O | 0,05-0,50% | >50g.L ⁻¹ : accélérateur | 0-30g PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹ : adsorption sur CSH >30g PO ₄ ³⁻ : pp° de phosphate de calcium (hydroxylapatite) |
| Gong et Yang | 2000 | AARS (C ₂ S + CaCO ₃) Boue de la Shandong Aluminium Factory E/S 0,4 | phosphate de sodium 0,5-2% | | 0,50-2,60% | retardateur de prise R _{c28} réduite | |
| Vanis et Older | 1996 | | | | <i>non précisé</i> | | |
| Cau Dit Coumes et Courtois | 2003 | Concentrats 1-50g PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹ | CEMI 52,5 PM ES CP2 mortier E/C 0,5 | | 0,05-2,50% | >25g.L ⁻¹ : accélérateur de prise, améliore R _c , diminue gflt 6-24g.L ⁻¹ : retardateur | |
| Le Borgne | 2008 | Limon du Val d'Europe K ₃ PO ₄ : 285-850mg PO ₄ ³⁻ .kg ⁻¹ | 1,5% CaO + 6% CEMI | K ₃ PO ₄ | 0,48-1,42% | limon apte au traitement R _c réduite (mais > 1MPa) | 0-30g PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹ : adsorption sur CSH >30g PO ₄ ³⁻ : hydroxylapatite |
| Bénard <i>et al.</i> Bénard | 2008 2005 | Concentrats d'évaporation 1-20g PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹ | CEMI PM ES 52,5 R + sable E/C 0,3 K ₃ PO ₄ : 5-10-20-30-40-50g PO ₄ ³⁻ .L ⁻¹ | | 0,05-0,50% | | |
| Vanis et Older | 1996 | | | | | | |
| Lin <i>et al.</i> | 2009 | Clinker (écociments) P ₂ O ₅ 0,46 - 0,75% - 0,85% | | P ₂ O ₅ | 0,46-0,85% | retardateur de prise R _c stable ou réduite | <i>pyromorphite (Pb)</i> <i>opéite (Zn)</i> |
| Chen <i>et al.</i> | 2007 | Sol rouge de Qiyang contaminé 3CdSO ₄ .7H ₂ O ; PbSO ₄ ; ZnSO ₄ .7H ₂ O | 2500mg P ₂ O ₅ .kg ⁻¹ (+ 0,2g N.kg ⁻¹ NH ₄ NO ₃ + 0,125g K.kg ⁻¹ KCl) | | 3,50% | | |
| Grubb <i>et al.</i> | 2000 | Cendres volantes + gypse + CaO | solution 50-75-100mg P ₂ O ₅ .L ⁻¹ | | 0,02-0,04% | | |
| Guichard | 2006 | limon des Aéroports de Paris 36,75mg PO ₄ ³⁻ .kg ⁻¹ sol de Louche 6-11mg PO ₄ ³⁻ .kg ⁻¹ | 2% CaO + 6% LHR superphosphate [Ca(H ₂ PO ₄) ₂] 500-1000-2000mg | superphosphate | 0,83-3,33% | limon AdP : apte sol de Louche : inapte | |
| Ghazali <i>et al.</i> | 1991 | kaolinite | CaO + 2-3% H ₃ PO ₄ | H ₃ PO ₄ | 2-3% | préconsolidation compressibilité réduite augmente c et φ améliore R _c | |
| Chrysochou <i>et al.</i> | 2007 | sols et déchets contaminés au Pb | phosphate | phosphate / Pb | <i>non précisé</i> | | pyromorphite et composés (Pb) |
| Scheckel <i>et al.</i> | 2005 | sol contaminé au Pb | amendement phosphaté (P 12-39mg.kg ⁻¹) | | <i>non précisé</i> | | |

V. CONCLUSION SUR LES ANIONS PERTURBATEURS DE LA SOLIDIFICATION

Quatre anions sont cités par le GTS comme étant potentiellement perturbateurs de la solidification des sols traités. Chlorures et sulfates sont associés à un rôle d'accélérateur de la prise et de l'hydratation des liants hydrauliques avec un risque de gonflement. Nitrates et phosphates y sont répertoriés comme retardateurs voire inhibiteurs. Sans autre référence de forme chimique, de concentration ou de moyen de détection, il est impossible d'anticiper le risque réel de la présence de ces anions dans le sol. La recherche des processus de solidification du matériau traité implique la compréhension des phénomènes se déroulant dans le matériau cimentaire lui-même.

Le rôle des chlorures et des sulfates y est connu et discerné : dans l'industrie cimentière les chlorures ($MgCl_2$, $CaCl_2$) sont utilisés en tant qu'adjuvant accélérateur de prise et d'hydratation ; les sulfates ($CaSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) sont des régulateurs de la prise des aluminates de calcium (C_3A).

Le chlorure alcalin $NaCl$ est retardateur pour des concentrations inférieures à 0,03% et supérieures à 0,30%.

Les chlorures modifient en particulier les réactions d'hydratation des aluminates du ciment. Se forme alors du chloroaluminate de calcium, ou sel de Friedel, qui retarde la formation d'aluminates de calcium hydratés CAH. Ces modifications sont liées aux proportions d'alumine et de silice contenues dans le liant hydraulique voire à la présence d'alcalins et de sulfates dans le milieu d'hydratation. Un sol traité peut contenir ces éléments. 2% d'ions chlorure n'ont pas d'influence sur la solidification d'un sol traité. Un retard d'hydratation a été relevé dans un sol riche en sels pour 4% d'ions chlorure.

Si les sulfates sont plutôt retardateurs pour des concentrations inférieures à 0,03% et accélérateurs pour des concentrations supérieures à 0,30%, il s'avère que les perturbations qui lui sont attribuées sont plutôt dues à une déstructuration du matériau par la formation de minéraux expansifs d'ettringite et de thaumasite. C'est ce risque qui est pris en compte lors de l'application d'un traitement aux liants hydrauliques. La formation de ces minéraux implique la mobilisation des aluminates, des sulfates et du calcium du sol et des liants. Le GTS indique un risque de gonflement volumique au-delà de $10g$ de $SO_4^{2-} \cdot kg^{-1}$ de sol sec tandis que certains auteurs abaissent cette limite à $0,3g \cdot kg^{-1}$.

Le rôle des nitrates et des phosphates est plus discuté.

Les nitrates alcalins sont accélérateurs de l'hydratation pour des concentrations inférieures à 5%, retardateurs au-delà. Ces effets s'atténuent parfois dans le temps.

Le nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2$ est considéré comme accélérateur de la prise et de l'hydratation des liants hydrauliques. Il est cependant difficile d'associer le processus à une réaction avec les aluminates ou les silicates de calcium.

Le retard induit par le nitrate d'ammonium est attribué à la formation de nitroaluminate de calcium expansif à partir d'une réaction avec les C_3A . Ces résultats sont transposés par analogie aux sols traités, mais les expériences menées ne permettent pas toujours de confirmer les tendances. Malgré un retard de prise et/ou d'hydratation, les performances mécaniques restent souvent suffisantes pour une réutilisation du matériau en construction routière.

Les phosphates sont utilisés comme adjuvant retardateur de prise. Ce rôle est vérifié pour Na_3PO_4 et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ avec la formation d'hydroxyapatite à la surface des grains de ciment anhydre. La formation de ce minéral consomme les ions calcium et limite la formation de phases cimentaires structurantes.

Par analogie, la présence d'hydroxyapatite est supposée dans les sols traités. Il ne met pas en échec les résultats des tests d'aptitude, n'abaissant pas les résistances mécaniques en deçà des seuils critiques et ne provoquant pas de gonflement.

De ce court résumé, il résulte une difficulté notable à identifier clairement un seuil de perturbation pour chacun des anions. Toutefois, il semble que les valeurs de concentrations en anions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et PO_4^{3-} communément rencontrées dans les sols naturels sont inférieures à celles évoquées ci-dessus, mais l'ampleur des perturbations n'est pas uniquement liée à la quantité d'élément disponible.

L'influence d'un anion est aussi due à un potentiel de transfert et une probabilité d'interaction des ions au sein du matériau. Elle dépend ainsi du type de sol étudié, de sa texture, de sa minéralogie donc de sa microstructure.

Les conclusions apportées dans les travaux consultés ne sont souvent valables que pour un seul système sol-perturbateur-liants, pour des conditions d'essai données. La démarche d'investigation d'une perturbation de la solidification des sols traités est alors fortement dépendante du protocole de préparation et de traitement des sols appliqué.

VI. MODES OPERATOIRES D'UNE ETUDE DE PERTURBATION CHIMIQUE DE LA SOLIDIFICATION

1. CONCENTRATIONS ET FORMES CHIMIQUES DES ELEMENTS PERTURBATEURS

Le Borgne [2008] mène son étude à partir des dosages fixés en concordance avec les données de concentrations estimées par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), l'INRA et la Direction de l'Environnement et de l'Intervention (DEI) sur l'ensemble du territoire français. Ces concentrations d'étude, correspondant à des moyennes et des maxima de concentrations rencontrées dans les sols du territoire, sont rassemblées dans le tableau 19. Les valeurs maximales de concentrations en chlorure, nitrate et phosphate n'ont pas permis de détecter de perturbation du traitement à 1,5% de chaux et 6% de CEMII d'un limon de classe A_1 . En effet, les performances mécaniques, si elles sont plus faibles que dans le cas d'un sol témoin, non dopé par un élément potentiellement perturbateur, restent suffisamment élevées pour une réutilisation en technique routière [cf. Chapitre 1 §II.4.].

Tableau 19. *Teneurs moyennes et maximales en éléments potentiellement perturbateurs des sols français [Le Borgne 2008]*

| Eléments potentiellement perturbateurs | Concentrations moyennes dans les sols français (mg d'anion.kg ⁻¹ de sol sec) | Concentrations maximales des sols français (mg d'anion.kg ⁻¹ de sol sec) |
|---|---|---|
| Composés chlorés NaCl | 60 | 1200 |
| Composés soufrés CaSO ₄ | 710 | 7100 |
| Fertilisants azotés NH ₄ NO ₃ | 156 | 1560 |
| Fertilisants phosphatés KPO ₄ | 283 | 850 |

Le tableau 20 reprend les valeurs de concentrations en anions fréquentes dans les sols, données au cours des paragraphes précédents. Elles indiquent en particulier que les concentrations étudiées par Le Borgne [2010] sont élevées par rapport aux concentrations habituelles de la solution interstitielle du sol et s'apparentent probablement à des concentrations totales.

Tableau 20. *Valeurs de concentrations anioniques fréquentes dans les sols*

| Anions | Valeurs fréquentes dans les sols | | | |
|-------------------------------|---|-------|--|------|
| | Concentration totale (mg.kg ⁻¹) [Mathieu et Pieltain 2003] | | Fraction soluble à l'eau (mg.kg ⁻¹) [Calvet 2003] | |
| | min. | max. | min. | max. |
| Cl ⁻ | 500 | 2000 | 1 | 150 |
| SO ₄ ²⁻ | - | - | 10 | 200 |
| NO ₃ ⁻ | - | - | 40 | 200 |
| PO ₄ ³⁻ | 200 | 10000 | 0,01 | 1 |

Si la nature et la concentration des éléments chimiques, dont l'influence sur les processus de solidification doit être évaluée, sont deux paramètres essentiels, il a été établi que le protocole de préparation des sols ne doit pas être négligé.

2. MODE D'INTRODUCTION D'UN ELEMENT PERTURBATEUR

Harris *et al.* [2004], Guichard [2006] ou Le Borgne [2008] introduisent les éléments potentiellement perturbateurs dans les sols avant traitement. L'introduction des éléments chimiques, un à un, est une méthode qui comporte ses limites : elle implique de négliger certains paramètres d'interaction ou d'hétérogénéité naturels [Cabane 2004, Guichard 2006, Le Borgne 2008]. Ce protocole d'étude doit cependant faciliter l'interprétation des résultats d'une étude géotechnique, comparée à celles des données obtenues sur un sol déclaré inapte au traitement, dont la source de perturbation n'est pas identifiée.

Guichard [2006] effectue l'opération « par voie liquide » en dissolvant les éléments d'addition dans l'eau. En effet, s'il est attribué une grande solubilité dans l'eau aux engrais de type nitrates et phosphates, la dissolution totale sous agitation magnétique de granulés (forme sous laquelle ils sont commercialisés) introduits dans une grande quantité d'eau n'est effective qu'après 2 à 4h. La dissolution dans les sols risque donc de prendre un long moment voire de ne pas être totale, créant une hétérogénéité de répartition dans la masse de sol.

Harris *et al.* [2004] mesurent l'influence de la forme d'introduction de 0,7% de gypse sur le gonflement d'un limon traité à 6% de chaux. La figure 31 présente les variations volumiques du sol en fonction du temps pour 3 modes d'introduction du sulfate : en poudre grossière (C.G. de granularité 0/2mm), en poudre fine (F.G. 0/80 μ m) ou sous forme dissoute dans l'eau (molding H₂O). Le gonflement volumique le plus prononcé est obtenu à partir de la forme dissoute du sulfate.

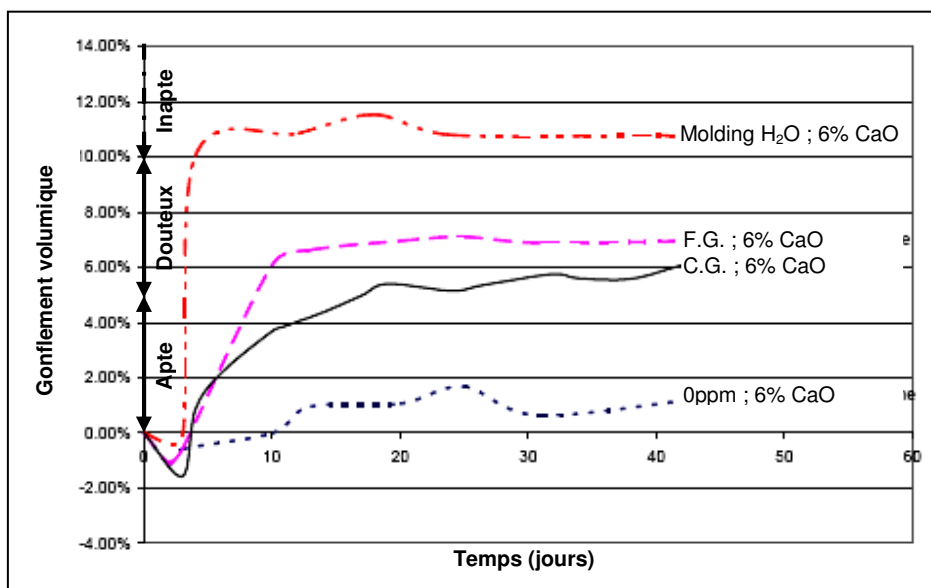


Figure 31. Influence de la forme d'introduction de 0,7% de sulfate sur le gonflement volumique d'un sol fin traité à 6% de chaux (C.G. : grain grossier 0,425/2mm ; F.G. : grain fin <0,075mm ; molding H₂O : forme dissoute dans l'eau) [Harris *et al.* 2004]

Guichard [2006] fait par ailleurs remarquer que le temps de résidence des contaminants est différent du temps réel qu'un élément potentiellement perturbateur peut avoir passé dans un sol avant traitement. Lors de l'étude de ce paramètre, Guichard n'est cependant pas parvenue à démontrer l'influence de la durée d'incubation du sol après contamination sur l'efficacité du traitement. En effet, après le dopage d'un limon avec 1000mg de NO₃⁻ ou de PO₄³⁻.kg⁻¹ de sol sec, des temps d'incubation de 24h et 60 jours sont observés avant de réaliser le traitement et la confection des éprouvettes pour un essai d'aptitude. Les R_{it} mesurées après 7 jours d'immersion sont sensiblement égales. Le Borgne [2010] adopte un délai de conservation d'un mois après dopage du sol par un élément potentiellement perturbateur avant de procéder au traitement.

Afin d'établir quelques comparaisons avec les études récentes de perturbations chimiques de la solidification des sols traités, les systèmes sol-perturbateur-liants étudiés se doivent d'être proches.

VII. CONCLUSIONS DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Le travail entrepris est dans le cadre de la compréhension des mécanismes responsables de la perturbation de la solidification des sols traités.

L'objectif fixé est d'expliquer les phénomènes observables sur les chantiers, à l'échelle macroscopique (géotechnique), conséquences de perturbations à l'échelle microscopique (physico-chimie et microstructure).

Ces deux premiers chapitres ont tout d'abord permis d'identifier les processus d'hydratation des liants hydrauliques et leur comportement physico-chimique à long terme. Ces mécanismes « à grande échelle » sont à l'origine de la solidification et de la durabilité des matériaux traités.

Les modifications physiques et physico-chimiques engendrées par l'ajout de chaux et de liant hydraulique dans les sols sont immédiates et durables. La floculation et la cimentation des particules du sol ne peuvent avoir d'intérêt dans le développement des performances mécaniques du sol traité sans un compactage. Un compactage à l'optimum reste le meilleur compromis pour l'obtention d'une faible perméabilité et d'une performance mécanique élevée.

C'est à partir de la teneur en eau et de la masse volumique sèche optimales que se déroule l'étude géotechnique qui permet de déclarer un sol apte au traitement et à la valorisation en couche d'assise.

L'expérience des entreprises sur les couches de forme montre cependant que, malgré une réponse favorable en laboratoire, la solidification du sol traité peut être mise en défaut, soit parce qu'elle n'a pas lieu, soit parce que des gonflements importants viennent déstructurer la couche.

Si les processus d'action des chlorures, sulfates, nitrates et phosphates ont été décrits, ils sont gouvernés par leur concentration dans le matériau, leur forme chimique (influence du cation associé par exemple) et leur degré de mobilité dans la solution interstitielle.

Des modifications de cinétique de prise ou d'hydratation des liants hydrauliques sont constatées par réaction de l'élément avec les aluminates et/ou les silicates calciques empêchant la formation d'hydrates structurants.

Il est alors observé une formation de minéraux d'oxychlorure ou de chloroaluminate de calcium, d'ettringite secondaire ou de thaumasite, de nitroaluminate de calcium et d'hydroxyapatite respectivement en présence d'halite NaCl, de gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 et de phosphate de potassium K_3PO_4 . Les oxychlorures, l'ettringite secondaire et la thaumasite sont associés à un risque de gonflement volumique.

Les seuils de perturbation, à partir desquels un élément va avoir un impact suffisamment important pour que la performance du sol traité soit insuffisante par rapport au niveau de performance minimale exigé dans l'ouvrage, ne sont cependant pas identifiés clairement. Une grande disparité dans les concentrations d'étude est relevée.

Si les concentrations naturelles mesurées dans les sols semblent faibles par rapport aux concentrations perturbatrices détectées pour les ions chlorure, nitrate et phosphate, la méthodologie développée au cours du chapitre 3, adaptée de précédents travaux expérimentaux, vise à détecter, pour chacun, le seuil de concentration contrôlant l'inefficacité d'un traitement vis-à-vis d'une valorisation en assise de chaussée.

Au cours de ce chapitre sont présentés les dispositifs utilisés lors de l'étude expérimentale. La méthodologie appliquée nécessite la mutualisation des moyens de deux laboratoires, le Laboratoire de Recherche sur les Matériaux et la Construction (LRMC) de l'ESITC Caen pour la partie géotechnique et le laboratoire de l'ABTE pour la partie physico-chimie.

L'étude géotechnique et physico-chimique conjointe permet d'établir les réponses des sols sélectionnés à un traitement aux liants hydrauliques. La caractérisation géotechnique appelle l'utilisation des guides techniques du SETRA et du LCPC, le GTR, le GTS 2000 et le GTS 2007. Leur caractérisation physico-chimique passe par la détermination de leurs concentrations élémentaires pseudo-totales et des concentrations élémentaires et anioniques de leur fraction soluble à l'eau, avant et après traitement. Elle se réfère ainsi partiellement au guide d'acceptabilité édité par le SETRA en 2011 pour une réutilisation de matériaux alternatifs en techniques routières.

Note. Un organigramme de synthèse du plan expérimental mis en place est proposé en annexe 4.

Annexes associées

Annexe 4 – Plan expérimental détaillé

Annexe 5 – Sélection préparatoire des sols à étudier

Annexe 6 – Préparation des sols

Annexe 7 – Descriptif des analyses géotechniques pour une classification du sol selon le GTR 1992

Annexe 8 – Caractéristiques des produits de traitement

Annexe 9 – Aptitude à la réutilisation d'un limon en assise de chaussée selon le GTS 2007

Annexe 10 – Principes des analyses physico-chimiques et microstructurales

Annexe 11 – Protocoles d'extractions chimiques

Annexe 12 – Validation des méthodes de minéralisation

Annexe 13 – Sélection de la méthode de minéralisation

Annexe 14 – Validation de l'analyse par chromatographie ionique

Annexe 15 – Analyse statistique : principe d'une régression PLS

Annexe 16 – Exemple de calcul de dopage des sols

I. PARAMETRES GEOTECHNIQUES DES SOLS TEMOINS

1. CHOIX DE TROIS SOLS DE LA REGION BASSE-NORMANDIE

Les objectifs présentés dans l'introduction générale orientent le choix du sol à étudier : le travail expérimental repose ainsi sur l'utilisation de sols régionaux (Basse-Normandie), de classe A₁, A₂ ou B₅, reconnus aptes au traitement pour une formulation donnée.

La Base de Données Analyses des Terres (BDAT) [INRA 2009] apporte des informations sur la texture des formations superficielles. Les données disponibles sur la région Basse-Normandie ont permis une présélection de sols : pour des teneurs en argile et en sable égales, trois sols sont sélectionnés sur la base d'un rapport limon fin (2 à 20 μ m) / limon grossier (20 à 50 μ m) (LF/LG) variable, correspondant à trois classes distinctes pour lesquelles ce rapport est de 0 à 0,5, de 0,5 à 0,75 et de 0,75 à 1. L'annexe 5 reprend la démarche suivie lors de cette présélection.

La quantité de sol prélevée sur chaque site doit être suffisante pour réaliser l'ensemble des essais de la phase expérimentale et suffisamment représentative du massif de sol pour assurer la répétabilité des essais : l'estimation des besoins pour mener l'ensemble des analyses prévues amène à prélever une masse moyenne de 500kg par sol. Les prélèvements, ciblés sur la carte de la figure 32, ont alors été effectués sur trois sites de terrassement indiqués par l'entreprise Mastellotto, entre juin 2009 et avril 2011. D'un point de vue géologique, ces trois sols proviennent d'un horizon calcaire du Jurassique, identique à celui de Caen.

Les 3 sols sont référencés ainsi par la suite :

- limon de Loucelles : LL ;
- limon de Sées : LS ;
- limon de Démouville : LD.

La préparation des échantillons de sols pour l'ensemble de l'étude est détaillée en annexe 6.

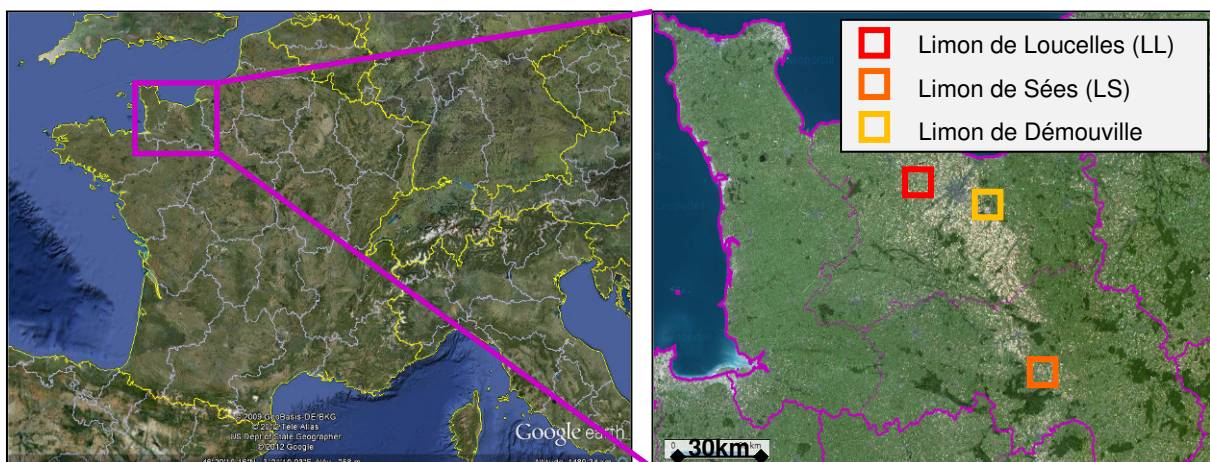


Figure 32. Cartes de localisation des sites de prélèvements [supports de carte Google earth et IGN/Géoportail 2009]

2. ETUDE GEOTECHNIQUE DE TRAITEMENT DE SOLS

2.1. CLASSIFICATION GEOTECHNIQUE DES SOLS AVANT TRAITEMENT

La classification d'un sol proposée par le Guide des Terrassements Routiers (GTR) passe par un certain nombre d'essais destinés à étudier le comportement du sol avant traitement, repris dans la norme NF P11-300. Un descriptif des essais est proposé en annexe 7 :

- teneur en matières organiques par calcination C_{MOC} (XP P94-047) ;
- analyse granulométrique par voie humide (XP P94-041) : le tamisage du sol va permettre d'obtenir la dimension maximale des grains du sol D_{max} , la dimension du tamis pour laquelle le passant représente 80 à 99% du sol D et la proportion de particules inférieures à $80\mu m$;
- activité argileuse par la valeur au bleu du sol VBs (NF P94-068) : l'influence de la fraction argileuse et sa sensibilité à l'eau sont définies lors de cet essai ;
- teneur en eau naturelle w_{nat} (NF P94-050) ;
- optimum Proctor normal ou modifié (w_{OP} ; ρ_{dOP}) et indice portant immédiat IPI à w_{nat} (NF P94-093 et NF P94-078).

2.2. TRAITEMENT DE SOL AUX LIANTS HYDRAULIQUES

L'expérience de l'entreprise Mastellotto a permis de fixer les dosages et la nature des produits de traitement sur une réalité de chantier : les dosages retenus sont alors de 1% de chaux vive (CaO) et 6% de liant hydraulique. L'étude expérimentale devant permettre de remonter aux mécanismes de prise et de durcissement et à leurs éventuelles perturbations, afin de comprendre les interactions sols-liants, la formulation de traitement est identique pour les trois sols.

L'utilisation du ciment courant CEMII concorde avec le GTS et les travaux de recherche consultés lors de l'étude bibliographique. Il est mis en concurrence avec le ROLAC 645 LH, un liant hydraulique routier (LHR), liant spécialement développé pour le terrassement en technique routière, plus économique.

Deux formulations sont donc utilisées. Elles sont référencées ainsi par la suite :

- 1% CaO + 6% CEMII/B (S-LL) 32,5R : CEMII ;
- 1% CaO + 6% ROLAC 645 LH : LHR.

La chaux vive utilisée pour l'étude, Proviacal® DS, répond aux prescriptions des normes NF P98-101, NF P98-102 et NF EN 459. Ses principales caractéristiques granulométriques et chimiques sont données dans le tableau 21. Le ciment courant est soumis aux prescriptions de la norme NF EN 197-1, le LHR à celles de la norme NF P15-108. Leurs principales caractéristiques sont répertoriées respectivement dans les tableaux 22 et 23. Les fiches techniques détaillées sont reportées en annexe 8.

Tableau 21. *Caractéristiques de la chaux vive Proviacal® DS (Lhoist)*
[données fournisseurs]

| CaCO ₃ (%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | MgO (%) | SO ₃ (%) | CaSO ₄ (%) | Passant à 2mm (%) | Masse volumique apparente (g.cm ⁻³) | Réactivité t ₆₀ (min) |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------------------|--------------------------|----------------------|--|-------------------------------------|
| 8,6 | 0,49 | 0,129 | 0,102 | 93,0 | 1,1 | 0,305 | 0,52 | 100 | ≈ 1 | < 1 |

Tableau 22. *Caractéristiques du ciment CEMII/B (S-LL) 32,5R CE CP1 NF (Calcia)*
[données fournisseurs]

| Clinker K (%) | Calcaire (%) | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | CaO (%) | MgO (%) | SO ₃ (%) | P ₂ O ₅ (%) |
|---|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|--|---|
| 65-79 | 21-35 | 17,88 | 4,34 | 3,00 | 59,64 | 1,89 | 2,51 | 0,35 |
| Sulfate de calcium (gypse + anhydrite) (%) | Sulfate de fer (%) | S ²⁻ (%) | Cl ⁻ (%) | Passant à 2mm (%) | Passant à 80µm (%) | Passant à 5µm (%) | Masse volumique absolue (g.cm ⁻³) | Surface spécifique de Blaine (cm ² .g ⁻¹) |
| 3,10 | 0,15 | 0,11 | 0,02 | 100 | 97 | 25 | 3,03 | 4000 |

Tableau 23. *Caractéristiques du LHR ROLAC® 645 LH (Lafarge)* [données fournisseurs]

| SO ₃ (%) | Clinker K (%) | Calcaire (%) | Passant à 5µm (%) | Masse volumique absolue (g.cm ⁻³) | Masse volumique apparente (g.cm ⁻³) | Surface spécifique de Blaine (cm ² .g ⁻¹) |
|------------------------|------------------|-----------------|----------------------|--|--|---|
| < 3 | 35 ± 10 | 65 ± 10 | 20-30 | 2,9 | 1,0 | > 4000 |

Par ailleurs, les essais mécaniques effectués sur mortier normalisé (selon la norme NF EN 196-1) à 7, 28 et 56 jours montrent que la classe vraie* du CEMII est environ 20% inférieure à celle du LHR ce qui laisse augurer de performances mécaniques plus élevées des sols traités au LHR.

2.3. APTITUDE A LA REUTILISATION DES SOLS TRAITES EN COUCHE D'ASSISE

Chacun de ces essais peut aboutir à déclarer un sol inapte à un traitement donné :

- étude du comportement au compactage de sols de classe A₁, A₂ ou B₂ à B₆ graveleux (essai Proctor normal : détermination de la teneur en eau et de la masse volumique sèche optimales (w_{OPN} ; ρ_{dOPN})) (NF EN 13286-2 ; NF P94-093) ;
- étude de l'IPI et de l'indice portant californien après immersion I.CBR (compactabilité et traficabilité : caractérisation de l'aptitude à être porté à une densité élevée et mesure de la déformation au jeune âge) (NF EN 13286-47) : un rapport I.CBR/IPI supérieur à 1 est une preuve de la durabilité d'un matériau traité à la chaux ;
- étude de l'aptitude au traitement du matériau traité (gonflement volumique Gv et résistance à la traction indirecte R_{it} selon NF P94-100 ; NF EN 13286-42 ; NF EN 13286-49) sur éprouvettes cylindriques 5x5cm (éprouvettes 5x5) confectionnées par compression statique, à (w_{OPN} ; 96% ρ_{dOPN}) (NF EN 13286-53) ;

- détermination des résistances à la compression simple (NF EN 13286-41) sur éprouvettes cylindriques 5×10cm (éprouvettes 5×10) confectionnées par compression statique, à (w_{OPN} ; 98,5% ρ_{dOPN}) (NF EN 13286-53) ;
- détermination des résistances et du module d'élasticité en traction indirecte (NF EN 13286-42 ; NF EN 13286-43) sur éprouvettes 5×5 confectionnées par compression statique, à (w_{OPN} ; 96% ρ_{dOPN}) (NF EN 13286-53).

Les modes opératoires des essais et les formules servant à calculer le gonflement volumique G_v , la résistance à la traction indirecte R_{it} , le module d'élasticité en traction indirecte E_{it} ou encore la résistance à la compression simple R_c d'un matériau traité sont décrits en annexe 9. Les critères d'aptitude sont donnés dans le chapitre 1 §II.4.3. et §II.4.4.

Les conditions de malaxage des mélanges (NF P94-093), de confection (NF EN 13286-53) et de conservation des éprouvettes seront identiques pour l'ensemble des éprouvettes d'une même série d'essais.

Trois modes de conservation sont utilisés :

- la cure normale : les éprouvettes sont conservées dans leur moule en atmosphère humide (humidité relative $HR \geq 90\%$) à une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$;
- l'immersion totale dans l'eau à 40°C pour les essais d'aptitude au traitement ;
- l'immersion totale dans l'eau à 20°C pour la détermination de la sensibilité à l'eau.

Les échéances de cure sont de :

- 7, 28, 60 et 90 jours conformément aux prescriptions du GTS ;
- 180 et 360 jours afin d'estimer au mieux l'évolution du matériau traité sur le long terme.

Note. Quels que soient les résultats obtenus, même s'ils sortent du cadre d'une valorisation du sol traité en assise de chaussée, ils servent ensuite de référence pour la suite de l'étude expérimentale. Les sols naturels traités, sans ajout chimique, seront alors qualifiés de « sols témoins ».

II. IDENTIFICATION D'UNE PERTURBATION DE LA SOLIDIFICATION DES SOLS TRAITES

L'évaluation du potentiel de perturbation de la solidification passe par un dopage des sols, avant traitement, grâce à des solutions contenant l'un des quatre éléments potentiellement perturbateurs à étudier. Un protocole de préparation, de malaxage et de conservation commun à l'ensemble des sols est alors défini.

1. CONDITIONS OPERATOIRES POUR L'ETUDE DE PERTURBATION

1.1. CONCENTRATIONS D'ETUDE

Les formes et les concentrations d'étude en éléments potentiellement perturbateurs sont reportées dans le tableau 24. Les formes chimiques utilisées sont les formes les plus

couramment rencontrées dans les sols. La gamme de concentrations est commune aux 4 anions : l'influence de chaque anion peut ainsi être comparée à des niveaux de concentration équivalents.

Les entreprises collaborant à la mise en place de cette méthodologie, Mastellotto et Cimbéton, ont validé et encouragé la volonté de définir des seuils de perturbation des quatre anions potentiellement perturbateurs cités par le GTS 2000, même si les concentrations considérées apparaissent bien supérieures aux teneurs naturelles mesurées dans les sols. La gamme de concentrations se base sur une valeur minimale de concentration correspondant, pour les ions chlorure, nitrate et phosphate, aux concentrations les plus élevées étudiées par Le Borgne [2008] pour lesquelles aucune perturbation de la solidification n'a été constatée [cf. Chapitre 2 §VI].

Tableau 24. Concentrations d'étude pour la détermination de seuils de perturbation

| Eléments potentiellement perturbateurs | | | |
|--|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | PO ₄ ³⁻ |
| Forme chimique | | | |
| NaCl | CaSO ₄ .2H ₂ O | NH ₄ NO ₃ | KH ₂ PO ₄ |
| Concentrations d'études (mg d'anion.kg ⁻¹ de sol sec/ % par rapport à la masse des produits de traitement) | | | |
| 1000 (0,1%) / 1,67% | | | |
| 3000 / 5,00% | | | |
| 5000 / 8,33% | | | |
| 7000 / 11,67% | | | |
| 10000 (1%) / 16,67% | | | |

1.2. MODE D'INTRODUCTION DE L'ÉLÉMENT PERTURBATEUR

L'introduction d'éléments potentiellement perturbateurs dans le sol est réalisée avant traitement, « par voie liquide » [cf. Chapitre 2 §VI.]. La méthodologie repose alors sur les hypothèses suivantes :

- la méthode de perturbation doit permettre d'obtenir une répartition homogène du composé chimique étudié dans le sol ;
- pour que les éléments chimiques étudiés puissent bien se répartir dans le sol, il est préconisé de les dissoudre dans de l'eau avant de les introduire dans le sol et de leur laisser un temps de latence pour une diffusion optimale.

Les calculs préliminaires pour le dopage des sols testés en aptitude se déroulent selon les indications de l'annexe 16. Ils aboutissent au volume et à la concentration de la solution de dopage à apporter au sol sec pour que celui-ci soit compacté à sa teneur en eau optimale et à 96% de sa masse volumique sèche optimale après traitement tout en garantissant le respect de la concentration d'étude de l'anion fixée.

Les corrections tiennent compte des concentrations anioniques dans la fraction soluble du sol naturel avant traitement et dans l'eau de gâchage, mesurées selon les protocoles énoncés dans

le §III de ce chapitre. En revanche, elles ne tiennent pas compte des apports par les produits de traitement.

Les principales étapes de préparation du mélange d'un sol de référence avec un perturbateur sont les suivantes :

- mise en solution du composé chimique étudié dans l'eau de gâchage (eau du robinet) ;
- humidification du sol à une teneur en eau permettant d'obtenir la teneur en eau optimale (w_{OPN}) après traitement ;
- observation d'un temps d'équilibre de 7 jours pour une diffusion du composé chimique étudié dans le sol.

La solubilité du sulfate de calcium dihydraté $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ou gypse) étant faible ($2,4\text{g.L}^{-1}$ à 20°C), l'introduction du composé chimique en solution n'est pas possible. Le gypse est donc mélangé sous forme de poudre au sol sec, le mélange étant ensuite hydraté. A l'issue des 7 jours de latence, le gypse reste visible, sous forme de grains blancs.

2. DETERMINATION GEOTECHNIQUE DE SEUILS DE PERTURBATION

Pour les 4 anions administrés sous la forme chimique précisée dans le tableau 24, la détection d'un seuil de perturbation de la solidification des 3 sols, LL, LS et LD, traités selon les deux formulations, CEMII et LHR, passe par les essais géotechniques suivants :

- essais d'aptitude (G_v et R_{it} à 7 jours) pour 1, 3, 5, 7 et $10\text{g d'anion.kg}^{-1}$ de sol sec ;
- R_c et R_{it-E} à 28, 90 et 180 jours pour 1 et $10\text{g d'anion.kg}^{-1}$ de sol sec.

L'étude d'aptitude se présente comme une étude préliminaire à une étude géotechnique ciblée, permettant de suivre les performances mécaniques en cure normale. Elle est principalement destinée à détecter des seuils de perturbation en un temps limité.

Par ailleurs, il semble important de considérer que dans le sol naturel, la solution interstitielle intègre à la fois des anions et des cations, qui peuvent interagir. Ainsi les formes chimiques des anions étudiés sont multiples et coexistent dans un même sol. Afin d'approcher cette complexité du système sol-liant, une étude d'aptitude complémentaire est initiée sur LL + LHR :

- les anions sont couplés deux à deux selon trois combinaisons de concentrations dont la somme constitue un apport de $10\text{g d'anions.kg}^{-1}$:
 - $3\text{g de l'anion A.kg}^{-1} + 7\text{g de l'anion B.kg}^{-1}$;
 - $5\text{g de l'anion A.kg}^{-1} + 5\text{g de l'anion B.kg}^{-1}$;
 - $7\text{g de l'anion A.kg}^{-1} + 3\text{g de l'anion B.kg}^{-1}$;
- les anions sont apportés sous de nouvelles formes chimiques, associés aux cations Na^+ ou K^+ . Leur influence est évaluée pour des concentrations de 7 et $10\text{g d'anion.kg}^{-1}$. Ces

concentrations élevées sont les plus susceptibles de provoquer une perturbation de la solidification. Ainsi sont étudiés :

- $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- NaNO_3 ;
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- KCl ;
- K_2SO_4 ;
- KNO_3 .

III. OUTILS D'AIDE A L'INTERPRETATION

1. SIGNATURE PHYSICO-CHEMIE DES SOLS AVANT ET APRES TRAITEMENT

1.1. REPETABILITE DES ESSAIS

Le mode de vérification de la répétabilité des essais retenu pour les sols naturels, schématisé en annexe 11, est le suivant :

- chaque sol est un échantillon mère ;
- chaque échantillon mère est subdivisé en 5 échantillons filles ;
- chaque échantillon fille fait l'objet de 5 analyses de sa fraction 0/80 μm (5 réplicats).

Ainsi pour un même sol, l'analyse, quelle qu'elle soit, est répliquée 25 fois.

L'analyse physico-chimie des sols traités est réalisée selon les critères suivants :

- sur la fraction 0/6,3mm d'éprouvettes présentant les $R_{c\text{max}}$ et les $R_{c\text{min}}$;
- à 28 et à 180 jours ;
- 3 réplicats.

1.2. METHODES D'ANALYSES ELEMENTAIRES TOTALES OU PSEUDO-TOTALES

1.2.1. MINERALISATION ACIDE ASSISTEE PAR MICRO-ONDES

Les principaux paramètres d'une minéralisation acide assistée par micro-ondes (NF EN 13656 modifiée) sont les suivants :

- 0,2g de matériau ;
- milieu acide concentré (HNO_3 à 68% et HCl à 35%) ;
- minéralisation selon trois paliers paramétrés en pression, en température et en temps, spécifiés en annexe 11, dans un four à micro-ondes Berghof speedwave MSW-2 ;
- reprise des minéralisats dans une fiole de 50mL complétée à l'eau ultra pure (EUP) ;

- filtration à 0,45 μ m (filtre seringue) ;
- conservation des filtrats à 4°C en tubes polypropylène (PP) jusqu'à leur analyse par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES).

La méthode permet une mise en solution pseudo-totale, les silicates et les aluminates restant difficilement attaquables.

1.2.2. FUSION ALCALINE

Les principaux paramètres des minéralisations par fusion alcaline (NF ISO 14689-2) effectuées sont les suivants :

- 0,2g de matériau ;
- calcination à 450°C durant 3h dans un four à calcination Thermolyne 48000 ;
- minéralisation à 1050°C durant 1h dans le four à calcination, en présence de fondants alcalins (tétraborate et métaborate de lithium) ;
- dissolution de la solution solide (verre) en milieu acide dilué (acide nitrique HNO₃ à 1mol.L⁻¹) ;
- reprise des minéralisats dans une fiole de 100mL complétée à l'acide nitrique à 1mol.L⁻¹ ;
- filtration à 0,45 μ m (filtre seringue) ;
- conservation des filtrats à 4°C en tubes PP jusqu'à leur analyse par ICP-AES.

La méthode permet une solubilisation totale de l'échantillon avec conservation du silicium. Ce mode de minéralisation n'est appliqué qu'à LL.

1.2.3. SPECTROMETRIE D'EMISSION A PLASMA INDUIT PAR HAUTE FREQUENCE (ICP-AES)

L'ICP-AES détecte la quantité de photons émise lorsqu'un atome passe d'un état excité à un état fondamental. La quantification d'un élément, pour une longueur d'onde donnée, est réalisée ensuite par une méthode d'étalonnage directe (NF ISO 22036).

Au cours de l'étude, l'analyse par ICP-AES Varian Vista-MPX est réalisée pour 15 éléments : Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, S, Si, Sr, Ti et Zn. La gamme étalon utilisée, les longueurs d'ondes caractéristiques et les limites de détection obtenues sont mentionnées en annexe 10.

1.2.4. VALIDATION ET SELECTION DU PROTOCOLE DE MINERALISATION

Il est nécessaire de juger de la pertinence de tels procédés de minéralisation dans le cadre d'une étude de traitement de sol, de valider les protocoles et de sélectionner l'une des deux méthodes afin de ne pas dénaturer l'information générée par l'analyse élémentaire :

- les deux protocoles de minéralisation, par fusion alcaline ou par minéralisation acide assistée par micro-ondes, sont validés sur un matériau de référence certifié par l'Institut National de Recherche sur les Eaux canadien, le sédiment de l'Humber River (Toronto, Canada) HR-1, disponible à l'ABTE. Le certificat ainsi que les valeurs expérimentales obtenues par une analyse ICP-AES après minéralisation pour différents échantillons sont reportés en annexe 12 ;
- la comparaison des deux méthodes de minéralisation a été effectuée sur 4 des 5 échantillons filles de LL. Les valeurs retenues pour l'échantillon mère en fusion alcaline sont calculées à partir de 19 réplicats : l'un des réplicats de l'échantillon fille 4 et l'échantillon fille 5 dans sa totalité sont rejetés. En effet, une calcination écourtée a mené à une sous-évaluation des concentrations élémentaires de ces échantillons lors de l'analyse par ICP-AES. Les valeurs retenues pour l'échantillon mère en minéralisation acide sont calculées à partir de 25 réplicats. L'ensemble des concentrations élémentaires obtenues par ces deux méthodes sont retranscrites en annexe 13.

La minéralisation assistée par micro-ondes est retenue pour l'analyse des sols traités pour les avantages qu'elle présente :

- hormis Al et Si, associés à des formes minérales difficilement destructibles, les autres éléments semblent avoir des réponses satisfaisantes à la minéralisation acide : leur solubilisation est suffisante pour montrer la variation géochimique entre les sols ;
- la minéralisation acide est un procédé de solubilisation plus rapide que celui de la fusion alcaline : 10 échantillons par jour contre 4 pour la fusion alcaline (selon les moyens matériels dont dispose l'ABTE) ;
- en outre, cette méthode est moins dangereuse pour l'opérateur : le procédé fait appel à un système de minéralisation fermé (bombes téflon), disposé sur un support stable (manège) dans un four dont le déclenchement se fait à distance et dont l'ouverture est sécurisée. En revanche, la fusion alcaline expose l'opérateur au risque de renversement des creusets (milieu ouvert) dans le four à 1050°C ou à des projections d'acide lors de l'immersion des creusets après la fusion. Par ailleurs, les creusets en platine sont nettement plus fragiles que les bombes en téflon.

1.3. METHODES D'ANALYSES DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU

1.3.1. EXTRACTION DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU

Il est supposé que les liants hydrauliques apportés par le traitement sont susceptibles de réagir directement avec la fraction soluble à l'eau d'un sol, c'est-à-dire avec sa solution interstitielle.

Cette fraction est donc isolée puis analysée. Les principaux paramètres d'une extraction à l'EUP (NF EN 12457-2 modifiée), détaillés en annexe 11 sont les suivants :

- 3g de matériau ;
- contact avec de l'EUP avec un ratio liquide/solide (L/S) de 10 ;
- agitation sur table rotative à 180tr.min^{-1} ;
- 1h ;
- filtration des extraits à $0,45\mu\text{m}$ (filtration sous vide pour les sols naturels, filtre seringue pour les sols traités) ;
- conservation des filtrats à 4°C ;
- tubes PP jusqu'à leur analyse par ICP-AES : mesures de Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, S, Si, Sr, Ti et Zn ;
- flacons polyéthylène à haute densité (PEHD) jusqu'à leur analyse en chromatographie ionique par voie liquide.

1.3.2. CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La technique de chromatographie ionique du système Dionex en phase liquide repose sur un principe de différence d'affinité des anions pour la colonne. Les temps de rétention des ions dans la colonne sont donc variables. Une mesure de la conductivité électrique (en μS) en fonction du temps (en min) permet une détection des entités ioniques, sous forme de pics. L'intégration des aires de pics détectés par le logiciel PeakNet associé au système Dionex permet un calcul de concentrations anioniques par comparaison à une gamme étalon (NF EN ISO 10304-1) dont les caractéristiques sont présentées en annexe 10.

Au cours de l'étude, l'analyse répond aux paramètres suivants :

- 2mL d'extrait injecté ;
- 8min d'analyse par injection ;
- mesures des concentrations en anions Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} et SO_4^{2-} au cours de la même analyse.

La validité des analyses par chromatographie est assurée par l'utilisation d'une eau certifiée par SpectraPure Standards (Norvège). L'eau de lixiviation de déchets SPS-NUTR WW2 Batch 111 est un matériau de référence pour la mesure des ions dans l'eau, permettant de valider les concentrations en mg.L^{-1} des ions fluorure, chlorure, nitrate, phosphate et sulfate. Le certificat ainsi que les valeurs expérimentales obtenues par chromatographie ionique sont reportés en annexe 14.

Au cours de cette caractérisation physico-chimique des sols naturels et des sols traités, la fraction soluble à l'eau permet d'acquérir :

- la connaissance des concentrations anioniques des sols naturels et de l'eau de gâchage, donc l'estimation d'un « bruit de fond » avant le dopage chimique (corrections mentionnées lors des calculs de dopage en annexe 16) ;
- la qualification de l'acceptabilité environnementale pour une réutilisation de matériaux alternatifs en techniques routières selon les critères du guide SETRA [2011].

1.4. MESURE DE pH

Le $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ d'un sol représente le pH d'une solution en équilibre avec le sol selon la norme NF ISO 10390. La mesure est effectuée à l'aide d'un pH-mètre Jenway 3505 sur une suspension de sol, après une extraction à l'EUP d'une heure avec un rapport L/S de 5.

1.5. ANALYSE STATISTIQUE DES DONNEES

Les analyses géotechniques et physico-chimiques pour un même sol, naturel ou traité, donnent accès à une quarantaine de paramètres. Ces paramètres doivent expliquer la résistance à la compression simple de l'éprouvette de sol traité sur laquelle ont été réalisé l'ensemble des essais. Plus largement, ils doivent expliquer le comportement mécanique des sols traités. En effet, il est important d'établir les liens entre les mécanismes physico-chimiques et les observations macroscopiques des sols traités sur chantier (ou au laboratoire). Le nombre de paramètres géotechniques et physico-chimiques est trop important pour une corrélation par régression multiple linéaire. Les analyses en composantes principales (ACP) et les projections en structures latentes par régression des moindres carrés partiels (Partial Least Squares - PLS), réalisées à l'aide du logiciel SIMCA-P (V12) (UMETRICS AB Umea, Suède), permettent alors la modélisation, l'analyse et l'interprétation de ces données complexes sur les sols naturels et sur les sols traités à 28 puis à 180 jours. Les principes et les applications de cette méthode statistique sont développés en annexe 15.

2. IDENTIFICATION PHYSICO-CHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE D'UNE PERTURBATION DE LA SOLIDIFICATION

2.1. MECANISMES PHYSICO-CHIMIQUES

La recherche d'une corrélation physico-chimique d'une perturbation de la solidification est évaluée avec les paramètres suivants :

- fraction soluble à l'eau ;
- sur éprouvettes de R_c max ;
- à 180 jours ;
- 3 réplicats ;
- composition élémentaire : Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, S, Si, Sr, Ti, Zn ;
- concentrations anioniques : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} .

2.2. MECANISMES MICROSTRUCTURAUX

La compréhension des mécanismes de solidification des sols traités implique une ouverture du champ d'investigation à l'échelle microscopique.

Sur des échantillons :

- de sols naturels ;
- de sols traités à 180 jours (sol témoin et sol dont la solidification est perturbée) ;
- de LL + LHR testé en aptitude (sol témoin et sol perturbé).

Les analyses suivantes sont alors réalisées :

- minéralogie par diffraction des rayons X (DRX) (NF EN 13295-1) :

Les analyses DRX sont réalisées au Laboratoire Universitaire de Sciences Appliquées de Cherbourg (LUSAC - EA 4253, IUT-UCBN) sur Brucker D5005 (anode Cu, en configuration $\theta/2\theta$, avec une tension d'accélération de 40kV et un courant de 30 mA).

L'analyse des diffractogrammes est effectuée à partir des logiciels EVA et X'pert Highscore 3.0.

- observations au microscope électronique à balayage (MEB) :

Les observations MEB sont réalisées au Laboratoire de Cristallographie et de Sciences des Matériaux (CRISMAT – UMR 6508, ENSICAEN-UCBN) avec un MEB Carl Zeiss (Supra 55, Oberkochen, Allemagne).

Sont recherchés de manière non quantitative :

- pour les sols naturels, par DRX : les minéraux typiques d'un sol que sont quartz, calcite, feldspaths, micas, pyrite, gypse, argiles, *etc.* ;
- pour les sols traités (sols témoins) : la formation d'hydrates cimentaires tels que la portlandite (CH), la tobermorite (CSH), l'ettringite (CA \bar{S} H), *etc.* ;
- pour les sols perturbés :
 - la présence des produits de dopage, halite, gypse, nitrate d'ammonium ou dihydrogénophosphate de potassium ;
 - l'apparition de nouvelles espèces minéralogiques telles que le chloroaluminate de calcium, l'ettringite secondaire, le nitroaluminate de calcium, l'hydroxyapatite, *etc.*

Rappel. Le plan expérimental mis en place est intégré en annexe 4.

IV. CONCLUSION SUR LA METHODOLOGIE

La méthodologie adoptée permet de caractériser les sols naturels et traités tant d'un point de vue géotechnique que d'un point de vue physico-chimique et microstructural.

L'étude géotechnique permet :

- d'établir la classe GTR d'un sol, les formulations de traitement, ainsi que les performances mécaniques telles qu'elles sont déclinées par le Guide technique de Traitement des Sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques (GTS), entre 7 et 360 jours [Chapitre 4] ;
- de déterminer les perturbations potentielles de la solidification d'un sol dopé par 1, 3, 5, 7 ou 10g d'anion(s).kg⁻¹ de sol sec en identifiant un retard, une accélération d'hydratation ou un gonflement volumique par rapport aux sols témoins [Chapitre 5].

L'étude physico-chimique et microstructurale vise alors deux objectifs majeurs :

- identifier une signature chimique des sols naturels et des sols traités (sols témoins), à 28 et à 180 jours, au travers de leur composition élémentaire pseudo-totale et des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau [Chapitre 4] ;
- vérifier l'influence de variables chimiques dans les mécanismes de perturbations de la solidification au travers de la fraction soluble à l'eau des sols traités après 180 jours de cure normale [Chapitre 5] ;
- valider les hypothèses relatives à une évolution physico-chimique perturbatrice par des données minéralogiques et des observations microstructurales [Chapitre 4 et Chapitre 5].

RESULTATS & ANALYSES



Partie

Cette seconde partie appelle la restitution et l'analyse des résultats obtenus par l'application de la méthodologie développée précédemment.

Le chapitre 4, premier chapitre de cette partie, répond au chapitre 1, afin d'établir les caractéristiques physiques, géotechniques et physico-chimiques des sols naturels et traités. Ainsi, d'un point de vue géotechnique, seront définis le potentiel de valorisation des sols en couches d'assise de chaussée et les caractéristiques initiales des sols, sans addition chimique. D'un point de vue physico-chimique, ce sont les compositions élémentaires et anioniques initiales qui sont d'abord déterminées afin d'évaluer ensuite les évolutions induites par l'application d'un traitement aux liants hydrauliques.

Le chapitre 5, second chapitre de cette partie et dernier chapitre de l'étude, permet de compléter les observations rapportées au chapitre 2, afin d'améliorer les connaissances sur les perturbations chimiques de la solidification des sols traités. Les sols sont dopés par un ou plusieurs anions. L'étude géotechnique reprend et critique les critères d'une étude de traitement en laboratoire. La démonstration d'une perturbation est complétée ensuite par une analyse physico-chimique, minéralogique et microstructurale.

IDENTIFICATION GEOTECHNIQUE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES LIMONS AVANT ET APRES TRAITEMENT

4

Chapitre

En premier lieu, les sols sélectionnés sur les indications de l'entreprise Mastellotto, sont soumis à une caractérisation géotechnique (classification GTR) et physico-chimique (composition élémentaire pseudo-totale, composition élémentaire et anionique de la fraction soluble à l'eau).

Après traitement, les études géotechniques sont menées selon une méthodologie de validation de réutilisation des sols en assise de chaussée propre au guide technique de traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques – application à la réalisation des assises de chaussées [LCPC-SETRA 2007].

L'analyse physico-chimique menée sur les éprouvettes de R_{cmin} et de R_{cmax} à 28 et à 180 jours permet d'entrevoir les effets d'un traitement et une évolution de son influence au cours du temps. Le recours à l'analyse statistique offre la possibilité de distinguer quelques facteurs clé dans l'obtention des résistances mécaniques des sols traités.

Notation utilisée.

Dans les tableaux et les figures, afin de simplifier les légendes, apparaissent les sigles suivants :

- Limon de Loucelles : LL ;
- Limon de Sées : LS ;
- Limon de Démouville : LD ;
- Traitement à 1% de CaO et 6% de CEMII/B 35,5R : CEMII ;
- Traitement à 1% de CaO et 6% de ROLAC 645 LH : LHR.

Note sur le format. Afin d'identifier et de distinguer les 3 sols étudiés, un **code couleur** a été adopté :

- **Limon de Loucelles – LL** en rouge ;
- **Limon de Sées – LS** en orange ;
- **Limon de Démouville – LD** en jaune or.

- **LL + CEMII** en violet ;
- **LL + LHR** en fuschia ;
- **LS + CEMII** en bleu nuit ;
- **LS + LHR** en bleu roi ;
- **LD + CEMII** en vert foncé ;
- **LD + LHR** en vert clair.

Note sur les graphiques de caractérisation géotechnique.

Certaines limites apparaissent en rouge sur les graphiques :

- de résistances à la compression simple $R_c = f(\text{âge de cure})$: elles représentent le seuil minimal de 1MPa à atteindre pour satisfaire au critère de traficabilité ;
- de résistances à la traction indirecte $R_{it} = f(\text{âge de cure})$: elles représentent le seuil minimal de 0,25MPa à atteindre pour satisfaire au critère de résistance au gel.

Les courbes d'évolutions des performances géotechniques sont construites à partir des valeurs moyennes obtenues pour 3 éprouvettes. Les barres d'incertitudes associées à chaque point représentent les performances minimale et maximale atteintes.

Notes sur le contenu des tableaux d'analyses physico-chimiques.

La caractérisation physico-chimique des sols traités s'effectue :

- à 28 ou de 180 jours ;
- sur des échantillons d'éprouvettes de résistance à la compression simple minimale R_{cmin} ou maximale R_{cmax} pour ces deux échéances.

Les tableaux de résultats des analyses physico-chimiques donnent les valeurs moyennes (M) et les écarts-types (ET). Les calculs d'évolutions ou de comparaisons de concentrations sont effectués à partir des valeurs moyennes.

De façon arbitraire, il est considéré que 2 concentrations sont :

- proches lorsque l'écart calculé est inférieur ou égal à 30% ;
- distinctes lorsque l'écart calculé est supérieur à 30%.

Au cours des analyses statistiques [cf. Annexe 15], un paramètre est considéré comme significatif si :

- les taux d'ajustement du modèle permettent de le valider ;
- le coefficient CS associé est significatif.

Ces paramètres sont intégrés en annexe 21.

Annexes associées

Annexe 3 – Compositions chimiques de sols

Annexe 17 – Données de la BDAT [INRA, 2011]

Annexe 18 – Vérification de l'homogénéité des prélèvements au regard des concentrations élémentaires pseudo-totales

Annexe 19 – Données de la base de données INDIQUASOL/RMQS [INRA, 2011]

Annexe 20 – Vérification de l'homogénéité des prélèvements au regard des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau

Annexe 21 – Taux d'ajustement des modèles statistiques

I. CLASSIFICATION GEOTECHNIQUE DES SOLS NATURELS

1. CLASSIFICATION DE PREMIER NIVEAU : NATURE DU SOL

La classification GTR de premier niveau fait référence à la distribution dimensionnelle des grains d'un sol et à son argilosité, estimée au travers de l'activité argileuse, évaluée par un essai de valeur au bleu du sol (VBs).

L'analyse granulométrique des sols s'appuie sur trois méthodes : par sédimentométrie entre 0 et $80\mu\text{m}$ (diamètre équivalent), par tamisage par voie humide entre $80\mu\text{m}$ et 5mm, par tamisage par voie sèche après lavage entre 5 et 80mm. Les courbes de la figure 33 représentent la répartition dimensionnelle des grains des 3 sols entre $80\mu\text{m}$ et 5mm. Les autres fractions n'étant pas reportées, les courbes sont bien différentes des courbes « en S » habituelles. Le limon de Sées (LS) est plus grossier que les deux autres sols, la courbe granulométrique étant décalée vers le bas. Le limon de Démouville (LD) est plus fin que le limon de Loucelles (LL).

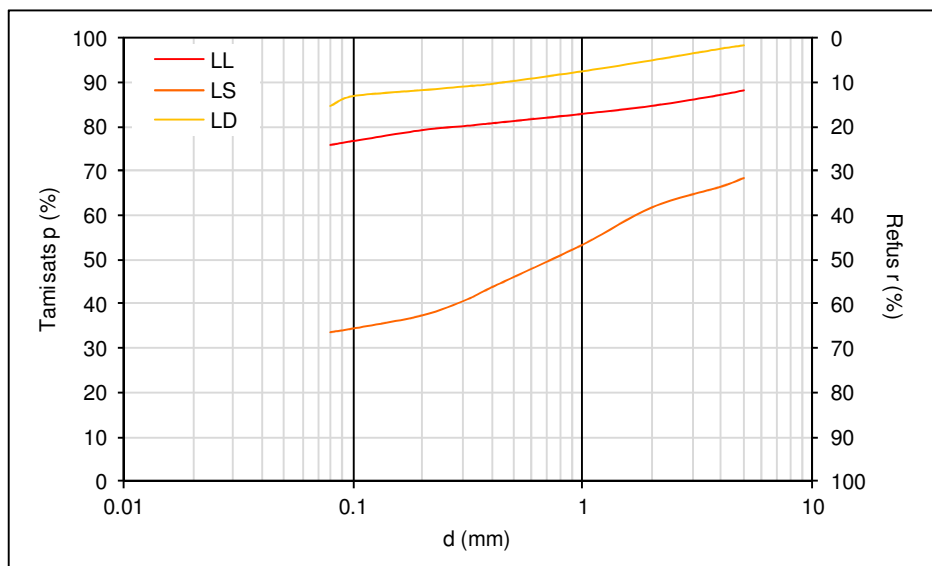


Figure 33. Courbes granulométriques de la fraction 0/5mm des sols naturels

Les paramètres granulométriques retenus pour l'attribution d'une classe GTR aux sols et pour la validation d'une réutilisation en couche d'assise sont reportés dans le tableau 25.

Ils confirment le caractère grossier de LS qui enregistre un D maximal et une fraction inférieure à $80\mu\text{m}$ minimale. Cependant, les fractions 0/50mm des 3 sols sont apparentées à la classe GTR des sols fins, la classe A.

Pour cette classe de sol, le GTS 2007 spécifie un $D_{\text{max}} \leq 31,5\text{mm}$ et un $D \leq 20\text{mm}$ [cf. Chapitre 1 §II.4.2.1.] : LL et LS ne répondent pas à ces exigences.

Tableau 25. Principales caractéristiques granulométriques des sols naturels

| Caractéristiques granulométriques | LL | LS | LD |
|---------------------------------------|----------|--------------|----------|
| D_{max} (mm) | 50 | 80 | 8 |
| D (mm) | 0,200 | 31,5 | <0,080 |
| Fraction inférieure à 80µm (%) | 77 | 34 | 86 |
| Fraction 0/50mm (%) | 100 | 92 | 100 |
| Classe GTR | A | (C1)A | A |

D_{max} : dimension maximale des plus gros éléments contenus dans le sol (selon NF P11-300)
D : dimension maximale de tamis pour laquelle le passant est compris entre 80 et 90%

Les principales caractéristiques granulométriques des sols prélevés sont comparées aux données de la Base de Données d'Analyses des Terres (BDAT) [INRA 2011], ayant servi à la sélection des sols, en annexe 17. LL et LD ont des caractéristiques granulométriques assez proches des valeurs médianes relevées sur leur canton respectif. En revanche, LS se démarque distinctement, avec des fractions argileuse et limoneuse réduites comparativement à celles des sols analysés sur le canton de Sées.

2. CLASSIFICATION DE SECOND NIVEAU : ETAT HYDRIQUE DU SOL

Un second niveau de classification fait référence aux caractéristiques de compactage et de portance du sol. Par souci de synthèse, les courbes Proctor (évolution de la masse volumique sèche ρ_d du sol en fonction de sa teneur en eau w) et IPI (évolution de l'indice portant immédiat IPI du sol en fonction de sa teneur en eau w) sont présentées ici sous la forme d'un seul graphique à la figure 34.

La teneur en eau optimale w_{OPN} de LL est de 16,0% et sa masse volumique sèche optimale ρ_{dOPN} de 1,77Mg.m⁻³. A sa teneur en eau naturelle w_{nat} , de 19,5%, l'IPI enregistré est de 1,5 ce qui traduit, selon le GTR, un état hydrique très humide (th).

Pour LS, la w_{OPN} , de 17,0%, permet d'atteindre une ρ_{dOPN} de 1,76Mg.m⁻³. Entre 13,5 et 15,0% de teneur en eau, étendue des w_{nat} de LS, l'IPI est compris entre 12 et 16, ce qui traduit un état hydrique moyen (m).

Pour LD, l'optimum se situe à (15% ; 1,77Mg.m⁻³). A la w_{nat} , comprise entre 16,4 et 16,9%, l'IPI est inférieur à 3, caractéristique d'un état très humide (th).

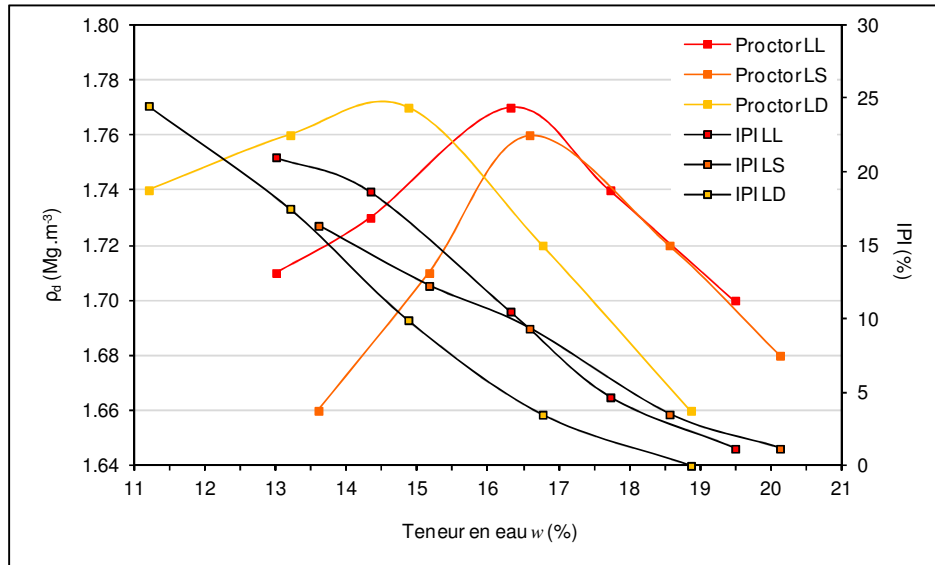


Figure 34. Courbes Proctor-IPI des sols naturels

Les masses volumiques optimales sont donc proches, comprises entre $1,76$ et $1,77\text{Mg.m}^{-3}$, mais les teneurs en eau optimales diffèrent. Le comportement au compactage de LL et de LS est proche pour des teneurs en eau élevées : l'IPI à l'optimum est quasiment identique et les courbes Proctor et IPI se confondent au-delà de l'optimum.

3. SYNTHÈSE DES CARACTÉRISTIQUES GÉOTECHNIQUES DES SOLS NATURELS ET CLASSIFICATION GTR

Les caractéristiques géotechniques des trois sols sont répertoriées dans le tableau 26. Les critères figurant entre parenthèses, associés à certaines valeurs, permettent d'aboutir à la classification GTR proposée à la dernière ligne et transposée dans le diagramme de la figure 35 à partir de la fraction inférieure à $80\mu\text{m}$ et de la valeur au bleu du sol (VBs).

Les critères entre crochets correspondent aux critères de granulométrie et d'argilosité retenus par le GTS 2007 pour une utilisation des sols en assise de chaussée. Il a été vu précédemment que, compte tenu des critères granulométriques, seul LD répond à ces critères d'exigence.

Dans le chapitre 1 (§II.1.), il est précisé que le comportement mécanique d'un sol est lié aux teneurs en argile et en matières organiques, celles-ci influençant la plasticité, la compressibilité ou encore la cohésion d'un sol. Les trois sols présentent des VBs et des C_{MOC} faibles, ce qui tend à être favorable pour assurer l'efficacité d'un traitement.

Tableau 26. Caractéristiques géotechniques et classification GTR des sols naturels

| Caractéristiques géotechniques | LL | LS | LD |
|---|---------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|
| D _{max} (mm) | 50 (≤ 50mm) [> 31,5] | 80 (> 50mm) [> 31,5] | 8 (≤ 50mm) [≤ 31,5] |
| D (mm) | 0,200 [≤ 20] | 31,5 [> 20] | < 0,080 (≤ 50mm) [≤ 20] |
| Passant à 80µm sur 0/Dmax(%) | 77 (0/80µm sur 0/50mm > 35%) | 34 (0/80µm sur 0/50mm > 35%) | 86 (0/80µm sur 0/50mm > 35%) |
| Passant à 2µm (%) | 10 | 10 | 10 |
| Rapport LF/LG | 0,37 | 3,31 | 0,16 |
| VBs (g.100g ⁻¹ sol sec) | 0,8 (≤ 2,5) [< 5] | 1,1 (≤ 2,5) [< 5] | 1,0 (≤ 2,5) [< 5] |
| C _{MOC} (%) | < 1 | < 1 | < 1 |
| ρ _s (Mg.m ⁻³) | 2,5 | 2,4 | 2,5 |
| w _{nat} (%) | 19,5-21,0 | 13,5-15,0 | 16,4-16,9 |
| w _{OPN} (%) | 16 | 17 | 15 |
| ρ _{dOPN} (Mg.m ⁻³) | 1,77 | 1,76 | 1,77 |
| IPI (à w _{nat}) | 1,5 (≤ 3) | 16 (8 < IPI ≤ 25) | 0,6 (≤ 3) |
| IPI (à w _{OPN}) | 11,0 | 9,5 | 10,0 |
| Classe GTR | A₁th | (C₁)A₁m | A₁th |

(x) critère de classification du GTR 1992
 [x] validation du critère du GTS 2007 pour une utilisation en assise de chaussée
 [x] invalidation du critère du GTS 2007 pour une utilisation en assise de chaussée

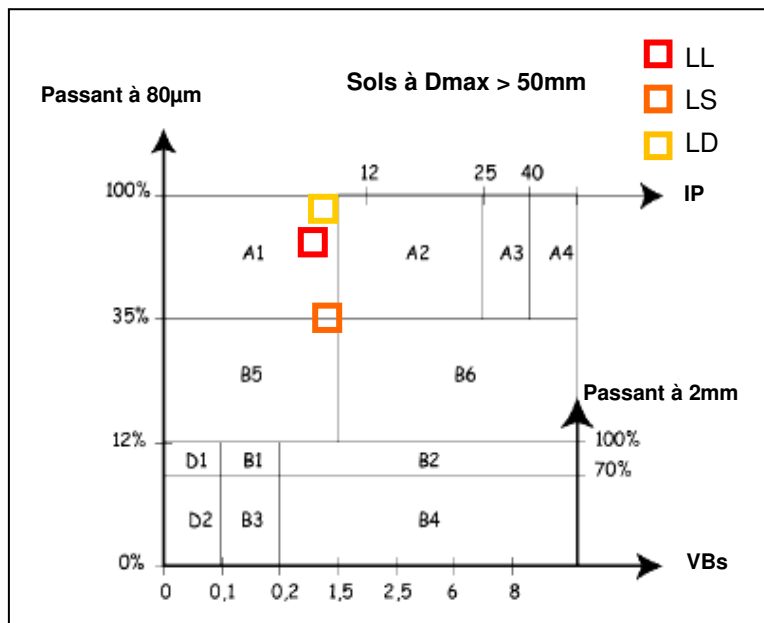


Figure 35. Classification GTR des trois sols

II. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES SOLS NATURELS

1. MINERALOGIE

L'analyse DRX des trois sols révèle la présence de quartz SiO_2 et de calcite CaCO_3 . Le logiciel X'pert Highscore 3.0 permet une quantification des espèces minérales sélectionnées [tableau 27]. Toutefois, il faut rester très prudent quant à la réalité de cette estimation, certains pics restant non identifiés. LL semble être le sol le plus siliceux, LS le plus calcaire, ce qui est cohérent avec les simples observations visuelles des sols. Le logiciel détecte aussi la présence de minéraux secondaires mineurs dont la probabilité de présence effective est très faible : les espèces minérales sont reportées dans le tableau 27 sans être intégrées au calcul de quantification.

Les valeurs de pH sont supérieures à celles enregistrées par la BDAT de l'INRA, pour laquelle les valeurs de pH pour chacun des cantons de prélèvement sont majoritairement comprises entre 6 et 7. Elles sont cependant comparables à celles mesurées par Baraud et Leleyter [2006] sur des sols de la région Basse-Normandie (Calvados).

Pour les 3 sols, les valeurs de pH sont proches, LL se présentant comme le sol le plus acide, ce qui concorde avec une teneur élevée en silice, et LD comme le sol le plus alcalin, malgré une teneur en carbonates de calcium plus faible que LS.

Tableau 27. Composition minéralogique des sols

| Caractéristiques minéralogiques | LL | LS | LD |
|---|---|---|--|
| Quartz SiO_2 (%) | 96 | 46 | 86 |
| Calcite CaCO_3 (%) | 4 | 54 | 14 |
| Minéraux secondaires dont la probabilité de présence est comprise entre 1 et 3% | Alumine Al_2O_3 Oxyde de chrome Cr_2O_3 Oxyde de fer Fe_2O_3 Sulfure de cuivre et de fer Cu_5FeS_4 | Halite NaCl Oxyde de fer Fe_2O_3 Oxyde de chrome Cr_2O_3 | Halite NaCl Sulfure de cuivre et de fer Cu_5FeS_4 Fluorite CaF_2 Alumine Al_2O_3 Oxyde de fer Fe_2O_3 Oxyde de chrome Cr_2O_3 |
| pH | 7,73 (0,06) | 7,73 (0,09) | 8,00 (0,08) |

2. COMPOSITION ELEMENTAIRE PSEUDO-TOTALE

Les tableaux 28, 29 et 30 présentent les concentrations élémentaires pseudo-totales pour les 5 échantillons filles de LL, LS et LD. Les éléments sont classés dans un ordre de concentrations pseudo-totales décroissant, considéré à partir du sol pris dans sa totalité. Il apparaît que les concentrations en Ca de LS sont largement supérieures à celles de LL et de LD, ce qui coïncide avec la nature calcaire de ce sol.

L'homogénéité des prélèvements est vérifiée. Les détails des calculs sont reportés en annexe 18. Il apparaît que, pour les 3 sols, les échantillons filles sont homogènes et que chacun est représentatif du sol. Lorsque l'ensemble du prélèvement est considéré, une majorité

d'éléments présente une gamme de concentrations (étendue entre les concentrations minimale et maximale mesurées) comprise entre 30 et 100% par rapport à la valeur moyenne.

L'analyse des résultats présentée ici repose sur les points suivants :

- une comparaison des valeurs de concentrations moyennes entre les trois sols ;
- une comparaison des valeurs de concentrations moyennes expérimentales aux valeurs de concentrations fréquentes dans les sols.

Tableau 28. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LL (en mg.kg⁻¹)

| | Echantillon fille 1 | | Echantillon fille 2 | | Echantillon fille 3 | | Echantillon fille 4 | | Echantillon fille 5 | | LL | |
|----|---------------------|-------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|--------------|------|
| | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 25 réplicats | |
| | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET |
| Fe | 18412 | 354 | 22521 | 379 | 21826 | 552 | 18827 | 561 | 18245 | 456 | 19966 | 1912 |
| Ca | 28670 | 543 | 17399 | 700 | 10102 | 403 | 20265 | 777 | 21594 | 556 | 19606 | 6179 |
| Al | 14546 | 1455 | 25845 | 3908 | 17997 | 2922 | 13941 | 2650 | 12940 | 2038 | 16923 | 5491 |
| K | 2917 | 518 | 6377 | 1642 | 3397 | 919 | 2543 | 894 | 2096 | 468 | 3466 | 1790 |
| Mg | 2577 | 160 | 3596 | 155 | 3175 | 246 | 2557 | 250 | 2398 | 160 | 2860 | 497 |
| Si | 2258 | 100 | 2069 | 203 | 2101 | 86 | 2369 | 170 | 2254 | 148 | 2210 | 176 |
| Ti | 310 | 73 | 732 | 172 | 442 | 136 | 318 | 136 | 207 | 44 | 402 | 216 |
| S | 162 | 5 | 133 | 7 | 96 | 6 | 152 | 3 | 141 | 4 | 137 | 24 |
| Zn | 78,3 | 12, 3 | 73,1 | 10,5 | 74,8 | 11,3 | 89,0 | 21,9 | 66,8 | 11,9 | 76,4 | 15,0 |
| Sr | 41,7 | 0,9 | 37,7 | 4,9 | 21,2 | 2,5 | 29,3 | 3,0 | 29,4 | 1,2 | 31,9 | 7,8 |
| Cr | 30,7 | 1,7 | 44,5 | 3,9 | 37,3 | 3,6 | 25,9 | 3,1 | 21,4 | 2,4 | 32,0 | 8,8 |
| Ni | 24,5 | 0,4 | 27,9 | 1,6 | 27,5 | 0,9 | 25,5 | 5,8 | 19,2 | 1,2 | 24,9 | 4,1 |
| Pb | 16,8 | 0,9 | 16,0 | 0,4 | 14,1 | 0,6 | 14,6 | 0,4 | 16,9 | 0,6 | 15,7 | 1,3 |
| Cu | 10,7 | 0,2 | 11,4 | 0,3 | 10,8 | 0,2 | 12,6 | 4,2 | 10,4 | 0,3 | 11,2 | 1,9 |
| Cd | 2,13 | 0,04 | 2,44 | 0,10 | 2,28 | 0,05 | 2,07 | 0,06 | 2,11 | 0,04 | 2,21 | 0,15 |

Tableau 29. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LS (en mg.kg⁻¹)

| | Echantillon fille 1 | | Echantillon fille 2 | | Echantillon fille 3 | | Echantillon fille 4 | | Echantillon fille 5 | | LS | |
|----|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|--------------|------|
| | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 25 réplicats | |
| | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET |
| Ca | 218653 | - | 235304 | - | 234394 | - | 223692 | - | 214751 | - | 225260* | 7621 |
| Fe | 23042 | 795 | 20200 | 413 | 24302 | 525 | 21551 | 620 | HG | - | 22274 | 1678 |
| Al | 16051 | 4274 | 11949 | 3774 | 5087 | 453 | 11060 | 3214 | 12964 | 3775 | 11422 | 4791 |
| K | 5510 | 1439 | 4671 | 1211 | 1200 | 121 | 4483 | 1632 | 4505 | 1710 | 4074 | 1955 |
| Si | 2401 | 353 | 2233 | 124 | 1666 | 64 | 5234 | 86 | 1165 | 87 | 2540 | 1454 |
| Mg | 2307 | 285 | 2007 | 223 | 1276 | 57 | 1931 | 295 | 2056 | 354 | 1915 | 425 |
| S | 371 | 5 | 309 | 9 | 291 | 14 | 336 | 15 | 460 | 9 | 353 | 62 |
| Sr | 148 | 2 | 151 | 3 | 139 | 3 | 146 | 2 | 147 | 2 | 146 | 5 |
| Zn | 79,1 | 8,4 | 54,6 | 7,0 | 125,7 | 9,7 | 64,7 | 9,4 | 87,8 | 10,0 | 82,4 | 26,3 |
| Ti | 79,6 | 34,4 | 63,2 | 15,4 | 42,4 | 2,8 | 58,2 | 17,5 | 78,0 | 27,0 | 64,3 | 24,6 |
| Pb | 41,0 | 1,0 | 32,4 | 1,5 | 38,1 | 1,2 | 36,4 | 0,8 | 28,9 | 0,8 | 35,4 | 4,5 |
| Cr | 30,7 | 5,1 | 27,1 | 4,5 | 22,8 | 1,1 | 34,2 | 7,0 | 39,2 | 6,9 | 30,8 | 7,6 |
| Ni | 22,1 | 1,1 | 21,7 | 0,4 | 20,0 | 0,5 | 32,3 | 0,5 | 22,0 | 1,0 | 23,6 | 4,5 |
| Cu | 7,3 | 0,6 | 6,4 | 0,4 | 10,2 | 0,5 | 9,5 | 0,7 | 10,6 | 0,6 | 8,8 | 1,8 |
| Cd | 2,76 | 0,09 | 2,29 | 0,03 | 2,03 | 0,05 | 1,42 | 0,08 | 1,78 | 0,08 | 2,06 | 0,47 |

* : concentration recalculée à partir de 5 réplicats

HG : hors gamme

Tableau 30. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LD (en mg.kg⁻¹)

| | Echantillon fille 1 | | Echantillon fille 2 | | Echantillon fille 3 | | Echantillon fille 4 | | Echantillon fille 5 | | LD | |
|----|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|---------------------|------|--------------|------|
| | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 25 réplicats | |
| | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET |
| Ca | 67962 | 2033 | 66025 | 685 | 64188 | 1267 | 64283 | 622 | 60614 | 589 | 64615 | 2702 |
| Fe | 14464 | 2041 | 13055 | 738 | 12837 | 576 | 13947 | 430 | 14438 | 314 | 13748 | 1173 |
| Al | 13610 | 2766 | 9154 | 893 | 8193 | 742 | 9357 | 1048 | 10114 | 1087 | 10086 | 2346 |
| Mg | 4373 | 395 | 4033 | 91 | 3896 | 35 | 4089 | 126 | 3648 | 92 | 4008 | 301 |
| K | 3701 | 1170 | 1999 | 249 | 1493 | 32 | 1875 | 237 | 1835 | 316 | 2181 | 947 |
| Si | 1419 | 196 | 1245 | 60 | 1356 | 98 | 1331 | 72 | 1153 | 44 | 1301 | 137 |
| Ti | 457 | 91 | 261 | 48 | 123 | 15 | 188 | 35 | 163 | 55 | 238 | 131 |
| S | 114 | 18 | 98 | 7 | 110 | 19 | 112 | 3 | 119 | 5 | 111 | 13 |
| Sr | 106 | 4 | 102 | 1 | 96 | 2 | 97 | 2 | 90 | 1 | 98 | 6 |
| Zn | 64,7 | 9,7 | 58,5 | 21,2 | 53,0 | 11,6 | 45,3 | 7,8 | 52,3 | 11,1 | 54,7 | 13,7 |
| Cr | 23,2 | 3,8 | 19,1 | 1,8 | 16,0 | 0,2 | 18,4 | 1,9 | 18,0 | 1,5 | 18,9 | 3,1 |
| Ni | 14,1 | 2,1 | 12,2 | 0,8 | 12,7 | 0,5 | 13,0 | 0,5 | 12,8 | 0,2 | 12,9 | 1,2 |
| Cu | 8,2 | 1,2 | 7,4 | 0,2 | 7,8 | 0,8 | 7,7 | 0,2 | 8,3 | 1,2 | 7,9 | 0,9 |
| Pb | 6,2 | 0,7 | 5,7 | 0,5 | 5,8 | 0,5 | 5,1 | 0,3 | 5,8 | 0,8 | 5,7 | 0,7 |
| Cd | 0,52 | 0,16 | 0,39 | 0,05 | 0,37 | 0,05 | 0,44 | 0,02 | 0,50 | 0,06 | 0,44 | 0,10 |

La comparaison entre les concentrations moyennes des trois sols donne accès aux informations récapitulées dans le tableau 31. Arbitrairement, il est considéré que les concentrations sont proches lorsque l'écart calculé est inférieur ou égal à 30%. Il apparaît, pour les trois sols, que les concentrations en Ca, Sr et Pb et Ti sont bien distinctes. Par ailleurs :

- la concentration en Al de LL se distingue nettement de celles de LS et de LD ;
- les concentrations en Mg et S de LS se distinguent nettement de celles de LL et de LD ;
- les concentrations en Cd, Cr, Fe, K, Ni, Si et Zn de LD se distinguent nettement de celles de LL et de LS.

Tableau 31. Comparaison des concentrations élémentaires pseudo-totales entre les sols

| | M LL / M LS | M LL / M LD | M LS / M LD |
|------------------------------|-------------------------------|---|-----------------------------------|
| écart de concentration ≤ 30% | Cd, Cr, Cu, Fe, K, Ni, Si, Zn | Mg, S | Al, Cu |
| 30% < écart ≤ 100% | Al, Ca, Mg, Pb, S, Sr | Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Ni, Si, Sr, Ti, Zn | Cr, Fe, K, Mg, Ni, Si, Sr, Ti, Zn |
| écart > 100% | Ti | Cd, Pb | Ca, Cd, Pb, S |

Les concentrations élémentaires pseudo-totales sont ensuite comparées aux valeurs de la bibliographie. L'annexe 3 donne quelques valeurs de concentrations élémentaires rencontrées dans les sols, ce qui permet de confirmer la cohérence des analyses effectuées. Ces références englobent des sols chinois ou américains, développant la comparaison à l'échelle mondiale, mais elles se rattachent toutefois à une majorité de sols français.

Par ailleurs, de même que la BDAT a servi de point de repère pour la texture des trois sols, la base de données Indicateurs de la Qualité des Sols (INDIQUASOL) de l'INRA permet de situer les trois sols par rapport aux concentrations en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn mesurées entre 2000 et 2004 sur leur canton respectif [annexe 19]. Il semble que les trois sols soient enrichis en Cd et en Zn.

Cette première observation appelle l'utilisation d'un calcul classique en géochimie [Bourennane *et al.* 2010 ; Leleyter *et al.* 2012] : le calcul du facteur d'enrichissement (FE). En effet, ce facteur permet de détecter les enrichissements élémentaires d'un sol par rapport à un fond géochimique de référence (par exemple les concentrations élémentaires de la croûte terrestre établies par Allègre et Michard [1973]).

Les FE sont calculés de la manière suivante :

$$FE = \{[X] / [Y]\}_{sol} / \{[X] / [Y]\}_{référence} \quad (16)$$

X est l'élément pour lequel est calculé le facteur d'enrichissement. Y est un élément indicateur. Si et Al ne pouvant être obtenus que par une minéralisation par fusion alcaline, leur minéralisation n'étant que partielle par minéralisation acide, les FE doivent être calculés par rapport à un autre élément indicateur : Fe est désigné ici comme étalon interne.

L'ensemble des FE est reporté en annexe 19. L'enrichissement étant avéré lorsque $FE > 2$, seules les valeurs de FE supérieures à 2 sont reportées dans le tableau 32 :

- LL est enrichi en Cd, Pb et Zn et l'enrichissement important en Cd est confirmé pour chacun des échantillons filles ;
- LS et LD sont des sols calcaires : leur enrichissement en Ca est naturel. La comparaison des concentrations élémentaires à celles de matériaux de référence [CRM 141 du Community Bureau of Reference, Belgique ; SOIL-7 de l'International Atomic Energy Agency, Autriche] confirme que les concentrations élémentaires des sols sont proches des référentiels de roches carbonatées ou de sols calcaires ;
- LS est aussi enrichi en Cd, Pb, S et Zn ;
- LD est aussi enrichi en Cd et Zn.

Ainsi, l'enrichissement en Cd et Zn des 3 sols est confirmé. La problématique environnementale que pourrait soulever cet enrichissement doit être vérifiée au travers des concentrations élémentaires de la fraction soluble à l'eau.

Tableau 32. Facteurs d'enrichissement élémentaire des sols

| | Echantillon fille 1 | Echantillon fille 2 | Echantillon fille 3 | Echantillon fille 4 | Echantillon fille 5 | Sol |
|-----------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|--|---|
| LL | | | | | | |
| FE > 2 | Cd : 29 Pb : 4 Zn : 3 | Cd : 27 Pb : 3 | Cd : 26 | Cd : 27 Pb : 3 Zn : 3 | Cd : 29 Pb : 4 Zn : 3 | Cd : 28 Pb : 3 Zn : 3 |
| LS | | | | | | |
| FE > 2 | Ca : 13 Cd : 30 Pb : 7 S : 3 | Ca : 16 Cd : 28 Pb : 6 S : 3 | Ca : 13 Cd : 21 Pb : 6 Zn : 4 | Ca : 14 Cd : 16 Pb : 7 S : 3 | Ca : 9 Cd : 14 Pb : 3 S : 3 Zn : 2 | Ca : 14 Cd : 23 Pb : 6 S : 3 Zn : 3 |
| LD | | | | | | |
| FE > 2 | Ca : 7 Cd : 9 Zn : 3 | Ca : 7 Cd : 7 Zn : 3 | Ca : 7 Cd : 7 Zn : 3 | Ca : 6 Cd : 8 | Ca : 6 Cd : 9 Zn : 3 | Ca : 7 Cd : 8 Zn : 3 |

3. ANALYSE DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU

La fraction soluble à l'eau est considérée pour les interactions qu'elle est susceptible d'engendrer lors de l'hydratation des liants. Les concentrations élémentaires et anioniques de cette fraction (moyennes et écarts-types sur 5 répliqués) sont présentées dans le tableau 33.

Pour les 3 sols, les concentrations en Al, Fe, Cd, Cr, Ni, Pb, Si, Ti, Zn et PO_4^{3-} de la fraction soluble à l'eau des 3 sols sont inférieures aux limites de détection des appareils, ce qui est vérifié pour chacun des échantillons filles.

L'homogénéité du prélèvement est discutée en annexe 20. Les concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau apparaissent très hétérogènes dans un même sol en

comparaison de ce qui avait pu être calculé à partir des concentrations élémentaires pseudo-totales.

L'analyse des résultats, présentée ici, repose d'abord sur les points suivants :

- la comparaison des valeurs de concentrations moyennes entre les trois sols ;
- la comparaison des valeurs de concentrations moyennes des trois sols, obtenues expérimentalement, aux valeurs fréquentes dans les sols.

Dans un second temps, il apparaît nécessaire d'estimer ce que représente la fraction soluble à l'eau des sols par rapport à la fraction pseudo-totale, afin de mieux appréhender l'influence de chacune.

Tableau 33. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols (mg.kg⁻¹)

| | LL | | LS | | LD | |
|-------------------------------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|
| | 5 réplicats | | 5 réplicats | | 5 réplicats | |
| | M | ET | M | ET | M | ET |
| Ca | 208 | 28 | 269 | 74 | 148 | 31 |
| S | 26,6 | 7,7 | 37,5 | 17,8 | 14,7 | 5,6 |
| K | 16,8 | 1,5 | 16,2 | 3,0 | 5,3 | 1,1 |
| Mg | 4,2 | 0,2 | 4,0 | 2,4 | 3,2 | 0,7 |
| Sr | 0,26 | 0,02 | 0,26 | 0,08 | 0,15 | 0,02 |
| Cu | 0,06 | 0,02 | 0,07 | 0,03 | 0,04 | 0,03 |
| Al | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Cd | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Cr | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Fe | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Ni | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Si | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Ti | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 98 | 25 | 137 | 62 | 61 | 16 |
| Cl ⁻ | 92 | 38 | 144 | 108 | 45 | 22 |
| NO ₃ ⁻ | 56 | 17 | 60 | 34 | 36 | 11 |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

La comparaison entre les concentrations élémentaires et anioniques moyennes des trois sols, retranscrite dans le tableau 34, montre que :

- la composition des fractions solubles à l'eau de LL et de LS sont proches, avec des écarts de concentrations moyennes inférieurs à 30%, excepté pour Cl⁻ ;

- la différence de composition la plus importante est observée entre LL et LD ;
- Cl^- est l'élément pour lequel les concentrations moyennes de la fraction soluble à l'eau se distinguent le plus entre les 3 sols ;
- les concentrations en Ca, Cu, K, S, Sr, SO_4^{2-} et NO_3^- de LD se distinguent nettement de celles de LL et de LS.

Tableau 34. Comparaison des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble entre les sols

| | M LL / M LS | M LL / M LD | M LS / M LD |
|--|--|---|--|
| écart de concentration $\leq 30\%$ | Ca, Cu, K, Mg, S, Sr, SO_4^{2-} , NO_3^- | - | Mg |
| $30\% < \text{écart} \leq 100\%$ | Cl^- | Ca, Cu, Mg, S, Sr, SO_4^{2-} , NO_3^- | Ca, Cu, Sr, NO_3^- |
| écart $> 100\%$ | - | K, Cl^- | K, S, Cl^- , SO_4^{2-} |
| - : absence d'élément répondant au critère | | | |

Les concentrations en S soluble à l'eau et en SO_4^{2-} étant considérées comme proches entre les trois sols, LD présentant les concentrations en S soluble à l'eau et en sulfate les plus faibles et LS présentant les concentrations les plus élevées, les deux concentrations sont mises en relation : le tracé de la fonction $[\text{S}] = f([\text{SO}_4^{2-}])$ permet d'obtenir une droite de régression avec un coefficient R^2 égal à 0,998. Ainsi les deux concentrations semblent liées dans les sols naturels.

Une référence aux valeurs courantes de la bibliographie est proposée dans le tableau 35 :

- Perrono [1999] et Calvet [2003] indiquent des valeurs de concentrations en éléments traces et en anions de la solution interstitielle des sols, des sables aux limons, non salés, répertoriées à l'échelle mondiale : les valeurs mesurées sont du même ordre de grandeur que celles indiquées par ces deux auteurs ;
- le guide d'acceptabilité [SETRA 2011] indique des seuils de concentrations maximales permettant de justifier une utilisation en technique routière : les valeurs de concentrations en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl^- et SO_4^{2-} mesurées sont en dessous de ces seuils pour les trois sols. Ainsi l'utilisation des trois sols en assise de chaussée est validée du point de vue environnemental pour ces éléments.

Tableau 35. Comparaison des valeurs mesurées aux valeurs de concentrations fréquentes et aux valeurs limites dans la solution interstitielle des sols

| | Valeurs fréquentes dans la solution de sol (mg.kg ⁻¹) [Perrono 1999] | Acceptabilité Niveau 1 (mg.kg ⁻¹) [SETRA 2011] | LL (mg.kg ⁻¹) | LS (mg.kg ⁻¹) | LD (mg.kg ⁻¹) |
|---|--|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Cd | - | 1 | < LD | < LD | < LD |
| Cr | 0,01 - 1,00 | 10 | < LD | < LD | < LD |
| Cu | 0,050 - 60,000 | 50 | 0,058 | 0,070 | 0,041 |
| Ni | - | 10 | < LD | < LD | < LD |
| Pb | 1 - 30 | 10 | < LD | < LD | < LD |
| Zn | 0,2 - 20 | 50 | < LD | < LD | < LD |
| | [Calvet 2003] | [SETRA 2011] | | | |
| Cl ⁻ | 1 - 143 | 15000 | 92 | 144 | 45 |
| NO ₃ ⁻ | 37-193 | 20000 | 56 | 60 | 36 |
| PO ₄ ³⁻ | 0,01-0,10 | - | < LD | < LD | < LD |
| SO ₄ ²⁻ | 13 - 182 | - | 98 | 137 | 61 |
| - : non précisé LD : limite de détection [cf. Annexe 10] | | | | | |

La poursuite d'une réflexion environnementale sur cette fraction soluble à l'eau nécessite une comparaison des concentrations élémentaires de celle-ci aux concentrations élémentaires pseudo-totales. Aussi le tableau 36 reporte les pourcentages que représente la fraction soluble à l'eau au travers du calcul suivant :

$$\% X = 100 \times X \text{ soluble à l'eau} / X \text{ pseudo-total}$$

Il apparaît ainsi distinctement que :

- le taux de lessivage à l'eau n'est pas lié aux concentrations pseudo-totales initiales, ceux-ci étant variables entre les sols ;
- les enrichissements élémentaires en Cd, Pb et Zn détectés sur la fraction pseudo-totale sont minimisés par une fraction soluble à l'eau dans laquelle ces éléments ne sont pas ou peu présents ;
- à l'exception de S, l'ensemble des éléments présentent de très faibles pourcentages de potentiel de lessivage à l'eau (maximum de 1,06% pour le Ca de LL) ;
- s'il a été montré qu'il existait une relation entre les concentrations en soufre soluble à l'eau et en sulfate, il n'existe pas de relation entre la concentration en soufre pseudo-total et la concentration en soufre soluble à l'eau ;
- LS, qui présente un enrichissement en S, contrairement à LL et LD, présente le plus faible taux de lessivage à l'eau de cet élément.

Tableau 36. *Rapports entre les concentrations élémentaires solubles à l'eau et les concentrations élémentaires pseudo-totales des sols*

| (%) | LL | LS | LD |
|---|------|------|------|
| Ca | 1,06 | 0,12 | 0,23 |
| Cu | 0,54 | 0,80 | 0,51 |
| K | 0,48 | 0,40 | 0,24 |
| Mg | 0,15 | 0,21 | 0,08 |
| S | 19 | 11 | 13 |
| Sr | 0,82 | 0,18 | 0,15 |
| Al, Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Si, Ti, Zn | - | - | - |
| - : concentration de la fraction soluble à l'eau < LD | | | |

Les faibles taux de mise en solution montrent que les éléments sont associés à des fractions minéralogiques ou sont présents sous des formes chimiques non solubles à l'eau. La détermination des fractions minéralogiques auxquelles sont associés les éléments, en géochimie, passe par la réalisation d'extractions séquentielles. Cependant, dans le cas présent, ce sont seulement les éléments susceptibles de réagir avec les liants hydrauliques lors de leur hydratation qui sont ciblés.

Par ailleurs, une lixiviation à l'eau ultra pure impose un pH qui influe sur les équilibres de solubilisation, de même que le traitement impose une élévation de pH que le sol ne peut pas subir dans un environnement naturel. Si les valeurs de pH des sols sont initialement proches, les variations de pH imposées peuvent suffire à expliquer une différence de comportement physico-chimique.

4. SYNTHÈSE SUR LES SOLS NATURELS

De l'ensemble des essais de caractérisation menés, il ressort que les 3 sols prélevés, malgré des paramètres de nature propres à chacun, sont regroupés dans la même classe géotechnique, A₁, relative à leur fraction 0/50mm. La caractérisation physico-chimique et microstructurale appuie cependant leur distinction, tant du point de vue de la composition élémentaire pseudo-totale que de la composition élémentaire et anionique de la solution interstitielle ou de la composition minéralogique. Ainsi le calcium, Ca, qui apparaît comme l'un des éléments majeurs de l'analyse, se distingue par une quantité variable de calcite CaCO₃ entre les sols, de la teneur la plus importante pour LS à la teneur la moins importante pour LL. Cette différenciation apparaît également au travers de la concentration pseudo-totale de l'élément. En revanche, la distinction de concentration en Ca de la fraction soluble à l'eau entre les sols est moindre. Cette concentration soluble à l'eau représente une quantité inférieure ou égale à 1% de la concentration pseudo-totale. Il semble donc important d'envisager que la spéciation* de l'élément est un facteur important dans la réponse développée lors du traitement.

En outre, les concentrations initiales en anions chlorure sont distinctes pour les trois sols. Les concentrations en nitrate et sulfate sont proches pour LL et LS, celles de LD se distinguant nettement. Les concentrations en ions phosphate sont inférieures à la limite de détection quel que soit le sol. Il est donc nécessaire d'entrevoir ensuite comment ces éléments influent sur

les réponses mécaniques du sol traité, de quelle manière ils interviennent dans les processus d'hydratation des liants hydrauliques.

III. APTITUDE A LA REUTILISATION DES SOLS TRAITES EN COUCHE D'ASSISE

1. CARACTERISTIQUES DE COMPACTAGE ET PORTANCE DES SOLS TRAITES

L'évaluation des performances mécaniques d'un matériau traité nécessite la confection d'éprouvettes dont les dimensions, les caractéristiques de compactage, masse volumique sèche apparente et teneur en eau, et le mode de fabrication sont fixées par le GTS 2007 en fonction de la classe du sol.

Pour les sols de classe A₁, la préparation des mélanges sol-eau-liants dépend ainsi de leur optimum Proctor normal (w_{OPN} ; ρ_{dOPN}). Les courbes Proctor et IPI des sols traités sont présentées au travers de 3 graphiques, regroupant les courbes Proctor-IPI des sols naturels ainsi que les courbes Proctor-IPI pour des sols traités selon les formulations CEMII et LHR.

Ainsi il apparaît sur la figure 36 que, pour LL, quelle que soit la formulation, l'OPN passe à 16% et 1,72Mg.m⁻³.

L'IPI à l'OPN est de 28 pour LL + CEMII et de 24 pour LL + LHR, dépassant le seuil de 20 recommandé par le GTS 2007 pour une réutilisation en assise de chaussée.

L'aplatissement de la courbe Proctor ainsi que l'augmentation de l'IPI indiquent une insensibilisation à l'eau.

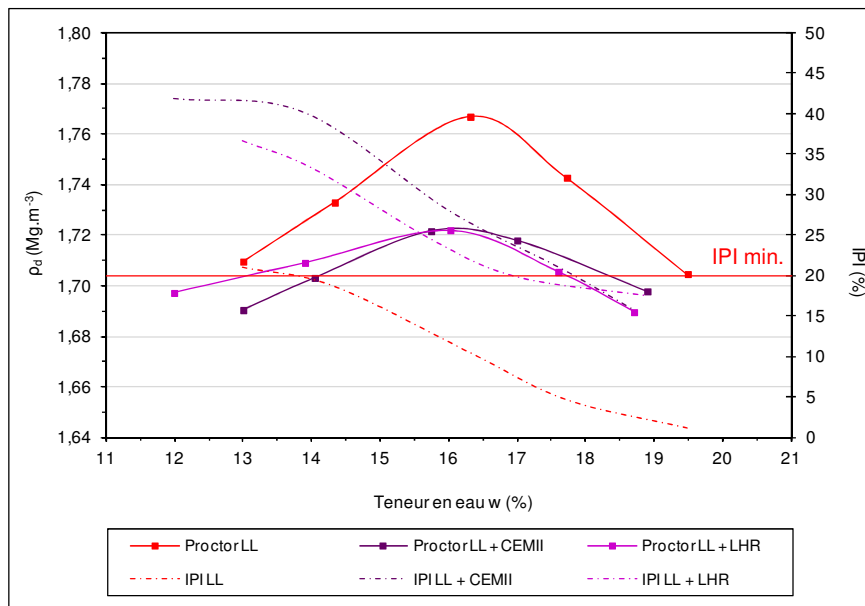


Figure 36. Courbes Proctor-IPI de LL avant et après traitement

La teneur en eau optimale de LS, après traitement au CEMII ou au LHR, passe à 14% [figure 37]. La masse volumique sèche optimale diffère de 0,01Mg.m⁻³ avec 1,78Mg.m⁻³ pour un traitement au CEMII et 1,77Mg.m⁻³ pour un traitement au LHR.

Les IPI respectifs à l'OPN sont de 17 et 29. LS + LHR entre dans les critères minimaux du GTS 2007 pour une valorisation de la fraction 0/50mm du matériau en couche d'assise, classée A₁ tandis que la portance immédiate de LS + CEMII n'est pas suffisante.

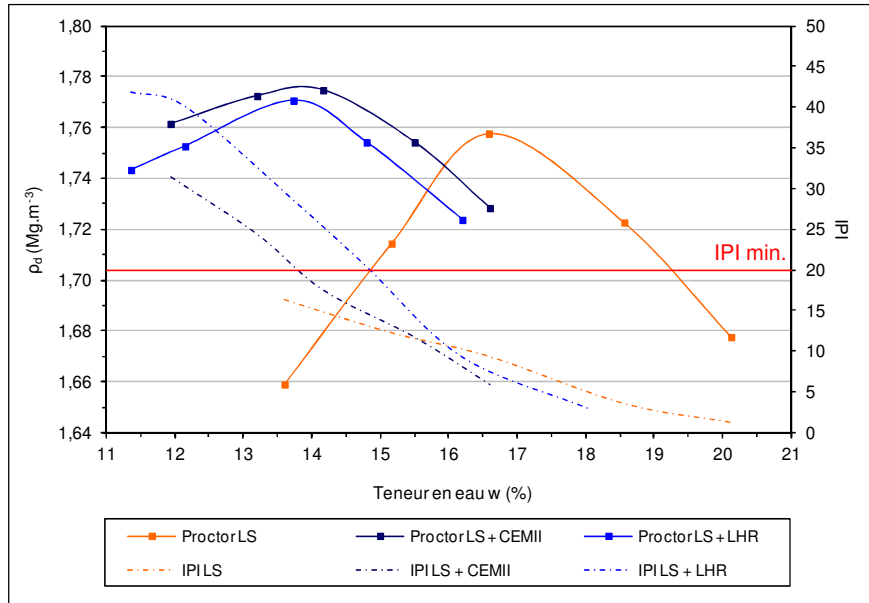


Figure 37. Courbes Proctor-IPI de LS avant et après traitement

Après traitement, quelle que soit la formulation appliquée, la teneur en eau optimale de LD est de 15% [figure 38]. La masse volumique sèche de LD + CEMII est de 1,79Mg.m⁻³, celle de LD + LHR est de 1,77Mg.m⁻³. A l'optimum, les IPI respectifs sont de 15 et 17, ce qui reste trop faible dans l'immédiat pour une utilisation de LD en couche d'assise.

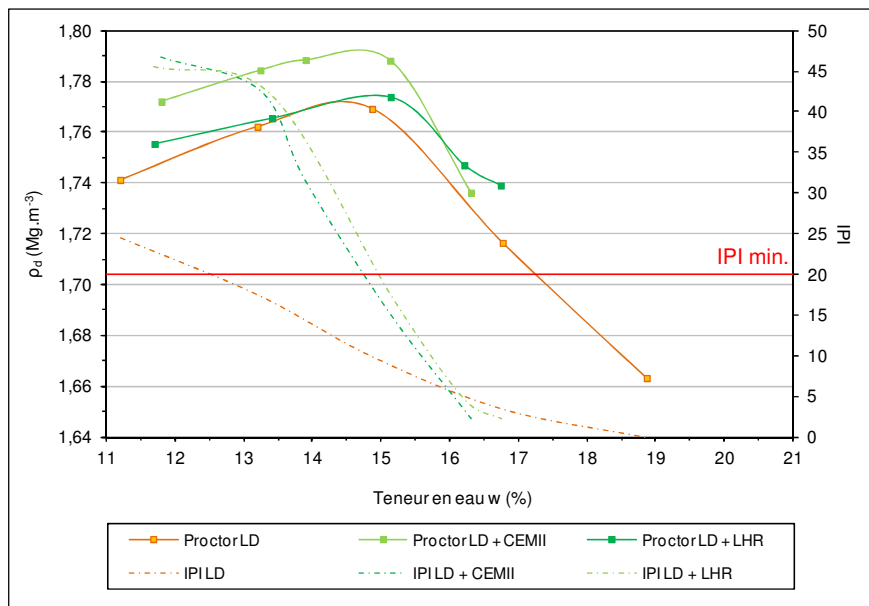


Figure 38. Courbes Proctor-IPI de LD avant et après traitement

Outre les résultats évoqués précédemment, le tableau 37 regroupe les résultats des essais de portance, IPI et I.CBR. Les rapports I.CBR/IPI sont largement supérieurs à 1, démontrant une insensibilisation à l'eau des sols traités, hypothèse déjà supportée par un aplatissement des courbes Proctor.

Les caractéristiques de compactage des éprouvettes pour le suivi des performances mécaniques, déduites des paramètres de compactage sont rappelées en annexe 9. Les essais d'aptitude au traitement, G_v et R_{it} , ainsi que les essais de résistance à la compression simple R_c , de résistance à la traction indirecte R_{it} et la mesure du module d'élasticité E_{it} en cure normale, entre 7 et 360 jours, permettent de définir les réponses géotechniques des sols aux traitements étudiés. Ainsi, selon la méthodologie définie au chapitre 3, cette phase de caractérisation géotechnique, associée à une phase de caractérisation physico-chimique à 28 et 180 jours, permet de définir les caractéristiques des sols témoins, c'est-à-dire des sols traités sans addition.

Tableau 37. *Caractéristiques de compactage et de portance des sols traités*

| Caractéristiques géotechniques | LL [A ₁ th] | LS [(C ₁) A ₁ m] | LD [A ₁ th] |
|--|---------------------------|--|---------------------------|
| 1% CaO + 6% CEMII/B 32,5R | LL + CEMII | LS + CEMII | LD + CEMII |
| w_{OP} (%) | 16 | 14 | 15 |
| ρ_{dOP} (kg.m ⁻³) | 1,72 | 1,78 | 1,79 |
| IPI (à w_{OPN}) | 28 [20] | 17 [20] | 15 [20] |
| I.CBR (à w_{OPN}) | 110 | 130 | 95 |
| I.CBR/IPI | 4 | 4 | 6 |
| 1% CaO + 6% ROLAC 645 LH | LL + LHR | LS + LHR | LD + LHR |
| w_{OP} (%) | 16 | 14 | 15 |
| ρ_{dOP} (Mg.m ⁻³) | 1,72 | 1,77 | 1,77 |
| IPI (à w_{OPN}) | 24 [20] | 29 [20] | 17 [20] |
| I.CBR (à w_{OPN}) | 125 | 150 | 205 |
| I.CBR/IPI | 5 | 5 | 8 |
| [x] validation du critère du GTS 2007 pour une utilisation en assise de chaussée | | | |
| [x] invalidation du critère du GTS 2007 pour une utilisation en assise de chaussée | | | |

Des différences de comportement des trois sols vis-à-vis des traitements sont observées, l'optimum Proctor se plaçant différemment par rapport à l'optimum Proctor du sol naturel dans chacun des cas. Seul LL est affecté par une baisse de masse volumique sèche optimale. Seul LS montre une variation importante de la teneur en eau optimale après traitement. LD est le sol le plus susceptible au type de traitement.

Compte tenu des caractéristiques géotechniques initiales proches, il est difficile d'expliquer ces variations. Le recoupement par l'analyse statistique des données concernant la distribution granulométrique et l'argilosité (paramètres de nature) et les paramètres de compactage (paramètres d'état) ne permet pas d'aboutir à une corrélation significative.

Il faut relever que, initialement, les masses volumiques sèches optimales des sols traités se classent dans un ordre qui influera probablement sur le développement des performances mécaniques à court terme :

$$LL + CEMII \approx LL + LHR < LS + LHR \approx LD + LHR < LS + CEMII < LD + CEMII$$

En effet, une masse volumique sèche plus importante implique une compacité plus élevée et une porosité plus faible. Ces paramètres minimisent les zones de fragilité et le potentiel de propagation des fissures lors d'une sollicitation mécanique. En outre, ils favorisent une liaison des grains de sol par les hydrates cimentaires et le développement de performances mécaniques. Les IPI se classent toutefois dans un ordre différent.

2. APTITUDE AU TRAITEMENT

L'aptitude au traitement d'un sol est évaluée à partir des mesures de gonflement volumique et de résistance à la traction indirecte. Les valeurs obtenues, moyennes et écarts-types entre parenthèses, sont données dans le tableau 38, pour les deux formulations de traitement.

L'aptitude au traitement n'est avérée que dans le cas de LS + LHR et de LD + LHR, la R_{it} étant supérieure à 0,2MPa et le Gv étant inférieur à 5%. Pour les 4 autres sols traités, si les Gv sont faibles, les R_{it} sont insuffisantes pour déclarer le sol apte au traitement.

Tableau 38. Aptitude au traitement des sols témoins

| Performances mécaniques | LL | LS | LD |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1% CaO + 6% CEMII/B 32,5R | LL + CEMII | LS + CEMII | LD + CEMII |
| Gonflement volumique Gv (%) | 0,13 (0,08) | 0,17 (0,07) | 0,14 (0,08) |
| Résistance à la traction indirecte R_{it} (MPa) | 0,14 (0,01) | 0,17 (0,03) | 0,19 (0,02) |
| Aptitude | douteux | douteux | douteux |
| 1% CaO + 6% ROLAC 645 LH | LL + LHR | LS + LHR | LD + LHR |
| Gonflement volumique Gv (%) | 0,02 (0,01) | 0,12 (0,06) | 0,02 (0,01) |
| Résistance à la traction indirecte R_{it} (MPa) | 0,17 (0,01) | 0,27 (0,05) | 0,29 (0,05) |
| Aptitude | douteux | apte | apte |
| xxx : invalidation du critère du GTS 2007 pour une utilisation en assise de chaussée | | | |

3. SUIVI DES RESISTANCES MECANIQUES

3.1. RESISTANCE A LA COMPRESSION SIMPLE R_c

La figure 39 représente l'évolution de la résistance à la compression simple des trois sols traités selon les deux formulations, CEMII et LHR :

- quel que soit le sol et le traitement considéré, le critère de traficabilité est satisfait dès 7 jours ;
- après 28 jours de cure, les R_c s'échelonnent entre 1,30MPa pour LL + CEMII et 2,29MPa pour LD + LHR ;

- après 28 jours de cure, il ressort que les résistances développées en compression simple sont plus élevées avec le LHR, ce qui est en relation avec la classe vraie de ce liant, supérieure à celle du CEMII (résistance à la compression simple mesurée sur mortier normalisé présentée en annexe 8) ;
- à partir de 60 jours de cure, les performances des sols se classent dans un ordre $LL < LS < LD$, différent de celui défini pour les masses volumiques sèches optimales ;
- tandis que les R_c de LL et de LS, quel que soit le traitement, n'évoluent que lentement entre 28 et 360 jours, les R_c de LD évoluent fortement et ne semblent pas stabilisées à 360 jours.

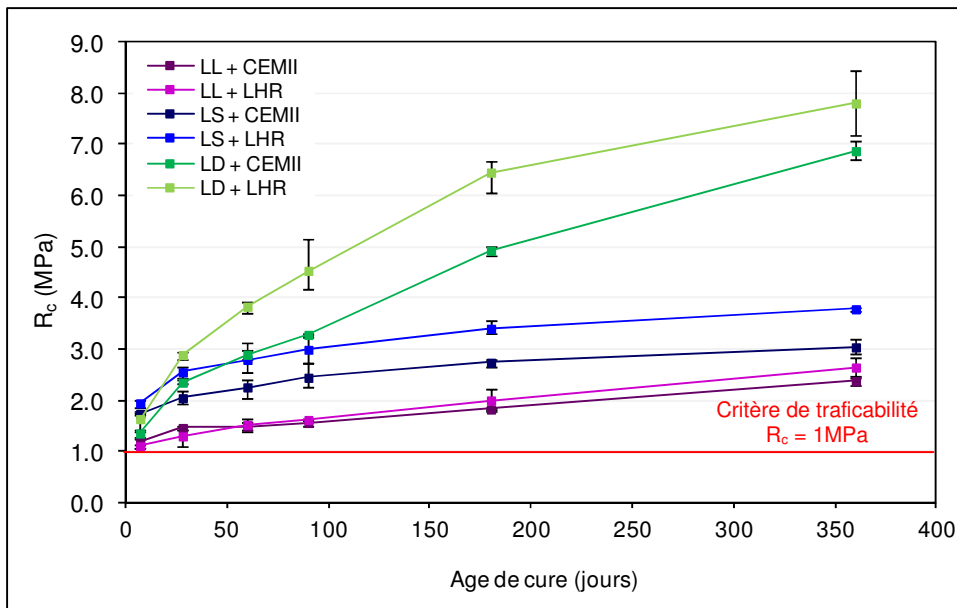


Figure 39. Résistances à la compression simple des sols témoins

Le tableau 39 reporte l'ensemble des résultats de résistance à la compression simple après immersion. Après que le critère d'insensibilité à l'eau ait été rappelé, la colonne suivante fait référence à la résistance à la compression simple moyenne du matériau et à l'écart-type correspondant après 60 jours de cure normale (R_{c60}). Ensuite vient la résistance à la compression simple après immersion R_{ci} obtenue après 28 jours de cure normale suivis de 32 jours d'immersion à 20°C. La dernière colonne indique le rapport R_{ci}/R_{c60} qui en résulte. Les six sols traités sont déclarés insensibles à l'eau. Malgré les R_c les plus élevées, LD + LHR est le sol traité pour lequel les pertes de performances lors d'une immersion sont les plus importantes. Il semble difficile d'expliquer ce phénomène sur la simple base des paramètres de nature ou d'état du sol.

Tableau 39. *Insensibilité à l'eau des sols témoins*

| | | Critère de jugement | R _{c60} (MPa) | R _{ci} (MPa) | R _{ci} /R _{c60} |
|----|------------|---|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| LL | LL + CEMII | R _{ci} /R _{c60} ≥ 0,70 [VBs > 0,5] | 1,49 (0,10) | 1,13 (0,11) | 0,76 |
| | LL + LHR | | 1,53 (0,23) | 1,38 (0,17) | 0,91 |
| LS | LS + CEMII | R _{ci} /R _{c60} ≥ 0,70 [VBs > 0,5] | 2,26 (0,20) | 2,20 (0,28) | 0,98 |
| | LS + LHR | | 2,79 (0,31) | 2,75 (0,11) | 0,99 |
| LD | LD + CEMII | R _{ci} /R _{c60} ≥ 0,70 [VBs > 0,5] | 2,89 (0,08) | 2,29 (0,06) | 0,79 |
| | LD + LHR | | 3,83 (0,10) | 2,88 (0,07) | 0,75 |

3.2. RESISTANCE A LA TRACTION INDIRECTE R_{IT} ET MODULE D'ELASTICITE E_{IT}

La figure 40 fait la synthèse de l'évolution des résistances à la traction indirecte des sols traités en fonction du temps :

- pour LL, le critère de résistance au gel n'est satisfait qu'après 180 jours, quel que soit le traitement ;
- pour LS, ce critère est satisfait à partir de 60 jours, pour les deux formulations considérées ;
- pour LD + CEMII, il est satisfait à partir de 28 jours. Pour LD + LHR, il est satisfait à 60 jours ;
- après 28 jours de cure, les résistances à la traction indirecte s'échelonnent entre 0,17MPa pour LL + CEMII et 0,26MPa pour LD + CEMII ;
- à partir de 60 jours de cure, les performances des sols se classent dans un ordre LL < LS < LD ;
- les évolutions de R_{it} pour LL, quel que soit le traitement, et LS + CEMII sont faibles après 60 jours. En revanche, LS + LHR et LD, quel que soit le traitement, se démarquent par des évolutions de performances importantes. Toutefois, la R_{it} de LD + LHR tend à diminuer entre 180 et 360 jours.

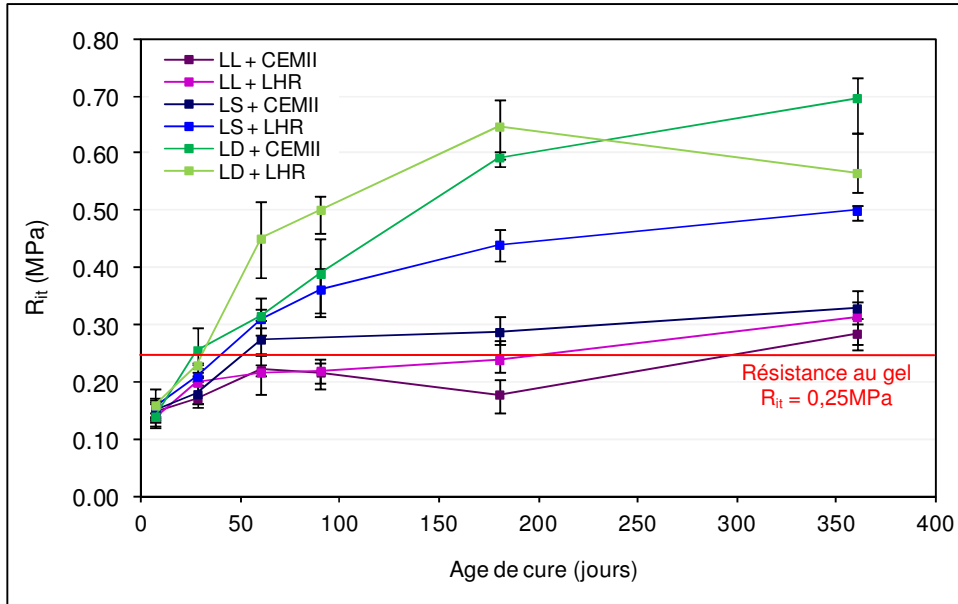


Figure 40. Résistances à la traction indirecte des sols témoins

Les couples (R_t ; E) obtenus à 90, 180 et 360j sont reportés dans les diagrammes des figures 41a à 41c. Ils permettent de déterminer la classe mécanique du matériau :

- pour LL [figure 41a], le passage en classe mécanique T1, qui atteste d'une capacité du matériau traité à être réutilisé en assise de chaussée, ne se produit qu'à partir de 360 jours. Les couples obtenus pour LL + CEMII et LL + LHR sont alors respectivement de (0,23MPa ; 2431MPa) et (0,25MPa ; 2487MPa) ;
- LL a un comportement proche de celui des sols fins et sableux, défini par retour d'expériences dans le GTS 2007 : les points s'alignent le long de la droite en trait plein de l'abaque ;
- LS + LHR [figure 41b] atteint une classe T1 après 90 jours de cure avec (0,29MPa ; 4500MPa). Cette même performance est atteinte par LS + CEMII après 180 jours avec (0,23MPa ; 3264MPa) ;
- LS se comporte comme un sol graveleux : les points s'alignent le long de la droite en pointillés. Cette distinction par rapport à LL semble cohérente au vu de leur granulométrie respective ;
- pour LD [figure 41c], après 90 jours de cure, les couples (R_t ; E) sont respectivement de (0,31MPa ; 4144MPa) et de (0,40MPa ; 4908MPa) avec le CEMII et le LHR, ce qui permet d'attribuer une classe mécanique T1 aux matériaux traités. A 180 jours, LD + LHR atteint la classe T2. LD rentre dans cette classe, quel que soit le traitement, après 360 jours de cure avec (0,56MPa ; 6683MPa) et (0,45MPa ; 4122MPa) ;
- LD + LHR adopte le comportement type des sols fins et sableux. En revanche, LD + CEMII adopte un comportement intermédiaire entre celui des sols fins et sableux et celui de sols graveleux. Cette différenciation de comportement entre les deux traitements semble difficile à interpréter.

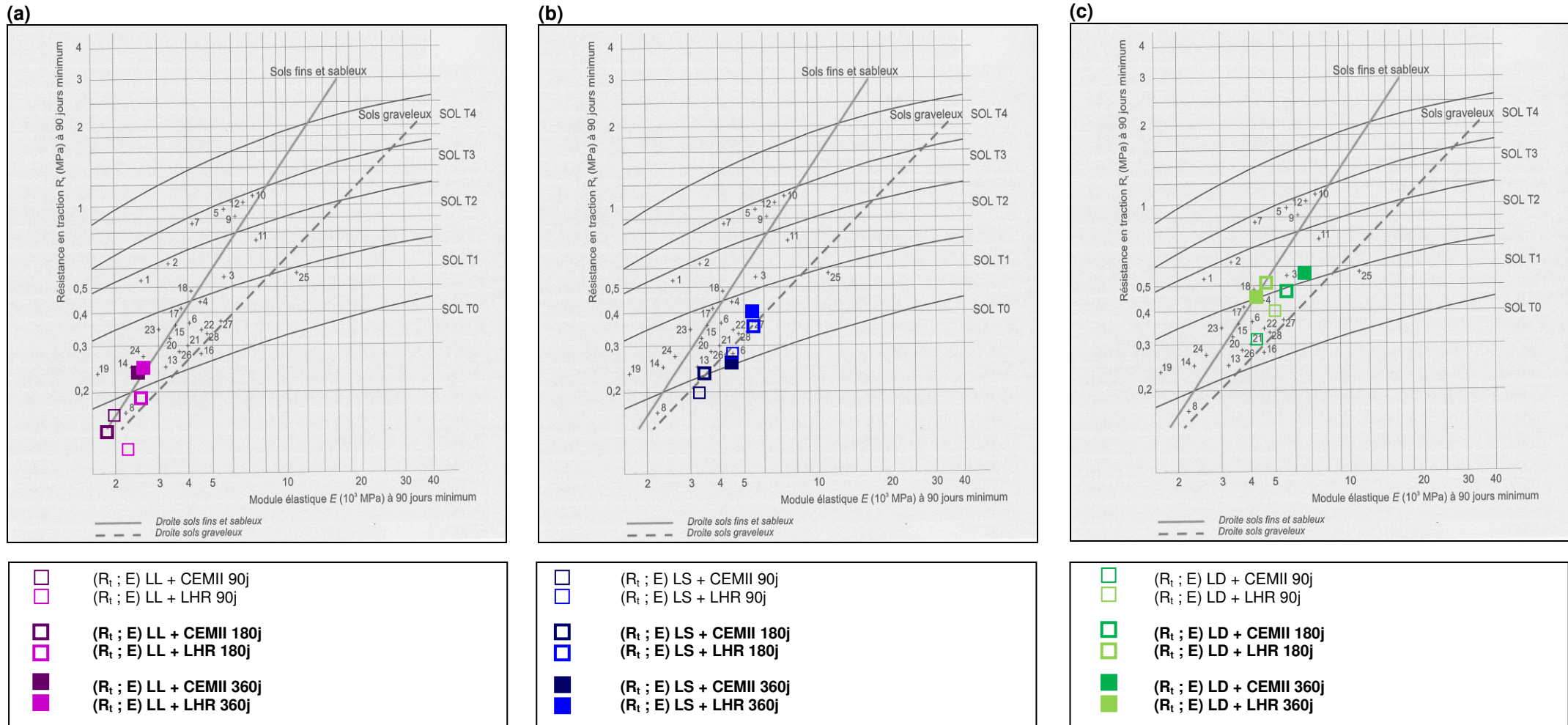


Figure 41. Classes mécaniques des sols témoins à 90, 180 et 360 jours

(a) LL (b) LS (c) LD

3.3. SYNTHÈSE DES CARACTÉRISTIQUES GEOTECHNIQUES DES SOLS TEMOINS

Un résumé des paragraphes précédents est proposé dans le tableau 40. Il reprend les critères de jugement prescrits par le GTS et conclut à une utilisation potentielle des sols en assise de chaussée.

Il faut rappeler que, simplement à partir de leurs paramètres de nature (granulométrie), LL et LS ne peuvent pas prétendre à cette option de valorisation.

Pour LD, le seul facteur limitant se trouve être la portance immédiate. En effet, quelle que soit la formulation considérée, il remplit l'ensemble des autres critères pour valider une réutilisation du matériau en assise de chaussée.

Cette appréciation n'est pas problématique : les valeurs obtenues lors de cette caractérisation serviront de référence par rapport aux valeurs obtenues sur un même sol dopé par un élément potentiellement perturbateur et soumis aux mêmes formulations de traitement.

Tableau 40. Récapitulatif des résultats de performances mécaniques

| Performances mécaniques | LL | | LS | | LD | |
|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | LL + CEMII | LL + LHR | LS + CEMII | LS + LHR | LD + CEMII | LD + LHR |
| D_{max} (mm) - D (mm) - VBs ($g \cdot 100g^{-1}$ sol sec) | 50 - 0,200 – 0,8 | | 80 - 31,5 - 1,1 | | 8 - < 0,080 – 1,0 | |
| Portance immédiate IPI > 20 | 28 | 24 | 17 | 29 | 15 | 17 |
| Aptitude - Gonflement volumique $G_v < 5\%$ | apte (0,13) | apte (0,02) | apte (0,17) | apte (0,17) | apte (0,14) | apte (0,02) |
| Aptitude - Résistance à la traction indirecte $R_{ti} \geq 0,2$ MPa | douteux (0,14) | douteux (0,17) | douteux (0,12) | apte (0,27) | douteux (0,19) | apte (0,29) |
| Résistance au gel $R_{ti} \geq 0,25$ MPa | > 180j (0,18) | > 180j (0,24) | 60j (0,27) | 60j (0,31) | 28j (0,26) | 60j (0,45) |
| Traficabilité $R_c \geq 1$ MPa | 7j (1,18) | 7j (1,11) | 7j (1,74) | 7j (1,94) | 7j (1,35) | 7j (1,64) |
| Insensibilité à l'eau $R_c/R_{c60} \geq 70\%$ (VBs $\geq 0,5$) | OK (76) | OK (91) | OK (98) | OK (99) | OK (79) | OK (75) |
| Classe mécanique (R_t ; E) ₉₀ (en MPa) | T0 (0,17 ; 2039) | T0 (0,12 ; 2288) | T0 (0,20 ; 3199) | T1 (0,29 ; 4498) | T1 (0,31 ; 4115) | T1 (0,40 ; 4908) |
| Classe mécanique (R_t ; E) ₁₈₀ (en MPa) | T0 (0,14 ; 1936) | T0 (0,19 ; 2421) | T0 (0,23 ; 3264) | T1 (0,35 ; 5406) | T1 (0,47 ; 5408) | T2 (0,52 ; 4974) |
| Classe mécanique (R_t ; E) ₃₆₀ (en MPa) | T1 (0,23 ; 2431) | T1 (0,25 ; 2487) | T1 (0,26 ; 4088) | T1 (0,40 ; 5060) | T2 (0,56 ; 6683) | T2 (0,45 ; 4122) |
| Valorisation en assise de chaussée | ☒ | ☒ | ☒ | ☒ (naturel) | ☒ | ☒ |

Certains paramètres sont avancés pour expliquer les performances élevées de LD + LHR tels que la masse volumique sèche optimale ou l'utilisation d'un liant avec une classe vraie élevée. Si l'analyse statistique ne permet pas de démontrer les liens existant entre les paramètres de compactage et la portance des sols naturels et des sols traités, elle met en évidence une

relation R_c - R_{it} - E_{it} [cf. exemple en Annexe 15]. Les six sols traités sont marqués par des performances mécaniques, à 28 et à 180 jours, qui, si elles ne peuvent s'expliquer par des caractéristiques géotechniques, doivent probablement se retrouver au travers d'une signature physico-chimique.

IV. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES SOLS TEMOINS

Les échantillons des éprouvettes sélectionnées sont soumis à la série d'analyses suivante [cf. Chapitre 3] :

- observations au MEB ;
- analyse DRX ;
- minéralisation acide assistée par micro-ondes ; analyse des minéralisats par ICP-AES ;
- lixiviation à l'eau ultra pure (L/S 10, pendant 1h) ; analyse des extraits par ICP-AES et par chromatographie ionique.

1. MINERALOGIE ET MICROSTRUCTURE

1.1. MICROSTRUCTURE DES SOLS TEMOINS EN CURE NORMALE

La microstructure des sols traités à 180 jours est comparable à celle évoquée dans le chapitre 1 §II.2.2.6. Ainsi, la figure 42 permet de visualiser la structure de LD + LHR, à des grossissements compris entre $\times 149$ et $\times 1110$:

- le sol traité se présente comme une agglomération de grumeaux entourés d'une coque d'hydrates cimentaires [figure 42a ; surlignés en pointillés blancs] : la présence de phases cimentaires est ainsi mise en évidence ;
- le ciment hydraté assure la transition entre les grumeaux de sol [figure 42b et 42c] : il est admis que c'est à partir de l'expression des phases cimentaires microscopiques que la modification du comportement mécanique macroscopique est induite ;
- le recouvrement des particules du sol est parfois moins lisse et moins homogène que ce qui a pu être observé dans le chapitre 1 : la figure 42c montre des amas de pâte de ciment en superposition sur les coques lisses d'hydrates qui recouvrent les grumeaux de sol.

Les autres sols traités présentent le même type d'agencement.

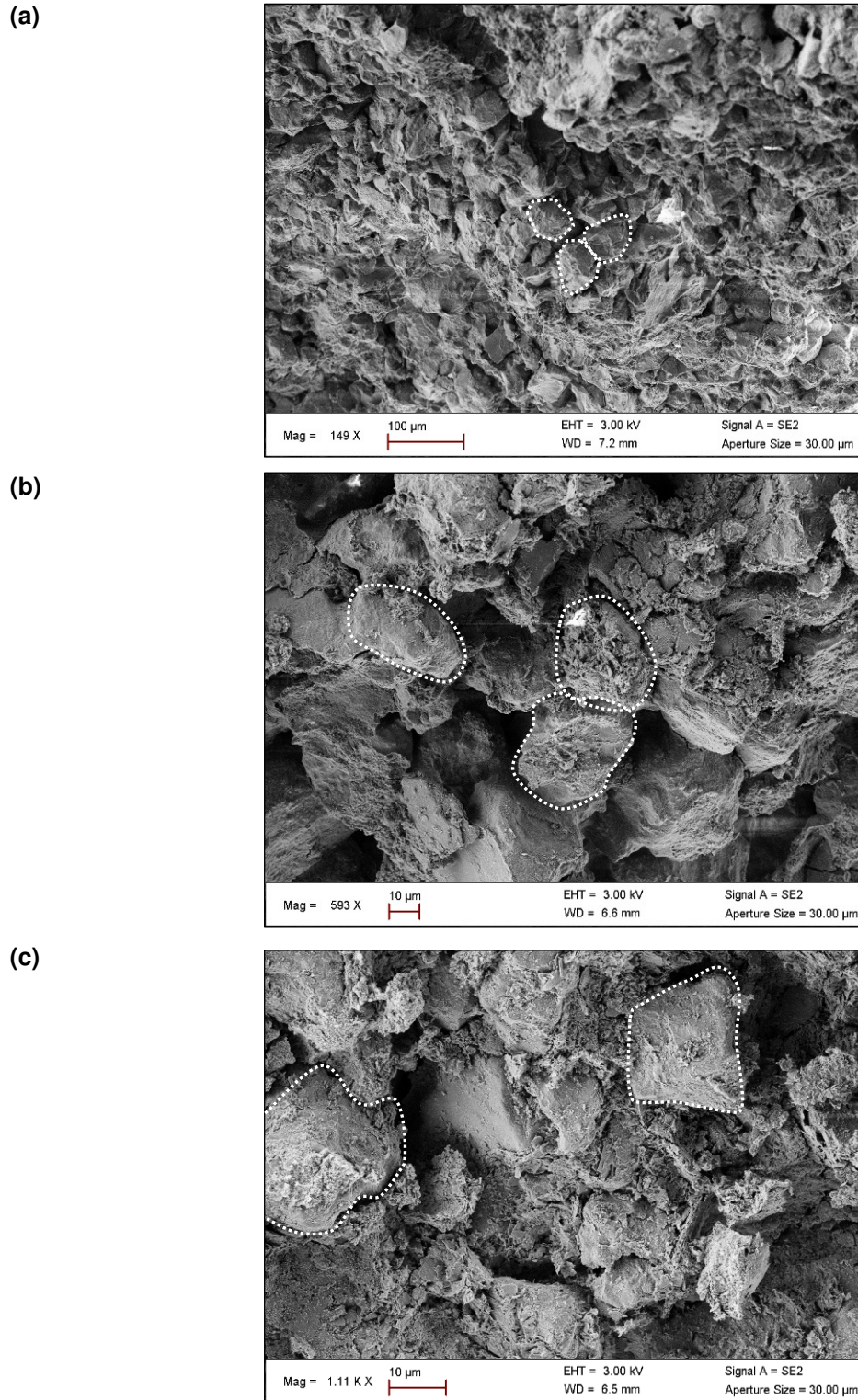


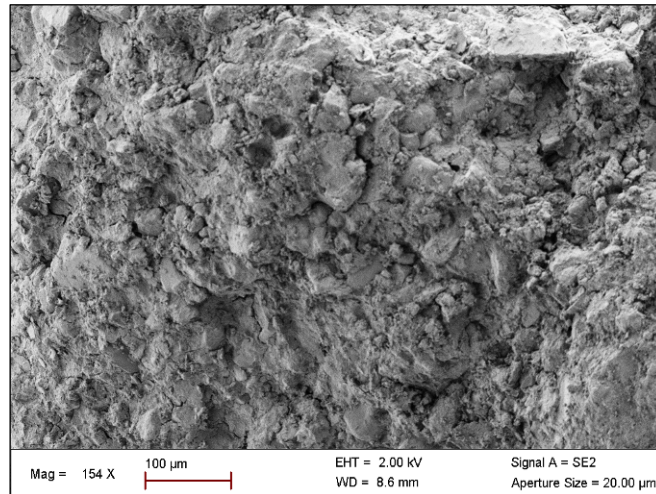
Figure 42. Observation de surface au MEB de LD + LHR après 180 jours de cure normale (sol témoin) (a) $\times 149$ (b) $\times 593$ (c) $\times 1110$

1.2. MICROSTRUCTURE DES SOLS TEMOINS EN APTITUDE

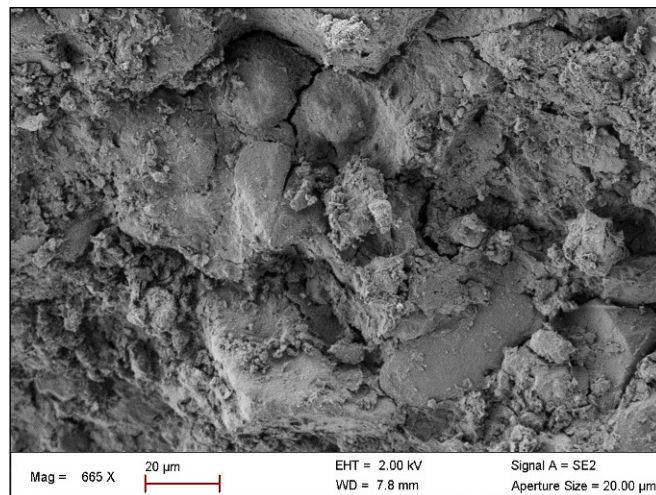
La figure 43 permet de visualiser la microstructure de LL + LHR après un essai d'aptitude au traitement. Par comparaison à la structure de LD + LHR à 180 jours, les grumeaux du sol sont

indistincts, noyés sous la gangue cimentaire qui forme une enveloppe irrégulière, parfois fissurée [figure 43b].

(a)



(b)



(c)

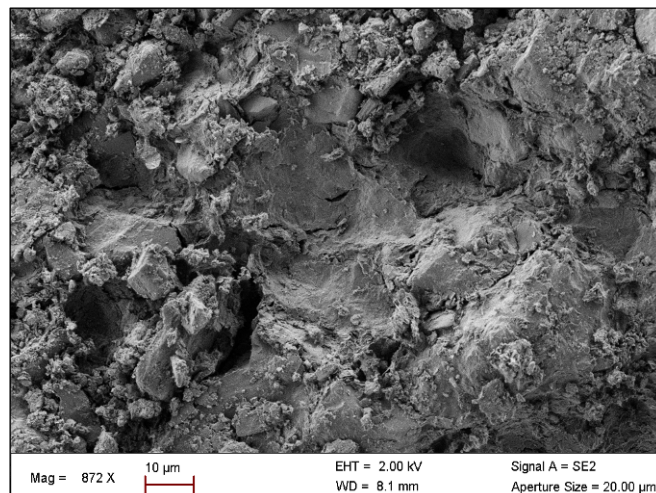


Figure 43. Observation de surface au MEB de LL + LHR en aptitude (sol témoin)

(a) ×154 (b) ×665 (c) ×872

1.3. MINÉRALOGIE DES SOLS TEMOINS

Du point de vue de la minéralogie, seuls les sols traités au LHR ont été analysés par DRX. La sélection de ces échantillons repose sur des critères simples : en aptitude, LL + LHR fait l'objet d'une étude spécifique sur l'influence d'un couplage des ions lors du dopage. Il semble donc important de définir son comportement lors d'une addition isolée. Du point de vue géotechnique et minéralogique, LS est le sol qui se démarque le plus de LL. Il est donc intéressant d'évaluer si cette dissociation influence les réponses des sols après traitement et/ou après dopage. En complément, les trois sols sont analysés en cure normale.

Le tableau 41 montre qu'après traitement, quelles que soient les conditions de cure, l'analyse des sols fait état de la présence majoritaire de quartz SiO_2 et de calcite CaCO_3 , la quantité de calcite augmentant par rapport aux sols naturels.

Si la composition minéralogique de LS + LHR en aptitude ne semble pas fondamentalement différente de celle définie en cure normale, il existe une distinction nette de LL + LHR en fonction des conditions de cure. Cette variation reste toutefois difficile à interpréter.

La recherche de phases cimentaires spécifiques, telles que la portlandite (CH), la tobermorite (CSH) ou l'ettringite ($\text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}$), ne donne pas de résultats. Certaines hypothèses peuvent être avancées :

- les CSH peuvent exister sous la forme d'un gel amorphe : ils ne sont pas identifiés en DRX ;
- les hydrates cimentaires sont présents en très faibles quantités et tendent à se confondre avec le bruit de fond et/ou avec les nombreux pics de quartz et de calcite. Ainsi, une confusion entre les hydrates calciques formés et la calcite pourrait expliquer l'augmentation de la quantité de CaCO_3 estimée.

Cette difficulté à distinguer les hydrates cimentaires est soulignée par Kinuthia *et al.* [1999] ou Wild *et al.* [1999].

Tableau 41. Composition minéralogique des sols traités au LHR (sols témoins)

| Caractéristiques minéralogiques | LL | | LS | | LD |
|---|---|----------------------------------|--|----------------------------------|---|
| | Cure normale | Aptitude | Cure normale | Aptitude | Cure normale |
| Quartz SiO_2 (%) | 94 | 12 | 14 | 19 | 68 |
| Calcite CaCO_3 (%) | 6 | 88 | 86 | 81 | 32 |
| Minéraux secondaires dont la probabilité de présence est comprise entre 1 et 3% | Halite NaCl Oxyde de fer Fe_2O_3 Alumine Al_2O_3 Sulfure de cuivre et de fer Cu_5FeS_4 Oxyde de chrome Cr_2O_3 Fluorite CaF_2 | aucun minéral secondaire détecté | Oxyde de fer Fe_2O_3 Halite NaCl Sulfure de cuivre et de fer Cu_5FeS_4 Oxyde de chrome Cr_2O_3 Fluorite CaF_2 | aucun minéral secondaire détecté | Sulfure de cuivre et de fer Cu_5FeS_4 Alumine Al_2O_3 Fluorite CaF_2 |
| pH | 12,40 (0,01) | Non mesuré | 12,42 (0,01) | Non mesuré | 12,10 (0,01) |

2. CONCENTRATIONS ELEMENTAIRES PSEUDO-TOTALES DES SOLS TEMOINS

2.1. HYPOTHESES SUR LES EVOLUTIONS DE CONCENTRATIONS PSEUDO-TOTALES

Les concentrations élémentaires (moyenne et écarts-types) sont données dans les tableaux 42, 43 et 44. Ces tableaux rassemblent, respectivement pour LL, LS et LD, les valeurs de concentrations mesurées après minéralisation acide des sols traités [cf. Chapitre 3].

L'analyse des résultats, développée au cours des paragraphes suivants, repose sur différents points :

- une comparaison des concentrations élémentaires pseudo-totales des éprouvettes de $R_{c,max}$ à 28 jours à une concentration théorique initiale du mélange sec :

$$\text{Rapport expérimental / théorique \%} = 100 \times (M_{\text{sol à 28 jours}} - M_{\text{théorique initial}}) / M_{\text{théorique initial}} \quad (17)$$

- une comparaison entre les concentrations élémentaires pseudo-totales moyennes des six sols traités à 28 jours ;
- l'évolution de concentrations mesurée entre 28 et 180 jours ;
- la comparaison des effets des deux traitements à 28 et à 180 jours.

Remarque. la vérification de l'homogénéité du traitement n'est pas reportée ici : il semble évident que la dispersion des mesures de concentrations élémentaires sur 3 réplicats provenant d'une même éprouvette 5×10 est moins importante que la dispersion des mesures sur 25 réplicats provenant de 300 à 500kg de sol.

Certaines hypothèses sont avancées pour expliquer les évolutions de concentrations après traitement :

- une augmentation de concentration indique :
 - un apport par les produits de traitement ;
 - l'implication d'un nouveau processus physico-chimique permettant une mobilisation plus importante de l'élément lors de la minéralisation acide ;
 - éventuellement, une contamination due au matériel utilisé lors du traitement et de la confection des éprouvettes, lors de la préparation de l'échantillon pour la minéralisation, voire lors de la minéralisation et de la récupération des minéralisats ;
- une diminution de concentration indique :
 - que l'élément entre dans une structure physico-chimique plus complexe, moins prompte à être détruite lors de la minéralisation ;
 - que l'élément existant dans le sol naturel se trouve légèrement dilué par l'apport des produits de traitement, moins concentrés.

Tableau 42. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LL traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)

| | LL + CEMII | | | | | | | | LL + LHR | | | | | | | |
|----|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|
| | 28 jours | | | | 180 jours | | | | 28 jours | | | | 180 jours | | | |
| | R _c min (1,43MPa) | | R _c max (1,49MPa) | | R _c min (1,78MPa) | | R _c max (1,85MPa) | | R _c min (1,11MPa) | | R _c max (1,44MPa) | | R _c min (1,81MPa) | | R _c max (2,20MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET |
| Ca | 63786 | 4597 | 54845 | 3944 | 66629 | 9568 | 48318 | 1897 | 58088 | 5763 | 56264 | 2590 | 54698 | 2378 | 50512 | 4425 |
| Al | 22322 | 240 | 15443 | 1037 | 22870 | 1966 | 8311 | 737 | 21334 | 524 | 15035 | 1020 | 23332 | 423 | 11506 | 709 |
| Fe | 21615 | 278 | 19331 | 750 | 21166 | 347 | 16325 | 992 | 19291 | 300 | 17325 | 539 | 27266 | 11896 | 15978 | 483 |
| K | 5943 | 79 | 3584 | 314 | 5691 | 356 | 1445 | 201 | 5121 | 165 | 3012 | 375 | 5261 | 368 | 2001 | 376 |
| Mg | 3725 | 32 | 3082 | 149 | 3582 | 12 | 2069 | 183 | 4573 | 186 | 4064 | 122 | 4487 | 137 | 3668 | 162 |
| S | 827 | 40 | 774 | 20 | 776 | 68 | 672 | 58 | 1158 | 78 | 1255 | 35 | 1139 | 33 | 1172 | 64 |
| Ti | 619 | 10 | 342 | 44 | 587 | 42 | 150 | 8 | 609 | 20 | 340 | 46 | 624 | 44 | 232 | 24 |
| Sr | 89,0 | 2,4 | 82,2 | 7,1 | 90,0 | 6,3 | 76,0 | 3,6 | 79,6 | 4,9 | 74,8 | 1,6 | 76,1 | 3,0 | 70,3 | 3,1 |
| Zn | 72,1 | 2,1 | 92,9 | 13,9 | 86,8 | 1,3 | 80,0 | 13,0 | 88,9 | 9,0 | 86,8 | 18,2 | 94,9 | 4,2 | 75,3 | 9,7 |
| Cr | 34,2 | 0,3 | 23,1 | 1,1 | 34,1 | 1,3 | 15,5 | 1,3 | 31,3 | 0,8 | 21,1 | 1,9 | 52,3 | 31,4 | 18,6 | 1,6 |
| Ni | 21,0 | 0,3 | 23,9 | 2,4 | 22,1 | 2,9 | 24,5 | 3,2 | 18,0 | 0,4 | 32,2 | 0,9 | 24,8 | 1,7 | 19,9 | 3,4 |
| Pb | 16,0 | 1,1 | 14,1 | 1,3 | 15,2 | 0,3 | 12,5 | 0,7 | 15,4 | 0,1 | 13,7 | 0,5 | 18,5 | 5,5 | 12,9 | 0,7 |
| Cu | 14,4 | 0,7 | 11,0 | 0,6 | 12,6 | 0,1 | 11,9 | 0,5 | 14,8 | 0,9 | 12,5 | 0,6 | 15,0 | 1,7 | 20,0 | 14,0 |
| Cd | 1,42 | 0,03 | 2,12 | 0,07 | 1,39 | 0,06 | 1,19 | 0,10 | 1,25 | 0,04 | 1,95 | 0,07 | 1,76 | 0,75 | 1,14 | 0,05 |
| Si | < LD | - | 3519 | 893 | < LD | - | 5448 | 1492 | < LD | - | 8517 | 349 | 2128 | 1625 | 3746 | 1477 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 43. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LS traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)

| | LS + CEMII | | | | | | | | LS + LHR | | | | | | | |
|----|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|
| | 28 jours | | | | 180 jours | | | | 28 jours | | | | 180 jours | | | |
| | R _c min (1,95MPa) | | R _c max (2,65MPa) | | R _c min (2,65MPa) | | R _c max (2,81MPa) | | R _c min (2,45MPa) | | R _c max (2,64MPa) | | R _c min (3,30MPa) | | R _c max (3,58MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| Ca | 297715 | 5888 | 273566 | 4113 | 311840 | 5166 | 282918* | 1562 | 307300 | 1958 | 268267 | 11982 | 303945 | 2966 | 277983* | 5222 |
| Fe | 15174 | 452 | 12713 | 1158 | 15706 | 750 | 13706 | 210 | 15475 | 635 | 11695 | 737 | 14191 | 97 | 12814 | 367 |
| Al | 10823 | 1047 | 5048 | 1192 | 11574 | 767 | 9450 | 582 | 12200 | 970 | 8822 | 2194 | 11796 | 565 | 11104 | 309 |
| K | 4761 | 406 | 1887 | 382 | 4974 | 41 | 4486 | 169 | 4732 | 299 | 2561 | 570 | 4638 | 219 | 4353 | 222 |
| Mg | 2296 | 56 | 1723 | 97 | 2379 | 7 | 2007 | 26 | 3631 | 77 | 2908 | 105 | 3338 | 35 | 2979 | 62 |
| S | 980 | 38 | 949 | 36 | 1078 | 17 | 1263 | 21 | 1366 | 38 | 1318 | 81 | 1269 | 46 | 1525 | 26 |
| Sr | 233 | 7 | 234 | 4 | 250 | 3 | 216 | 3 | 247 | 13 | 227 | 13 | 248 | 2 | 216 | 7 |
| Ti | 141 | 13 | 66 | 7 | 143 | 4 | 123 | 9 | 182 | 15 | 112 | 7 | 169 | 9 | 150 | 11 |
| Zn | 117 | 5 | 89 | 13 | 117 | 5 | 129 | 9 | 109 | 5 | 128 | 18 | 108 | 5 | 135 | 8 |
| Cr | 27,5 | 1,3 | 13,1 | 2,2 | 29,4 | 0,6 | 25,6 | 0,8 | 29,2 | 1,9 | 16,5 | 2,2 | 27,6 | 0,5 | 26,2 | 1,0 |
| Pb | 17,7 | 1,6 | 15,3 | 0,4 | 17,3 | 1,1 | 14,7 | 1,0 | 19,0 | 1,4 | 16,9 | 2,3 | 16,9 | 0,3 | 15,9 | 1,2 |
| Ni | 12,9 | 0,6 | 20,6 | 0,8 | 14,9 | 1,2 | 12,6 | 0,5 | 15,6 | 2,1 | 22,8 | 6,1 | 15,3 | 2,7 | 12,2 | 0,2 |
| Cu | 5,4 | 1,3 | 3,1 | 0,3 | 4,3 | 0,3 | 4,2 | 0,3 | 7,0 | 0,5 | 5,8 | 0,4 | 6,2 | 0,3 | 6,3 | 0,1 |
| Cd | 1,01 | 0,10 | 1,71 | 0,11 | 1,03 | 0,11 | 1,21 | 0,04 | 1,04 | 0,06 | 1,65 | 0,11 | 0,88 | 0,04 | 1,21 | 0,07 |
| Si | < LD | - | 5566 | 279 | 963 | 800 | < LD | - | 1779 | 1506 | 6679 | 2591 | 2072 | 1608 | < LD | - |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 44. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LD traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)

| | LD + CEMII | | | | | | | | LD + LHR | | | | | | | |
|----|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|
| | 28 jours | | | | 180 jours | | | | 28 jours | | | | 180 jours | | | |
| | R _c min (2,33MPa) | | R _c max (2,40MPa) | | R _c min (4,83MPa) | | R _c max (5,01MPa) | | R _c min (2,78MPa) | | R _c max (2,95MPa) | | R _c min (6,05MPa) | | R _c max (6,66MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET |
| Ca | 146010 | 7264 | 145247 | 5919 | 148251 | 9523 | 150626 | 12666 | 147047 | 2577 | 134304 | 8127 | 135926 | 3703 | 147881 | 5827 |
| Fe | 14893 | 116 | 10234 | 303 | 14957 | 312 | 13548 | 187 | 13894 | 204 | 8392 | 554 | 13914 | 162 | 13252 | 882 |
| Al | 12071 | 503 | 5249 | 257 | 12661 | 404 | 11465 | 632 | 13203 | 304 | 5547 | 390 | 13552 | 501 | 12705 | 316 |
| Mg | 4555 | 96 | 3370 | 82 | 4589 | 70 | 4109 | 68 | 5696 | 289 | 4106 | 198 | 5541 | 29 | 5423 | 198 |
| K | 3694 | 120 | 1212 | 34 | 3960 | 116 | 3647 | 152 | 3545 | 211 | 812 | 67 | 3649 | 125 | 3569 | 32 |
| Si | 1400 | 1131 | 4821 | 1928 | 3212 | 2638 | 4148 | 1941 | < LD | - | 6138 | 994 | < LD | - | < LD | - |
| S | 835 | 48 | 750 | 28 | 864 | 25 | 770 | 75 | 1148 | 143 | 1024 | 74 | 1051 | 17 | 1162 | 99 |
| Ti | 459 | 21 | 102 | 4 | 475 | 20 | 448 | 17 | 479 | 11 | 117 | 6 | 499 | 25 | 487 | 11 |
| Sr | 159 | 5 | 155 | 4 | 159 | 4 | 139 | 5 | 160 | 4 | 150 | 3 | 154 | 5 | 149 | 4 |
| Zn | 47,7 | 2,6 | 58,4 | 6,5 | 55,8 | 5,2 | 62,1 | 24,9 | 70,9 | 1,9 | 53,2 | 2,0 | 56,4 | 6,4 | 46,1 | 1,5 |
| Cr | 22,8 | 0,6 | 10,8 | 1,0 | 24,0 | 0,8 | 21,7 | 0,8 | 23,1 | 0,6 | 9,2 | 0,6 | 23,1 | 0,2 | 22,5 | 0,5 |
| Ni | 15,2 | 1,6 | 16,9 | 4,2 | 18,6 | 4,0 | 19,4 | 3,1 | 12,9 | 0,3 | 17,3 | 2,3 | 12,8 | 0,7 | 12,2 | 0,8 |
| Pb | 7,7 | 1,3 | 6,2 | 0,5 | 7,4 | 0,9 | 5,4 | 0,2 | 7,6 | 0,5 | 6,0 | 0,7 | 7,6 | 0,6 | 6,4 | 1,1 |
| Cu | 6,4 | 0,3 | 8,4 | 0,4 | 6,8 | 0,1 | 5,9 | 0,2 | 9,2 | 0,6 | 10,8 | 0,4 | 8,5 | 0,2 | 8,9 | 0,1 |
| Cd | 0,82 | 0,04 | 0,70 | 0,05 | 0,80 | 0,02 | 0,92 | 0,04 | 0,85 | 0,09 | 0,53 | 0,08 | 0,76 | 0,06 | 0,96 | 0,10 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

2.2. CALCULS THEORIQUES D'APPORTS ELEMENTAIRES PAR LES LIANTS HYDRAULIQUES

A partir de l'analyse ICP-AES des minéralisats de produits de traitement en minéralisation acide [tableau 45], il est possible de procéder au calcul théorique des concentrations élémentaires du sol traité sans tenir compte des processus d'hydratation mis en jeu. Ces concentrations sont donc celles du mélange sec sol-liant initial. 100g de sol traité correspondent alors théoriquement à :

$$100\text{g de mélange sec} = \text{masse de sol sec (m}_s\text{)} + 1\% \text{ CaO} + 6\% \text{ LH} = 1,07\text{m}_s$$

$$\text{soit } 100\text{g de sol traité} = 93,5\text{g de sol sec} + 0,9 \text{ g de CaO} + 5,6 \text{ g de LH}$$

Il apparaît, en théorie, que :

- à l'exception de Ca, Sr et Si, le traitement au CEMII implique des apports élémentaires plus importants que le traitement au LHR ;
- les apports de LHR en Si sont équivalents à ceux de CEMII ;
- les apports de LHR en Ca et Sr sont largement supérieurs à ceux de CEMII.

Tableau 45. Concentrations élémentaires analysées dans les produits de traitement et concentrations théoriques (calculées) des formulations de traitement

| Eléments | Chaux vive (mg.kg ⁻¹) | | CEMII/B 32,5 R (mg.kg ⁻¹) | | Apport moyen du traitement au CEMII (mg.kg ⁻¹) | ROLAC 645 LH (mg.kg ⁻¹) | | Apport moyen du traitement au LHR (mg.kg ⁻¹) |
|-----------|--------------------------------------|-------|--|------|--|--|-------|--|
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | | 3 réplicats | | |
| | M | ET | M | ET | | M | ET | |
| Ca | 286667 | 28794 | 215149 | 8866 | 14744 | 297743 | 19404 | 19375 |
| Al | 18607 | 1512 | 37740 | 1680 | 2275 | 578 | 58 | 206 |
| Fe | 16484 | 1940 | 4190 | 168 | 389 | 455 | 42 | 180 |
| K | 10805 | 863 | 6756 | 202 | 480 | 295 | 19 | 118 |
| S | 9003 | 372 | 10470 | 514 | 671 | 389 | 12 | 106 |
| Mg | 5082 | 223 | 19695 | 838 | 1152 | 2706 | 80 | 199 |
| Si | 1008 | 207 | 754 | 53 | 52 | 841 | 40 | 57 |
| Ti | 891 | 55 | 1335 | 94 | 83 | 12 | 4 | 9 |
| Sr | 423 | 37 | 414 | 22 | 27 | 963 | 11 | 58 |
| Zn | 63,3 | 8,8 | 136,6 | 34,0 | 8,2 | 28 | 8 | 2 |
| Cr | 31,8 | 2,7 | 30,6 | 4,0 | 2,0 | < LD | - | 0,3 |
| Cu | 26,6 | 4,2 | 65,8 | 2,5 | 3,9 | 9,8 | 0,6 | 0,8 |
| Ni | 22,4 | 1,6 | 8,9 | 0,4 | 0,7 | 1,8 | 0,3 | 0,3 |
| Pb | 4,17 | 0,62 | 7,07 | 0,62 | 0,44 | < LD | - | 0,04 |
| Cd | 1,42 | 0,10 | 0,55 | 0,05 | 0,04 | < LD | - | 0,01 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

2.3. EVOLUTION APRES HYDRATATION

2.3.1. EVOLUTION ENTRE LES MELANGES THEORIQUES ET LES SOLS TEMOINS A 28 JOURS

Les concentrations élémentaires pseudo-totales moyennes mesurées sont comparées aux concentrations élémentaires pseudo-totales moyennes théoriques initiales dans le tableau 46.

Il ressort alors que :

- pour les trois sols traités au CEMII, les concentrations en Ca, Sr et Si mesurées sont supérieures aux concentrations théoriques ;
- pour les trois sols traités au CEMII, les concentrations en Al, Cr, Cu, Fe, K, Mg, S et Ti mesurées sont inférieures aux concentrations théoriques ;
- pour les trois sols traités au LHR, les concentrations en Ca, S et Si mesurées sont supérieures aux concentrations théoriques ;
- pour les trois sols traités au LHR, les concentrations en Al, Cr, Fe et K mesurées sont inférieures aux valeurs théoriques.

Ainsi les deux traitements, CEMII et LHR, impliquent des variations différentes par rapport au calcul théorique. Par ailleurs, chaque sol a sa réponse propre. Il est donc difficile de prévoir l'évolution de la composition pseudo-totale des sols traités à 28 jours à partir de leur seule composition pseudo-totale théorique initiale.

La composition théorique correspond à un mélange sec. Les liants sont alors anhydres. Or, lors de l'hydratation, le pH du sol traité augmente pour atteindre une valeur théorique de 12,4 [Carde *et al.* 1996 ; Le Runigo 2008], favorisant la mise en solution de Si et de Al à partir des minéraux du sol et/ou à partir des produits de traitement. Cependant, ces éléments sont mal minéralisés par le procédé de minéralisation acide et il semble difficile de faire la distinction entre la solubilisation des éléments due à une élévation de pH et l'immobilisation d'éléments due à la formation d'hydrates cimentaires.

Par ailleurs, il faut considérer qu'à 28 jours les processus d'hydratation des produits de traitement ont fait évoluer le sol traité de manière importante. Les diminutions de concentrations élémentaires pseudo-totales par rapport à la composition théorique initiale peuvent s'expliquer par des interactions sol-liants susceptibles d'induire une affinité avec les silicates et les aluminates cimentaires.

Tableau 46. *Rapports entre les concentrations élémentaires pseudo-totales des sols témoins après 28 jours d'hydratation et celles des sols traités théoriques initiaux*

| | LL | LS | LD |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Sol + CEMII | LL + CEMII | LS + CEMII | LD + CEMII |
| dispersion \leq -30% | Cr | Al, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Pb, Ti | Al, Cr, K, Mg, Ti |
| -30% < dispersion \leq 0% | Al, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, S, Ti | Cd, Ni, S, Zn | Cu, Fe, S, Zn |
| 0 < dispersion \leq 30% | Zn | Ca | Ni, Pb, Sr |
| 30% < dispersion | Ca, Si, Sr | Si, Sr | Ca, Cd, Si |
| Sol + LHR | LL + LHR | LS + LHR | LD + LHR |
| dispersion \leq -30% | Cr | Cr, Cu, Fe, K, Pb | Al, Cr, Fe, K |
| -30% < dispersion \leq 0% | Al, Cd, Fe, K, Pb, Sr, Ti | Al, Cd, Ni | Mg, Sr, Zn |
| 0 < dispersion \leq 30% | Cu, Ni, Zn | Ca, Sr | Cd, Cu, Pb |
| 30% < dispersion | Ca, Mg, S, Si | Mg, S, Si, Ti, Zn | Ca, Ni, S, Si |

2.3.2. COMPARAISON DES EFFETS DU TRAITEMENT ENTRE LES SOLS TEMOINS A 28 JOURS

La comparaison entre les concentrations élémentaires pseudo-totales moyennes des six sols traités donne accès aux informations récapitulées dans le tableau 47.

Ainsi, pour les trois sols traités au CEMII :

- les concentrations en S sont proches ;
- les concentrations en Ca, Sr, Cu, K et Ti sont bien distinctes.

Par ailleurs :

- les concentrations en Al, Cr et Fe de LL se distinguent nettement de celles de LS et de LD ;
- la concentration en Mg de LS se distingue nettement de celles de LL et LD ;
- les concentrations en Cd, Pb et Zn de LD se distinguent nettement de celles de LL et de LS.

Pour les trois sols traités au LHR :

- les concentrations en S sont proches ;
- les concentrations en Al, Ca, Sr, Fe, Ni et Zn sont bien distinctes.

Par ailleurs :

- la concentration en Ti de LL se distingue nettement de celles de LS et de LD ;
- la concentration en Cu de LS se distingue nettement de celles de LL et LD ;
- les concentrations en Cd, Cr, K et Pb de LD se distinguent nettement de celles de LL et de LS.

Quelques changements majeurs sont observés :

- LL, LS et LD présentaient des concentrations en Cu relativement proches avant traitement ;
- LS et LD présentaient des concentrations en S distinctes.

Tableau 47. Comparaison des concentrations élémentaires pseudo-totales entre les sols témoins à 28 jours

| | M LL / M LS | M LL / M LD | M LS / M LD |
|--|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| CEMII | | | |
| écart de concentration ≤ 30% | Cd, Ni, Pb, S, Zn | Mg, S, Si | Al, Cr, Fe, Ni, <u>S</u> , Si |
| 30% < écart ≤ 100% | Ca, Cr, Fe, K, Mg, Si, Sr | Ca, Cu, Fe, Ni, Sr, Zn | Ca, Cu, K, Mg, Sr, Ti, Zn |
| écart > 100% | Al, <u>Cu</u> , Ti | Al, Cd, Cr, K, Pb, Ti | Cd, Pb |
| LHR | | | |
| écart de concentration ≤ 30% | Cd, Cr, K, Pb, S, Si | Cu, Mg, S | Mg, <u>S</u> , Si, Ti |
| 30% < écart ≤ 100% | Al, Ca, Fe, Mg, Ni, Sr, Zn | Ca, Ni, Si, Sr, Zn | Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ni, Sr |
| écart > 100% | <u>Cu</u> , Ti | Al, Cd, Cr, Fe, K, Pb, Ti | Cd, K, Pb, Zn |
| <p><u>X</u> : élément passant de la catégorie « écart de concentration ≤ 30% » à la catégorie « écart > 100% » ou inversement par rapport aux sols naturels</p> | | | |

2.3.3. EVOLUTION ENTRE 28 ET 180 JOURS

Le tableau 48 permet de suivre l'évolution des concentrations élémentaires pseudo-totales des sols traités ($R_{c,max}$) entre 28 et 180 jours de cure :

- les concentrations les plus stables sont enregistrées pour LL, les évolutions de concentrations les plus importantes étant enregistrées pour LD ;
- Ca, Sr et Pb sont relativement stables entre 28 et 180 jours pour les deux formulations de traitement ;
- K et Ti sont marqués par des évolutions importantes, supérieures à 30%, pour les deux formulations de traitement. Les concentrations de ces éléments diminuent pour LL tandis qu'elles augmentent pour LS et LD, quel que soit le traitement.

Une comparaison des concentrations élémentaires pseudo-totales des sols traités après 180 jours de cure montre que, quel que soit le sol :

- les concentrations en Al et Fe sont proches, quel que soit le traitement ;
- les concentrations en Ca et Sr sont distinctes, quel que soit le traitement ;
- les concentrations en Cu, Mg et S sont influencées par le traitement : elles sont plus élevées avec LHR (l'activation des laitiers expliquerait un apport de Mg qui ne se distinguerait pas au niveau de la concentration d'apport théorique). La différenciation entre

les deux traitements s'accroissent entre 28 et 180 jours pour LL et LD, tandis qu'elle s'atténue pour LS.

Tableau 48. Evolution des concentrations élémentaires pseudo-totales des sols témoins entre 28 et 180 jours

| | LL | LS | LD |
|--|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Sol + CEMII | LL + CEMII | LS + CEMII | LD + CEMII |
| dispersion $\leq -30\%$ | Al, Cd, Cr, K, Mg, Ti | Ni | Cu |
| $-30\% < \text{dispersion} \leq 0\%$ | Ca, Fe, Pb, S, Sr, Zn | Cd, Pb, Sr | Pb, Si, Sr |
| $0 < \text{dispersion} \leq 30\%$ | Cu, Ni | Ca, Fe, Mg | Ca, Mg, Ni, S, Zn |
| $30\% < \text{dispersion}$ | Si | Al, Cr, Cu, K, S, Ti, Zn | Al, Cd, Cr, Fe, K, Ti |
| Sol + LHR | LL + LHR | LS + LHR | LD + LHR |
| dispersion $\leq -30\%$ | Cd, K, Ni, Si, Ti | Ni | - |
| $-30\% < \text{dispersion} \leq 0\%$ | Al, Ca, Cr, Fe, Mg, Pb, S, Sr, Zn | Cd, Pb, Sr | Cu, Ni, Sr, Zn |
| $0 < \text{dispersion} \leq 30\%$ | - | Al, Ca, Cu, Fe, Mg, S, Zn | Ca, Pb, S |
| $30\% < \text{dispersion}$ | Cu | Cr, K, Ti | Al, Cd, Cr, Fe, K, Mg, Ti |
| - : absence d'élément répondant au critère | | | |

A partir de l'ensemble des observations formulées, qui visent à établir un lien entre les différences de comportement géotechnique de sols soumis à un même traitement au cours du temps, il n'est pas possible de dégager le ou les paramètres qui permettraient de prédire une réponse optimale à une formulation de traitement donnée.

Une analyse statistique par régression PLS est réalisée pour tenter d'identifier des paramètres d'influence. Elle associe, pour l'ensemble des sols, les performances mécaniques (R_c ; R_{it} ; E_{it}) des sols traités à 180 jours et les données de composition initiale théorique et de concentrations pseudo-totales à 180 jours. La composition initiale théorique a autant de poids sur la réponse géotechnique que la composition mesurée à 180 jours. Les concentrations de multiples éléments de la composition initiale théorique semblent être corrélées négativement au développement des performances du sol traité. En revanche, seules les concentrations pseudo-totales en Al, Mg et Ti mesurées à 180 jours ont une influence sur l'évolution des résistances : elles sont corrélées positivement.

Pour clore l'analyse des concentrations pseudo-totales des sols traités, voici quelques observations sur la stabilisation des éléments traces montrant un enrichissement particulier dans les sols naturels :

- LL est enrichi en Cd, Pb et Zn : les concentrations de ces éléments diminuent entre 28 et 180 jours, quel que soit le traitement, ce qui signifie qu'ils sont stabilisés dans le sol traité ;
- pour LS, quel que soit le traitement, entre 28 et 180 jours, les concentrations en Cd et Pb diminuent faiblement ;

- pour LS, quel que soit le traitement, entre 28 et 180 jours, les concentrations en Zn augmentent, plus fortement pour LS + CEMII que pour LS + LHR. Zn n'est donc pas stabilisé par la matrice cimentaire ;
- pour LD, quel que soit le traitement, entre 28 et 180 jours, les concentrations en Cd augmentent ;
- pour LD + CEMII, entre 28 et 180 jours, les concentrations en Zn tendent à augmenter tandis qu'elles diminuent pour LD + LHR.

Ces variations de concentrations doivent être évaluées au travers de la fraction soluble à l'eau pour définir le véritable potentiel de stabilisation par le traitement aux liants hydrauliques.

3. FRACTION SOLUBLE A L'EAU DES SOLS TEMOINS

3.1. HYPOTHESES SUR LES EVOLUTIONS DE CONCENTRATIONS DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU

Les extractions simples appliquées sur un sol traité doivent permettre d'identifier une évolution de la structure par rapport au sol naturel, de repérer des mécanismes de dissolution ou de précipitation générés par le changement de pH du matériau.

Les concentrations en éléments Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, S, Si, Sr, Ti et Zn et en ions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- et PO_4^{3-} en mg.kg^{-1} représentent alors une fraction lessivable ne participant pas à l'intégrité structurale du matériau :

- une augmentation tend à prouver :
 - un apport par les produits de traitement ;
 - l'implication d'un nouveau processus physico-chimique permettant une mobilisation plus importante de l'élément lors de la lixiviation à l'eau ultra pure (variation de pH de 12 environ pour le sol traité à 6,6-7,6 pour l'eau ultra pure) ;
- leur diminution en solution implique :
 - une participation microstructurale à une fraction non soluble à l'eau ;
 - l'implication d'un nouveau processus physico-chimique moins prompt à mobiliser l'élément lors d'une extraction simple à l'eau ultra pure.

Les concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau mesurées après extraction sont reportées dans les tableaux 49 à 51, pour chacun des trois sols [cf. Chapitre 3].

Tableau 49. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)

| | LL + CEMII | | | | | | | | LL + LHR | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|
| | 28 jours | | | | 180 jours | | | | 28 jours | | | | 180 jours | | | |
| | R _c min (1,43MPa) | | R _c max (1,49MPa) | | R _c min (1,78MPa) | | R _c max (1,85MPa) | | R _c min (1,11MPa) | | R _c max (1,44MPa) | | R _c min (1,81MPa) | | R _c max (2,20MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| Ca | 1175 | 25 | 1118 | 39 | 1201 | 96 | 1224 | 31 | 1148 | 90 | 1195 | 19 | 1346 | 438 | 1254 | 62 |
| S | 239 | 5 | 259 | 23 | 121 | 18 | 131 | 2 | 332 | 47 | 343 | 4 | 184 | 59 | 158 | 11 |
| Si | 120,2 | 4,1 | 159,1 | 0,7 | 69,1 | 4,8 | < LD | - | 103,7 | 6,8 | 156,1 | 0,9 | 92,3 | 28,4 | 45,1 | 4,6 |
| K | 72,0 | 1,9 | 90,5 | 10,3 | 130,9 | 6,3 | 142,5 | 2,8 | 36,2 | 2,7 | 41,8 | 0,6 | 65,1 | 20,5 | 75,7 | 9,1 |
| Al | 26,7 | 1,6 | 22,7 | 0,8 | 40,1 | 1,1 | 40,0 | 0,6 | 25,3 | 0,6 | 25,7 | 0,5 | 40,1 | 12,7 | 38,6 | 1,2 |
| Sr | 3,02 | 0,09 | 3,21 | 0,13 | 3,12 | 0,28 | 3,21 | 0,10 | 2,33 | 0,26 | 2,49 | 0,04 | 2,80 | 0,91 | 2,76 | 0,23 |
| Cu | 0,77 | 0,02 | 0,75 | 0,08 | 0,53 | 0,01 | 0,56 | 0,01 | 0,89 | 0,15 | 0,87 | 0,02 | 0,75 | 0,24 | 0,66 | 0,02 |
| Ni | 0,68 | 0,01 | 0,74 | 0,06 | 0,54 | 0,03 | 0,55 | 0,01 | 0,47 | 0,06 | 0,51 | 0,01 | 0,46 | 0,14 | 0,40 | 0,01 |
| Cr | 0,22 | 0,02 | 0,19 | 0,03 | 0,08 | 0,01 | 0,12 | 0,01 | 0,29 | 0,07 | 0,19 | 0,01 | < LD | - | 0,05 | 0,01 |
| Cd | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Fe | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Mg | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Ti | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 677 | 18 | 79 | 22 | 259 | 34 | 446 | 5 | 955 | 105 | 1223 | 9 | 324 | 10 | 529 | 6 |
| NO ₃ ⁻ | 22,9 | 0,7 | 24,1 | 1,4 | 19,3 | 0,5 | 25,5 | 0,2 | 34,0 | 3,1 | 29,2 | 0,5 | 18,8 | 0,4 | 23,1 | 0,5 |
| Cl ⁻ | 7,77 | 0,59 | 7,04 | 1,38 | 8,72 | 1,60 | 10,57 | 0,17 | 113,05 | 18,42 | 88,15 | 1,93 | 83,41 | 2,45 | 162,37 | 0,67 |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 11,84 | 0,01 | 11,81 | 0,03 | 12,05 | 0,01 | 12,18 | 0,02 | 11,79 | 0,02 | 11,78 | 0,02 | 12,28 | 0,01 | 12,40 | 0,01 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 50. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)

| | LS + CEMII | | | | | | | | LS + LHR | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|---------------------------------|-------|---------------------------------|------|---------------------------------|------|
| | 28 jours | | | | 180 jours | | | | 28 jours | | | | 180 jours | | | |
| | R _c min (1,95MPa) | | R _c max (2,65MPa) | | R _c min (2,65MPa) | | R _c max (2,81MPa) | | R _c min (2,45MPa) | | R _c max (2,64MPa) | | R _c min (3,30MPa) | | R _c max (3,58MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET |
| Ca | 3763 | 145 | 2868 | 67 | 4082 | 98 | 3654 | 99 | 2435 | 122 | 1232 | 36 | 1902 | 575 | 1835 | 42 |
| K | 159 | 5 | 169 | 1 | 284 | 5 | 278 | 8 | 56 | 2 | 43 | 2 | 155 | 46 | 145 | 2 |
| S | 100,6 | 2,4 | 103,2 | 2,8 | 50,7 | 0,4 | 43,5 | 0,9 | 160,6 | 4,8 | 249,0 | 1,5 | 137,1 | 45,1 | 92,2 | 4,2 |
| Al | 16,5 | 0,9 | 18,5 | 0,6 | 19,5 | 0,5 | 19,9 | 0,5 | 22,6 | 0,2 | 27,1 | 1,3 | 55,1 | 17,3 | 37,3 | 1,5 |
| Sr | 8,44 | 0,27 | 7,23 | 0,04 | 9,32 | 0,14 | 9,03 | 0,25 | 6,63 | 0,29 | 3,07 | 0,05 | 7,25 | 2,03 | 7,69 | 0,18 |
| Ni | 0,29 | 0,01 | 0,22 | 0,01 | 0,23 | 0,01 | 0,24 | 0,01 | 0,19 | 0,01 | 0,25 | <0,01 | 0,21 | 0,06 | 0,15 | 0,01 |
| Cu | 0,19 | 0,01 | 0,13 | 0,01 | 0,13 | <0,01 | 0,13 | 0,01 | 0,40 | 0,02 | 0,38 | 0,01 | 0,41 | 0,12 | 0,31 | 0,01 |
| Cr | 0,17 | <0,01 | 0,10 | 0,01 | 0,15 | <0,01 | 0,19 | 0,01 | 0,08 | 0,01 | 0,07 | <0,01 | < LD | - | < LD | - |
| Si | < LD | - | 83 | 1 | < LD | - | < LD | - | 53 | 2 | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Cd | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Fe | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Mg | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Ti | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 276 | 6 | 371 | 5 | 121 | 2 | 146 | 6 | 400 | 11 | 818 | 10 | 190 | 6 | 211 | 9 |
| NO ₃ ⁻ | 12,0 | 0,1 | 16,1 | 0,5 | 11,1 | <0,1 | 15,5 | 0,3 | 11,7 | 0,3 | 16,7 | 0,4 | 11,2 | 0,5 | 15,5 | 0,4 |
| Cl ⁻ | 3,77 | 1,10 | 1,47 | 0,46 | 3,00 | 0,66 | 2,16 | 0,80 | 41,32 | 2,09 | 58,59 | 3,69 | 41,17 | 0,93 | 43,33 | 1,27 |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 12,52 | 0,03 | 12,50 | 0,03 | 12,62 | 0,03 | 12,62 | 0,02 | 12,47 | 0,01 | 11,98 | 0,02 | 12,32 | 0,01 | 12,42 | 0,01 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 51. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau du limon de Démouville traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)

| | LD + CEMII | | | | | | | | LD + LHR | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | 28 jours | | | | 180 jours | | | | 28 jours | | | | 180 jours | | | |
| | R _c min (2,33MPa) | | R _c max (2,40MPa) | | R _c min (4,83MPa) | | R _c max (5,01MPa) | | R _c min (2,78MPa) | | R _c max (2,95MPa) | | R _c min (6,05MPa) | | R _c max (6,66MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET |
| Ca | 1362 | 446 | 2035 | 71 | 1403 | 70 | 1542 | 54 | 1249 | 24 | 1355 | 31 | 1113 | 44 | 1217 | 11 |
| K | 151 | 15 | 221 | 9 | 160 | 14 | 237 | 2 | 44 | 4 | 57 | 2 | 57 | 2 | 65 | 1 |
| S | 135,5 | 16,0 | 123,1 | 0,2 | 207,6 | 0,8 | 140,9 | 2,7 | 192,3 | 2,4 | 175,0 | 5,6 | 170,4 | 8,7 | 225,4 | 2,8 |
| Al | 35,8 | 1,9 | 30,1 | 0,7 | 29,1 | 0,8 | 32,0 | 0,3 | 68,1 | 1,6 | 72,3 | 2,8 | 67,9 | 2,4 | 74,2 | 1,1 |
| Sr | 3,58 | 0,52 | 5,55 | 0,13 | 4,60 | 0,23 | 6,94 | 0,07 | 2,97 | 0,06 | 3,35 | 0,09 | 3,30 | 0,12 | 3,27 | 0,05 |
| Cr | 0,303 | 0,029 | 0,231 | 0,010 | 0,483 | 0,012 | 0,560 | 0,012 | 0,025 | 0,006 | < LD | - | < LD | - | 0,043 | 0,005 |
| Fe | 0,242 | 0,046 | < LD | - | 0,226 | 0,009 | 0,182 | 0,018 | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Ni | 0,094 | 0,005 | < LD | - | 0,127 | 0,008 | 0,099 | 0,014 | 0,034 | 0,030 | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Cu | 0,046 | 0,004 | 0,018 | 0,016 | 0,053 | 0,002 | 0,064 | 0,007 | 0,089 | 0,008 | 0,051 | 0,007 | 0,107 | 0,015 | 0,115 | 0,005 |
| Si | < LD | - | 66,7 | 0,8 | 40,2 | 1,3 | < LD | - | < LD | - | 65,6 | 0,8 | < LD | - | < LD | - |
| Cd | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Mg | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Ti | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 379 | 51 | 410 | 3 | 515 | 12 | 475 | 7 | 419 | 66 | 508 | 15 | 333 | 44 | 593 | 6 |
| Cl ⁻ | 7,72 | 0,80 | 5,04 | 0,87 | 5,97 | 0,48 | 5,63 | 0,73 | 51,28 | 10,77 | 52,78 | 1,56 | 61,00 | 1,19 | 70,62 | 5,35 |
| NO ₃ ⁻ | 10,8 | 0,2 | 15,3 | 0,2 | 10,9 | <0,1 | 15,1 | 0,3 | < LD | - | 10,0 | 8,6 | 10,6 | 0,1 | 15,2 | 0,6 |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 11,90 | 0,01 | 11,98 | 0,01 | 12,12 | 0,02 | 12,36 | 0,03 | 12,00 | 0,03 | 12,00 | 0,02 | 12,12 | 0,03 | 12,10 | 0,01 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

3.2. EVOLUTION APRES HYDRATATION

3.2.1. EVOLUTION ENTRE LES SOLS NATURELS ET LES SOLS TEMOINS A 28 JOURS

Le risque de prise de liants hydrauliques lors d'une extraction à l'eau sur les produits de traitement ne permet pas d'entrevoir un calcul théorique tel qu'il a été proposé pour les concentrations élémentaires pseudo-totales de la fraction solide.

Une première comparaison établit ainsi le rapport entre les concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble des sols traités à 28 jours (R_{cmax}) et les concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols naturels. La synthèse des résultats est effectuée dans le tableau 52.

Tel qu'il l'a été indiqué précédemment, les trois sols ne réagissent pas de la même manière à un même traitement. Ainsi quels que soient le sol et le traitement :

- les concentrations en Cd, Fe, Pb, Ti, Zn et PO_4^{3-} sont, comme pour les sols naturels, inférieures aux limites de détection ;
- les concentrations en Mg deviennent inférieures aux limites de détection ;
- les concentrations en Cl⁻ diminuent ;
- les concentrations en Al et Si, inférieures aux limites de détection pour les sols naturels, sont détectées dans les sols traités. L'élévation de pH due au traitement provoque une solubilisation de ces éléments, à partir du sol et des liants hydrauliques ;
- les concentrations en Ca, Sr, K et S augmentent.

En revanche, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cu, Cr et Ni sont soumis à des variations propres à chaque sol. Les évolutions de concentrations en Ca, Sr, K, S et NO_3^- sont distinctes pour les trois sols, quel que soit le traitement. La concentration en sulfate n'est donc plus liée à la concentration en soufre soluble à l'eau après traitement.

Tableau 52. Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols après traitement (après 28 jours de cure normale)

| | LL | LS | LD |
|---|--|---|--|
| Sol + CEMII | LL + CEMII | LS + CEMII | LD + CEMII |
| Concentration < LD avant et après traitement | Cd, Fe, Pb, Ti, Zn, PO ₄ ³⁻ | Cd, Fe, Pb, Ti, Zn, PO ₄ ³⁻ | Cd, Fe, Ni, Pb, Ti, Zn, PO ₄ ³⁻ |
| Concentration < LD après traitement | Mg | Mg | Mg |
| Diminution de concentration | Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ | Cu, Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ |
| Concentration < LD avant et > LD après traitement | Al, Cr, Ni, Si | Al, Cr, Ni, Si | Al, Cr, Si |
| Augmentation de concentration | Ca, Cu, K, S, Sr | Ca, Cu, K, S, Sr, SO ₄ ²⁻ | Ca, K, S, Sr, SO ₄ ²⁻ |
| Sol + LHR | LL + LHR | LS + LHR | LD + LHR |
| Concentration < LD avant et après traitement | Cd, Fe, Pb, Ti, Zn, PO ₄ ³⁻ | Cd, Fe, Pb, Si, Ti, Zn, PO ₄ ³⁻ | Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, Ti, Zn, PO ₄ ³⁻ |
| Concentration < LD après traitement | Mg | Mg | Mg |
| Diminution de concentration | Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ | Cl ⁻ |
| Concentration < LD avant et > LD après traitement | Al, Cr, Ni, Si | Al, Cr, Ni | Al, Si |
| Augmentation de concentration | Ca, Cu, K, S, Sr, SO ₄ ²⁻ | Ca, Cu, K, S, Sr, SO ₄ ²⁻ | Ca, Cu, K, S, Sr, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ |

3.2.2. COMPARAISON DES EFFETS DU TRAITEMENT ENTRE LES SOLS TEMOINS A 28 JOURS

La comparaison entre les concentrations élémentaires et anioniques moyennes de la fraction soluble à l'eau des six sols traités est reportée dans le tableau 53.

La distinction de concentration en Cl⁻ relevée pour les sols naturels est également observée pour les sols traités.

Cependant, quelques changements majeurs sont observés :

- les concentrations en Cu et NO₃⁻ sont bien distinctes entre les sols, quel que soit le traitement. Or LL et LS présentaient des concentrations en Cu et NO₃⁻ proches avant traitement ;
- les concentrations en K de LS et LD sont proches, quel que soit le traitement. Or LD se distinguait pour cet élément avant traitement.

Par ailleurs, il est constaté que les concentrations en Ca et Sr sont distinctes pour les trois sols traités au CEMII tandis qu'elles sont proches pour les trois sols traités au LHR.

Tableau 53. Comparaison des concentrations de la fraction soluble à l'eau des sols témoins à 28 jours

| | M LL / M LS | M LL / M LD | M LS / M LD |
|---|---|--|---|
| CEMII | | | |
| écart de concentration ≤ 30% | Al | Al, Cr | <u>K</u> , <u>S</u> , Si, <u>SO₄²⁻</u> |
| 30% < écart ≤ 100% | Ca, Cr, K, Si, Sr, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ | Ca, K, Sr, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ | Al, Ca, Cr, Sr, Cl ⁻ |
| écart > 100% | <u>Cu</u> , <u>Ni</u> , <u>S</u> , Cl ⁻ | Cu, S, Si, NO ₃ ⁻ | Cu, NO ₃ ⁻ |
| LHR | | | |
| écart de concentration ≤ 30% | Al, Ca, K, Sr | Ca, <u>K</u> , Sr | Ca, <u>K</u> , Sr |
| 30% < écart ≤ 100% | S, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ | S, NO ₃ ⁻ | Al, S, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ |
| écart > 100% | <u>Cr</u> , <u>Cu</u> , <u>Ni</u> | Cu, Si, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ | Cu, Cl ⁻ |
| X : élément passant de la catégorie « écart de concentration ≤ 30% » à la catégorie « écart > 100% » ou inversement par rapport aux sols naturels | | | |

3.2.3. EVOLUTION ENTRE 28 ET 180 JOURS

Le tableau 54 permet de suivre l'évolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols traités (R_cmax) entre 28 et 180 jours de cure. Ainsi :

- quel que soit le sol traité :
 - les concentrations en Cd, Fe, Mg, Pb, Ti, Zn et PO₄³⁻ restent inférieures aux limites de détection ;
 - Cd, Pb et Zn, ciblés pour leur enrichissement dans les sols naturels sont donc stabilisés à 28 comme à 180 jours malgré certaines augmentations de concentrations élémentaires pseudo-totales rapportées auparavant ;
 - les concentrations en Si diminuent, passant sous la limite de détection, excepté pour LL + LHR ;
 - les concentrations en Al et K augmentent ;
- en ne retenant que les éléments ciblés au paragraphe précédent :
 - les concentrations en Cu augmentent pour LS + CEMII et LD, quel que soit le traitement, tandis qu'elles diminuent pour LS + LHR et LL, quel que soit le traitement ;
 - les concentrations en NO₃⁻ augmentent pour LL + CEMII et LD, quel que soit le traitement, tandis qu'elles diminuent pour LL+ LHR et LS, quel que soit le traitement ;
 - les concentrations en Ca augmentent pour LL et LS tandis qu'elles diminuent pour LD, quel que soit le traitement ;
 - les concentrations en Cl⁻ augmentent, excepté pour LS + LHR et LD + CEMII.

En complément, il convient de s'attarder sur le comportement du quatrième anion : les concentrations en SO₄²⁻ augmentent pour LL + CEMII et LD, quel que soit le traitement,

tandis qu'elles diminuent pour LL+ LHR et LS, quel que soit le traitement, ce qui est semblable à l'observation formulées pour NO_3^- .

Ainsi, les évolutions de concentrations anioniques ne répondent ni à un sol ni à un traitement.

Les concentrations en Cl^- sont marquées par des écarts particulièrement importants entre les deux traitements, les concentrations en Cl^- des sols traités au LHR étant supérieures à celles des sols traités au CEMII. Sur les quatre anions suivis, seuls les ions chlorure semblent affectés par le type de traitement utilisé.

Il est intéressant d'observer que certains éléments deviennent plus solubles à l'eau avec le temps lorsqu'une stabilisation voire une diminution des concentrations est attendue (immobilisation des éléments par la matrice cimentaire). Cependant, il est probable que certains paramètres propres au mode de lixiviation puissent engendrer ces variations. En effet, les seules variations de pH peuvent entraîner des interactions entre le matériau et l'extractant plus complexes qu'une simple solubilisation.

Tableau 54. Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols témoins entre 28 et 180 jours

| | LL | LS | LD |
|--|---|-------------------------------------|--|
| Sol + CEMII | LL + CEMII | LS + CEMII | LD + CEMII |
| dispersion \leq -30% | Cr, S | S, SO_4^{2-} | - |
| -30% < dispersion \leq 0% | Cu, Ni | NO_3^- | Ca, Cl^- |
| 0 < dispersion \leq 30% | Ca, Sr, NO_3^- | Al, Ca, Cu, Ni, Sr | Al, K, S, Sr, SO_4^{2-} , NO_3^- |
| 30% < dispersion | Al, K, SO_4^{2-} , Cl^- | Cr, K, Cl^- | Cr, Cu |
| Sol + LHR | LL + LHR | LS + LHR | LD + LHR |
| -100% < dispersion \leq -30% | Cr, S, Si, SO_4^{2-} | Ni, S, SO_4^{2-} | - |
| -30% < dispersion \leq 0% | Cu, Ni, NO_3^- | Cu, NO_3^- , Cl^- | Ca, Sr |
| 0 < dispersion \leq 30% | Ca, Sr | - | Al, K, S, SO_4^{2-} |
| 30% < dispersion | Al, K, Cl^- | Al, Ca, K, Sr | Cu, NO_3^- , Cl^- |
| - : absence d'élément répondant au critère | | | |

Une nouvelle fois, il est difficile de tirer des conclusions définitives sur le ou les paramètres influençant le développement des performances mécaniques des sols traités en ciblant la composition élémentaire et anionique de la fraction soluble à l'eau. L'analyse par régression PLS est alors réalisée en associant aux réponses géotechniques (R_c ; R_{it} ; E_{it}) des sols naturels et des sols traités leurs concentrations pseudo-totales et leurs concentrations solubles à l'eau. L'influence des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols naturels et des sols traités s'avère particulièrement importante [cf. exemple en Annexe 15] :

- les concentrations en Al soluble, en S soluble et en SO_4^{2-} ainsi que le pH sont corrélées positivement au développement des performances mécaniques ;
- les concentrations en NO_3^- et en Mg soluble sont corrélées négativement ;

- les concentrations pseudo-totales en Mg et en Ti des sols naturels et traités ont une influence positive sur le développement des performances mécaniques ;
- dans cette configuration, l'analyse statistique ne met plus en avant la concentration pseudo-totale en Al comme paramètre d'influence.

L'analyse est poursuivie pour chacun des sols, séparément : seuls le pH et la concentration en ions NO_3^- de la fraction soluble à l'eau se retrouvent pour chacun. Ainsi l'un des anions potentiellement perturbateurs ciblés se présente comme pouvant avoir une influence significative « naturellement ».

3.3. EVOLUTION DE LA COMPOSITION DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU : RAPPORTS AVEC LA COMPOSITION PSEUDO-TOTALE DES SOLS TEMOINS

Les références bibliographiques sur la composition élémentaire pseudo-totale ou soluble à l'eau des sols traités font défaut. John *et al.* [2011] rapportent, à partir d'une kaolinite traitée à 10% de CEMII, une faible lixiviation de Al et Si et un lessivage plus important de Ca et S. Cependant, l'étude se limite à l'analyse de ces 4 éléments. En outre, quelques références apparaissent dans les études de valorisation de sédiments de dragage marins. Ainsi, Boutouil [1998], Brakni [2008], Abriak *et al.* [2011] ou Saussaye *et al.* [2012] se sont intéressés au comportement physico-chimique de sédiments traités, les deux dernières références s'appuyant sur l'utilisation du guide d'acceptabilité [SETRA 2011]. Cependant, les sédiments de dragage marins ont des comportements bien trop différents des sols étudiés pour pouvoir prétendre à une assimilation des données.

Afin de valider l'acceptabilité environnementale de sols traités pour une réutilisation en couche d'assise, les valeurs de concentrations en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Cl⁻ et SO₄²⁻ mesurées sur la fraction soluble à l'eau des éprouvettes présentant les R_cmax à 28 jours et à 180 jours sont comparées aux valeurs seuils du guide : les concentrations mesurées sont en dessous des seuils préconisés [cf. Annexe 10].

Un dernier point d'analyse consiste à définir les rapports entre les concentrations élémentaires solubles à l'eau et les concentrations élémentaires pseudo-totales, tel que cela a été effectué pour les sols naturels. Les résultats sont enregistrés dans le tableau 55, pour chacun des sols.

Il ressort que :

- l'augmentation des ratios pour Cu et Ni est particulièrement importante dans le cas de LL et de LS, elle est moindre pour LD ;
- les ratios calculés pour S sont très importants à 28 et à 180 jours. Pour LL et LS, les ratios sont plus élevés à 28 jours qu'à 180, l'inverse étant observé pour LD. A 180 jours, les ratios calculés pour LL et LS sont inférieurs à ceux des sols naturels, tandis que ceux calculés pour LD sont supérieurs ;
- LS présente initialement la plus forte concentration pseudo-totale en Ca, mais aussi le plus faible ratio entre la concentration en Ca soluble à l'eau et la concentration en Ca pseudo-totale. En revanche, LL, sol le plus siliceux, présente le ratio de concentrations en Ca le

plus élevé. Après traitement, les ratios en Ca sont supérieurs à ceux enregistrés pour les sols naturels. Les ratios les plus bas sont enregistrés pour les échantillons de sols traités présentant les R_{cmin} ;

- les échantillons de sols traités présentant les R_{cmin} se distinguent également par des ratios en Al et en K inférieurs à ceux calculés pour les sols présentant les R_{cmax} . L'analyse statistique conjointe des données de R_{cmin} et de R_{cmax} ne permet pas de détecter le ou les paramètres d'influence qui permettraient de prédire la performance mécanique.

Tableau 55. Rapports entre les concentrations de la fraction soluble à l'eau et les concentrations pseudo-totales (a) LL (b) LS (c) LD

| | LL | LL + CEMII | | | | LL + LHR | | | |
|--------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | 28 jours | | 180 jours | | 28 jours | | 180 jours | |
| | | R _c min (1,43MPa) | R _c max (1,49MPa) | R _c min (1,78MPa) | R _c max (1,85MPa) | R _c min (1,11MPa) | R _c max (1,44MPa) | R _c min (1,81MPa) | R _c max (2,20MPa) |
| 0 à 1% | Cr, Cu, K, Ni, Si, Sr | Al, Cr | Al, Cr | Al, Cr | Al, Cr | Al, Cr, K | Al, Cr | Al, Cr | Al, Cr |
| 1 à 5% | Ca | Ca, K, Ni, Sr | Ca, K, Ni, Si, Sr | Ca, Cu, K, Ni, Sr | Ca, Cu, Ni, Sr | Ca, Ni, Sr | Ca, K, Ni, Si, Sr | Ca, K, Ni, Si, Sr | Ca, Cu, K, Ni, Si, Sr |
| 5 à 10 | - | Cu | Cu | - | K | Cu | Cu | Cu | - |
| >10% | S | S | S | S | S | S | S | S | S |

- : absence d'élément répondant au critère

| | LS | LS + CEMII | | | | LS + LHR | | | |
|--------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | 28 jours | | 180 jours | | 28 jours | | 180 jours | |
| | | R _c min (1,95MPa) | R _c max (2,65MPa) | R _c min (2,65MPa) | R _c max (2,81MPa) | R _c min (2,45MPa) | R _c max (2,64MPa) | R _c min (3,30MPa) | R _c max (3,58MPa) |
| 0 à 1% | Cr, Ca, Cu, K, Ni, Si, Sr | Al, Cr | Al, Cr | Al, Cr | Al, Cr | Al, Ca, Cr | Al, Ca, Cr | Al, Ca | Al, Ca |
| 1 à 5% | - | Ca, Cu, K, Ni, Sr | Ca, Cu, Ni, Si, Sr | Ca, Cu, Ni, S, Sr | Ca, Cu, Ni, S, Sr | K, Ni, Si, Sr | K, Ni, Sr | K, Ni, Sr | Cu, K, Ni, Sr |
| 5 à 10 | - | - | K | K | K | Cu | Cu | Cu | S |
| >10% | S | S | S | - | - | S | S | S | - |

- : absence d'élément répondant au critère

| | LD | LD + CEMII | | | | LD + LHR | | | |
|--------|---------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | 28 jours | | 180 jours | | 28 jours | | 180 jours | |
| | | R _c min (2,33MPa) | R _c max (2,40MPa) | R _c min (4,83MPa) | R _c max (5,01MPa) | R _c min (2,78MPa) | R _c max (2,95MPa) | R _c min (6,05MPa) | R _c max (6,66MPa) |
| 0 à 1% | Ca, Cr, Cu, K, Ni, Si, Sr | Al, Ca, Fe, Cu, Ni | Al, Cu | Al, Ca, Cu, Fe, Ni | Al, Fe, Ni | Al, Ca, Cr, Cu, Ni | Cu | Al, Ca | Al, Ca, Cr |
| 1 à 5% | - | Cr, K, Sr | Ca, Cr, Si, Sr | Cr, K, Si, Sr | Ca, Cr, Cu, Sr | K, Sr | Al, Ca, Si, Sr | Cu, K, Sr | Cu, K, Sr |
| 5 à 10 | - | - | - | - | K | - | K | - | - |
| >10% | S | S | K, S | S | S | S | S | S | S |

- : absence d'élément répondant au critère

V. CONCLUSION SUR LES SOLS TEMOINS

Après traitement, les observations au MEB montrent le développement d'hydrates cimentaires recouvrant les grumeaux de sol. La composition minéralogique du sol n'évolue cependant que très peu, les espèces minérales détectées en DRX restant la calcite et le quartz. Les hydrates cimentaires, spécifiquement recherchés, ne sont pas détectés. Une augmentation de la teneur en calcite laisse supposer une assimilation des hydrates cimentaires à ce spectre.

Le développement des hydrates cimentaires est confirmé par de bonnes réponses en résistance à la compression simple, atteignant le critère de traficabilité de 1MPa en 7 jours. Par ailleurs, les sols traités montrent de bonnes réponses au gonflement volumique et répondent favorablement au critère d'insensibilité à l'eau. En revanche, ils développent parfois de faibles résistances à la traction indirecte, en aptitude ou à long terme, ce qui peut remettre en cause une utilisation en assise de chaussée. Seul LD, quel que soit le traitement, répond à l'ensemble des critères de performances physiques et mécaniques (hors portance immédiate). En parallèle de ces observations, il est constaté que, lors du traitement, malgré leur classe géotechnique commune, les 3 sols se distinguent tant par leurs paramètres de compactage et de portance que par le développement et l'évolution de leurs performances mécaniques.

Le suivi physico-chimique des sols traités ne permet pas d'expliquer les différences de comportement entre les trois sols et les deux traitements. En effet, à partir du calcul théorique des apports élémentaires pseudo-totaux par les produits de traitement, il n'a pas été possible d'identifier de paramètres communs pour les trois sols en fonction du traitement appliqué. Ensuite, les évolutions des concentrations entre 28 et 180 jours sont distinctes.

Il faut retenir qu'à 28 jours, les concentrations pseudo-totales en Ca sont distinctes entre les sols (telles que dans les sols naturels), tandis que les concentrations pseudo-totales en S sont proches. Ca est l'élément majeur apporté par les produits de traitement. Sa concentration d'apport est théoriquement plus importante lors d'un traitement au LHR.

Entre 28 et 180 jours, de faibles évolutions de concentrations pseudo-totales en Ca, Pb et Sr sont observées, tandis qu'elles sont importantes pour K et Ti.

La fraction soluble à l'eau des sols traités présente des concentrations en Cd, Fe, Mg, Pb, Ti, Zn et PO_4^{3-} inférieures aux limites de détections. A 180 jours, c'est aussi le cas pour Si pour une majorité des échantillons analysés.

Dans le cas des sols traités, Cu et NO_3^- sont les éléments pour lesquels les concentrations solubles à l'eau montrent le plus de variabilité entre les sols. L'analyse statistique montre que les résistances mécaniques développées seraient corrélées négativement aux concentrations en NO_3^- . Les anions semblent donc avoir leur influence propre dans les sols traités, avant même qu'il ne soit procédé au dopage.

Les distinctions d'un sol traité par rapport aux deux autres diffèrent de celles enregistrées pour les sols naturels. Il existe une distinction de LS par rapport à LL et LD pour SO_4^{2-} .

Pour un même sol, les deux traitements provoquent des écarts de concentrations en Cl^- qui sont faibles voire inexistantes pour les trois autres anions ciblés, NO_3^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Les concentrations en Cl^- sont plus élevées lors d'un traitement au LHR.

Ce chapitre a permis de présenter la méthode de travail, tant du point de vue géotechnique que physico-chimique et microstructural. Le chapitre suivant s'appuie sur la caractérisation des sols traités, définis désormais comme sols témoins, pour évaluer l'influence des anions potentiellement perturbateurs de la solidification.

L'analyse d'une perturbation chimique de la solidification est opérée par l'addition des anions au sol, un à un, sous forme dissoute, avant le traitement aux liants hydrauliques. Cette méthode permet de s'affranchir partiellement des interactions existantes au sein d'un sol.

Le premier objectif de cette nouvelle phase d'expérimentation est de définir les seuils de concentration pour lesquels les caractéristiques mécaniques des sols traités sont affectées. Les concentrations utilisées sont supérieures à celles naturellement présentes dans les sols : 1, 3, 5, 7 et 10 g.kg⁻¹ de sol sec. La perturbation est avérée lorsque les critères définissant l'aptitude au traitement sont atteints. Elle est discutée lorsque les performances mécaniques, en l'occurrence la résistance à la traction indirecte, diminuent par rapport à celles des sols témoins, sans addition, dont les caractéristiques ont été définies au chapitre 4.

Un second objectif vise à déterminer les perturbations de la solidification au travers des essais préconisés par le GTS 2007. Cela impose donc de faire varier le mode de cure, le mode de sollicitation et les échéances d'essais. Les conditions de cure, en immersion à 40°C pour les essais d'aptitude au traitement ou en moule à 20°C (cure normale) pour le suivi des performances mécaniques, à court et à long termes, conduisent probablement à des comportements distincts. Les résistances à la traction indirecte et à la compression simple sont évaluées après 28, 90 et 180 jours de cure sur les trois sols additionnés de 1 et 10g.kg⁻¹. Les évolutions sont analysées par rapport à celles des sols témoins.

Un troisième objectif est d'identifier les paramètres physico-chimiques d'une perturbation de la solidification. Après 180 jours de cure normale, les concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés traités sont mesurées, comparées à celles des sols témoins et corrélées aux évolutions de performances mécaniques. Les corrélations sont d'abord recherchées au travers de simples régressions linéaires puis vérifiées par des analyses statistiques par régression PLS. Enfin, les hypothèses formulées sont restituées à partir d'analyses microstructurales et minéralogiques complémentaires.

Les effets de l'ajout de chlorure, sulfate, nitrate et phosphate sur le traitement sont successivement abordés. Enfin, les perturbations chimiques sont envisagées sous l'angle d'interactions. Si le couplage des anions est réalisé, pour LL + LHR, en aptitude, l'influence du contre-ion est aussi intégrée, dans la perspective d'études futures.

Notes sur les concentrations d'addition.

Note 1. les concentrations d'addition, exprimées en g d'anions.kg⁻¹ de sol sec, sont retranscrites en g.kg⁻¹.

Note 2. les valeurs reportées pour une addition de 0g.kg⁻¹ correspondent aux valeurs mesurées sur les sols témoins au cours de la première phase expérimentale.

Note 3. les légendes des graphiques sont soumises à quelques abréviations :

- chlorure : C ; sulfate : S ; nitrate : N ; phosphate : P
- 1g.kg⁻¹ : 1 ; 10g.kg⁻¹ : 10
- 0g.kg⁻¹ : sol témoin ou (T)

Note 4. Les 4 anions sont identifiés par des couleurs type :

- sol témoin : gris
- chlorure : bleu
- sulfate : rouge
- nitrate : vert
- phosphate : violet

Note sur les graphiques de caractérisation géotechnique.

Note 1. Report, en rouge, des seuils de performances géotechniques :

- d'aptitude au traitement :
 - pour G_v, elles représentent le seuil de 5% entre aptitude au traitement et comportement douteux vis-à-vis du traitement et le seuil de 10% entre comportement douteux et inaptitude au traitement ;
 - pour R_{it}, elles représentent le seuil de 0,20MPa entre « apte » et « douteux » et le seuil de 0,10MPa entre « douteux » et « inapte » ;
- de résistances à la compression simple R_c : elles représentent le seuil minimal de 1MPa à atteindre pour satisfaire au critère de traficabilité ;
- de résistances à la traction indirecte R_{it} : elles représentent le seuil minimal de 0,25MPa à atteindre pour satisfaire au critère de résistance au gel.

Note 2. Uniformisation des axes pour une comparaison visuelle rapide entre les sols.

Lors d'une addition isolée, les axes des graphiques répondent aux limites suivantes :

- en aptitude : G_v de 0 à 15% ; R_{it} de 0,00 à 0,50MPa ;
- en cure normale : R_{it} de 0,00 à 1,00MPa ; R_c de 0,0 à 8,0MPa.

Lors d'une addition couplée, en aptitude : G_v de 0 à 30% et R_{it} de 0,00 à 0,35MPa.

Note 3. Marquage et suivi des perturbations de la solidification.

Les perturbations de la solidification sont indiquées :

- par des flèches rouges pleines sur les graphiques de suivi des résistances mécaniques en cure normale ;

- par de flèches au contour rouge sur les graphiques de comparaison des concentrations ioniques mesurées aux concentrations d'addition ;
- par un encadrement rouge pour les points de l'analyse physico-chimique correspondant aux formulations dont la solidification est perturbée à 180 jours. Cette distinction s'applique également au sol témoin.

Note sur les graphiques d'analyses physico-chimiques.

Les tableaux de résultats des analyses physico-chimiques donnent les valeurs moyennes (M) et les écarts-types (ET).

Les graphiques sont tracés à partir des valeurs moyennes. Les barres d'incertitudes, lorsqu'elles apparaissent, représentent les valeurs extrêmes mesurées sur 3 réplicats.

Le suivi physico-chimique des sols dopés traités fait abstraction des couleurs mentionnées ci-dessus, les séries de données étant alors représentées selon le code couleur du chapitre 4 ou en noir et blanc.

Note sur le manuscrit.

Afin de ne pas faire des 4 parties suivantes une répétition, la première sert de modèle aux suivantes, c'est-à-dire qu'une description détaillée des figures et tableaux sera faite dans la première partie, concernant l'addition de chlorure, tandis que les parties suivantes se baseront sur le même enchaînement, ne s'attachant à ne démontrer que les perturbations de la solidification enregistrées. Cependant, l'ensemble des figures est commenté, afin d'intégrer l'influence du dopage par sol, par concentration d'addition ou par traitement.

Le terme « amélioration » est utilisé afin de définir l'augmentation des performances mécaniques d'un sol dopé traité par rapport à celles du sol témoin. Ce terme est donc employé en opposition à « diminution », qui désigne alors une perturbation de la solidification. Il n'insinue en rien que le dopage d'un sol avant son traitement aux liants hydrauliques soit une solution alternative.

Une lecture accélérée est rendue possible par la synthèse des résultats effectuée pour chaque anion aux pages suivantes :

- Chlorure p.188-190
- Sulfate p.212-214
- Nitrate p.233-235
- Phosphate p.255-257

La synthèse globale pour les 4 anions, additionnés isolément, est ensuite réalisée aux pages 257 à 263.

Annexes associées

Annexe 21 – Taux d'ajustement des modèles statistiques

I. INFLUENCE DE L'ADDITION DE CHLORURE

Le chlorure est apporté aux sols sous forme de chlorure de sodium ou halite, NaCl. Le gonflement volumique et la résistance à la traction indirecte après immersion à 40°C durant 7 jours, ainsi que l'évolution des résistances à la traction indirecte et à la compression simple des sols traités en cure normale en présence de ce sel sont alors étudiés.

Des éléments d'interprétation des perturbations de la solidification sont ensuite mis en avant à partir des analyses physico-chimiques de la fraction soluble à l'eau des sols après 180 jours et des analyses minéralogiques et microstructurales.

1. ESSAIS D'APTITUDE AU TRAITEMENT

La figure 44 présente les résultats des essais d'aptitude au traitement avec addition de chlorure. Elle regroupe les résultats obtenus pour les 3 sols traités au CEMII ou au LHR.

Le gonflement volumique G_v des sols augmente lorsque la concentration en chlorure augmente [figure 44a]. Une distinction entre les 6 formulations apparaît à partir de 3g de Cl^- .kg⁻¹. Toutefois, quelle que soit la formulation, le G_v reste inférieur à 5%, ne remettant pas en cause l'aptitude au traitement.

La résistance à la traction indirecte R_{it} tend à augmenter avec l'addition de chlorure [figure 44b]. Excepté pour LD + LHR, elle augmente à partir de 1g.kg⁻¹ pour se stabiliser jusqu'à 7g.kg⁻¹. Avec 10g.kg⁻¹, les R_{it} de LD augmentent par rapport aux R_{it} avec 7g.kg⁻¹. Avec 10g.kg⁻¹, les R_{it} de LL et de LS diminuent. Pour LL, les résistances sont alors équivalentes à celles du sol témoin (à 0g.kg⁻¹).

Les G_v tendent à être plus faibles lors d'un traitement au LHR. Les R_{it} sont plus importantes avec ce traitement.

Le chlorure de sodium n'est pas perturbateur de la solidification des trois sols traités au CEMII ou au LHR. S'il augmente G_v , il améliore R_{it} , ce qui va dans le sens d'une accélération de l'hydratation des liants hydrauliques. Cette propriété des ions Cl^- , évoquée au chapitre 2, est discutée lors du suivi physico-chimique.

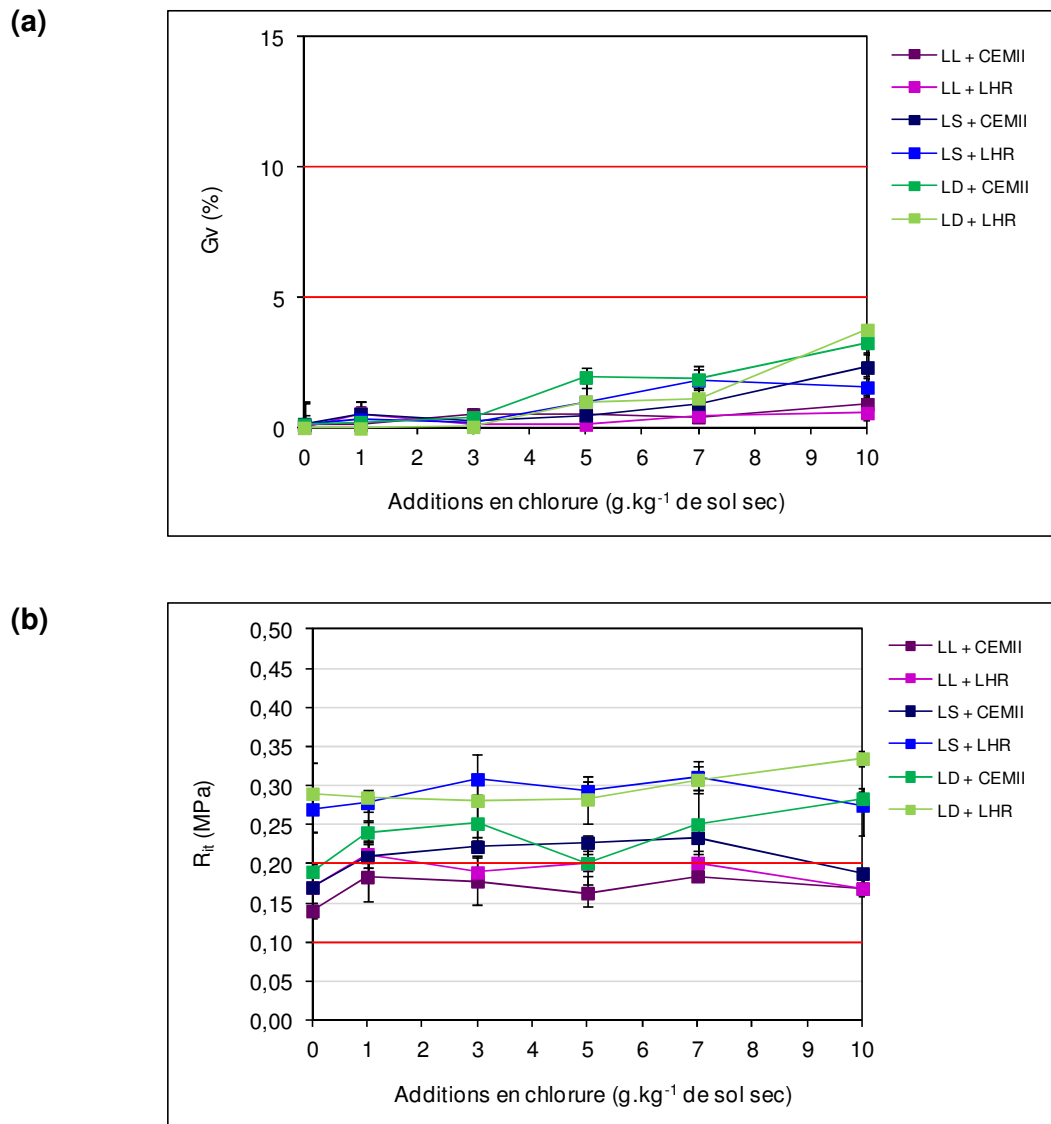


Figure 44. Aptitude au traitement avec addition de chlorure (sous la forme NaCl)
 (a) gonflement volumique (b) résistance à la traction indirecte

2. SUIVI DES PERFORMANCES MECANIQUES A LONG TERME

2.1. RESISTANCES A LA TRACTION INDIRECTE

Les essais de résistance à la traction indirecte R_{it} avec mesure du module d'élasticité E sont menés à 28, 90 et 180 jours sur des éprouvettes conservées en cure normale. L'évolution des R_{it} est retracée à la figure 45.

Pour LL, quels que soient le traitement et la concentration, les ions chlorure n'ont pas d'influence sur les R_{it} à 28 jours [figure 45a]. Ils les améliorent à 90 et 180 jours. L'anion permet alors d'assurer une résistance au gel du sol ($R_{it} \geq 0,25\text{MPa}$) à des échéances plus courtes que pour le sol témoin (360 jours). Quelle que soit la concentration, de 1 ou 10g.kg^{-1} , les performances développées sont proches pour un même traitement. La seule distinction apparaît pour LL + LHR : 1g.kg^{-1} est plus favorable au développement des R_{it} à 180 jours.

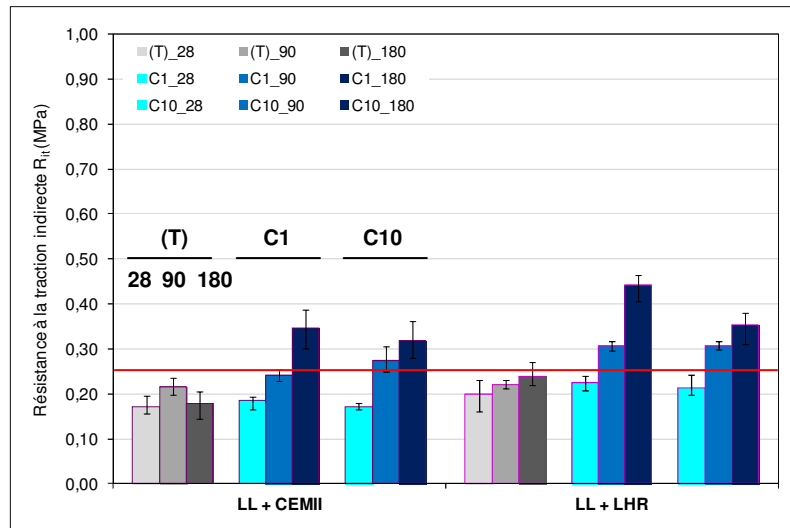
LS et LD montrent des comportements proches vis-à-vis du traitement appliqué [figure 45b et 45c]. En effet, lors d'un traitement au CEMII, la présence des ions chlorure améliore les R_{it} par rapport au sol témoin. Les performances obtenues avec 1 ou 10g.kg⁻¹ sont quasiment identiques, quelle que soit l'échéance.

Lors d'un traitement au LHR, le rôle bénéfique des chlorures n'est vérifié, pour toutes les échéances, qu'avec 1g.kg⁻¹. L'amélioration de R_{it} avec 10g.kg⁻¹ n'est quant à elle effective qu'à 28 jours, les performances du sol traité à 90 et 180 jours étant équivalentes à celles du sol témoin.

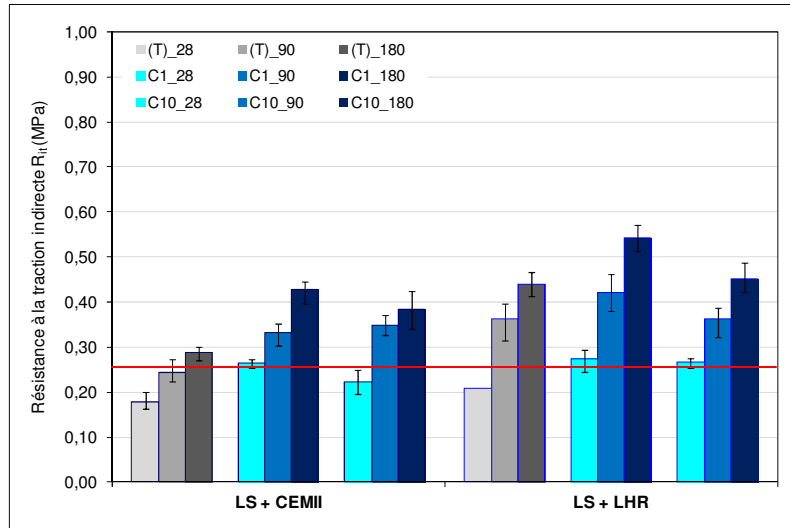
Ainsi, le chlorure de sodium NaCl n'est pas perturbateur de la solidification des trois sols traités au CEMII ou au LHR :

- NaCl améliore les R_{it} des 3 sols traités au CEMII et de LL + LHR, quelle que soit la quantité ajoutée ;
- à 1g.kg⁻¹, les ions chlorure améliorent les R_{it} de LS et de LD traités au LHR ;
- à 10g.kg⁻¹, les ions chlorure améliorent les R_{it} de LS et de LD traités au LHR à court terme et sont sans influence à long terme ;
- quels que soient le sol et le traitement, une addition de 1g.kg⁻¹ semble plus favorable au développement de R_{it} qu'une addition de 10g.kg⁻¹ sur le long terme ;
- une addition de 10g.kg⁻¹ est plus favorable au développement des R_{it} dans le cas d'un traitement au CEMII que dans le cas d'un traitement au LHR (taux d'amélioration par rapport aux sols témoins supérieurs).

(a)



(b)



(c)

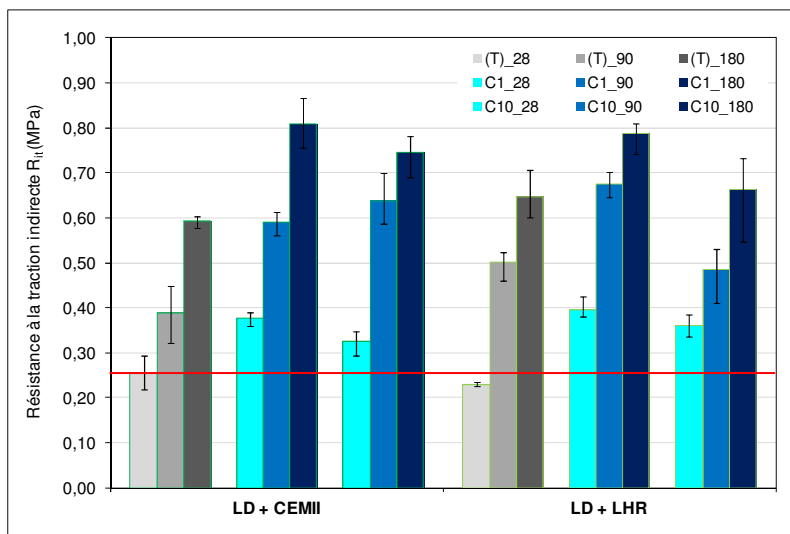


Figure 45. Résistances à la traction indirecte des sols témoins et des sols dopés en NaCl
(a) LL (b) LS (c) LD

Les R_{it} ayant été mesurées au cours des tests d'aptitude et lors du suivi des performances mécaniques, il apparaît intéressant de procéder à la comparaison des résultats sous l'influence de conditions de cure distinctes :

- lors des essais d'aptitude, les chlorures, à 1g.kg^{-1} , tendent à améliorer les R_{it} des sols traités. La tendance est vérifiée en cure normale ;
- lors des essais d'aptitude, les chlorures, à 10g.kg^{-1} , n'ont que peu d'influence sur les R_{it} de LL et de LS et améliorent celles de LD. 10g.kg^{-1} améliorent les performances des sols traités au CEMII et de LL + LHR en cure normale : les conclusions divergent ;
- les R_{it} , plus importantes avec un traitement au LHR qu'avec un traitement au CEMII en aptitude, peuvent être plus faibles en cure normale : c'est le cas de LD avec 10g.kg^{-1} .

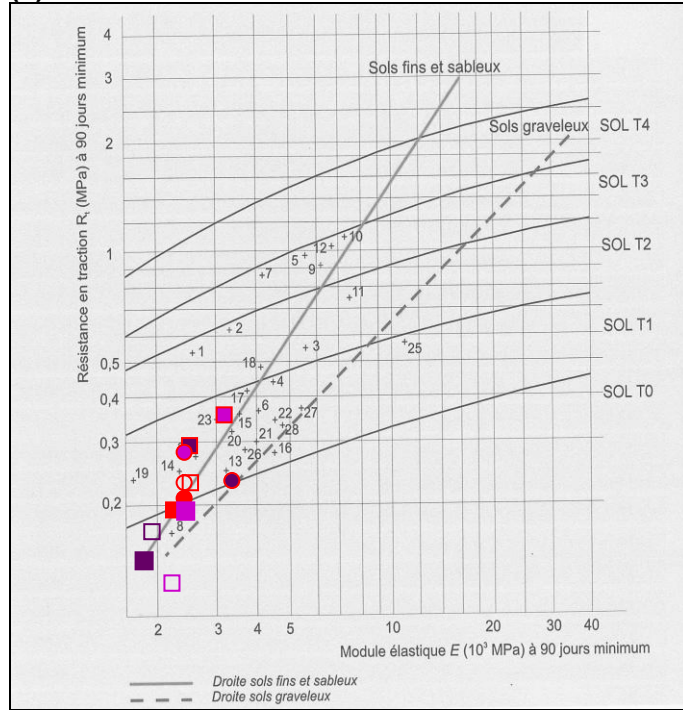
Ainsi :

- les résultats obtenus lors des essais d'aptitude ne présagent pas du comportement mécanique des sols conservés en cure normale, ce qui est en accord avec les conclusions de Cabane [2004] et de Le Borgne [2010] ;
- les conditions de cure des essais d'aptitude (immersion à 40°C) ne sont pas nécessairement plus défavorables que les conditions de cure normale. Cette observation rejoint les conclusions de Le Borgne [2010].

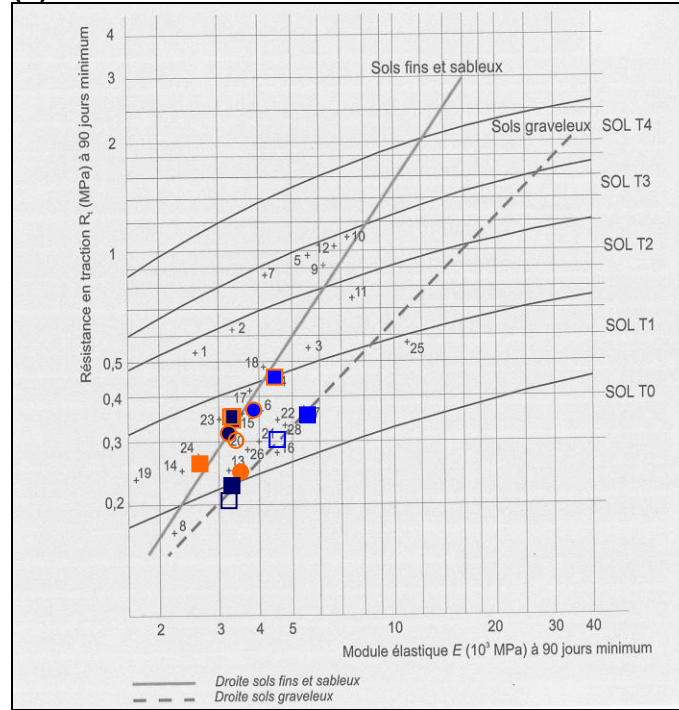
Si, aux regards des résultats précédents, NaCl ne semble pas perturbateur, et peut, dans certains cas, améliorer les performances mécaniques, il paraît intéressant de voir si sa présence peut amener le sol traité à une classe mécanique supérieure, permettant d'envisager le dimensionnement d'une couche d'assise de chaussée. La figure 46 positionne l'ensemble des couples (R_t ; E) obtenus à 90 et 180 jours, pour les 3 sols, les 2 concentrations en ions chlorure et les 2 formulations de traitement dans l'abaque du GTS 2007 :

- la résistance au gel étant obtenue pour $R_t \geq 0,20$ MPa, l'addition de chlorure permet de valider ce critère pour l'ensemble des formulations à 90 jours ;
- LL [figure 46a], en présence de chlorure, passe de la classe mécanique T0 à T1 ;
- LS [figure 46b], en présence de chlorure, se stabilise dans la classe T1, une migration vers la classe T2 s'opérant entre 90 et 180 jours. Le comportement de LS additionné de chlorure se rapproche de celui de sols fins à sableux tandis que le sol témoin était clairement ciblé sur celui de sols graveleux ;
- LD [figure 46c], en présence de chlorure, se place en classe T2, exception faite de la formulation LD + C10 + LHR à 90 jours qui reste en T1, classe équivalente à celle du sol témoin.

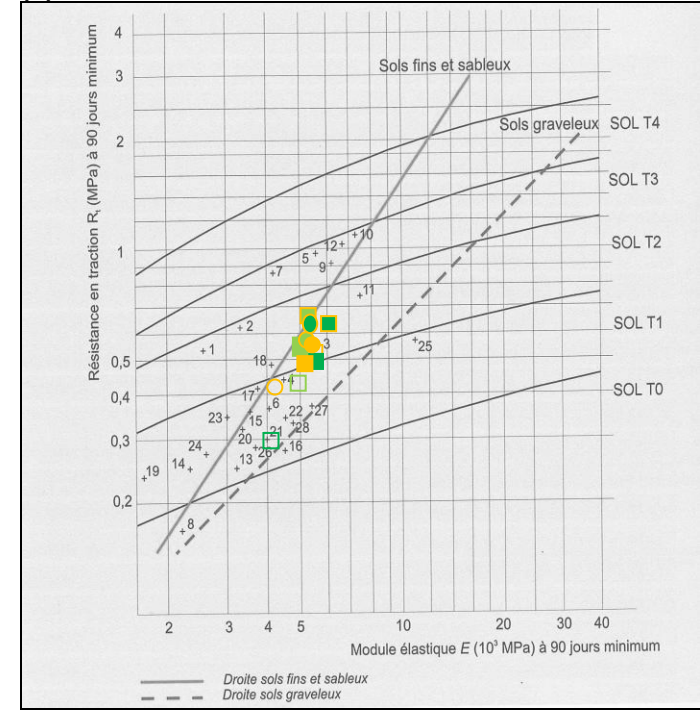
(a)



(b)



(c)



- LL + CEMII 90j
- LL + C1 + CEMII 90j
- LL + C10 + CEMII 90j
- LL + LHR 90j
- LL + C1 + LHR 90j
- LL + C10 + LHR 90j
- LL + CEMII 180j
- LL + C1 + CEMII 180j
- LL + C10 + CEMII 180j
- LL + LHR 180j
- LL + C1 + LHR 180j
- LL + C10 + LHR 180j

- LS + CEMII 90j
- LS + C1 + CEMII 90j
- LS + C10 + CEMII 90j
- LS + LHR 90j
- LS + C1 + LHR 90j
- LS + C10 + LHR 90j
- LS + CEMII 180j
- LS + C1 + CEMII 180j
- LS + C10 + CEMII 180j
- LS + LHR 180j
- LS + C1 + LHR 180j
- LS + C10 + LHR 180j

- LD + CEMII 90j
- LD + C1 + CEMII 90j
- LD + C10 + CEMII 90j
- LD + LHR 90j
- LD + C1 + LHR90j
- LD + C10 + LHR 90j
- LD + CEMII 180j
- LD + C1 + CEMII 180j
- LD + C10 + CEMII 180j
- LD + LHR 180j
- LD + C1 + LHR 180j
- LD + C10 + LHR 180j

Figure 46. Classes mécaniques des sols témoins et des sols dopés en NaCl

(a) LL (b) LS (c) LD

2.2. RESISTANCES A LA COMPRESSION SIMPLE

Les essais de résistance à la compression simple sont menés en parallèle aux essais de (R_{it} ; E). L'évolution des performances des sols traités, additionnés ou non de chlorure, est retracée sur la figure 47.

Pour LL + LHR, la présence des ions chlorure améliore les R_c , quelles que soient l'échéance ou la concentration [figure 47a]. Pour LL + CEMII, l'amélioration n'est significative qu'à partir de 90 jours, les performances étant équivalentes à celles du sol témoin à 28 jours.

Dans le cas d'un traitement au CEMII, les deux concentrations, de 1 et 10g.kg^{-1} , permettent d'accéder aux mêmes performances. Dans le cas d'un traitement au LHR, l'addition de 1g.kg^{-1} apparaît plus favorable que celle de 10g.kg^{-1} au cours du temps, la démarcation étant nette à 180 jours.

Pour LS + CEMII, 1 et 10g.kg^{-1} n'ont pas ou peu d'influence sur le développement des R_c à 28 et 90 jours. Toutefois, compte tenu des incertitudes, 1g.kg^{-1} apparaît plus favorable au développement des R_c que 10g.kg^{-1} . A 180 jours, les R_c sont supérieures à celles des sols témoins. Les performances sont alors équivalentes, quelle que soit la concentration d'addition.

Pour LD + CEMII, 1 ou 10g.kg^{-1} améliorent les R_c [figure 47c]. Les performances sont alors proches pour les deux concentrations, quelle que soit l'échéance.

Pour LS + LHR [figure 47b] et LD + LHR [figure 47c], 1g.kg^{-1} apparaît favorable au développement de R_c , avec des performances proches de celles des sols témoins à 28 et 90 jours et supérieures à celles des sols témoins à 180 jours. L'addition de 10g.kg^{-1} peut cependant amener aux configurations suivantes :

- pour LS + LHR, les ions chlorure entraînent un retard d'hydratation relativement important à 28 jours, qui est rattrapé à 90 puis à 180 jours avec des R_c équivalentes à celles du sol témoin ;
- pour LD + LHR, les ions chlorure ne semblent pas influencer les R_c à 28 et 90 jours. En revanche, à 180 jours, les performances sont significativement plus faibles que celles du sol témoin.

Ainsi, les ions chlorure de NaCl :

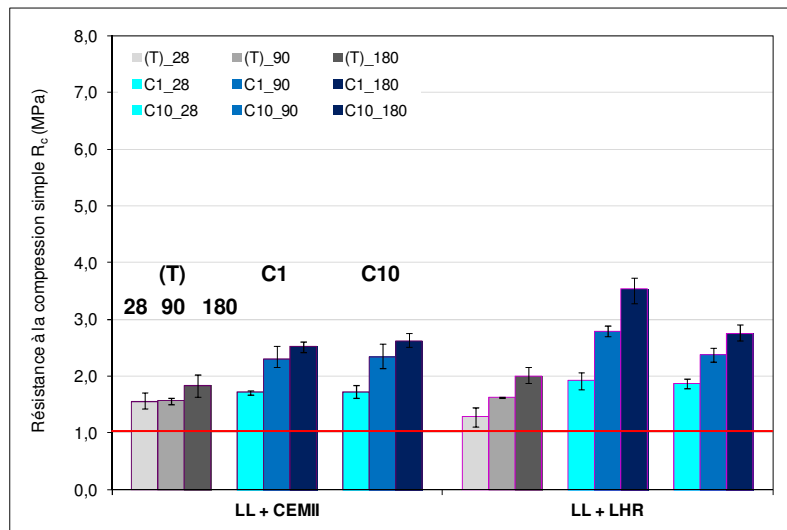
- ne sont pas perturbateurs de la solidification de LL + CEMII ou de LL + LHR et de LD + CEMII : les R_c sont améliorées quelles que soient la concentration ou l'échéance ;
- à 1g.kg^{-1} , ne sont pas perturbateurs de la solidification de LS + CEMII ou de LS + LHR et de LD + LHR ;
- à 10g.kg^{-1} , sont perturbateurs de la solidification de LS + LHR et de LD + LHR, pour différentes échéances. Cependant, la perturbation reste suffisamment faible pour que le seuil de 1MPa soit toujours atteint : la traficabilité de la couche est assurée.

Plus généralement :

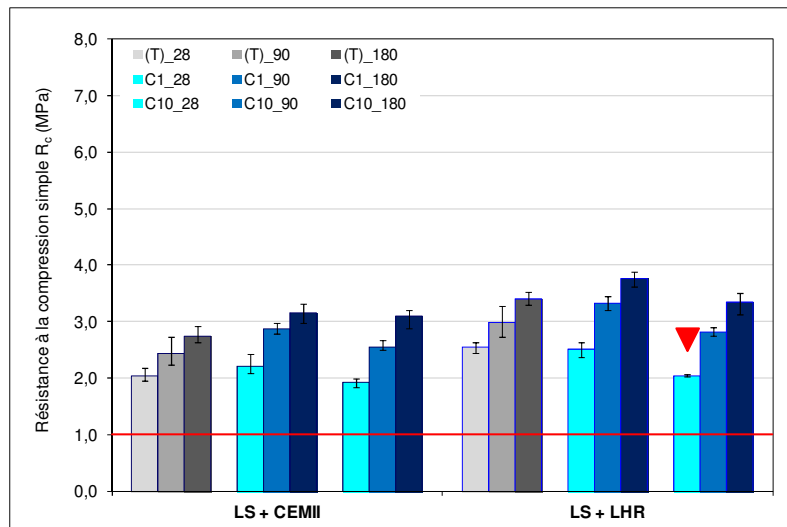
- l'addition de 1g.kg^{-1} , quel que soit le traitement appliqué, semble plus favorable au développement de R_c que l'addition de 10g.kg^{-1} ;
- avec 1 ou 10g.kg^{-1} , le traitement au CEMII, permet d'obtenir des performances équivalentes ;
- l'addition de 10g.kg^{-1} est plus favorable au développement des R_c dans le cas d'un traitement au CEMII que dans le cas d'un traitement au LHR.

Le Borgne [2010] fait état des résultats géotechniques comparables sur un limon dopé en chlorure (NaCl). En effet, l'addition de 1g.kg^{-1} à un limon traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII n'a pas d'influence sur le gonflement volumique, la résistance à la traction indirecte ou la résistance à la compression simple en cure normale, entre 2 et 180 jours. En revanche, pour une concentration de 8g de chlorure. kg^{-1} , Xing *et al.* [2009] mesurent une perte de 20% de résistance à la compression simple en cure normale, à 7, 28 et 90 jours de cure.

(a)



(b)



(c)

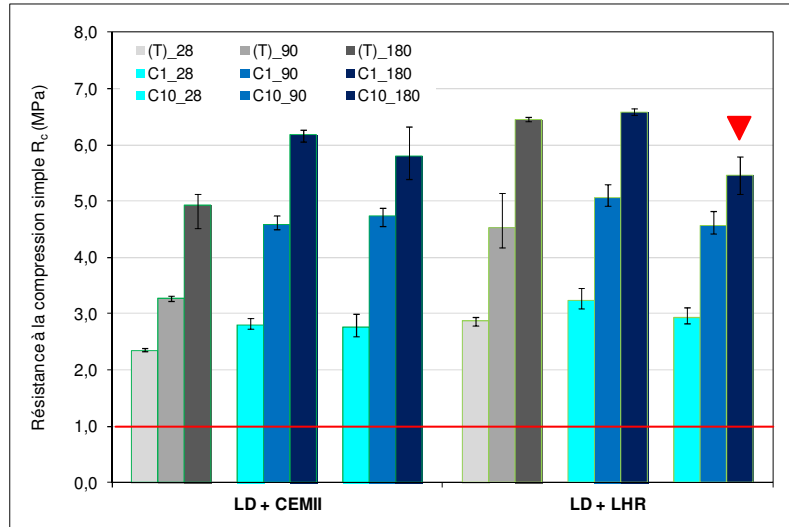


Figure 47. Résistance à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en NaCl
(a) LL (b) LS (c) LD

3. SUIVI PHYSICO-CHEMIQUE DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU DES SOLS DOPES

A 180 jours, si aucune perturbation due à l'ajout de NaCl n'a pu être relevée lors des essais de résistance à la traction indirecte, il a été établi qu'il existait une perturbation de la solidification pour LD + C10 + LHR lors des essais de résistance à la compression simple, dont les résultats sont reportés, pour l'ensemble des formulations, à la figure 48.

Les analyses physico-chimiques et microstructurales réalisées doivent permettre d'apporter quelques éléments d'explication de cette perturbation.

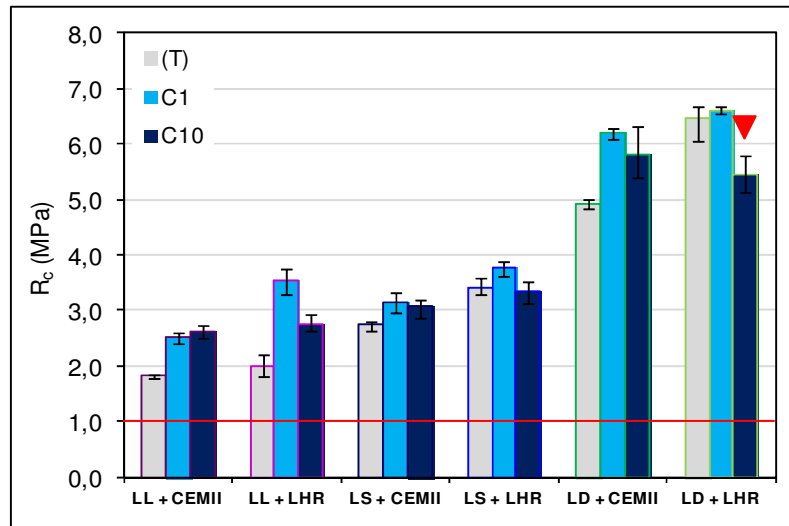


Figure 48. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en NaCl à 180 jours

Les compositions élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des éprouvettes de R_{cmax} à 180 jours des sols témoins et des sols additionnés de 1 et 10g de chlorure.kg⁻¹ sont reportées dans les tableaux 56, 57 et 58.

Quel que soit le sol, les concentrations en Mg, Pb, PO₄³⁻ restent inférieures aux limites de détection. Pour l'ensemble des sols traités au LHR, quelle que soit l'addition, les concentrations en Cr passent en dessous de la limite de détection.

Pour LL et LD, les concentrations en Cd et Zn sont aussi inférieures aux limites de détection. En revanche, LS se distingue avec une concentration en Zn qui passe au-dessus de la limite de détection uniquement pour LS + C10 + CEMII et des concentrations en Cd qui passent au-dessus de la limite de détection, quels que soient la concentration d'addition et le traitement.

En revanche, pour Fe, Si ou Ti, il est plus difficile de formuler des conclusions générales à l'ensemble des sols. Il est relevé une mobilisation de ces éléments dans la fraction soluble à l'eau des sols dopés en chlorure, de Fe dans un grand nombre de cas, de Si pour LL + C1 quel que soit le traitement et de Ti, essentiellement pour LL et LD.

Dans les tableaux 56 et 58 apparaissent les concentrations en Na soluble à l'eau. En effet, l'analyse de cet élément n'a été effectuée que pour LL et LD. L'apport de 1 et 10g.kg⁻¹ de Cl⁻ sous la forme NaCl implique respectivement une addition de 0,65 et 6,48g de Na⁺.kg⁻¹.

Tableau 56. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL témoin et dopé en NaCl (en mg.kg⁻¹)

| | LL + CEMII | | | | | | LL + LHR | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|--------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | (T) | | C1 | | C10 | | (T) | | C1 | | C10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R _c max (1,85MPa) | | R _c max (2,61MPa) | | R _c max (2,75MPa) | | R _c max (2,20MPa) | | R _c max (3,74MPa) | | R _c max (2,92MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| Cl ⁻ | 10,6 | 0,2 | 564,5 | 42,1 | 8813,1 | 2637,3 | 162,4 | 0,7 | 740,1 | 8,6 | 7075,9 | 371,2 |
| Na | 31,6 | 1,2 | 556,1 | 8,9 | 1161,7 | 5,9 | 138,3 | 4,4 | 620,8 | 65,1 | 1177,3 | 27,8 |
| Ca | 1224 | 31 | 325 | 77 | 366 | 165 | 1254 | 62 | 639 | 374 | 601 | 228 |
| K | 142,5 | 2,8 | 106,5 | 4,2 | 134,7 | 11,2 | 75,7 | 9,1 | 84,7 | 44,8 | 60,9 | 0,4 |
| S | 130,7 | 1,9 | 104,0 | 9,9 | 101,7 | 7,0 | 157,6 | 10,8 | 107,0 | 11,8 | 144,9 | 8,8 |
| Al | 40,0 | 0,6 | 44,2 | 5,5 | 61,3 | 2,7 | 38,6 | 1,2 | 41,9 | 10,6 | 35,6 | 19,2 |
| Sr | 3,21 | 0,10 | 1,49 | 0,10 | 2,17 | 0,30 | 2,76 | 0,23 | 3,18 | 1,42 | 2,42 | 0,26 |
| Cu | 0,558 | 0,012 | 0,455 | 0,022 | 0,200 | 0,125 | 0,662 | 0,024 | 0,433 | 0,029 | 0,318 | 0,035 |
| Ni | 0,552 | 0,007 | 0,328 | 0,243 | 0,262 | 0,098 | 0,403 | 0,005 | 0,295 | 0,010 | 0,206 | 0,033 |
| Cr | 0,118 | 0,006 | 0,044 | 0,002 | 0,173 | 0,275 | 0,050 | 0,004 | < LD | - | < LD | - |
| Si | < LD | - | 58,8 | 3,6 | < LD | - | 45,1 | 4,6 | 40,7 | 11,3 | < LD | - |
| Fe | < LD | - | 0,225 | 0,058 | 0,394 | 0,221 | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Ti | < LD | - | 0,010 | 0,002 | 0,009 | 0,001 | < LD | - | 0,010 | 0,003 | < LD | - |
| Cd | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Mg | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 446 | 5 | 321 | 45 | 2024 | 71 | 529 | 6 | 264 | 11 | 1986 | 9 |
| NO ₃ ⁻ | 25,5 | 0,2 | 92,4 | 6,2 | 1711,8 | 7,7 | 23,1 | 0,5 | 86,6 | 0,3 | < LD | - |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 12,18 | 0,02 | 11,77 | 0,03 | 11,57 | 0,03 | 12,40 | 0,01 | 11,76 | 0,01 | 11,33 | 0,03 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 57. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS témoin et dopé en NaCl (en mg.kg⁻¹)

| | LS + CEMII | | | | | | LS + LHR | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | (T) | | C1 | | C10 | | (T) | | C1 | | C10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R _c max (2,81MPa) | | R _c max (3,32MPa) | | R _c max (3,20MPa) | | R _c max (3,58MPa) | | R _c max (3,89MPa) | | R _c max (3,51MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| Cl ⁻ | 2,2 | 0,8 | 441,7 | 7,8 | 6189,1 | 194,9 | 43,3 | 1,3 | 857,6 | 96,9 | 7018,4 | 240,2 |
| Ca | 3654 | 99 | 1102 | 133 | 1096 | 5 | 2126 | 33 | 962 | 645 | 1399 | 50 |
| K | 277,6 | 8,3 | 165,4 | 3,6 | 282,5 | 25,9 | 144,7 | 1,5 | 117,6 | 52,3 | 125,6 | 4,4 |
| S | 43,5 | 0,9 | 231,7 | 12,2 | 88,9 | 17,1 | 92,2 | 4,2 | 118,2 | 16,6 | 190,4 | 5,6 |
| Al | 19,9 | 0,5 | 42,5 | 1,8 | 65,6 | 2,2 | 37,3 | 1,5 | 49,0 | 10,4 | 78,2 | 0,9 |
| Sr | 9,03 | 0,25 | 3,19 | 0,06 | 3,92 | 0,25 | 7,69 | 0,18 | 4,52 | 2,13 | 4,00 | 0,11 |
| Ni | 0,236 | 0,006 | 0,568 | 0,015 | 0,468 | 0,033 | 0,155 | 0,013 | 0,319 | 0,035 | 0,300 | 0,010 |
| Cr | 0,186 | 0,010 | 0,241 | 0,011 | 0,089 | 0,020 | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Cu | 0,133 | 0,013 | 0,338 | 0,011 | 0,332 | 0,146 | 0,308 | 0,007 | 0,500 | 0,090 | 0,453 | 0,013 |
| Si | < LD | - | 63,9 | 4,0 | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Fe | < LD | - | 0,265 | 0,033 | 0,322 | 0,021 | < LD | - | < LD | - | 0,237 | 0,078 |
| Cd | < LD | - | 0,007 | 0,001 | 0,008 | 0,001 | < LD | - | 0,008 | 0,001 | 0,007 | 0,001 |
| Ti | < LD | - | < LD | - | 0,051 | 0,085 | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | 0,048 | 0,080 | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Mg | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 146 | 6 | 614 | 30 | 1933 | 21 | 211 | 9 | 273 | 16 | 2046 | 9 |
| NO ₃ ⁻ | 15,5 | 0,3 | 88,9 | 0,19 | 1712,2 | 2,8 | 15,5 | 0,4 | 86,2 | 0,6 | < LD | - |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 12,62 | 0,02 | 11,95 | 0,01 | 11,60 | 0,03 | 12,42 | 0,01 | 11,91 | 0,01 | 11,53 | 0,01 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 58. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LD témoin et dopé en NaCl (en mg.kg⁻¹)

| | LD + CEMII | | | | | | LD + LHR | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | (T) | | C1 | | C10 | | (T) | | C1 | | C10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R _c max (5,01MPa) | | R _c max (6,27MPa) | | R _c max (6,33MPa) | | R _c max (6,66MPa) | | R _c max (6,66MPa) | | R _c max (5,79MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| Cl ⁻ | 5,6 | 0,7 | 296,4 | 8,9 | 6652,4 | 409,6 | 70,6 | 5,3 | 738,0 | 76,5 | 6803,4 | 610,9 |
| Na | 39,75 | 1,34 | 556,8 | 7,5 | 1091,1 | 44,1 | 149,2 | 1,7 | 631,7 | 50,5 | 1084,9 | 3,5 |
| Ca | 1542 | 54 | 498 | 213 | 196 | 185 | 1217 | 11 | 692 | 157 | 729 | 46 |
| K | 237,3 | 2,3 | 170,2 | 1,7 | 135,9 | 12,3 | 65,3 | 1,2 | 47,3 | 2,2 | 50,3 | 0,4 |
| S | 140,9 | 2,7 | 63,0 | 4,4 | 105,6 | 8,4 | 225,4 | 2,8 | 148,9 | 14,3 | 120,4 | 3,0 |
| Al | 32,0 | 0,3 | 54,3 | 2,0 | 57,8 | 10,2 | 74,2 | 1,1 | 68,0 | 2,2 | 72,8 | 0,8 |
| Sr | 6,94 | 0,07 | 3,20 | 0,20 | 1,85 | 0,54 | 3,27 | 0,05 | 2,74 | 0,15 | 3,04 | 0,06 |
| Cr | 0,560 | 0,012 | 0,418 | 0,013 | 0,341 | 0,282 | 0,043 | 0,005 | < LD | - | < LD | - |
| Fe | 0,182 | 0,018 | 0,557 | 0,033 | 0,446 | 0,173 | < LD | - | 0,363 | 0,070 | 0,338 | 0,005 |
| Ni | 0,099 | 0,014 | 0,132 | 0,004 | 0,097 | 0,084 | < LD | - | 0,110 | 0,011 | 0,095 | 0,002 |
| Cu | 0,064 | 0,007 | 0,073 | 0,012 | 0,107 | 0,108 | 0,115 | 0,005 | 0,169 | 0,018 | 0,104 | 0,004 |
| Ti | < LD | - | 0,009 | 0,002 | 0,011 | 0,003 | < LD | - | 0,008 | 0,000 | < LD | - |
| Cd | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Mg | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Si | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 475 | 7 | 216 | 10 | 1996 | 26 | 593 | 6 | 297 | 17 | 1957 | 16 |
| NO ₃ ⁻ | 15,05 | 0,34 | < LD | - | < LD | - | 15,15 | 0,60 | < LD | - | < LD | - |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 12,36 | 0,03 | 11,99 | 0,02 | 11,51 | 0,03 | 12,10 | 0,01 | 11,95 | 0,01 | 11,38 | 0,03 |

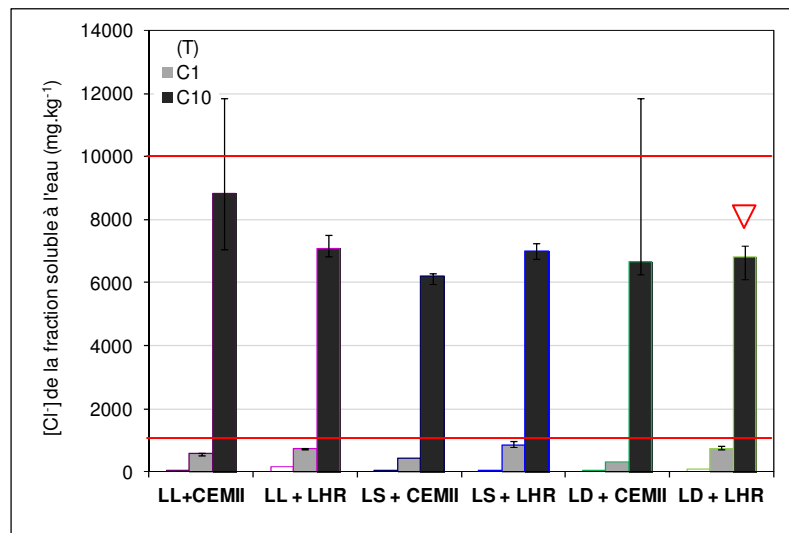
LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

L'analyse se base en premier lieu sur des constats simples. L'addition théorique de 1 et 10g.kg⁻¹ est confrontée aux valeurs de concentrations en Cl⁻ et Na⁺ solubles à l'eau mesurées sur les sols traités à 180 jours. La figure 49a montre que, malgré des apports équivalents, les six formulations n'enregistrent pas les mêmes concentrations en chlorure soluble à l'eau :

- la concentration en chlorure est inférieure à la concentration d'addition : une partie des chlorures peut donc être fixée soit par le sol avant le traitement, soit par le traitement ;
- les concentrations en chlorure soluble à l'eau sont supérieures avec un traitement au LHR pour une addition de 1g.kg⁻¹, conformément aux observations relevées sur les sols témoins. En revanche, pour une addition de 10g.kg⁻¹, il n'existe plus de distinction pour un traitement donné ;
- les concentrations en chlorure de la fraction soluble à l'eau représentent plus de 60% de l'addition de 10g.kg⁻¹, ce qui n'est pas aberrant puisque Brault et De Marsily [2001] ou Lampris *et al.* [2009] signalent que la rétention des chlorures par les hydrates cimentaires est généralement faible.

La figure 49b montre que pour une addition de 0,65g de Na⁺.kg⁻¹, la rétention des ions sodium par LL et LD, quel que soit le traitement, est quasiment nulle. Elle est légèrement plus importante dans le cas d'un traitement au CEMII, ce qui est aussi le cas pour les sols témoins. En revanche, lors de l'addition de 6,48g de Na⁺.kg⁻¹, la rétention est particulièrement importante, légèrement plus importante pour LD que pour LL, mais sans distinction entre les traitements.

(a)



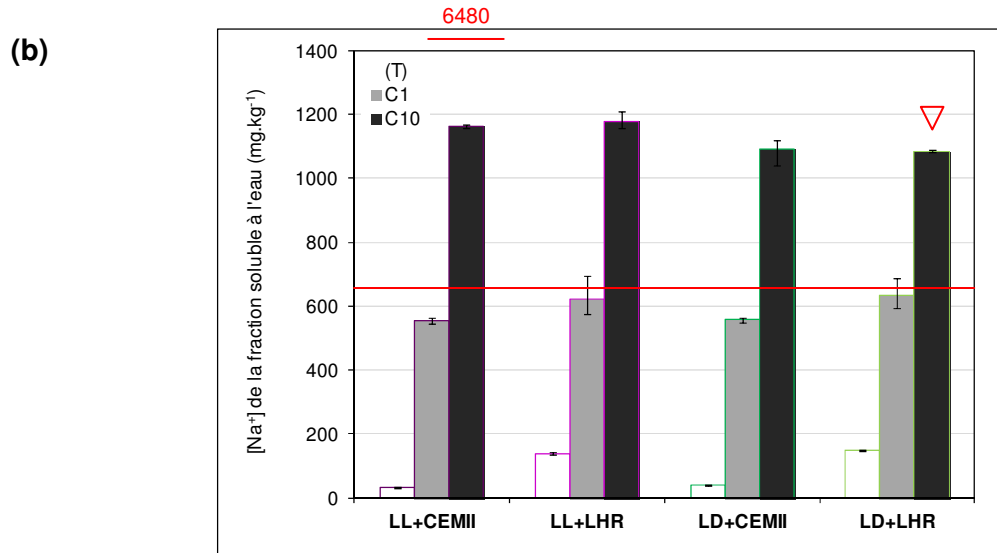


Figure 49. Concentrations en ions (a) Cl^- et (b) Na^+ de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en $NaCl$

Les tentatives de corrélations linéaires des concentrations en Na^+ ou en Cl^- de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en $NaCl$ avec les R_{cmax} développées montrent qu'il n'existe pas de lien direct. Ce constat est confirmé par une analyse statistique par régression PLS, confrontant aux performances mécaniques des sols dopés en chlorure, la composition élémentaire et anionique de leur fraction soluble à l'eau. Les performances mécaniques, R_{cmax} , R_{it} et E_{it} , ne sont elles-mêmes plus corrélées entre elles, contrairement à ce qui était observé pour les sols témoins. Les taux d'ajustement des modèles sont reportés en annexe 21.

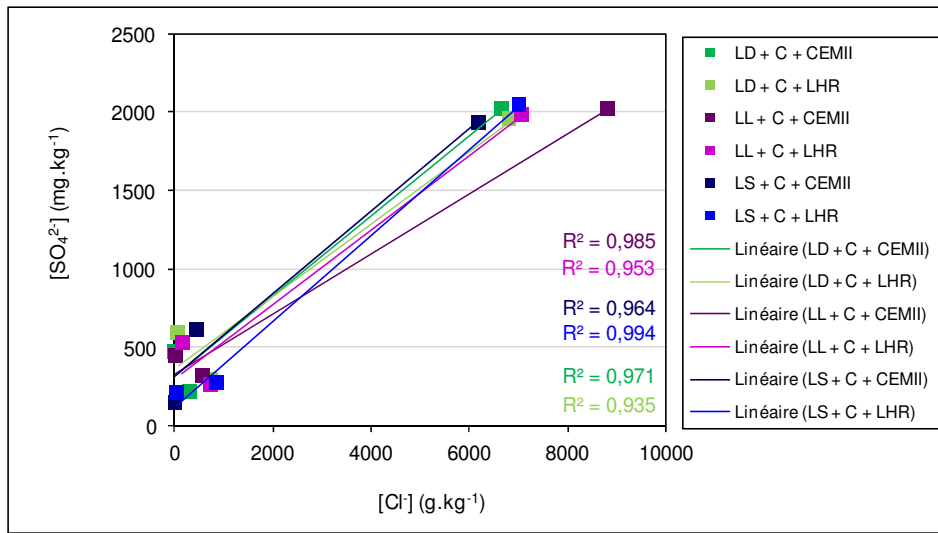
Les évolutions de concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en chlorure par rapport à celles des sols témoins, autres que celles de Na^+ et Cl^- , sont synthétisées dans le tableau 59.

Pour l'ensemble des sols dopés en chlorure, seules les concentrations en SO_4^{2-} sont corrélées aux concentrations en ions Cl^- : la figure 50a reporte les corrélations linéaires établies pour chacun des sols témoins et des sols dopés en chlorure et la figure 50b permet de visualiser la relation globale quels que soient le sol et le traitement. Ainsi, il apparaît que lorsque les concentrations en ions Cl^- augmentent, les concentrations en ions SO_4^{2-} augmentent. Cependant, aucune corrélation directe n'est établie entre les concentrations en ions SO_4^{2-} et le développement des R_{cmax} .

Tableau 59. Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en NaCl par rapport aux sols témoins

| | LL | | LS | | LD | |
|-------------------------------|---|--|---|--|---|---|
| Sol + CEMII | C1 | C10 | C1 | C10 | C1 | C10 |
| Diminution de concentration | Ca, Cr, Cu, K, Ni, Sr, S, SO ₄ ²⁻ | Ca, Cu, K, Ni, S, Sr | Ca, K, Sr | Ca, Cr, Sr | Ca, Cr, K, S, Sr, SO ₄ ²⁻ | Ca, Cr, K, Ni, S, Sr |
| Augmentation de concentration | Al, NO ₃ ⁻ | Al, Cr, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ | Al, Cr, Cu, Ni, S, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ | Al, Cu, K, Ni, S, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ | Al, Cu, Ni | Al, Fe, Cu, SO ₄ ²⁻ |
| Sol + LHR | C1 | C10 | C1 | C10 | C1 | C10 |
| Diminution de concentration | Ca, Cu, Ni, S, Si, SO ₄ ²⁻ | Al, Ca, Cu, K, Ni, S, Sr | Ca, K, Sr | Ca, K, Sr | Al, Ca, K, S, Sr, SO ₄ ²⁻ | Al, Ca, Cu, K, S, Sr |
| Augmentation de concentration | Al, K, Sr, NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Al, Cu, Ni, S, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ | Al, Cu, Ni, S, SO ₄ ²⁻ | Cu | SO ₄ ²⁻ |

(a)



(b)

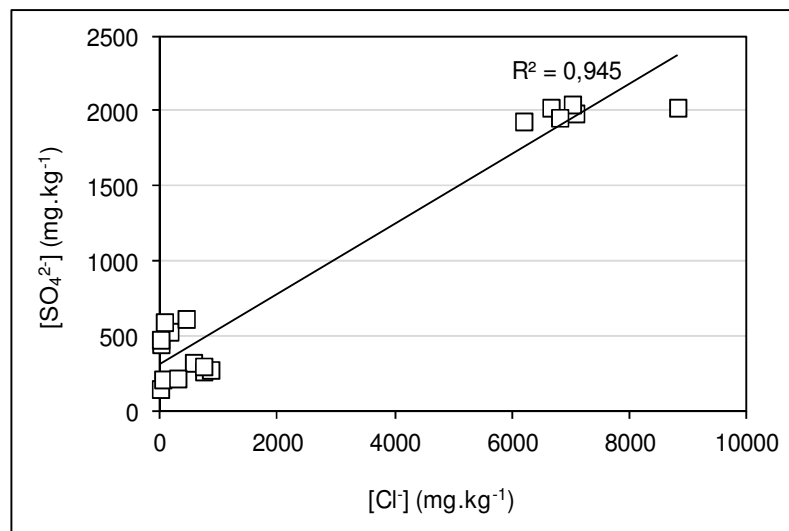


Figure 50. Evolution des concentrations en ions SO₄²⁻ de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en NaCl en fonction des concentrations en ions Cl⁻ (a) par sol (b) pour l'ensemble des sols

Toujours d'après le tableau 59, pour l'ensemble des sols dopés en chlorure, les concentrations en ions Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau diminuent par rapport à celles mesurées sur les sols témoins ce qui marque une réaction particulière avec l'ion chlorure. Cependant, aucune corrélation directe n'est établie entre les concentrations de ces deux ions. De même, aucun lien n'est établi entre les concentrations en Ca^{2+} et le développement des R_c max.

Aucun autre recoupement ne peut être formulé de manière systématique pour les 3 sols, les 2 concentrations d'addition et les 2 traitements, chaque formulation montrant des variations de concentrations par rapport aux sols témoins qui lui sont propres. Ainsi, malgré la perturbation de la solidification observée, LD + C10 + LHR ne se démarque de manière significative pour aucun des éléments considérés. Cette formulation est affectée par une diminution importante des concentrations en Ca, Sr, Cu, S, Al et K : la diminution de la concentration en Al et les faibles performances mécaniques peuvent être mises en relation avec la formation de chloroaluminate de calcium. Ceci doit être vérifié par une analyse minéralogique et microstructurale.

La synthèse bibliographique réalisée au chapitre 2 amène à considérer certaines relations physico-chimiques particulières.

La diminution des concentrations en Ca^{2+} peut être apparentée à la formation de chloroaluminate de calcium, ou sel de Friedel, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaCl}_2\cdot10\text{H}_2\text{O}$, évoquée par Suryavanshi *et al.* [1996], Malone *et al.* [1997], Cau Dit Coumes et Courtois [2003], Barberon *et al.* [2005], Medala [2055], Lubelli *et al.* [2006], Saikia *et al.* [2006] ou Elakneswaran *et al.* [2009] pour des matériaux cimentaires en présence d'ions chlorure ou par Xing *et al.* [2009] dans les sols traités. La formation de ce minéral peut être associée à des gonflements volumiques et à des pertes de performances mécaniques.

Afin de confirmer une présence potentielle du minéral, il faut viser une diminution des concentrations en Al^{3+} de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en chlorure. Cette tendance est vérifiée pour LL + C1 + CEMII, LL + C10 + LHR ainsi que pour LD + LHR quelle que soit la concentration d'addition. L'étude conjointe des évolutions de concentrations en Al^{3+} , Ca^{2+} et Cl^- a été réalisée. Ne faisant état d'aucune corrélation plausible, la formation d'un minéral contenant ces 3 éléments n'est pas vérifiée.

La corrélation Ca^{2+} - Cl^- peut aussi être rapprochée de la formation d'oxychlorures $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$, rapportée par Cau Dit Coumes et Courtois [2003] dans les matériaux cimentaires, en présence de concentrations supérieures à 0,3% par rapport à la masse de ciment. Les sols dopés en chlorure contiennent 1,67 à 16,67% d'ions chlorure par rapport à la masse de liants hydrauliques : la formation de ce minéral expansif doit être vérifiée par l'analyse minéralogique. Au cours de cette étude, le gonflement volumique des éprouvettes n'a pas été mesuré en cure normale.

Enfin, cette diminution des concentrations en Ca^{2+} semble favorable du point de vue de la durabilité du traitement des sols dopés en chlorure. En effet, Zamorani *et al.* [1989] évoquent

un effet nuisible des ions chlorure sur les matériaux cimentaires, sur le long terme, qui se traduirait par une augmentation des teneurs en calcium lessivé de la matrice cimentaire.

D'autres évolutions de concentrations ont été signalées dans le chapitre 2 pour des matériaux cimentaires ou des sols riches en chlorure traités :

- le CETE de l'Est [2009] évoque un relargage plus important de Zn et Pb avec l'augmentation de la concentration en chlorure dans le milieu. Ce phénomène n'est pas observé ici puisque les concentrations en Zn et Pb restent inférieures aux limites de détection, quelle que soit la combinaison sol-dopage-traitement. Aucune mesure n'ayant été effectuée entre le dopage en NaCl du sol et le traitement, la stabilisation des éléments traces est peut-être seulement associée à l'hydratation des produits de traitement ;
- l'amélioration des performances mécaniques est due à un effet accélérateur de prise attribué aux ions chlorure dans le domaine cimentaire. Selon Neville [2000] ou Juenger *et al.* [2005], les chlorures sont accélérateurs de l'hydratation des silicates de calcium, principalement des C₃S. Ils induisent un changement de l'alcalinité de la solution interstitielle ou agissent comme catalyseurs des réactions d'hydratation.

Du point de vue de la seule fraction soluble à l'eau, il reste difficile de vérifier cette hypothèse. En effet, les concentrations en silicium tendent à augmenter, ce qui va à l'encontre d'une formation de CSH due à l'hydratation de C₃S.

Toutefois, il faut prendre en considération que ce phénomène, décrit pour les matériaux cimentaires, se déroule dans les premières heures de l'hydratation des liants, tandis que les observations sont ici réalisées à 180 jours.

Par ailleurs, il est probable qu'il faille avoir recours à d'autres moyens d'analyses, physico-chimiques ou microstructurales, pour contrôler la synthèse de CSH. La définition de ces moyens reste en suspend, Skalny et Maycock [1975], Cau Dit Coumes et Courtois [2003], Juenger *et al.* [2005] ou encore Malliou *et al.* [2007] signalant que les mécanismes responsables de cette accélération aussi bien que les conséquences microstructurales sont encore mal compris.

L'influence microstructurale du dopage en chlorure des sols est évaluée.

4. ANALYSES MICROSTRUCTURALES : AIDE A L'INTERPRETATION D'UNE PERTURBATION DE LA SOLIDIFICATION

La figure 51 présente, au travers de trois clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB), la microstructure d'un échantillon prélevé sur l'éprouvette de LD + C10 + LHR présentant la résistance à la compression simple maximale (solidification perturbée). L'observation des sols témoins est présentée au chapitre 4 §IV.

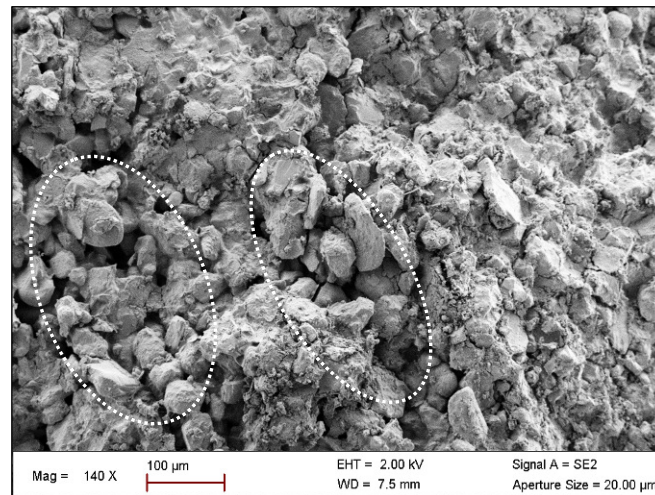
Si la structure en grumeaux du sol existe toujours [figure 51a ; grumeaux ciblés par des pointillés blancs], il semble que la pâte de ciment qui lie les grumeaux soit moins lisse et régulière [figure 51b et 51c] que pour le sol témoin.

Lors des observations, il a été relevé la présence de fissures qui morcellent la coque d'hydrates, laissant apparaître la présence de minéraux aciculaires. Ces minéraux sont

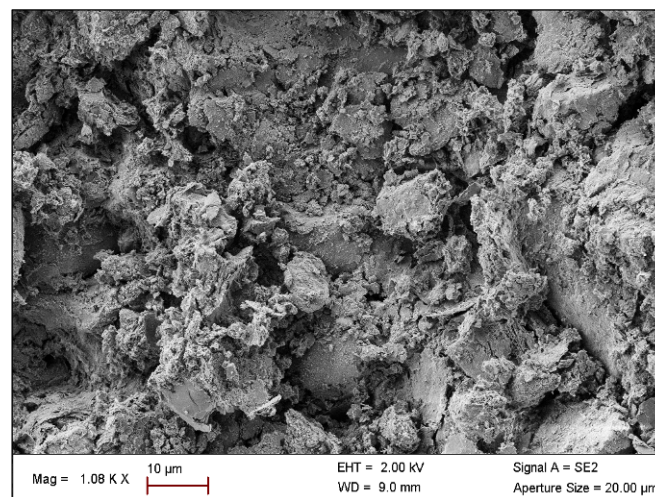
structurellement semblables à de l'ettringite mais il semble prématuré de conclure à une présence réelle. Neville [2000] relève la compétition qui existe entre les ions chlorure et les ions sulfate vis-à-vis de l'hydratation de C_3A , lors du gâchage de matériaux cimentaires avec de l'eau de mer. La corrélation positive $Cl^-SO_4^{2-}$ mise en avant précédemment semble s'opposer à cette notion de compétition.

La présence de chloroaluminate de calcium, telle qu'elle a été observée par Medala [2005] dans les matériaux cimentaires ou Xing *et al.* [2009] dans un sol traité, ne semble pas évidente. Ainsi, malgré la structure particulière observée au centre de la figure 51c [soulignée en pointillés rouges], il est hasardeux de prétendre à toute ressemblance avec la structure des chloroaluminates observés par Xing *et al.* [2009] [cf. Chapitre 2]. Une cartographie par EDX (Energy Dispersive X-Ray) ou EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) permettrait de localiser la présence de chlore et d'affiner l'analyse.

(a)



(b)



(c)

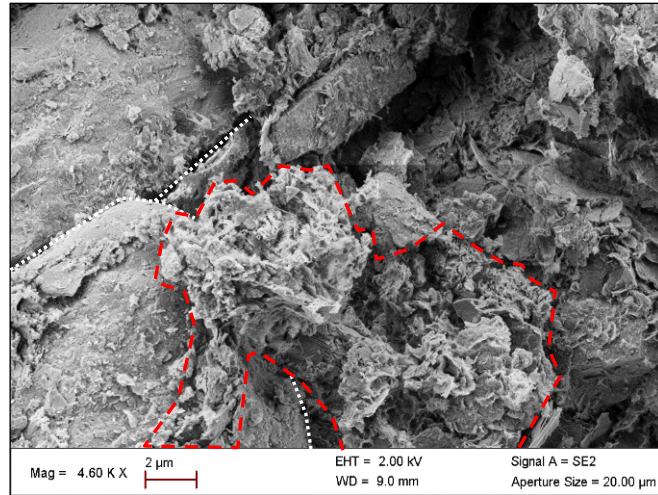


Figure 51. *Microstructure de LD + C10 + LHR*
(a) $\times 140$ (b) $\times 1080$ (c) $\times 4600$

Elaknesawaran *et al.* [2009] remarquent que l'efficacité de la rétention des chlorures, introduits sous la forme NaCl dans une pâte de ciment CEMI (E/C 0,5), dépend des phases par lesquelles ils sont retenus : sel de Friedel > portlandite (CH) > ettringite (CASH) > tobermorite (CSH). Ces phases minérales sont donc recherchées en DRX. Le tableau 60 présente la composition minéralogique estimative de LL + LHR et de LS + LHR, dopés à 3 et 10g.kg⁻¹, après les tests d'aptitude au traitement, ainsi que la composition minéralogique de LD + LHR, dopé à 1 et 10g.kg⁻¹, après 180 jours de cure normale.

La sélection des sols, LL et LS, a été discutée au chapitre 4 pour les sols témoins. Une distinction de comportement est observée à 3g.kg⁻¹. Il est donc recherché une variation des caractéristiques minéralogiques des sols dopés par rapport à celles des sols témoins. Les écarts performantiels les plus importants sont observés à 10g.kg⁻¹ : c'est à cette valeur de concentration que sont attendues les transformations les plus importantes.

Par ailleurs, LD + C10 + LHR est la seule configuration pour laquelle le dopage en chlorure s'avère perturbateur : la formation d'espèces minérales particulières pouvant expliquer la perturbation de la solidification est recherchée par comparaison au sol témoin, vu dans le chapitre 4, et au sol intégrant la concentration d'addition minimale.

Les CSH, CH, CAH, ettringite, halite et chloroaluminate de calcium, sont spécifiquement recherchés. Une recherche de minéraux intégrant Ca, Al, Fe, Si, S, O, H, Na, K, Cl, S, P, N est ouverte.

En aptitude, LL et LS montrent des variations de minéralogies propres, très différentes de celles des sols témoins. Quelques minéraux secondaires apparaissent, mais la présence éventuelle de NaCl n'est identifiée que pour LS. Cependant une probabilité de présence inférieure à 3% est trop faible pour pouvoir certifier que l'halite fait partie intégrante du sol dopé en chlorure.

Par ailleurs, l'analyse du diffractogramme de LS + C10 + LHR montre la présence d'alumine, Al₂O₃, qui n'est détectée pour aucune des autres formulations étudiées.

En cure normale, LD + LHR, entre 1 et 10g.kg⁻¹, est affecté par une augmentation de la teneur en calcite accompagnée de la disparition de NaCl dans le cortège minéral secondaire.

Tableau 60. Composition minéralogique des sols dopés en NaCl

| Caractéristiques minéralogiques | LL | | LS | | LD | |
|---|--------------------------------|--|---|---|---|--|
| Concentration d'addition en chlorure (mg.kg ⁻¹) | 3 | 10 | 3 | 10 | 1 | 10 |
| Conditions de cure | Aptitude | | | | Cure normale | |
| Quartz SiO ₂ (%) | 4 | 94 | 41 | 16 | 71 | 16 |
| Calcite CaCO ₃ (%) | 96 | 6 | 59 | 26 | 29 | 84 |
| Autre minéral (%) | - | - | - | Al ₂ O ₃ : 58 | - | - |
| Minéraux secondaires dont la probabilité de présence est comprise entre 1 et 3% | Fe ₂ O ₃ | Cu ₅ FeS ₄ Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ | <u>NaCl</u> Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃ | Cu ₅ FeS ₄ CaF ₂ <u>NaCl</u> | <u>NaCl</u> Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ |
| pH | non mesuré | | | | 11,95 (0,01) | 11,38 (0,03) |
| - : non détecté | | | | | | |

5. SYNTHÈSE ET DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DES IONS CHLORURE

Le tableau 61 récapitule les résultats de l'évaluation de l'influence de NaCl sur les caractéristiques physiques et mécaniques des trois sols. A partir de ce tableau et des observations énoncées auparavant, la synthèse suivante peut être établie :

- aucun impact négatif n'a été mis en évidence au cours des essais d'aptitude au traitement : la présence de chlorure provoque de légers gonflements volumiques et améliore la résistance à la traction indirecte dans la majorité des cas. Il est noté un changement du comportement entre les sols à partir de 3g.kg⁻¹.
- la présence de chlorure ne semble pas non plus perturber le développement des R_{it} en cure normale : si, dans certains cas, elle reste sans influence, elle peut aussi être un facteur d'amélioration. Une addition de 1g.kg⁻¹ semble alors plus favorable à l'amélioration des R_{it} qu'une addition de 10g.kg⁻¹, notamment pour LS et LD : l'action bénéfique des ions chlorure est soumise à un effet de seuil ;
- l'amélioration enregistrée va dans le sens d'une réutilisation du sol traité en couche d'assise : elle tend à réduire le délai de résistance au gel et/ou à augmenter la classe mécanique à 90 et 180 jours ;
- les ions chlorure affectent les R_c de LS + C10 + LHR à court terme ainsi que celle de LD + C10 + LHR à long terme : le seuil de 1MPa garantissant la circulation de la couche d'assise reste toutefois atteint ;
- en présence de chlorure, un traitement au CEMII est plus favorable qu'un traitement au LHR et une addition de 1g.kg⁻¹ est plus favorable qu'une addition de 10g.kg⁻¹ pour le développement des performances mécaniques en cure normale.

Le suivi physico-chimique et microstructural des sols dopés en chlorure apporte quelques informations complémentaires sur le rôle de NaCl :

- du point de vue physico-chimique, deux conclusions communes à l'ensemble des sols dopés ressortent. D'abord, il est associé à l'addition de chlorure une diminution des concentrations en calcium Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau. Cependant, les concentrations en Cl^- et Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau ne sont pas directement liées au développement des R_c . Ensuite, l'addition de Cl^- induit une augmentation des concentrations en sulfate de la fraction soluble à l'eau des sols traités. Celles-ci ne sont pas corrélées aux $R_{c,max}$;
- la microstructure de LD + C10 + LHR semble quelque peu perturbée par rapport au sol témoin. En effet, malgré une structure globale identique à celle du sol témoin, la pâte de ciment est disséminée en enchevêtrements irréguliers autour des grumeaux de sols ;
- dans LD + C10 + LHR à 180 jours, la présence de halite, de chloroaluminate de calcium ou de toute autre espèce minérale contenant du chlore, n'est pas détectée en DRX. D'autres analyses permettraient de localiser le chlore dans la structure, afin de se focaliser sur l'identification des espèces minérales associées.

Tableau 61. Synthèse des performances mécaniques avec addition de NaCl
(a) LL (b) LS (c) LD

(a)

| LL | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|----|---|---|----|---|------------------|
| Cl^- | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - G_v | Faible augmentation de G_v (< 5%) | | | | | Faible augmentation de G_v (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R_{it} | Amélioration de R_{it} | | | | | Amélioration de R_{it} | | | | Aucune influence |
| Cl^- | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R_{it} | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | | |
| R_c | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | | | Amélioration | | | | |

(b)

| LS | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|----------------------------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|
| Cl ⁻ | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R _{it} | Amélioration de R _{it} | | | | | Amélioration de R _{it} | | | | |
| Cl ⁻ | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R _{it} | Amélioration | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | Amélioration à 28 et 180j Aucune influence à 90j | | Amélioration à 28j Aucune influence à 90 et 180j | | |
| R _c | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | Aucune influence | | | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | Diminution à 28j (-20%) Aucune influence à 90 et 180j | | |

(c)

| LD | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|----------------------------|----------------------------------|---|----|---|----|---|---|---|--------------|----|
| Cl ⁻ | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R _{it} | Amélioration de R _{it} | | | | | Aucune influence | | | Amélioration | |
| Cl ⁻ | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R _{it} | Amélioration | | | | | Amélioration | | Amélioration à 28j Aucune influence à 90 et 180j | | |
| R _c | Amélioration | | | | | Amélioration à 28 et 180j Aucune influence à 90j | | Aucune influence à 28 et 90j Diminution à 180j (-15%) | | |

II. INFLUENCE DE L'ADDITION DE SULFATE

Le sulfate est apporté aux sols sous forme de sulfate de calcium dihydraté ou gypse, $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1. ESSAIS D'APTITUDE AU TRAITEMENT

La figure 52 présente les résultats des essais d'aptitude au traitement.

Le gonflement volumique G_v des sols [figure 52a] augmente lorsque la concentration en sulfate augmente. Une distinction entre les 3 sols apparaît à partir de $3\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de SO_4^{2-} :

- LS est alors affecté par des G_v très importants, dépassant le seuil de 5% pour $5\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ et de 10% pour $7\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$: le sol est déclaré inapte au traitement ;
- le G_v de LL franchit le seuil de 5% à $7\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$: le sol est qualifié de « douteux » au traitement ;
- le G_v de LD reste inférieur à 5%.

La résistance à la traction indirecte R_{it} [figure 52b] augmente pour les 6 formulations entre 1 et $3\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Avec $5\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, tandis qu'elles restent stables pour LL et LD, elles diminuent pour LS, passant en dessous des valeurs obtenues pour les sols témoins. Pour LL, le G_v ne s'accompagnant pas d'une baisse de R_{it} , il pourrait être invoqué une différence de conservation entre les éprouvettes confectionnées pour les mesures de résistances (éprouvettes confinées en étuis imperméables) et celles réalisées pour les mesures de gonflements (éprouvettes non confinées, enveloppées dans un textile perméable). Cependant, au cours de cette étude les essais mécaniques ont été réalisés sur les deux séries d'éprouvettes afin de s'affranchir de ce doute : les performances mécaniques sont équivalentes, quel que soit le mode de confinement.

Les G_v sont plus faibles pour les sols traités au LHR. Les R_{it} tendent à être plus importantes avec ce traitement. Toutefois, la distinction entre les deux traitements est nettement réduite pour une addition de $10\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Ainsi :

- le gypse n'est pas perturbateur pour LD : il augmente certes le G_v , flirtant avec la limite de 5% à $10\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, mais permet dans le même temps d'améliorer sa résistance ;
- les ions sulfate, au-delà de $7\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, sont perturbateurs de la solidification de LL, quel que soit le traitement, du point de vue des G_v uniquement, les R_{it} étant plus importantes que celles des sols témoins ;
- les ions sulfate, au-delà de $5\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, sont perturbateurs de la solidification de LS, tant par une augmentation importante des G_v que par une baisse des R_{it} , celles-ci devenant inférieures à celles des sols témoins. Le même type de perturbation est relevé par Le Borgne [2010] sur un limon dopé en gypse traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII.

En effet, ce sol, à 1g.kg^{-1} , enregistre un Gv de l'ordre de 0,5%, tandis qu'à 10g.kg^{-1} , il subit un Gv de 15%.

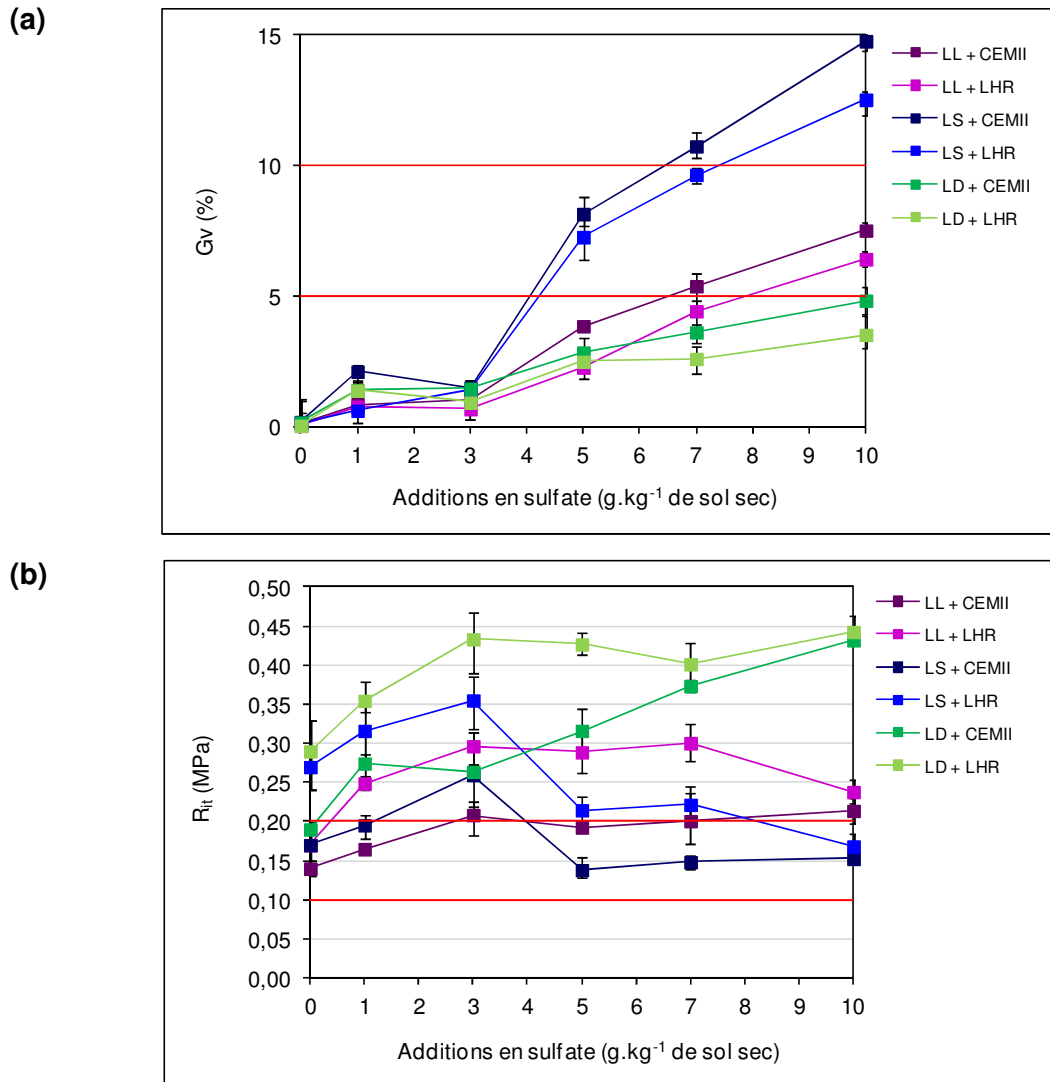


Figure 52. Aptitude au traitement avec addition de sulfate (sous la forme $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
(a) gonflement volumique (b) résistance à la traction indirecte

Il est intéressant d'observer qu'entre les trois sols, les gonflements se manifestent de manière différente. En effet, à 10g.kg^{-1} :

- LL présente des craquelures qui provoquent un écaillage localisé principalement sur les faces planes des éprouvettes ;
- LS est affecté par un gonflement uniforme ;
- LD est au contraire affecté par un gonflement ponctuel, formant de petits dômes, localisés autour des grains de gypse additionnés non dissous (points de nucléation potentiels de l'ettringite).

Cette différence de comportement peut être liée à différents paramètres, tels que la texture du sol (teneurs en sable, en limon et en argile), sa minéralogie, sa capacité de rétention des ions sulfate et sa composition élémentaire initiale, sa masse volumique sèche optimale, sa perméabilité, *etc.* Par exemple, LS est le sol qui présente les concentrations en S soluble à l'eau et en SO_4^{2-} les plus élevées, tandis que LD enregistre les plus faibles : lors de l'addition de gypse et après traitement, LS est le sol qui est affecté par les perturbations de la solidification les plus importantes (G_v et R_{it}) tandis que LD reste apte au traitement.

2. SUIVI DES PERFORMANCES MECANIQUES A LONG TERME

2.1. RESISTANCES A LA TRACTION INDIRECTE

La figure 53 présente l'évolution des résistances à la traction indirecte en cure normale.

Pour LL [figure 53a], 10g.kg^{-1} sont favorables au développement des R_{it} , quel que soit le traitement appliqué. Les performances sont équivalentes à celles du sol témoin traité à 28 jours. Elles sont ensuite supérieures à celles du sol témoin à 90 et 180 jours.

Pour LL toujours, 1g.kg^{-1} perturbe le développement des R_{it} à 28 jours, quel que soit le traitement. Les performances sont ensuite équivalentes à celles du sol témoin à 90 jours, puis nettement supérieures à 180 jours. A cette échéance, les R_{it} sont équivalentes à celles obtenues avec 10g.kg^{-1}

Pour LS [figure 53b], quels que soient le traitement et la concentration d'addition, de 1 ou 10g.kg^{-1} , les R_{it} sont supérieures à celles du sol témoin. Pour un même traitement, les résistances sont similaires pour les deux additions. Seule une légère différence apparaît à 28 jours avec un traitement au LHR : l'amélioration apportée par 10g.kg^{-1} est un peu moins importante que celle générée par 1g.kg^{-1} .

Pour LD + CEMII [figure 53c], le gypse ne perturbe pas le développement des R_{it} . Si avec 1g.kg^{-1} elles restent relativement proches de celles du sol témoin, compte tenu des incertitudes enregistrées, elles sont nettement améliorées avec 10g.kg^{-1} , quelle que soit l'échéance.

Les ions sulfate améliorent les R_{it} de LD + LHR à 28 jours, de manière identique pour les deux concentrations. A 90 jours, si les résistances restent supérieures à celles du sol témoin, elles sont plus faibles avec 1g.kg^{-1} qu'avec 10g.kg^{-1} . Les R_{it} tendent ensuite à diminuer : à 180 jours, les résistances du sol additionné de 10g.kg^{-1} sont équivalentes à celles du sol témoin ; elles sont plus faibles que celles du sol témoin avec 1g.kg^{-1} .

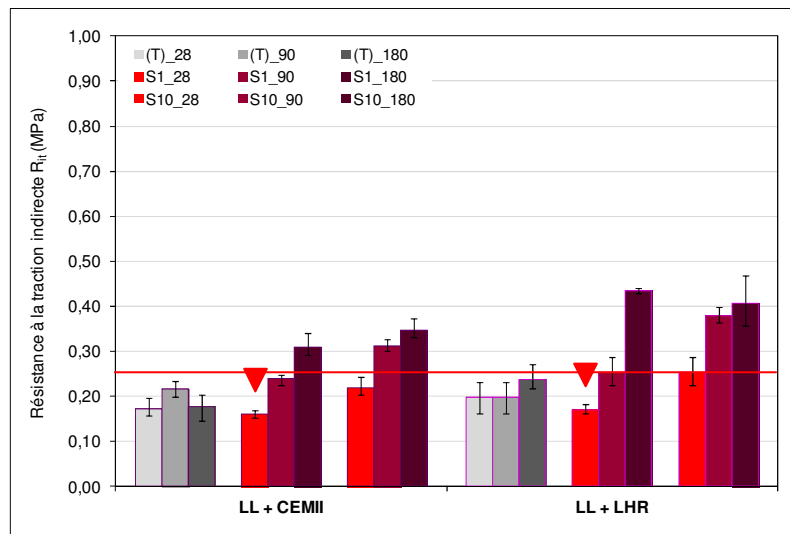
Ainsi :

- le sulfate de calcium $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ améliore les R_{it} de LS, quels que soient le traitement, la concentration et l'échéance ;
- pour LS, l'addition de 1g.kg^{-1} semble globalement plus favorable au développement des R_{it} que l'addition de 10g.kg^{-1} , les performances étant équivalentes à 180 jours ;

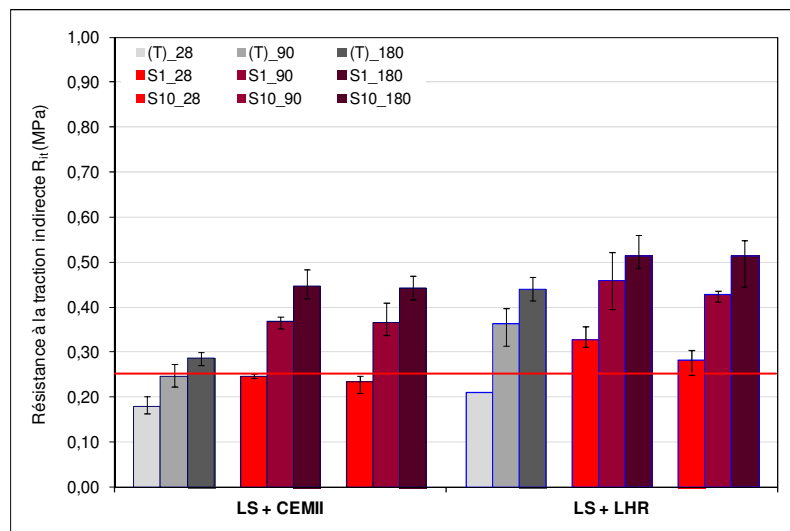
- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ améliore les R_{it} de LD + CEMII : l'addition de 10g.kg^{-1} est plus favorable au développement des R_{it} que l'addition de 1g.kg^{-1} , les performances étant équivalentes à 180 jours ;
- 1g.kg^{-1} perturbe la solidification de LL à 28 jours, quel que soit le traitement ;
- 1g.kg^{-1} perturbe la solidification de LD + LHR, entre 90 et 180 jours.

Dans les mêmes conditions, Le Borgne [2010] enregistre, pour le limon traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII, une amélioration de R_{it} de 22% à 1g.kg^{-1} et une diminution de R_{it} de 19% à 10g.kg^{-1} , par rapport au sol témoin. Cela ne correspond à aucun des comportements observés ici pour LL, LS et LD traités au CEMII.

(a)



(b)



(c)

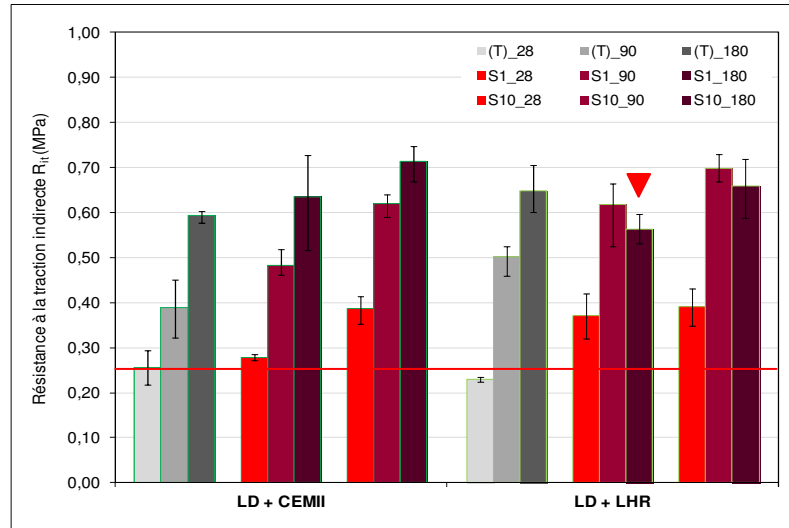


Figure 53. Résistances à la traction indirecte des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (a) LL (b) LS (c) LD

La comparaison des R_{it} obtenues au cours des tests d'aptitude au traitement à celles obtenues en cure normale montre que :

- lors des essais d'aptitude, les ions sulfate ont une influence négative sur les R_{it} des formulations LS + S10 + CEMII et LS + S10 + LHR. Lors du suivi des R_{it} en cure normale, ces deux formulations sont marquées par une augmentation des résistances par rapport aux sols témoins, quelle que soit l'échéance ;
- les formulations montrant des perturbations en cure normale, LL + S1 + CEMII, LL + S1 + LHR et LD + S1 + LHR, n'ont pas semblé affectées lors de l'immersion à 40°C ;
- les R_{it} , plus importantes avec un traitement au LHR qu'avec un traitement au CEMII en aptitude, peuvent être plus faibles en cure normale : c'est le cas de LD avec $1g.kg^{-1}$ ou avec $10g.kg^{-1}$ à 180 jours.

Il apparaît ainsi une nouvelle fois que :

- les résultats obtenus lors des essais d'aptitude ne préjugent pas du comportement mécanique des sols conservés en cure normale ;
- les conditions de cure des essais d'aptitude (immersion à 40°C) ne sont pas nécessairement plus défavorables que les conditions de cure normale.

Certains de ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Le Borgne [2010]. Néanmoins, ils ne sont pas transposables à l'ensemble des sols traités :

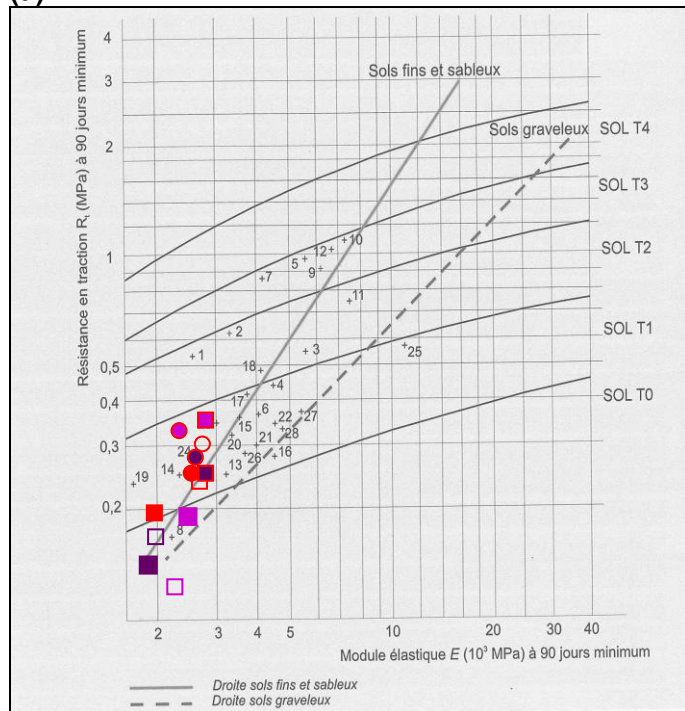
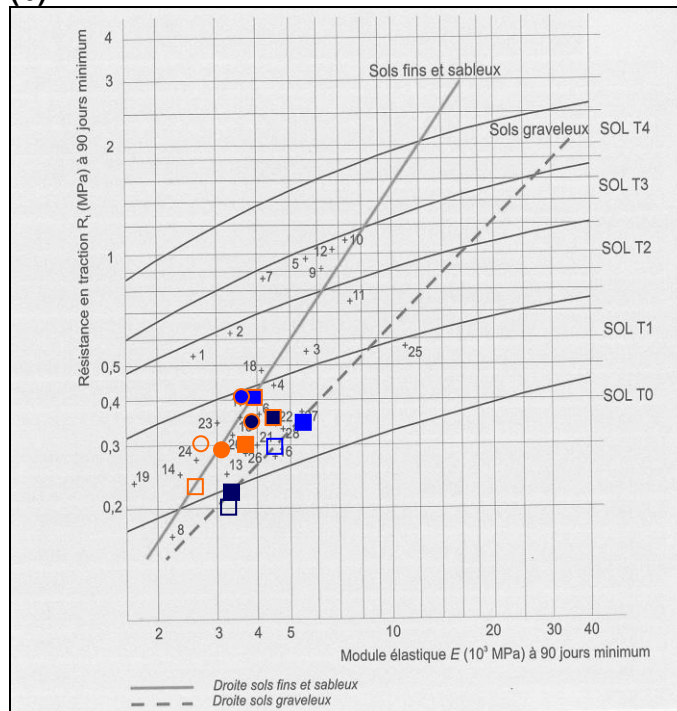
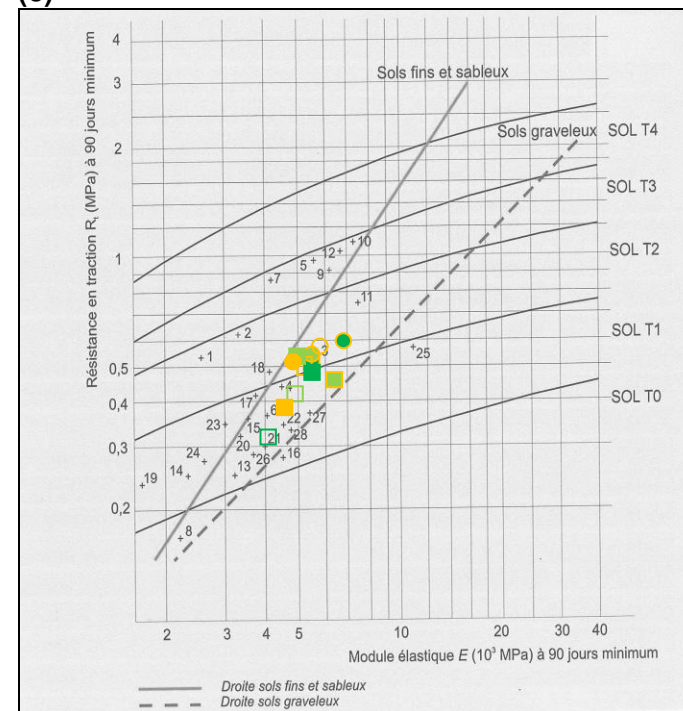
- les éprouvettes de sol contenant du gypse possèdent de bonnes caractéristiques mécaniques lorsqu'elles sont conservées en cure normale ;
- lorsqu'elles sont immergées, elles gonflent et les performances mécaniques sont plus faibles que celles du sol témoin ;

- l'augmentation de température de 20°C à 40°C ne pénalise pas l'aptitude au traitement d'un sol contenant du gypse.

La température de cure influe sur la cinétique d'hydratation des liants. Elle influe aussi sur la solubilité de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Dans le même temps, les conditions de cure interviennent probablement aussi sur le degré de mobilité des ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Les conditions de cure d'un essai d'aptitude favorisent la réaction de ces ions avec les C_3A , qui va se traduire par un développement ettringitique. Ces paramètres physico-chimiques doivent donc être suivis. Cabane [2004] a entrevu cette même nécessité en proposant la mise en relation des Gv et des teneurs en soufre total et en sulfate soluble à l'eau des sols traités mesurés lors d'essais d'aptitude au traitement.

La figure 54 positionne l'ensemble des couples (R_t ; E) obtenus à 90 et 180 jours, pour les 3 sols, les 2 concentrations d'addition en sulfate et les 2 formulations de traitement dans l'abaque du GTS 2007 :

- la résistance au gel étant obtenue pour $R_t \geq 0,20$ MPa, l'addition de sulfate permet de valider ce critère pour l'ensemble des formulations à 90 jours ;
- LL [figure 54a], en présence de sulfate, passe de la classe mécanique T0 à T1 ;
- LS [figure 54b], en présence de sulfate, se stabilise dans la classe T1, les couples évoluant vers la classe T2 entre 90 et 180 jours. Le comportement de LS dopé en sulfate se rapproche de celui des sols fins et sableux, les sols témoins se positionnant autour de la droite des sols graveleux ;
- LD [figure 54c], en présence de sulfate, se positionne dans la partie supérieure de la classe T1 et le long de la limite T1-T2 ;
- le couple correspondant à LD + S1 + LHR à 180 jours se positionne en dessous de celui du sol témoin, avec un déclassement de T2 en T1.

(a)**(b)****(c)**

- LL + CEMII 90j
- LL + S1 + CEMII 90j
- LL + S10 + CEMII 90j
- LL + LHR 90j
- LL + S1 + LHR 90j
- LL + S10 + LHR 90j
- LL + CEMII 180j
- LL + S1 + CEMII 180j
- LL + S10 + CEMII 180j
- LL + LHR 180j
- LL + S1 + LHR 180j
- LL + S10 + LHR 180j

- LS + CEMII 90j
- LS + S1 + CEMII 90j
- LS + S10 + CEMII 90j
- LS + LHR 90j
- LS + S1 + LHR 90j
- LS + S10 + LHR 90j
- LS + CEMII 180j
- LS + S1 + CEMII 180j
- LS + S10 + CEMII 180j
- LS + LHR 180j
- LS + S1 + LHR 180j
- LS + S10 + LHR 180j

- LD + CEMII 90j
- LD + S1 + CEMII 90j
- LD + S10 + CEMII 90j
- LD + LHR 90j
- LD + S1 + LHR 90j
- LD + S10 + LHR 90j
- LD + CEMII 180j
- LD + S1 + CEMII 180j
- LD + S10 + CEMII 180j
- LD + LHR 180j
- LD + S1 + LHR 180j
- LD + S10 + LHR 180j

Figure 54. Classes mécaniques des sols témoins et des sols dopés en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(a) LL (b) LS (c) LD

2.2. RESISTANCES A LA COMPRESSION SIMPLE

La figure 55 présente l'évolution des résistances à la compression simple en cure normale.

Pour LL + LHR [figure 55a], 1 ou 10g.kg⁻¹, améliorent les R_c, quelle que soit l'échéance. Les performances sont plus importantes avec 10g.kg⁻¹ qu'avec 1g.kg⁻¹.

Pour LL + CEMII, 10g.kg⁻¹ ne perturbent pas le développement des R_c. Elles sont équivalentes à celles du sol témoin à 28 jours et sont supérieures à 90 et 180 jours. 1g.kg⁻¹ retarde l'hydratation du CEMII à 28 jours. Les performances sont ensuite équivalentes à celles du sol témoin à 90 jours et supérieures à 180 jours. A 180 jours, les R_c développées avec 1g.kg⁻¹ sont proches de celles obtenues avec 10g.kg⁻¹.

Pour LS + CEMII [figure 55b], 1 ou 10g.kg⁻¹ ne perturbent pas les R_c. Les performances sont équivalentes à celles du sol témoin, quelle que soit l'échéance.

Pour LS + LHR, 1g.kg⁻¹ semble retarder l'hydratation à 90 jours. A 28 et 180 jours, les R_c sont cependant équivalentes à celles du sol témoin. 10g.kg⁻¹ retardent le développement des R_c à 28 jours mais n'influencent pas ou peu les performances à 90 et 180 jours.

Pour LD, 1g.kg⁻¹ ne perturbe pas le développement des R_c. Elles sont équivalentes à celles du sol témoin, quels que soient le traitement et l'échéance.

Pour LD + CEMII [figure 55c], 10g.kg⁻¹ améliorent les R_c, quelle que soit l'échéance. Pour LD + LHR, 10g.kg⁻¹ ne perturbent pas les performances à 28 et 90 jours : les R_c sont équivalentes à celles du sol témoin. Cependant, à 180 jours, les R_c sont inférieures à celles du sol témoin.

Ainsi, les ions sulfate, apportés sous forme de gypse :

- améliorent les R_c de LL + LHR et de LD + CEMII ;
- n'influencent pas les performances de LS + CEMII ;
- à 1 g.kg⁻¹, perturbent la solidification de LL + CEMII à 28 jours ;
- à 1 g.kg⁻¹, perturbent la solidification de LS + LHR à 90 jours ;
- à 10 g.kg⁻¹, perturbent la solidification de LS + LHR à 28 jours ;
- à 10 g.kg⁻¹, perturbent la solidification de LD + LHR à 180 jours.

Dans les mêmes conditions, Le Borgne [2010] enregistre, pour le limon traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII à 180 jours, une stabilité des R_c à 1g.kg⁻¹ et une diminution de R_c de 16% à 10g.kg⁻¹, par rapport au sol témoin. Dans le cas présent, aucun des 3 sols traités au CEMII ne présente ce comportement, aucune perturbation de la solidification n'étant décelée à 10g.kg⁻¹.

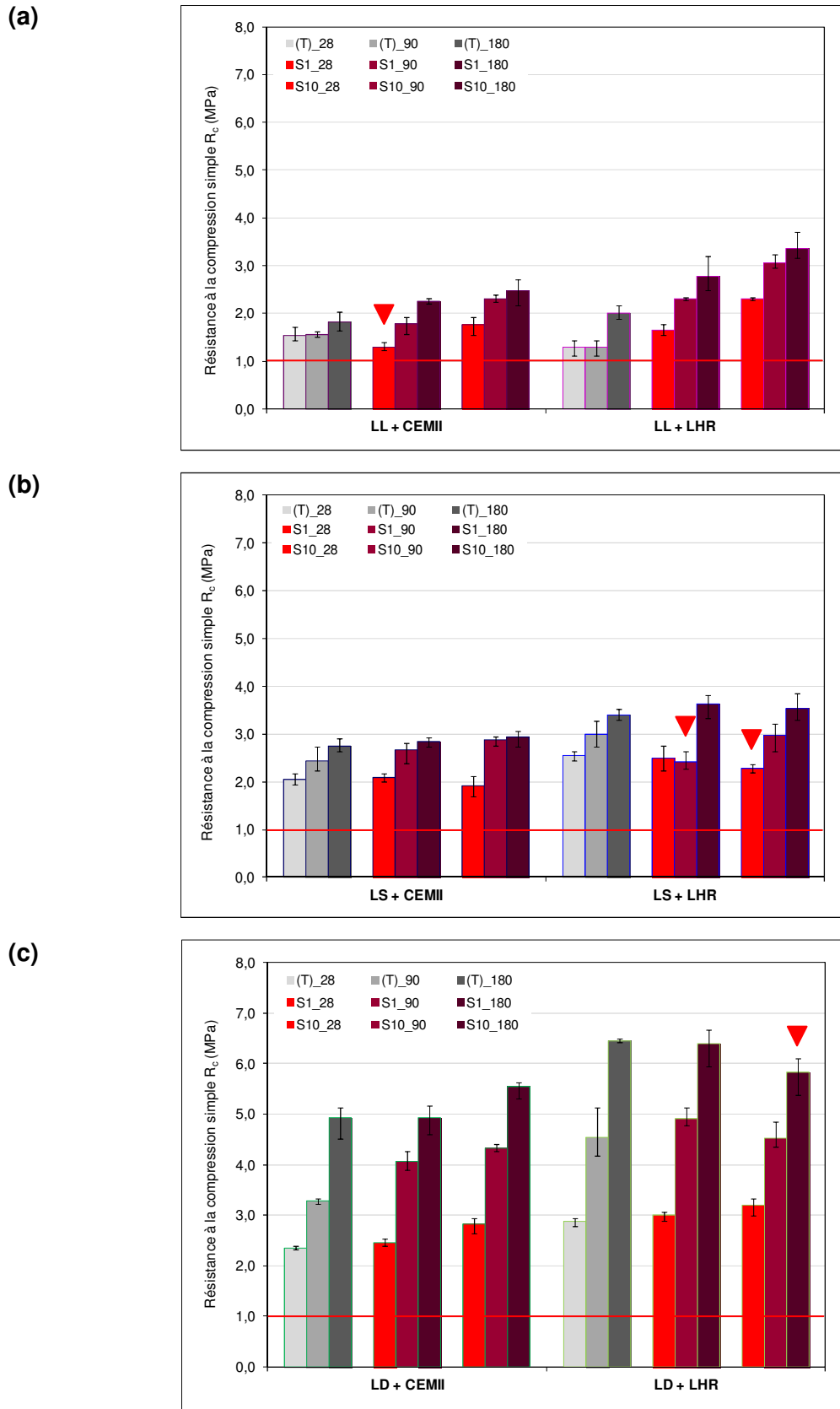


Figure 55. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) LL (b) LS (c) LD

Autrement dit :

- les effets perturbateurs se déclarent différemment selon le type de sol, le traitement et la concentration ;
- il n'est pas possible d'identifier un traitement plus favorable que l'autre pour résister au déroulement des réactions sulfatiques ;
- il n'est pas possible d'identifier une concentration en sulfate plus défavorable que l'autre. Cette remarque va à l'encontre des observations de Cordon [1962] ou Wang [2002] stipulant qu'un apport faible de sels de sulfate lors du traitement augmente R_c tandis que de fortes concentrations de sels de sulfate causent une fissuration et une réduction des résistances mécaniques. La définition du seuil de perturbation doit être actualisée en tenant compte du fait qu'une perturbation de la solidification à 1g.kg^{-1} ne s'accompagne pas nécessairement d'une perturbation plus importante à 10g.kg^{-1} . En effet, lors du suivi des R_c , cela a été observé pour LL + CEMII à 28 jours. Lors du suivi des R_{ii} , l'observation tient pour LL à 28 jours, quel que soit le traitement et pour LD + LHR à 180 jours ;
- en aucun cas il n'est constaté de défaillance suffisamment importante pour que le seuil de 1MPa ne soit validé.

3. SUIVI PHYSICO-CHIMIQUE DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU

A 180 jours, il a été établi qu'il existait une perturbation de la solidification due à la présence de gypse $\text{Ca}_2\text{SO}_4.2\text{H}_2\text{O}$:

- en traction indirecte, pour LD + S1 + LHR ;
- en compression simple, pour LD + S10 + LHR [figure 56].

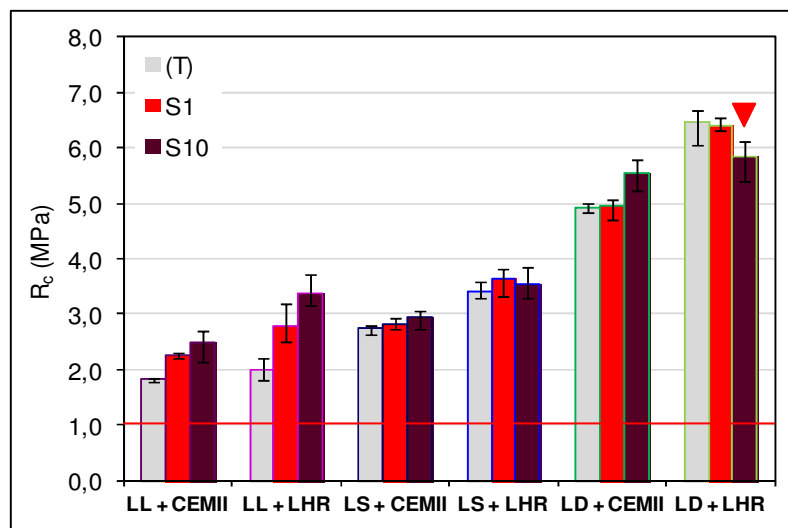


Figure 56. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ à 180 jours

Les compositions élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des éprouvettes de R_{cmax} à 180 jours des sols témoins et des sols additionnés de 1 et 10g de sulfate.kg⁻¹ sont reportées dans les tableaux 62 à 64. L'addition de 1 et 10g de sulfate.kg⁻¹ sous la forme CaSO₄.2H₂O implique un apport de 0,42 et 4,17g de Ca.kg⁻¹.

Remarque. Les extraits de sols dopés avec 10g de chlorure.kg⁻¹ n'ont pas été dilués pour l'analyse par ICP-AES. En revanche, suite aux problèmes techniques rencontrés lors de l'analyse des extraits de sols dopés en sulfate, les extraits de sols dopés avec 10g.kg⁻¹ de sulfate, de nitrate ou de phosphate ont été dilués par 5. Cette dilution entraîne un risque de perte d'informations pour les éléments présents en faible concentration dans la fraction soluble à l'eau, l'analyse par ICP-AES les faisant passer sous la limite de détection, ou pour Si, dont la limite de détection est élevée (3,869mg.L⁻¹).

Il faut tout d'abord relever que, quels que soient le sol, la concentration d'addition et le traitement, les concentrations en Pb, Zn et PO₄³⁻ restent inférieures aux limites de détection quelle que soit l'addition. C'est aussi le cas de Si pour LS et LD, ainsi pour LL dans le cas d'une addition de 10g.kg⁻¹. LL se distingue à 1g.kg⁻¹ par une concentration en Si supérieure à la limite de détection. A 10g.kg⁻¹, les concentrations en Cr sont également en dessous de la limite de détection, quel que soit le sol.

Par ailleurs, pour les trois sols, les concentrations en Fe, Mg et Ti passent au-dessus des limites de détection quels que soient la concentration d'addition et le traitement. Ces éléments sont donc spécifiquement surveillés dans la fraction soluble à l'eau des sols dopés en sulfate.

En revanche, il est plus difficile d'apporter des conclusions pour l'ensemble des sols en ce qui concerne Cd ou Ni.

Il convient de noter que la présence de Mg et Ti est dépendante des concentrations en SO₄²⁻ pour chaque sol. En effet, pour chacun, les coefficients de détermination R² de [Mg²⁺] = f ([SO₄²⁻]) et de [Ti²⁺] = f ([SO₄²⁻]) sont supérieurs à 0,900. Ainsi, l'addition de CaSO₄.2H₂O provoque, de manière directe, un passage de Mg et Ti dans la fraction soluble à l'eau des sols dopés. Cependant, cette corrélation directe n'est pas vérifiée pour l'ensemble des sols. De même, il n'est pas possible de lier les concentrations de Mg²⁺ et de Ti²⁺ au développement des R_{cmax} .

Tableau 62. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL témoin et dopé en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

| | LL + CEMII | | | | | | LL + LHR | | | | | |
|--------------------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| | (T) | | S1 | | S10 | | (T) | | S1 | | S10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R_c max (1,85MPa) | | R_c max (2,31MPa) | | R_c max (2,71MPa) | | R_c max (2,20MPa) | | R_c max (3,20MPa) | | R_c max (3,71MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| SO_4^{2-} | 446 | 5 | 504 | 21 | 3103 | 321 | 529 | 6 | 1052 | 37 | 4045 | 340 |
| Ca | 1224 | 31 | 789 | 57 | 2305 | 493 | 1254 | 62 | 1031 | 208 | 3321 | 60 |
| K | 142,5 | 2,8 | 147,4 | 8,1 | 196,8 | 10,6 | 75,7 | 9,1 | 59,7 | 2,0 | 97,6 | 7,4 |
| S | 130,7 | 1,9 | 242,4 | 13,8 | 1461,7 | 159,8 | 157,6 | 10,8 | 560,2 | 8,5 | 2380,2 | 97,8 |
| Al | 40,0 | 0,6 | 40,4 | 0,6 | 11,2 | 7,9 | 38,6 | 1,2 | 16,7 | 5,0 | 9,4 | 6,5 |
| Sr | 3,21 | 0,10 | 2,02 | 0,11 | 3,73 | 0,52 | 2,76 | 0,23 | 2,27 | 0,13 | 5,01 | 0,13 |
| Cu | 0,558 | 0,012 | 0,466 | 0,010 | 0,453 | 0,079 | 0,662 | 0,024 | 0,704 | 0,008 | 0,669 | 0,029 |
| Ni | 0,552 | 0,007 | 0,522 | 0,004 | 0,521 | 0,121 | 0,403 | 0,005 | 0,492 | 0,018 | 0,480 | 0,044 |
| Cr | 0,118 | 0,006 | 0,106 | 0,008 | < LD | - | 0,050 | 0,004 | 0,029 | 0,003 | < LD | - |
| Fe | < LD | - | 166,1 | 9,1 | 225,3 | 12,1 | < LD | - | 67,6 | 2,3 | 72,8 | 63,5 |
| Si | < LD | - | 54,7 | 0,5 | < LD | - | 45,1 | 4,6 | 75,2 | 11,9 | < LD | - |
| Mg | < LD | - | 0,294 | 0,037 | 1,501 | 0,218 | < LD | - | 0,346 | 0,042 | 1,709 | 0,192 |
| Ti | < LD | - | 0,015 | 0,002 | 0,064 | 0,012 | < LD | - | 0,012 | 0,001 | 0,059 | 0,005 |
| Cd | < LD | - | 0,006 | 0,002 | < LD | - | < LD | - | 0,006 | 0,002 | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| NO_3^- | 25,14 | 0,60 | 48,91 | 4,21 | < LD | - | 23,14 | 0,46 | 47,70 | 0,45 | < LD | - |
| Cl^- | 10,6 | 0,2 | 39,9 | 0,7 | 345,9 | 2,7 | 162,4 | 0,7 | 115,6 | 2,1 | 408,9 | 1,8 |
| PO_4^{3-} | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 12,18 | 0,02 | 10,74 | 0,02 | 10,85 | 0,01 | 12,40 | 0,01 | 10,62 | 0,02 | 10,56 | 0,03 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 63. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS témoin et dopé en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

| | LS + CEMII | | | | | | LS + LHR | | | | | |
|--------------------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| | (T) | | S1 | | S10 | | (T) | | S1 | | S10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R_c max (2,81MPa) | | R_c max (2,93MPa) | | R_c max (3,20MPa) | | R_c max (3,58MPa) | | R_c max (3,82MPa) | | R_c max (3,85MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| SO_4^{2-} | 146 | 6 | 159 | 23 | 963 | 41 | 211 | 9 | 144 | 10 | 1038 | 93 |
| Ca | 3654 | 99 | 452 | 38 | 1197 | 583 | 2126 | 33 | 1238 | 706 | 990 | 360 |
| K | 277,7 | 8,3 | 270,3 | 19,4 | 289,9 | 9,4 | 144,7 | 1,5 | 146,9 | 8,0 | 170,1 | 17,5 |
| S | 43,5 | 0,9 | 83,5 | 15,2 | 346,0 | 14,7 | 92,2 | 4,2 | 138,1 | 7,1 | 504,7 | 46,3 |
| Al | 19,9 | 0,5 | 12,6 | 16,5 | 13,4 | 8,4 | 37,3 | 1,5 | 29,1 | 22,2 | 10,9 | 9,2 |
| Sr | 9,03 | 0,25 | 5,71 | 0,96 | 5,32 | 0,60 | 7,69 | 0,18 | 5,76 | 1,18 | 4,66 | 0,58 |
| Ni | 0,236 | 0,006 | 0,309 | 0,022 | < LD | - | 0,155 | 0,013 | 0,241 | 0,013 | < LD | - |
| Cr | 0,186 | 0,010 | 0,204 | 0,013 | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Cu | 0,133 | 0,013 | 0,230 | 0,007 | 0,349 | 0,048 | 0,308 | 0,007 | 0,404 | 0,015 | 0,474 | 0,033 |
| Fe | < LD | - | 304,1 | 21,8 | 328,5 | 10,5 | < LD | - | 165,5 | 9,0 | 194,7 | 20,1 |
| Mg | < LD | - | 0,224 | 0,024 | 1,332 | 0,545 | < LD | - | 0,259 | 0,032 | 1,071 | 0,095 |
| Ti | < LD | - | 0,014 | 0,003 | 0,076 | 0,014 | < LD | - | 0,012 | 0,002 | 0,071 | 0,009 |
| Cd | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Si | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| NO_3^- | 15,55 | 0,33 | 46,57 | 0,30 | 448,64 | 4,41 | 15,50 | 0,43 | 45,81 | 0,14 | 457,53 | 2,22 |
| Cl^- | 2,2 | 0,8 | 35,3 | 0,2 | 337,3 | 1,3 | 43,3 | 1,3 | 65,79 | 0,18 | 401,3 | 13,6 |
| PO_4^{3-} | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 12,62 | 0,02 | 11,12 | 0,03 | 10,77 | 0,03 | 12,42 | 0,01 | 10,77 | 0,01 | 10,64 | 0,02 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 64. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LD témoin et dopé en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

| | LD + CEMII | | | | | | LD + LHR | | | | | |
|--------------------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| | (T) | | S1 | | S10 | | (T) | | S1 | | S10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R_c max (5,01MPa) | | R_c max (5,07MPa) | | R_c max (5,79MPa) | | R_c max (6,66MPa) | | R_c max (6,55MPa) | | R_c max (6,11MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| SO_4^{2-} | 475 | 7 | 581 | 28 | 2549 | 216 | 593 | 6 | 207 | 14 | 3290 | 68 |
| Ca | 1542 | 54 | 792 | 358 | 2329 | 243 | 1217 | 11 | 413 | 21 | 2619 | 140 |
| K | 237,2 | 2,3 | 179,8 | 5,5 | 86,9 | 0,8 | 65,3 | 1,2 | 96,7 | 2 | 102,2 | 5,5 |
| S | 140,9 | 2,7 | 390,3 | 15,2 | 1703,9 | 189,4 | 225,4 | 2,8 | 214,2 | 8,0 | 1938,6 | 80,7 |
| Al | 32,0 | 0,3 | 15,7 | 19,6 | 5,1 | 1,5 | 74,2 | 1,1 | 24,4 | 37,5 | 7,5 | 4,1 |
| Sr | 6,94 | 0,07 | 3,34 | 0,34 | 4,82 | 0,27 | 3,27 | 0,05 | 3,08 | 0,38 | 5,65 | 0,33 |
| Cr | 0,560 | 0,012 | 0,675 | 0,004 | < LD | - | 0,043 | 0,005 | < LD | - | < LD | - |
| Fe | 0,182 | 0,018 | 202,493 | 6,212 | 99,288 | 0,904 | < LD | - | 109,1 | 2,6 | 116,8 | 6,3 |
| Ni | 0,099 | 0,014 | 0,173 | 0,020 | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Cu | 0,064 | 0,007 | 0,112 | 0,006 | 0,311 | 0,030 | 0,115 | 0,005 | 0,144 | 0,006 | 0,284 | 0,037 |
| Mg | < LD | - | 0,271 | 0,022 | 1,322 | 0,408 | < LD | - | 0,246 | 0,060 | 1,160 | 0,155 |
| Ti | < LD | - | 0,014 | 0,001 | 0,075 | 0,001 | < LD | - | 0,011 | 0,002 | 0,062 | 0,003 |
| Cd | < LD | - | < LD | - | 0,018 | 0,016 | < LD | - | 0,001 | 0,002 | < LD | - |
| Pb | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Si | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| Zn | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| NO_3^- | 5,63 | 0,73 | 45,09 | 0,03 | < LD* | - | 15,15 | 0,60 | 44,78 | 0,13 | < LD* | - |
| Cl^- | 15,05 | 0,34 | 37,7 | 0,1 | 387,1 | 6,8 | 70,6 | 5,3 | 66,0 | 1,7 | 389,7 | 6,6 |
| PO_4^{3-} | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| pH | 12,36 | 0,03 | 10,75 | 0,02 | 10,73 | 0,03 | 12,10 | 0,01 | 10,73 | 0,01 | 10,75 | 0,01 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

La figure 57a montre que, malgré des apports équivalents en sulfate, les six formulations n'enregistrent pas les mêmes concentrations en sulfate soluble à l'eau après 180 jours de cure :

- les concentrations en sulfate mesurées sont inférieures à la concentration d'addition, excepté pour LL + S1 + LHR ;
- les ions sulfate, quelle que soit leur concentration d'addition, semblent fixés davantage par LS que par les deux autres sols ;
- pour les sols dopés en sulfate, il n'existe pas de distinction entre les traitements valable pour les trois sols ;
- pour les sols traités au CEMII, les différences de concentrations en sulfate entre les sols témoins et les sols dopés à 1g.kg^{-1} sont faibles ;
- pour LS, quel que soit le traitement, et pour LD + LHR, les concentrations en SO_4^{2-} après une addition de 1g.kg^{-1} sont inférieures à celles des sols témoins. L'hétérogénéité du dopage n'est pas remise en cause étant donné les faibles incertitudes mesurées. Ainsi, la distinction entre les sols est mise en avant par des capacités de rétention des ions différentes, notamment pour LS par rapport à LL, l'immobilisation des ions SO_4^{2-} ayant probablement lieu avant même qu'il ne soit procédé au traitement. Il est plus difficile de conclure pour LD, le phénomène ne se produisant qu'après un traitement au LHR.

La figure 57b montre des évolutions particulières des concentrations en Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en gypse :

- pour un apport théorique de $0,42\text{g.kg}^{-1}$, les concentrations en Ca^{2+} sont inférieures à celles des sols témoins, excepté pour LL + S1 + LHR. Elles sont cependant supérieures à la concentration d'addition. Les concentrations minimales enregistrées pour LS et LD, quel que soit le traitement, sont très proches de ce seuil ;
- pour une addition supérieure, les concentrations en Ca^{2+} mesurées sont inférieures à $4,17\text{g.kg}^{-1}$, concentration d'addition théorique ;
- à $4,17\text{g.kg}^{-1}$, LS présente une fraction soluble à l'eau avec des concentrations en calcium inférieures à celles des sols témoins.

La diminution importante des concentrations en Ca, pour l'ensemble des sols, est hypothétiquement rapprochée d'une formation d'ettringite. Cette tendance doit être vérifiée.

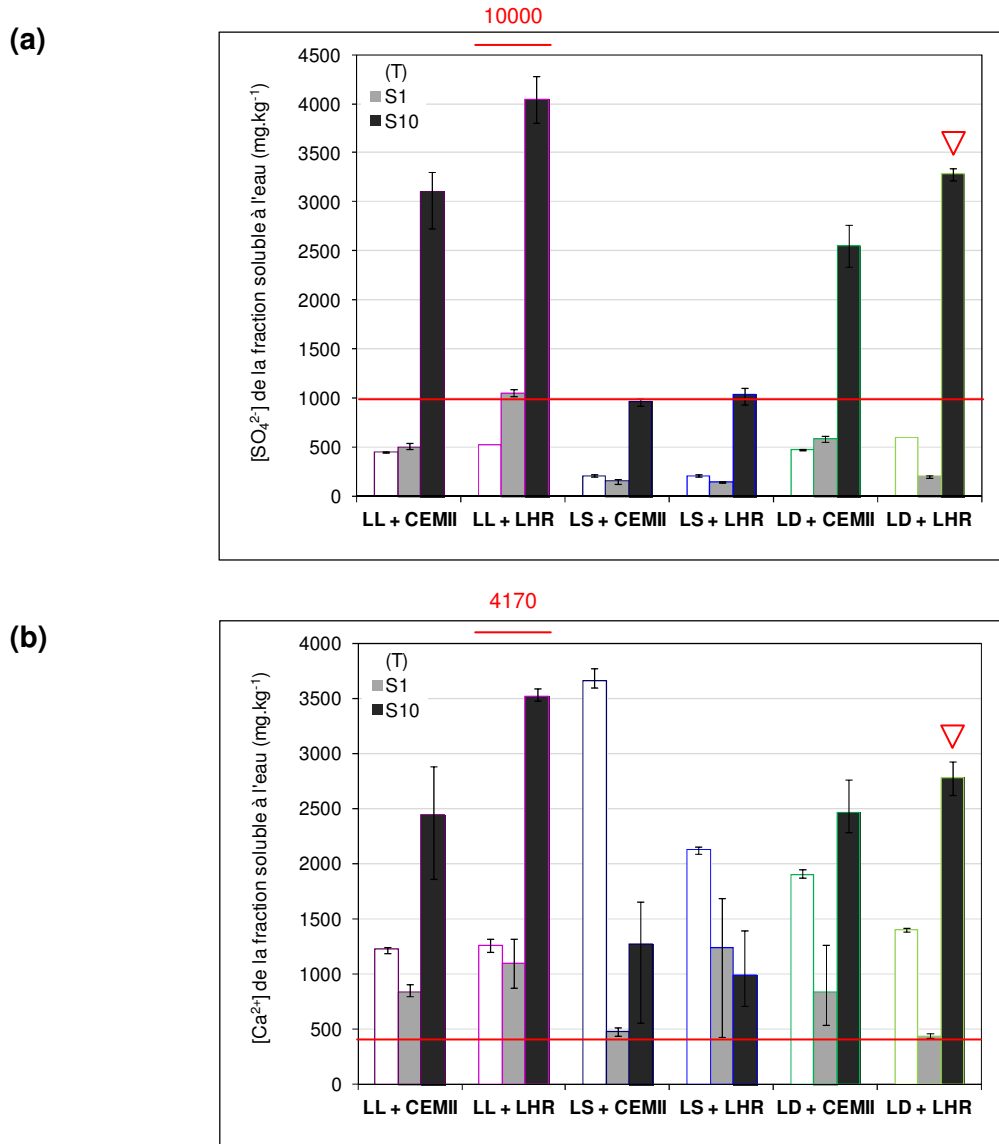


Figure 57. Concentrations en ions (a) SO_4^{2-} et (b) Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4.2H_2O$

La figure 58 montre les relations existantes entre les concentrations en ions Ca^{2+} , S^{2+} et SO_4^{2-} des sols témoins et des sols dopés en gypse. S'il existe bien une corrélation entre les concentrations de ces éléments, il n'existe pas de corrélation significative de ces concentrations avec le développement des résistances à la compression simple des sols dopés en $CaSO_4.2H_2O$.

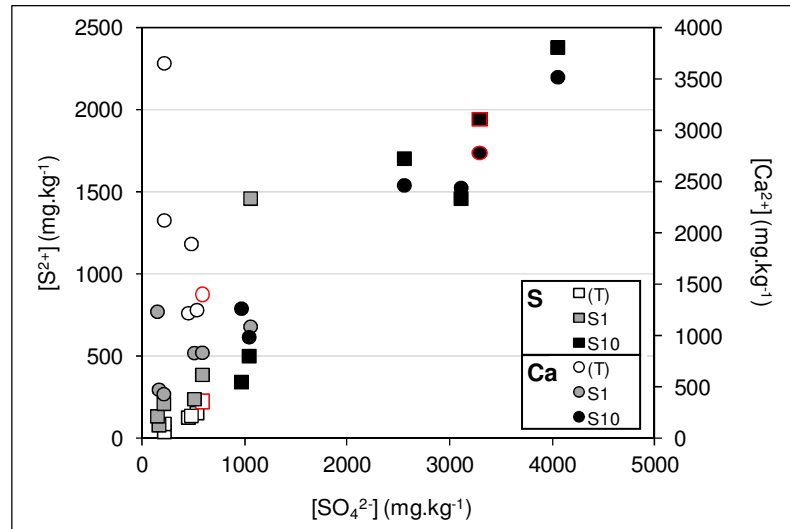


Figure 58. Evolution des concentrations en ions Ca^{2+} et S^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en fonction de la concentration en ions SO_4^{2-}

En complément des évolutions de concentrations en Ca^{2+} (et en Sr, dont le comportement est équivalent), S^{2+} et SO_4^{2-} , les évolutions des autres concentrations élémentaires et anioniques des sols dopés en gypse par rapport aux concentrations des sols témoins sont reportées dans le tableau 65.

Il est tentant de rapprocher les diminutions de concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-} d'une formation d'ettringite. En effet, dans les sols, en présence d'ions sulfate, le risque de perturbation de la solidification est associé à un gonflement volumique important dû à la formation de ce minéral [Sherwood 1962 ; Mitchell 1986 ; Hunter 1988 ; Rajasekaran *et al.* 1997 ; Wild *et al.* 1999 ; Baryla *et al.* 2000 ; Wang 2002 ; Harris *et al.* 2004 ; Cabane 2004 ; Little *et al.* 2005 ; Rajasekaran 2005 ; Beaucour et Raynaud 2008 ; Le Borgne 2010]. L'ettringite se forme par réaction entre plusieurs sources de sulfate, de calcium et d'alumine aux dépens de la formation des CAH et CSH. Aussi, pour confirmer sa présence dans les sols dopés en gypse, une immobilisation de l'aluminium Al^{3+} est ciblée.

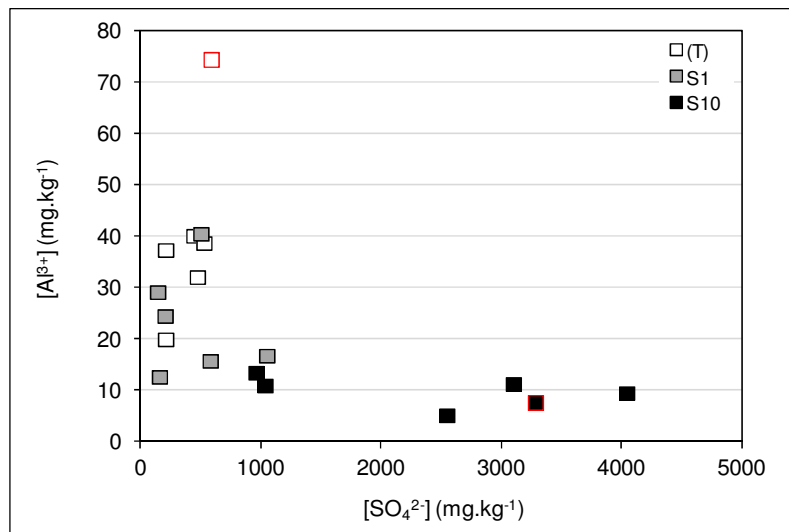
La concentration en Al^{3+} diminue par rapport à celle du sol témoin pour l'ensemble des formulations, excepté pour LL + S1 + CEMII. L'évolution de la concentration en Al^{3+} en fonction de la concentration en SO_4^{2-} dans les sols dopés en gypse est représentée à la figure 59a. La diminution de concentration en aluminium soluble est plus importante avec 10g.kg^{-1} qu'avec 1g.kg^{-1} .

Si, dans le cas des sols témoins et des sols dopés à 1g.kg^{-1} , les concentrations en Al^{3+} soluble à l'eau ne sont pas spécifiquement liées aux R_c max, il est possible d'envisager une relation linéaire entre ces paramètres pour les sols dopés à 10g.kg^{-1} [figure 59b] : la présence d'ettringite doit être recherchée au cours des analyses microstructurales.

Tableau 65. Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par rapport aux sols témoins

| | LL | | LS | | LD | |
|-------------------------------|--|----------------------|---|--|---|-----------------------|
| Sol + CEMII | S1 | S10 | S1 | S10 | S1 | S10 |
| Diminution de concentration | Cr, Cu, Ni | Al, Cu, Ni | Al, K | Al | Al, K | Al, K |
| Augmentation de concentration | Al, K, NO_3^- , Cl^- | K, Cl^- | Cr, Cu, Ni, Cl^- , NO_3^- | Cu, K, Cl^- , NO_3^- | Cr, Cu, Fe, Ni, Cl^- , NO_3^- | Cu, Fe, Cl^- |
| Sol + LHR | S1 | S10 | S1 | S10 | S1 | S10 |
| Diminution de concentration | Al, Cr, K, Cl^- | Al | Al | Al | Al, Cl^- | Al |
| Augmentation de concentration | Cu, Ni, Si, NO_3^- | K, Ni, Cl^- | Cu, K, Ni, Cl^- , NO_3^- | Cu, K, Ni, Cl^- , NO_3^- | Cu, K, NO_3^- | Cu, K, Cl^- |

(a)



(b)

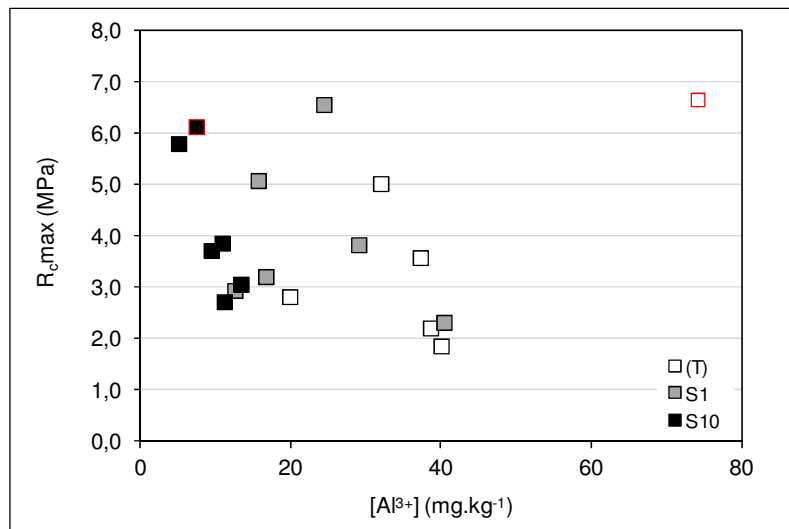


Figure 59. Comportement des ions Al^{3+} dans les sols témoins et dans les sols dopés en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) évolution de concentrations en fonction des concentrations en ions SO_4^{2-} (b) influence sur les R_{cmax}

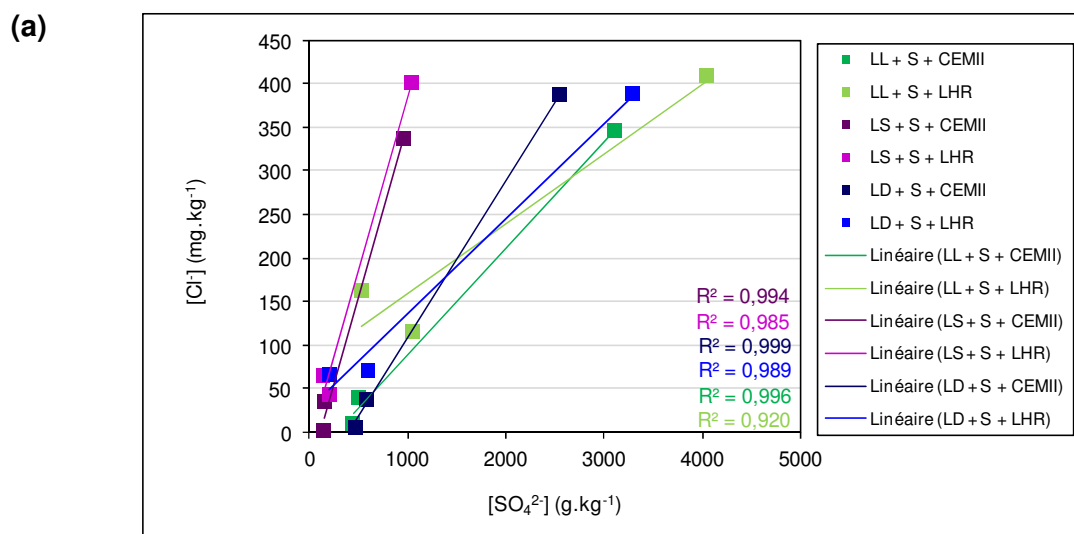
Par ailleurs, toujours à partir du tableau 65, il est constaté que les concentrations en nitrate augmentent de manière très importante pour une addition de 1g.kg^{-1} , quelle que soit la formulation. A 10g.kg^{-1} , les concentrations en NO_3^- de LL et de LD, quel que soit le traitement, sont inférieures à la limite de détection, en raison d'une dilution importante des extraits pour pouvoir évaluer la concentration en SO_4^{2-} . A 10g.kg^{-1} , LS, quel que soit le traitement, présente des concentrations en NO_3^- particulièrement élevées. Cependant, les concentrations en NO_3^- de LS dopé en gypse ne sont pas directement liées aux concentrations en SO_4^{2-} . De même, les concentrations en NO_3^- de LS ne sont pas corrélées aux R_c max.

Aucun autre recoupement ne peut être formulé de manière systématique pour les 3 sols, les 2 concentrations d'addition et les 2 traitements, chaque formulation montrant des variations de concentrations par rapport aux sols témoins qui lui sont propres.

En outre, LD + S10 + LHR, seule formulation marquée par une perturbation de la solidification, ne se démarque pas de manière significative. Cette formulation est affectée par une diminution importante de la concentration en Al et par des augmentations importantes de concentrations en Ca, Sr, K, S, SO_4^{2-} , Cu et Cl⁻.

Si Cau Dit Coumes et Courtois [2003] et Dehwah [2006] signalent que la rétention des ions chlorure, dans un matériau cimentaire, peut diminuer en présence de sulfate dans l'eau de gâchage, l'observation, quoiqu'elle soit vérifiée pour chacun des sols traités [figure 60a], ne peut se généraliser à l'ensemble des sols [figure 60b]. De plus, les concentrations en ions Cl⁻ des sols témoins et des sols dopés en $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ ne sont pas directement liées aux R_c max.

Le même type de relation a été établi précédemment pour les sols dopés en chlorure. Celle-ci a alors été discutée au regard de la compétition des ions Cl⁻ et SO_4^{2-} pour une réaction avec les C_3A dans les matériaux cimentaires. Or, une nouvelle fois les concentrations de ces deux ions dans la fraction soluble à l'eau sont corrélées positivement : lorsque la concentration en sulfate augmente la concentration en chlorure augmente.



(b)

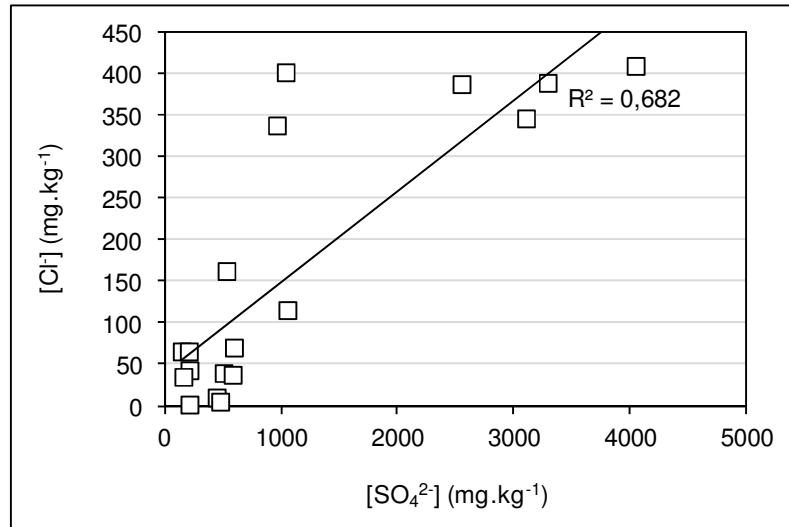


Figure 60. Evolution des concentrations en ions Cl^- de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en fonction des concentrations en ions SO_4^{2-} (a) par sol (b) pour l'ensemble des sols

4. ANALYSES MICROSTRUCTURALES : AIDE A L'INTERPRETATION D'UNE PERTURBATION DE LA SOLIDIFICATION

La figure 61 présente la microstructure d'un échantillon provenant de l'éprouvette présentant la R_c max pour LD + S10 + LHR à 180 jours. La structure globale ne change pas [figure 61a]. Cependant, à fort grossissement, la coque d'hydrates apparaît plus rugueuse [figure 61b]. Des cristaux d'ettringite aciculaires, parfois organisée en gerbes recouvrent les particules du sol [figure 61c].

Ces observations sont conformes à celles réalisées par Cabane [2004], reportées dans le chapitre 2. En effet, l'auteur démontre que, dans les sols contenant des sulfates, les écarts constatés par rapport au modèle structural de sol fin traité [cf. Chapitre 1 §II.2.2.6.] sont principalement dus à la présence de ces amas d'ettringite, dans le cas d'une cure normale, sans gonflement ni fissuration.

Par ailleurs, il est possible de discerner un développement de l'ettringite à partir des particules de gypse [figure 61c] tel que l'ont énoncé Wang [2002], Harris *et al.* [2004], Cabane [2004] ou Le Borgne [2010] [cf. Chapitre 2]. Il convient de discerner la présence de ces minéraux en DRX.

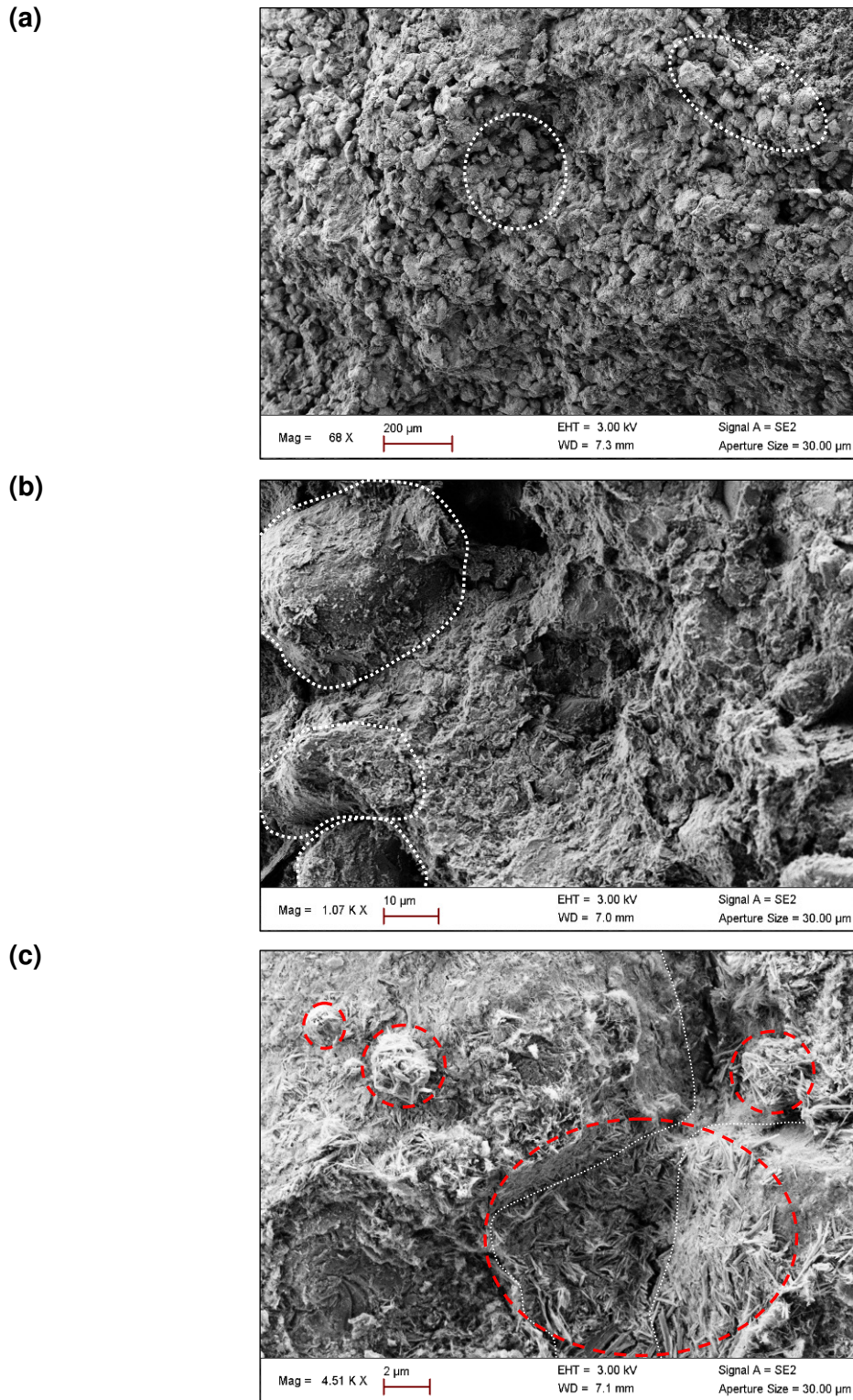


Figure 61. *Microstructure de LD + S10 + LHR à 180 jours (a) × 70 (b) × 1000 (c) × 4500*

Le tableau 66 synthétise les données relatives à la minéralogie des sols dopés en gypse ayant montré une perturbation de la solidification en aptitude ou en cure normale. Si la composition de LL ne semble pas ou peu affectée par le dopage, malgré les Gv importants observés, il n'en est pas de même pour LS. En effet, malgré la nature calcaire du sol, l'analyse DRX de LS +

S10 + LHR ne relève pas la présence de calcite CaCO_3 de manière automatique. Pour aucun des deux sols, malgré les perturbations subies, le gypse ou l'ettringite ne sont détectés.

Pour LD, en cure normale, malgré la présence indéniable d'ettringite lors des observations MEB [figure 61c], le gypse et l'ettringite ne sont pas détectés non plus. Le pH mesuré est particulièrement faible pour ce sol, à 1 ou 10g.kg^{-1} .

Tableau 66. Composition minéralogique des sols dopés en $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$

| Caractéristiques minéralogiques | LL | | LS | | LD | |
|---|----------------------------------|----|----|-------|---------------------------------|---|
| Concentration d'addition en sulfate (mg.kg^{-1}) | 3 | 10 | 3 | 10 | 1 | 10 |
| Conditions de cure | Aptitude | | | | Cure normale | |
| Quartz SiO_2 (%) | 96 | 95 | 27 | (100) | 28 | 39 |
| Calcite CaCO_3 (%) | 4 | 5 | 73 | (0) | 72 | 61 |
| Minéraux secondaires dont la probabilité de présence est comprise entre 1 et 3% | aucun minéral secondaire détecté | | | | NaCl Fe_2O_3 | Fe_2O_3 Cu_5FeS_4 Al_2O_3 CaF_2 NaCl |
| pH | non mesuré | | | | 10,73 (0,01) | 10,75 (0,01) |

5. SYNTHÈSE ET DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DES IONS SULFATE

Le tableau 67 récapitule les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence du sulfate de calcium $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ sur les caractéristiques physiques et mécaniques des sols traités :

- le gypse peut provoquer un gonflement volumique important entraînant une inaptitude des sols au traitement : c'est le cas pour deux des trois sols étudiés, LL et LS ;
- le gonflement n'est pas nécessairement associé à une baisse de la résistance à la traction indirecte. En effet, pour LL, avec 10g.kg^{-1} , quel que soit le traitement, les R_{it} sont supérieures à celles du sol témoin ;
- l'influence de la nature du sol, de celle du liant, de la concentration en sulfate ou des conditions et des échéances d'essais est mise en avant :
 - quel que soit le traitement utilisé, chaque sol peut être perturbé par la présence de gypse, en aptitude et/ou en cure normale ;
 - en aptitude, un seuil de perturbation est déclaré à 5g.kg^{-1} pour LS, à 7g.kg^{-1} pour LL tandis qu'il serait supérieur à 10g.kg^{-1} pour LD, largement supérieur aux valeurs seuils de $0,3$ à 10mg.kg^{-1} déduites de la synthèse du chapitre 2. Il peut aussi être envisagé un seuil de perturbation inférieur à 1g.kg^{-1} pour LD ;
 - en cure normale, quelle que soit l'échéance, 1 et 10g.kg^{-1} semblent pouvoir affecter les performances mécaniques des sols traités ;

- la concentration seuil n'est pas nécessairement une limite maximale de concentration : les perturbations de la solidification enregistrées à 1g.kg^{-1} ne se retrouvent pas systématiquement à 10g.kg^{-1} ;
- malgré les perturbations de la solidification, les critères de jugement en cure normale pour une réutilisation des sols traités en couches d'assise ne sont pas remis en cause, l'addition de sulfate améliorant parfois même la résistance au gel et la classe mécanique des sols traités ;

Les analyses physico-chimiques et microstructurales complémentaires permettent de compléter ces conclusions :

- l'influence des ions sulfate ne peut pas s'apprécier uniquement à partir d'une estimation quantitative de leur concentration dans le sol. La même conclusion peut être formulée pour le calcium, contre-ion associé. En effet, les concentrations en sulfate et en calcium sont corrélées entre elles mais ne permettent pas de prédire l'évolution des R_c . Il est probable que la spéciation chimique des éléments et le pH entrent en jeu et que la seule concentration en sulfate soluble à l'eau ne soit pas suffisante pour expliquer l'évolution des performances mécaniques ;
- l'addition de sulfate provoque une augmentation des concentrations en Mg, Ti et Cl^- dans la fraction soluble à l'eau. S'il existe de bonnes corrélations entre ces éléments, aucun ne permet d'expliquer les évolutions de $R_{c,\text{max}}$ par rapport aux sols témoins ;
- une diminution des concentrations en Al des sols dopés en sulfate permet d'envisager la formation d'ettringite, notamment lors d'une addition de 10g.kg^{-1} . Pour LD + S10 + LHR à 180 jours, les observations microscopiques permettent de visualiser le développement d'ettringite ;
- l'ettringite, malgré son identification formelle en microscopie, n'est pas identifiée au cours de l'analyse DRX. La présence de tout autre minéral contenant du soufre ou d'hydrates cimentaires, spécifiquement recherchés, n'est pas non plus décelée. Ainsi la limite de détection d'une analyse DRX pour les sols traités est à remettre en cause et la technique à adapter.

Tableau 67. Synthèse des performances mécaniques avec addition de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(a) LL (b) LS (c) LD

(a)

| LL | CEMII | | | | | LHR | | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|-------|---|----------------------------------|--------------|---|----|-------|
| SO_4^{2-} | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | 5,37% | 7,51% | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | 6,41% |
| Aptitude - R_{it} | Amélioration de R_{it} | | | | | Amélioration de R_{it} | | | | | |
| SO_4^{2-} | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | | |
| R_{it} | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | Amélioration | | | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | Amélioration | | | |
| R_c | Diminution à 28j (-16%) Aucune influence à 90j Amélioration à 180j | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | Amélioration | | | | | |

(b)

| LS | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|---------------------|----------------------------------|---|--|--------|--------|---|---|---|-------|-------------------------------|
| SO_4^{2-} | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | 8,14% | 10,74% | 14,77% | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | 7,26% | 9,64% | 12,52% |
| Aptitude - R_{it} | Amélioration de R_{it} | | Diminution de R_{it} | | | Amélioration de R_{it} | | Diminution « apte » | | Diminution « douteux » |
| SO_4^{2-} | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R_{it} | Amélioration | | | | | Amélioration | | Amélioration à 28 et 90j Aucune influence à 180j | | |
| R_c | Aucune influence | | | | | Aucune influence à 28 et 180j Diminution à 90j (-19%) | | Diminution à 28j (-10%) Aucune influence à 90 et 180j | | |

(c)

| LD | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|---------------------|---|---|--------------|---|----|---|---|---|---|----|
| SO_4^{2-} | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R_{it} | Amélioration de R_{it} | | | | | Amélioration de R_{it} | | | | |
| SO_4^{2-} | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R_{it} | Aucune influence à 28 et 180j Amélioration à 90j | | Amélioration | | | Amélioration à 28 et 90j Diminution à 180j (-13%) | | Amélioration à 28 et 90j Aucune influence à 180j | | |
| R_c | Aucune influence à 28 et 180j Amélioration à 90j | | Amélioration | | | Aucune influence | | Aucune influence à 28 et 90j Diminution à 180j (-10%) | | |

III. INFLUENCE DE L'ADDITION DE NITRATE

Le nitrate est initialement apporté aux sols sous forme de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 . Il faut donc envisager qu'en complément d'une simple addition d'ions, la solution de dopage soit à l'origine d'une modification de pH des sols, le couple acide-base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ayant un pKa de 9,2. Les réactions acido-basiques induites avec les éléments constitutifs des sols aboutissent probablement à une modification de leur composition physico-chimique au cours de la période de latence observée entre le dopage et le traitement.

1. ESSAIS D'APTITUDE AU TRAITEMENT

La figure 62 présente les résultats des essais d'aptitude au traitement.

Le gonflement volumique G_v des sols augmente avec 1g de $\text{NO}_3^-.\text{kg}^{-1}$ [figure 62a]. Les G_v sont ensuite équivalents pour des concentrations plus élevées, sans distinction entre les 6 formulations. Ils restent largement en dessous du seuil de 5%.

La résistance à la traction indirecte R_{it} augmente avec $1\text{g}.\text{kg}^{-1}$, quelle que soit la formulation [figure 62b].

Pour LS, les résistances augmentent à nouveau avec $3\text{g}.\text{kg}^{-1}$ pour se stabiliser avec des concentrations plus élevées.

Pour LD, les R_{it} diminuent avec $3\text{g}.\text{kg}^{-1}$. Elles sont alors supérieures à celles du sol témoin. Avec le CEMII, entre 5 et $10\text{g}.\text{kg}^{-1}$, les résistances sont équivalentes à celles mesurées avec $1\text{g}.\text{kg}^{-1}$. Avec le LHR, la R_{it} à $7\text{g}.\text{kg}^{-1}$, plus faible qu'à $5\text{g}.\text{kg}^{-1}$, apparaît surprenante, d'autant plus que les performances avec 5 et $10\text{g}.\text{kg}^{-1}$ sont équivalentes à celles mesurées avec $3\text{g}.\text{kg}^{-1}$. Pour LL, des additions supérieures à $1\text{g}.\text{kg}^{-1}$ tendent à diminuer les résistances. Les R_{it} sont équivalentes à celles des sols témoins avec $5\text{g}.\text{kg}^{-1}$. Elles sont inférieures à celles des sols témoins avec 7 et $10\text{g}.\text{kg}^{-1}$. Cette diminution de résistance va dans le sens d'un ralentissement des processus d'hydratation par la réaction de NH_4NO_3 avec la chaux vive CaO et la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [Cabane 2004]. Dans ce cas, c'est plus la présence du contre-ion NH_4^+ que celle de l'anion NO_3^- qui est mise en avant, puisque la perturbation provient d'une formation d'ammoniac NH_3 aux dépens de celles d'hydrates cimentaires.

Il ne semble pas y avoir d'influence du traitement sur les G_v . En revanche, les R_{it} sont plus importantes avec un traitement au LHR.

Ainsi, le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 :

- n'est pas perturbateur de la solidification de LS, ne provoquant pas de gonflement notable et améliorant sensiblement sa résistance ;
- n'est pas perturbateur de la solidification de LD *a priori* : les performances mécaniques, variables, relèvent globalement d'une amélioration ;
- est perturbateur de LL à partir de 5g de $\text{NO}_3^-.\text{kg}^{-1}$, quel que soit le traitement.

D'après Guichard [2006], le limon des Aéroports de Paris, qui contient initialement moins de $0,01\text{g.kg}^{-1}$ est reconnu apte au traitement à 2% de chaux et 6% du liant hydraulique routier Roc AS, même après un apport de $0,2\text{g.kg}^{-1}$ sous la forme NH_4NO_3 . Le Borgne [2010] observe que le Gv d'un limon traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII n'est pas influencé par la présence de 0,2 ou 2g.kg^{-1} de NH_4NO_3 . Guichard [2006] observe en revanche que le sol de Louche, ayant une teneur naturelle en nitrate de 0,01 à $0,10\text{g.kg}^{-1}$, est inapte au traitement. Ainsi, de même qu'il existe une valeur limite de concentration à ne pas dépasser, il existerait une limite de concentration en dessous de laquelle les ions nitrate sont perturbateurs de la solidification. Dans le cas présent, cette concentration serait inférieure à 1g.kg^{-1} , en aptitude, ce qui coïncide avec les conclusions de Guichard [2006] et Le Borgne [2010] mais qui demande à être confirmé.

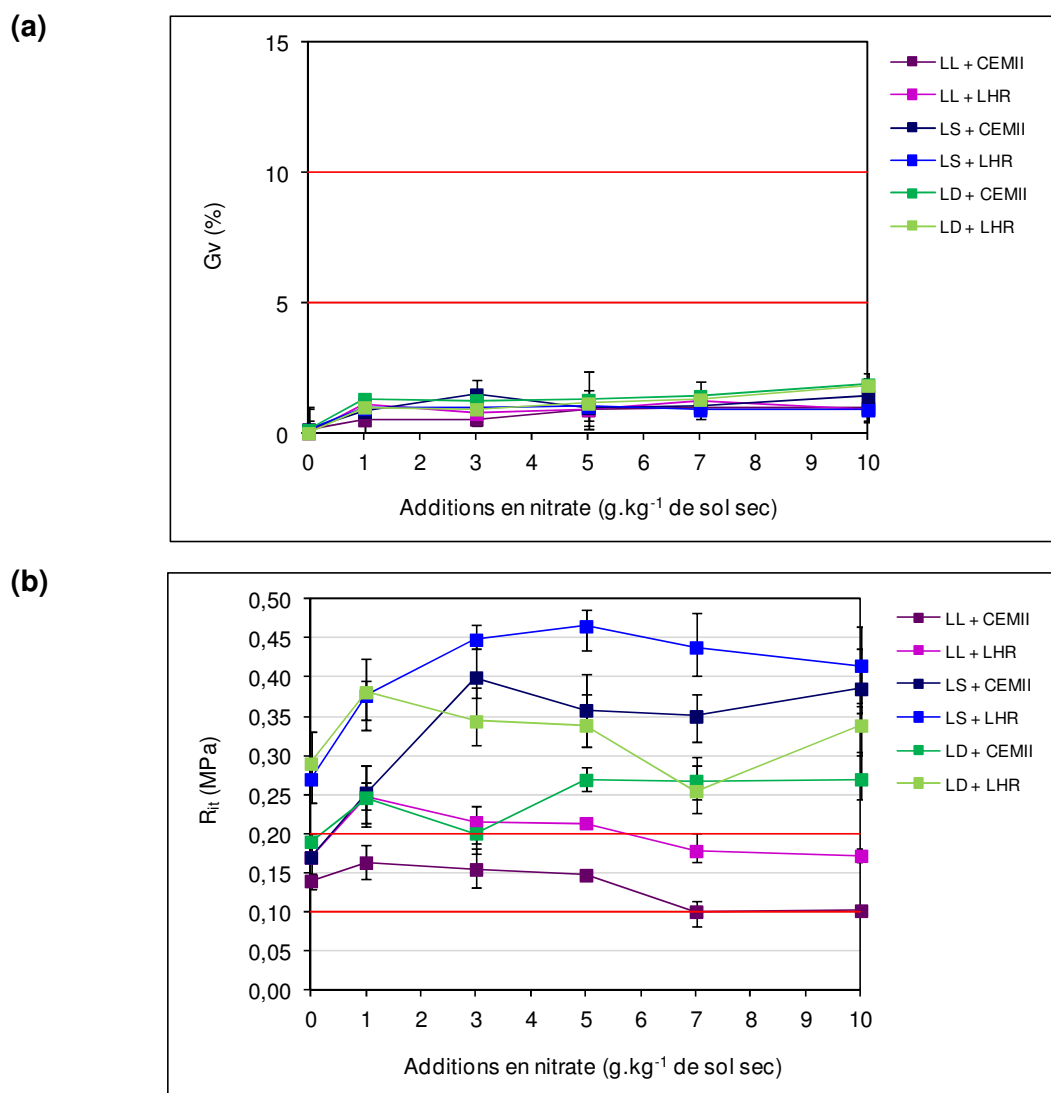


Figure 62. Aptitude au traitement avec addition de nitrate (sous la forme NH_4NO_3)
 (a) gonflement volumique (b) résistance à la traction indirecte

2. SUIVI DES PERFORMANCES MECANIQUES A LONG TERME

2.1. RESISTANCES A LA TRACTION INDIRECTE

La figure 63 reporte les résistances à la traction indirecte en cure normale.

Pour LL [figure 63a], quels que soient le traitement et la concentration d'addition, 1 ou 10g.kg^{-1} , les R_{it} à 28 jours sont équivalentes à celles des sols témoins et, à 180 jours, elles sont supérieures.

Pour LL + N1 + CEMII et LL + N10 + LHR, les R_{it} à 90 jours sont semblables à celles des sols témoins. Pour LL + N10 + CEMII et LL + N1 + LHR, les performances sont améliorées à 90 jours. Ainsi pour LL + CEMII, 10g.kg^{-1} tendent à être plus favorables au développement des R_{it} , tandis que pour LL + LHR, c'est l'addition de 1g.kg^{-1} qui est la plus favorable.

Pour LS [figure 63b], quels que soient le traitement, la concentration et l'échéance, les R_{it} sont supérieures à celles des sols témoins. Excepté pour LS + N10 + LHR, une stabilisation des R_{it} s'opère entre 90 et 180 jours. L'addition de 10g.kg^{-1} est alors plus favorable que l'addition de 1g.kg^{-1} , quel que soit le traitement.

Pour LD + CEMII [figure 63c], les R_{it} à 28 jours sont équivalentes à celles du sol témoin, quelle que soit la concentration. Elles sont ensuite supérieures à 90 et 180 jours. L'addition de 10g.kg^{-1} est alors, en moyenne, plus favorable que l'addition de 1g.kg^{-1} .

Pour LD + LHR [figure 63c], les R_{it} à 28 jours sont supérieures à celles du sol témoin, quelle que soit la concentration. Une distinction entre 1 et 10g.kg^{-1} se produit ensuite : avec 1g.kg^{-1} , les R_{it} sont supérieures à celles du sol témoin à 90 et 180 jours, tandis qu'avec 10g.kg^{-1} elles sont équivalentes à celles du sol témoin à 90 jours et inférieures à 180 jours. L'addition de 1g.kg^{-1} est ainsi plus favorable que l'addition de 10g.kg^{-1} .

Ainsi, le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 :

- ne perturbe pas la solidification de LL et de LS, quel que soit le traitement ;
- ne perturbe pas la solidification de LD + CEMII ;
- à une concentration de 10g de nitrate. kg^{-1} , perturbe faiblement la solidification de LD + LHR.

Aussi :

- les perturbations de la solidification tendent à se produire avec un traitement au LHR ;
- avec un traitement au CEMII, l'addition de 10g.kg^{-1} tend à être plus favorable que l'addition de 1g.kg^{-1} ;
- avec un traitement au LHR, l'addition de 1g.kg^{-1} est plus favorable au développement des R_{it} de LL et de LD que l'addition de 10g.kg^{-1} , ce qui n'est pas applicable à LS.

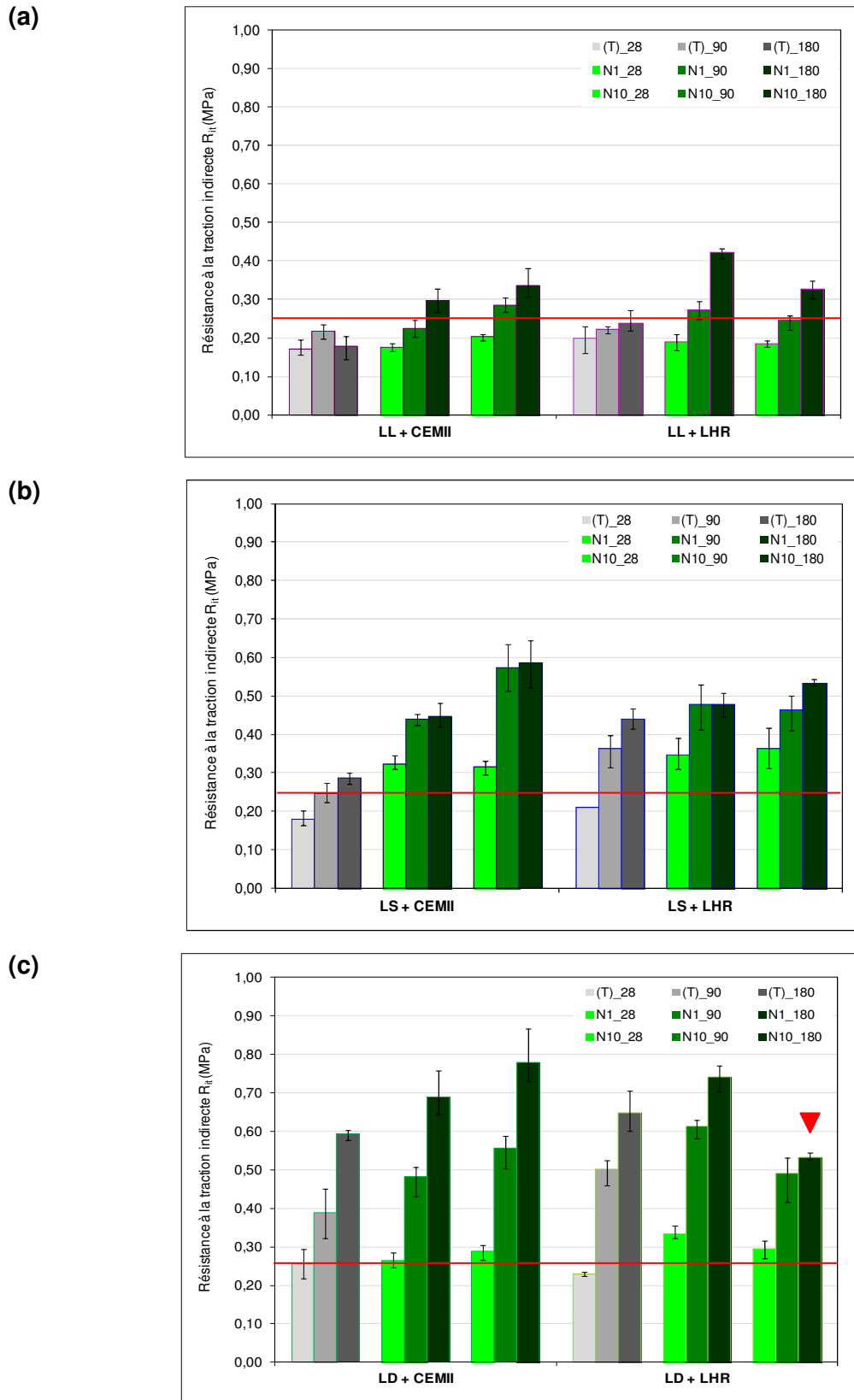


Figure 63. Résistances à la traction indirecte des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3

(a) LL (b) LS (c) LD

Une comparaison des R_{it} obtenues après les tests d'aptitude aux R_{it} obtenues en cure normale permet de mettre en avant l'influence de conditions de cure distinctes :

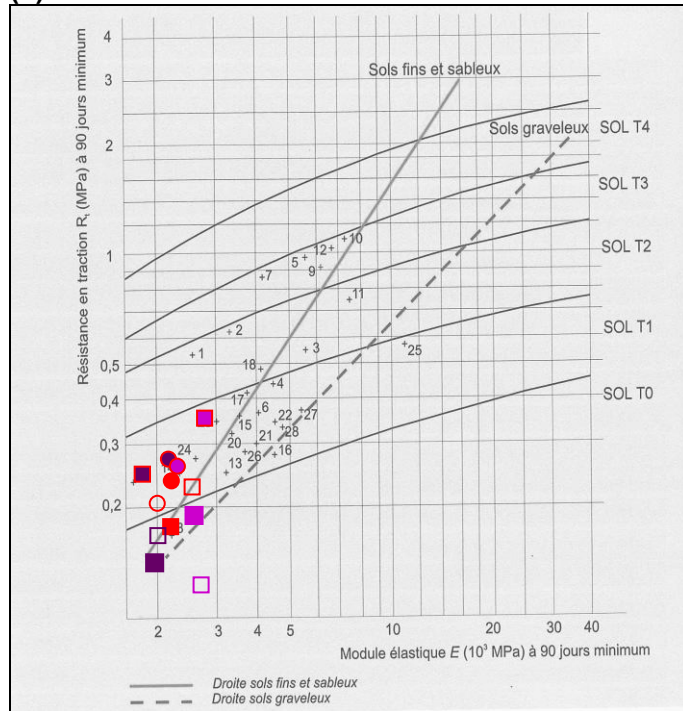
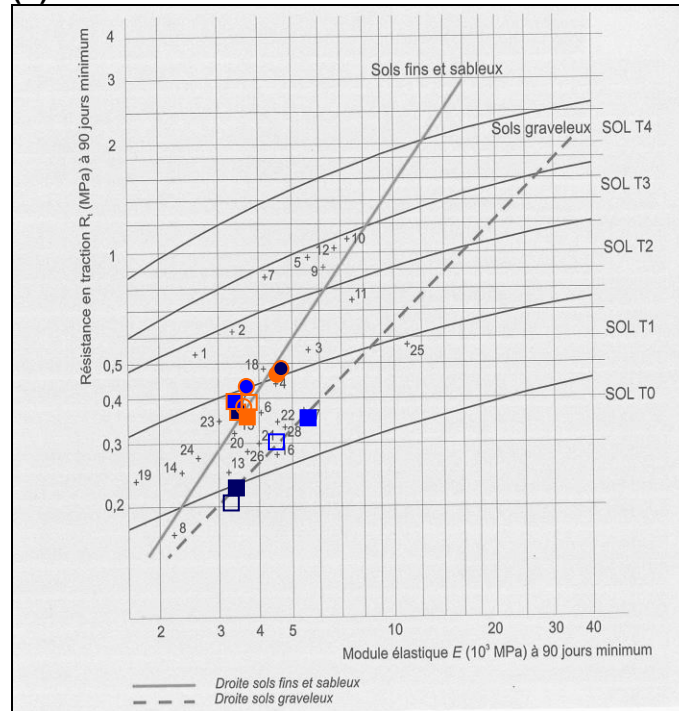
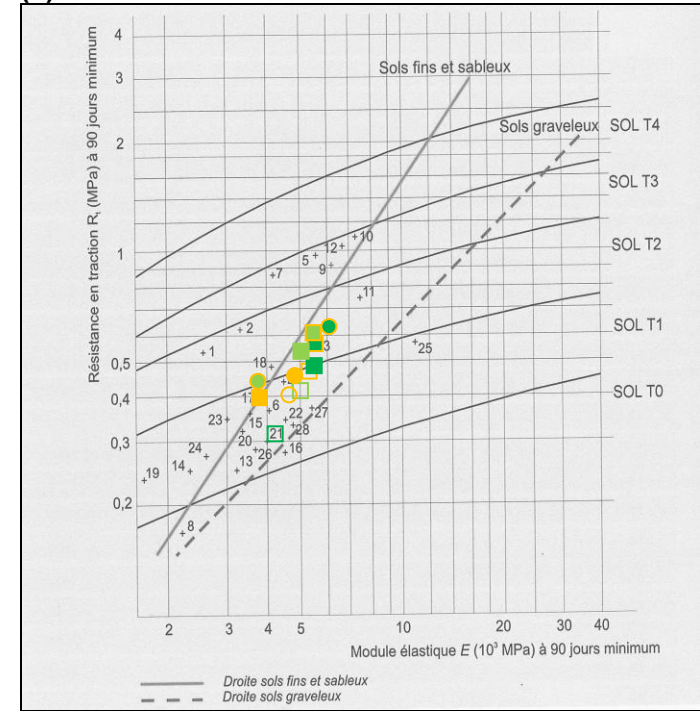
- au cours des tests d'aptitude au traitement, une perturbation de la solidification apparaît pour LL + N10 + CEMII. En cure normale, les R_{it} mesurées pour cette formulation sont supérieures à celles du sol témoin ;
- pour LD + N10 + LHR, seule formulation pour laquelle est relevée une perturbation en cure normale, les R_{it} au cours des tests d'aptitude sont plus élevées que celles du sol témoin ;
- pour les autres formulations, faiblement affectées par la présence de nitrate en cure normale, des améliorations importantes ont pu être mesurées en aptitude ;
- les R_{it} , plus importantes avec LHR qu'avec CEMII en aptitude, peuvent être plus faibles en cure normale. C'est par exemple le cas de LS + N10 et de LD + N10 à 90 et 180 jours.

Ainsi les conclusions précédemment formulées pour les additions de chlorure ou de sulfate sont à nouveau reprises :

- les résultats obtenus lors des essais d'aptitude ne permettent pas de prédire le comportement mécanique des sols conservés en cure normale ;
- les conditions de cure des essais d'aptitude (immersion à 40°C) ne sont pas nécessairement plus défavorables que les conditions de cure normale.

La figure 64 positionne l'ensemble des couples (R_t ; E) dans l'abaque du GTS 2007 :

- la résistance au gel étant obtenue pour $R_t \geq 0,20$ MPa, l'addition de nitrate permet de valider ce critère pour l'ensemble des formulations, excepté pour LL + N1 + CEMII à 90 jours [figure 64a] ;
- excepté pour LL + N1 + CEMII, LL [figure 64a], en présence de nitrate, passe de la classe mécanique T0 à T1 ;
- LS [figure 64b], en présence de nitrate, se stabilise dans la classe T1 à 90 jours et se positionne à la limite des classes T1 et T2 à 180 jours. Le comportement de LS dopé en nitrate se rapproche de celui des sols fins et sableux ;
- LD [figure 64c], en présence de nitrate, à 90 jours, se positionne dans la partie supérieure de la classe T1, à des niveaux équivalents ou supérieurs à ceux des sols témoins ;
- à 180 jours, LD, en présence de nitrate, se positionne dans la classe T2, à l'exception de LD + N10 + LHR, qui reste à la limite des classes T1 et T2.

(a)**(b)****(c)**

- LL + CEMII 90j
- LL + N1 + CEMII 90j
- LL + N10 + CEMII 90j
- LL + LHR 90j
- LL + N1 + LHR 90j
- LL + N10 + LHR 90j
- LL + CEMII 180j
- LL + N1 + CEMII 180j
- LL + N10 + CEMII 180j
- LL + LHR 180j
- LL + N1 + LHR 180j
- LL + N10 + LHR 180j

- LS + CEMII 90j
- LS + N1 + CEMII 90j
- LS + N10 + CEMII 90j
- LS + LHR 90j
- LS + N1 + LHR 90j
- LS + N10 + LHR 90j
- LS + CEMII 180j
- LS + N1 + CEMII 180j
- LS + N10 + CEMII 180j
- LS + LHR 180j
- LS + N1 + LHR 180j
- LS + N10 + LHR 180j

- LD + CEMII 90j
- LD + N1 + CEMII 90j
- LD + N10 + CEMII 90j
- LD + LHR 90j
- LD + N1 + LHR 90j
- LD + N10 + LHR 90j
- LD + CEMII 180j
- LD + N1 + CEMII 180j
- LD + N10 + CEMII 180j
- LD + LHR 180j
- LD + N1 + LHR 180j
- LD + N10 + LHR 180j

Figure 64. Classes mécaniques des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3

(a) LL (b) LS (c) LD

2.2. RESISTANCES A LA COMPRESSION SIMPLE

La figure 65 reporte les résistances à la compression simple en cure normale.

Pour LL [figure 65a], quels que soient le traitement et la concentration d'addition, les R_c à 28 jours sont équivalentes à celles des sols témoins. A 90 et 180 jours, les performances sont supérieures à celles des sols témoins. Pour LL + CEMII, l'addition de 10g.kg^{-1} est plus favorable que l'addition de 1g.kg^{-1} , tandis que pour LL + LHR, c'est l'addition de 1g.kg^{-1} qui est la plus favorable.

Pour LS + CEMII [figure 65b], quelles que soient la concentration et l'échéance, les R_c sont supérieures à celles du sol témoin. Les performances sont équivalentes pour les 2 concentrations.

Pour LS + LHR [figure 65b], à 28 jours, quelle que soit la concentration, les R_c sont équivalentes à celles du sol témoin. Elles sont ensuite supérieures à 90 et 180 jours. Les performances sont alors équivalentes pour les 2 concentrations d'addition.

Pour LD + CEMII [figure 65c], les R_c développées avec l'addition de 1g.kg^{-1} sont très proches de celles du sol témoin à 28 et 180 jours et supérieures à 90 jours. Avec 10g.kg^{-1} , les R_c sont équivalentes à celles du sol témoin à 28 jours et sont ensuite supérieures à 90 et à 180 jours. Dans ce cas, l'addition de 10g.kg^{-1} apparaît plus favorable que celle de 1g.kg^{-1} .

Pour LD + LHR [figure 65c], l'addition de 10g.kg^{-1} n'a pas d'influence sur le développement des R_c à 28 et 90 jours. Elle perturbe cependant la solidification à 180 jours. L'addition de 1g.kg^{-1} perturbe la solidification de LD + LHR quelle que soit l'échéance.

Ainsi, le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 :

- ne perturbe pas la solidification de LL et de LS, quel que soit le traitement ;
- ne perturbe pas la solidification de LD + CEMII ;
- à 10g de nitrate. kg^{-1} , perturbe la solidification de LD + LHR à 180 jours ;
- à 1g de nitrate. kg^{-1} , perturbe la solidification de LD + LHR quelle que soit l'échéance.

Le Borgne [2010] observe qu'une addition de 2g.kg^{-1} diminue la résistance à la compression simple à 180 jours du limon traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII de 32%, sans affecter son gonflement volumique ou sa résistance à la traction indirecte. Aucun des trois sols traités au CEMII ne présente ce type de défaillance.

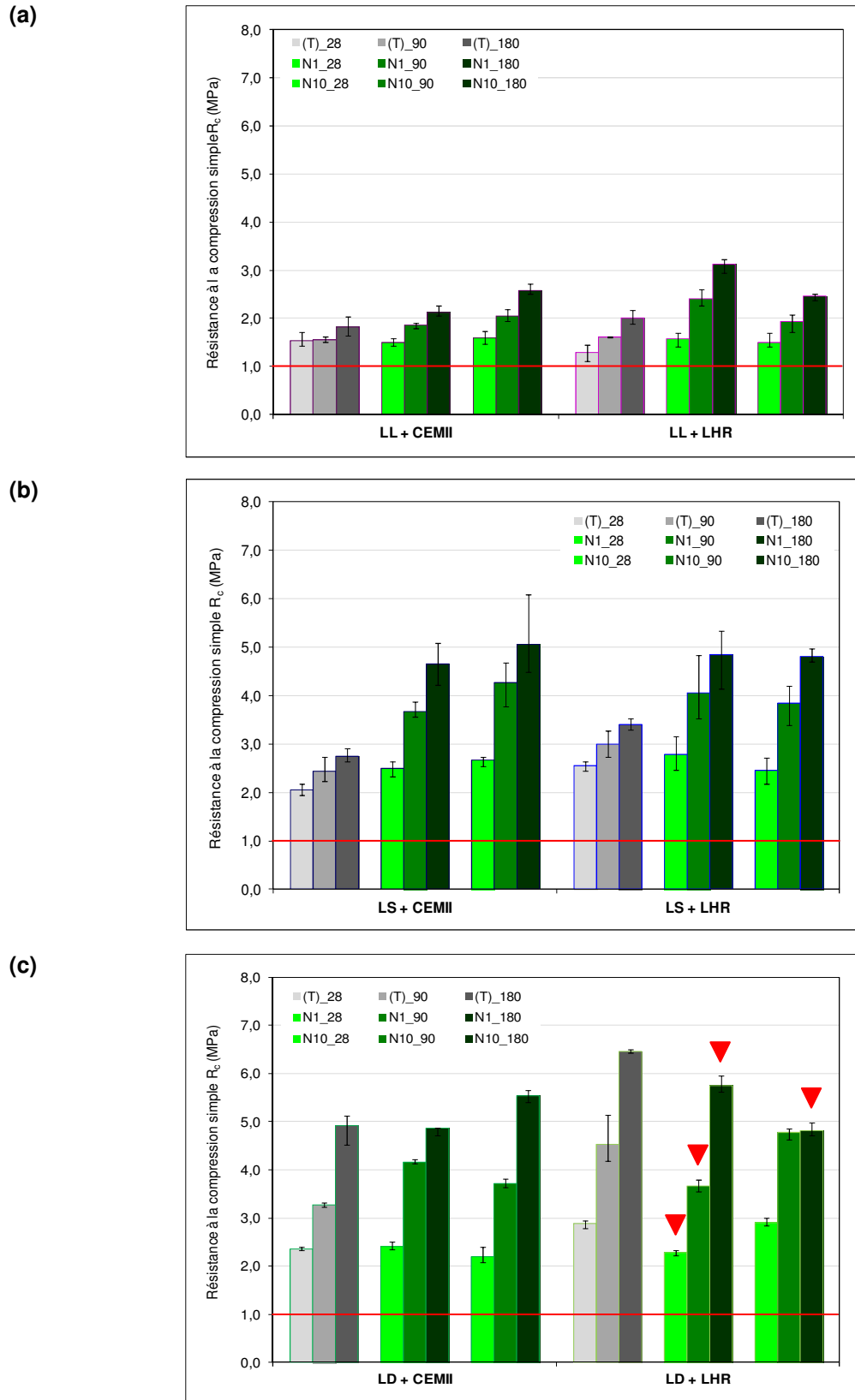


Figure 65. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3

(a) LL (b) LS (c) LD

Aussi :

- les perturbations de la solidification tendent à se produire avec un traitement au LHR ;
- avec un traitement au CEMII, l'addition de 10g.kg^{-1} tend à être plus favorable au développement des performances mécaniques que l'addition de 1g.kg^{-1} pour l'ensemble des sols ;
- avec un traitement au LHR, 1 et 10g.kg^{-1} ont des effets variables selon le sol, qui ne permettent pas d'identifier une concentration d'addition plus favorable que l'autre pour le développement des performances mécaniques.

Des retards de solidification dus à la présence de nitrate, dans le domaine des matériaux cimentaires, ont été relevés par Bénard [2005] ou Carde et François [1996] : les délais d'hydratation résultent d'une attaque chimique des ions nitrate qui provoque une dissolution des phases cimentaires. Cette attaque est évaluée lors du suivi physico-chimique.

3. SUIVI PHYSICO-CHIMIQUE DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU

A 180 jours, il a été établi qu'il existait une perturbation de la solidification due à la présence de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 :

- en traction indirecte, pour LD + N10 + LHR ;
- en compression simple, pour LD + N1 + LHR et LD + N10 + LHR [figure 66].

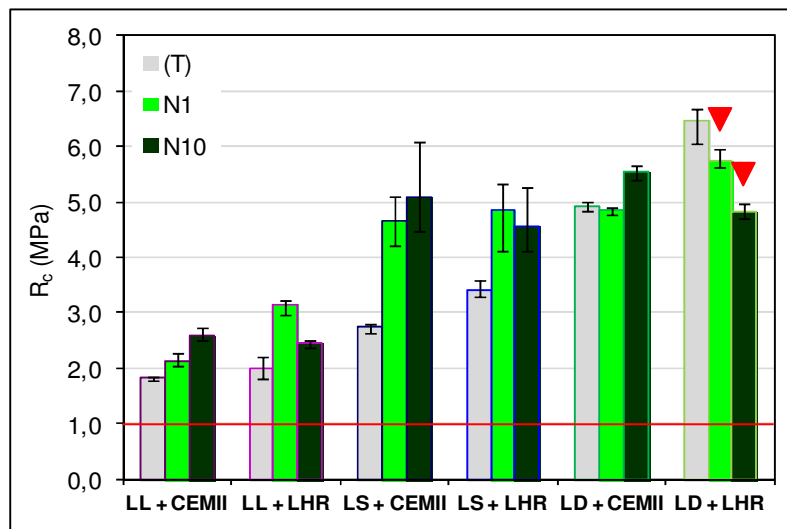


Figure 66. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3 à 180 jours

Les compositions élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des éprouvettes de $R_{c,max}$ à 180 jours des sols témoins et des sols additionnés de 1 et 10g.kg^{-1} sont reportées dans les tableaux 68 à 70. Une addition de 1 et 10 de $\text{NO}_3^-\text{.kg}^{-1}$ sous la forme NH_4NO_3 implique un apport simultané de 0,29 et $2,90\text{g.kg}^{-1}$ de $\text{NH}_4^+\text{.kg}^{-1}$.

La présence de ce cation n'est pas mesurée dans la fraction soluble à l'eau. Il n'est donc pas possible d'évaluer son influence sur la physico-chimie de la fraction soluble à l'eau ou sur les évolutions des R_c par rapport aux sols témoins.

Par ailleurs, l'ajout de NH_4NO_3 est sans doute à l'origine d'une variation de pH du sol, due au passage de NH_4^+ en solution, qu'il conviendrait de mesurer entre le dopage du sol et son traitement. Il faut noter cependant que le pH des sols dopés en nitrate traités, même s'il est inférieur à celui des sols témoins, reste relativement élevé.

Quel que soit le sol, les concentrations en Cd, Mg, Pb, Ti, Zn et PO_4^{3-} restent inférieures aux limites de détection.

Les concentrations en Fe passent ou restent en dessous de la limite de détection.

Il est plus difficile de définir une évolution générale des concentrations en Cr, Cu, Ni, Si ou Sr, éléments pour lesquels les évolutions de concentrations varient selon le sol, la concentration d'addition et le traitement.

Tableau 68. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL témoin et dopé en NH_4NO_3 (en $mg.kg^{-1}$)

| | LL + CEMII | | | | | | LL + LHR | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|--------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|--------|
| | (T) | | N1 | | N10 | | (T) | | N1 | | N10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R _c max (1,85MPa) | | R _c max (2,26MPa) | | R _c max (2,73MPa) | | R _c max (2,20MPa) | | R _c max (3,23MPa) | | R _c max (2,51MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| NO ₃ ⁻ | 25,14 | 0,2 | 878,27 | 20,35 | 10319,71 | 952,67 | 23,14 | 0,45 | 875,71 | 18,14 | 8568,95 | 285,22 |
| Ca | 1224 | 31 | 1475 | 11 | 4391 | 101 | 1254 | 62 | 1475 | 33 | 3836 | 35 |
| K | 142,5 | 2,8 | 209,6 | 2,6 | 121,7 | 3,1 | 75,7 | 9,1 | 105,4 | 1,5 | 235,7 | 2,3 |
| S | 130,7 | 1,9 | 210,9 | 7,3 | 399,6 | 9,8 | 157,6 | 10,8 | 196,2 | 2,5 | 17,0 | 1,7 |
| Al | 40,0 | 0,6 | 40,9 | 0,1 | 26,5 | 1,0 | 38,6 | 1,2 | 43,0 | 0,2 | 74,3 | 3,1 |
| Sr | 3,21 | 0,10 | 3,50 | 0,05 | 9,47 | 0,26 | 2,76 | 0,23 | 3,97 | 0,07 | <LD | - |
| Cu | 0,558 | 0,012 | 0,471 | 0,012 | 0,380 | 0,021 | 0,662 | 0,024 | 0,495 | 0,011 | 0,113 | 0,006 |
| Ni | 0,552 | 0,007 | 0,590 | 0,009 | <LD | - | 0,403 | 0,005 | 0,314 | 0,001 | <LD | - |
| Cr | 0,118 | 0,006 | 0,076 | 0,001 | <LD | - | 0,050 | 0,004 | <LD | - | <LD | - |
| Si | < LD | - | 74,5 | 0,7 | <LD | - | 45,1 | 4,6 | 53,4 | 0,6 | <LD | - |
| Ti | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Cd | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Fe | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Mg | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Pb | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Zn | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 446 | 5 | 396 | 302 | 756 | 58 | 529 | 6 | 366 | 5 | 173 | 12 |
| Cl ⁻ | 10,6 | 0,2 | 20,2 | 3,7 | 192,0 | 6,1 | 162,4 | 0,7 | 114,5 | 1,8 | 95,35 | 3,67 |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | <LD | - |
| pH | 12,18 | 0,02 | 10,84 | 0,01 | 10,39 | 0,02 | 12,40 | 0,01 | 10,73 | 0,01 | 11,08 | 0,03 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 69. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS témoin et dopé en NH_4NO_3 (en $mg.kg^{-1}$)

| | LS + CEMII | | | | | | LS + LHR | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|---------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|---------|
| | (T) | | N1 | | N10 | | (T) | | N1 | | N10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R _c max (2,81MPa) | | R _c max (5,09MPa) | | R _c max (6,08MPa) | | R _c max (3,58MPa) | | R _c max (5,33MPa) | | R _c max (5,28MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| NO ₃ ⁻ | 15,55 | 0,33 | 757,72 | 51,46 | 5927,61 | 2235,32 | 15,50 | 0,43 | 746,63 | 45,46 | 7244,40 | 1123,56 |
| Ca | 3654 | 99 | 1545 | 87 | 747 | 82 | 2126 | 33 | 1206 | 201 | 785 | 25 |
| K | 277,7 | 8,3 | 317,7 | 9,0 | 46,4 | 12,2 | 144,7 | 1,5 | 119,8 | 5,6 | 60,0 | 16,6 |
| S | 43,5 | 0,9 | 99,2 | 8,2 | 4,7 | 2,7 | 92,2 | 4,2 | 223,5 | 16,0 | 3,1 | 2,2 |
| Al | 19,9 | 0,5 | 51,3 | 0,4 | 25,8 | 1,0 | 37,3 | 1,5 | 56,5 | 2,1 | 29,4 | 2,0 |
| Sr | 9,03 | 0,25 | 7,58 | 0,27 | 2,75 | 0,28 | 7,69 | 0,18 | 4,10 | 0,32 | 2,94 | 0,11 |
| Ni | 0,236 | 0,006 | <LD | - | <LD | - | 0,155 | 0,013 | <LD | - | <LD | - |
| Cr | 0,186 | 0,010 | 0,423 | 0,018 | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Cu | 0,133 | 0,013 | <LD | - | <LD | - | 0,308 | 0,007 | 0,031 | 0,012 | <LD | - |
| Si | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | 41,4 | 3,6 | <LD | - |
| Cd | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Fe | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Mg | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Pb | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Ti | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Zn | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 146 | 6 | 252 | 13 | 731 | 14 | 211 | 9 | 406 | 12 | 715 | 2 |
| Cl ⁻ | 2,2 | 0,8 | 44,4 | 3,2 | 401,9 | 59,0 | 43,3 | 1,3 | 122,7 | 9,4 | 405,4 | 79,5 |
| PO ₄ ³⁻ | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| pH | 12,62 | 0,02 | 10,85 | 0,03 | 10,95 | 0,01 | 12,42 | 0,01 | 10,66 | 0,03 | 10,95 | 0,03 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 70. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LD témoin et dopé en NH_4NO_3 (en $mg.kg^{-1}$)

| | LD + CEMII | | | | | | LD + LHR | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|--------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|---------|
| | (T) | | N1 | | N10 | | (T) | | N1 | | N10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R _c max (5,01MPa) | | R _c max (4,91MPa) | | R _c max (5,65MPa) | | R _c max (6,66MPa) | | R _c max (5,96MPa) | | R _c max (4,97MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| NO ₃ ⁻ | 15,05 | 0,34 | 711,01 | 16,51 | 8109,50 | 159,29 | 15,15 | 0,60 | 624,05 | 31,10 | 10049,75 | 1189,71 |
| Ca | 1542 | 54 | 1486 | 47 | 3674 | 94 | 1217 | 11 | 1300 | 23 | 3942 | 421 |
| K | 237,2 | 2,3 | 337,4 | 5,9 | 321,6 | 7,7 | 65,3 | 1,2 | 151,2 | 2,2 | 170,2 | 19,2 |
| S | 140,9 | 2,7 | 83,2 | 1,5 | 7,7 | 0,7 | 225,4 | 2,8 | 121,1 | 5,2 | 84,6 | 8,3 |
| Al | 32,0 | 0,3 | 38,7 | 1,0 | 117,7 | 2,6 | 74,2 | 1,1 | 66,2 | 0,7 | 79,4 | 1,2 |
| Sr | 6,94 | 0,07 | 8,18 | 0,33 | 12,36 | 0,43 | 3,27 | 0,05 | 5,89 | 0,16 | 11,25 | 1,37 |
| Cr | 0,560 | 0,012 | 0,330 | 0,022 | <LD | - | 0,043 | 0,005 | <LD | - | <LD | - |
| Fe | 0,182 | 0,018 | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Ni | 0,099 | 0,014 | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Cu | 0,064 | 0,007 | 0,021 | 0,003 | <LD | - | 0,115 | 0,005 | 0,069 | 0,005 | <LD | - |
| Cd | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Mg | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Pb | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Si | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Ti | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Zn | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 475 | 7 | 206 | 2 | 153 | 1 | 593 | 6 | 216 | 15 | 226 | 13 |
| Cl ⁻ | 5,63 | 0,73 | 22,8 | 0,1 | 82,5 | 2,1 | 70,6 | 5,3 | 73,6 | 2,9 | 191,2 | 16,3 |
| PO ₄ ³⁻ | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| pH | 12,36 | 0,03 | 11,32 | 0,03 | 11,45 | 0,02 | 12,10 | 0,01 | 11,29 | 0,03 | 11,20 | 0,02 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

La figure 67 montre que, malgré des apports équivalents, les six formulations n'enregistrent pas les mêmes concentrations en nitrate soluble à l'eau :

- les concentrations en nitrate sont inférieures à la concentration d'addition ;
- les concentrations en ions nitrate, après l'addition de 1g.kg^{-1} , sont proches pour les six sols traités ;
- après l'addition de 10g.kg^{-1} , LS accuse une rétention plus importante des ions nitrate par rapport aux deux autres sols, LL et LD ;
- quelle que soit la concentration d'addition, il n'existe pas de distinction d'un traitement par rapport à l'autre ;
- pour LL et LD, les concentrations en nitrate sont équivalentes quel que soit le traitement. En effet, la dispersion importante des concentrations en NO_3^- enregistrée pour LL + N10 + CEMII et LD + N10 + CEMII ne permet pas de les différencier de celles mesurées pour LL + N10 + LHR et LD + N10 + LHR respectivement ;
- pour LL + N10 + CEMII ainsi que pour LD + N10, quel que soit le traitement, les concentrations mesurées sont supérieures à la concentration d'addition, de 10g.kg^{-1} . Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène. Par exemple, il a été montré au chapitre 4 que, pour chacun des sols, la gamme de concentrations en ions NO_3^- est large. Or, l'addition est calculée à partir d'une moyenne de concentrations dans le sol. Par ailleurs, il est possible que la réponse du sol vis-à-vis de l'addition de NH_4NO_3 soit à l'origine d'une solubilisation accrue de NO_3^- affectant le sol naturel et/ou le sol traité.

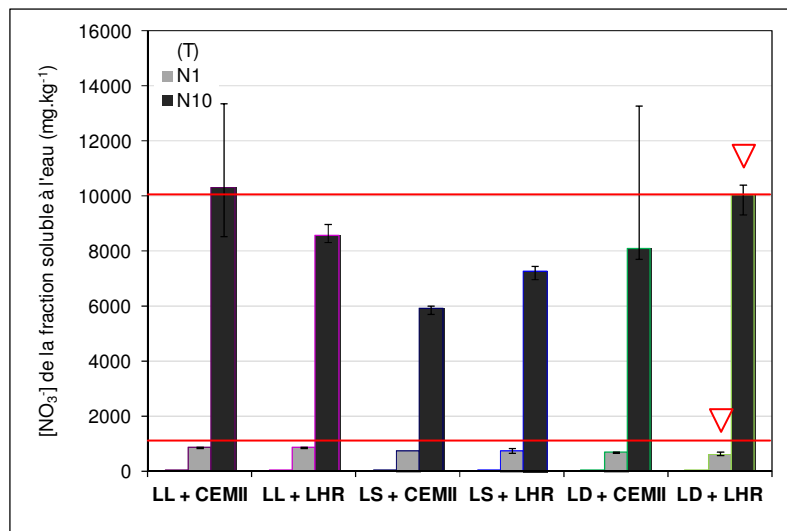


Figure 67. Concentrations en ions NO_3^- de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3

Lorsque les concentrations en ions NO_3^- sont évaluées par rapport aux $R_{c,max}$, tous sols confondus, par régression linéaire ou par régression PLS, la démonstration montre qu'il n'y a pas de corrélation significative : le dopage en nitrate n'influe pas directement sur les performances mécaniques. Cette conclusion va à l'encontre de ce qui a été formulé lors de

l'analyse statistique sur les sols naturels et sur les sols témoins : la concentration en nitrate influait alors négativement sur les performances mécaniques des sols.

En complément de ces évolutions des concentrations en ions NO_3^- , les modifications de concentrations élémentaires et anioniques sont reportées dans le tableau 71. Il ne ressort aucune conclusion générale, applicable à l'ensemble des sols traités. En outre, LD + N1 + LHR et LD + N10 + LHR, malgré les perturbations de la solidification constatées, ne se distinguent pas particulièrement des autres sols dopés en nitrate.

Tableau 71. Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en NH_4NO_3 par rapport aux sols témoins

| Sol + CEMII | LL | | LS | | LD | |
|-------------------------------|--|---|--|--|-----------------------------------|------------------------------|
| | N1 | N10 | N1 | N10 | N1 | N10 |
| Diminution de concentration | Cr, Cu, SO_4^{2-} | Al, Cu, K | Ca, Sr | Ca, K, S, Sr | Ca, Cr, Cu, S, SO_4^{2-} | S, SO_4^{2-} |
| Augmentation de concentration | Al, Ca, K, Ni, S, Sr, Cl^- | Ca, S, Sr, Cl^- , SO_4^{2-} | Al, Cr, K, S, Cl^- , SO_4^{2-} | Al, Cl^- , SO_4^{2-} | Al, K, Sr, Cl^- | Al, Ca, K, Sr, Cl^- |
| Sol + LHR | N1 | N10 | N1 | N10 | N1 | N10 |
| Diminution de concentration | Cu, Ni, Cl^- , SO_4^{2-} | Cu, S, Cl^- , SO_4^{2-} | Ca, Cu, K, Sr | Al, Ca, K, S, Sr | Al, Cu, S, SO_4^{2-} | S, SO_4^{2-} |
| Augmentation de concentration | Al, Ca, K, S, Si, Sr | Al, Ca, K, Sr | Al, S, Cl^- , SO_4^{2-} | Cl^- , SO_4^{2-} | Ca, K, Sr, Cl^- | Al, Ca, K, Sr, Cl^- |

Après une évaluation de l'impact d'un dopage en NH_4NO_3 sur les concentrations des autres anions potentiellement perturbateurs, Cl^- et SO_4^{2-} , les concentrations en PO_4^{3-} étant inférieures à la limite de détection, les références bibliographiques du chapitre 2 sont le support des réflexions menées sur les évolutions physico-chimiques des sols dopés en nitrate par rapport à celles des sols témoins.

Ainsi, concernant les évolutions des concentrations anioniques des sols dopés en nitrate :

- excepté pour LL + LHR, quelle que soit la concentration d'addition, la concentration en chlorure augmente ;
- à 1g.kg^{-1} , les concentrations en ions S^{2+} augmentent pour LL et LS par rapport aux sols témoins, tandis qu'elles diminuent pour LD. A 10g.kg^{-1} , la concentration en ions S^{2+} augmente uniquement pour LL + CEMII, ce qui implique un changement de comportement de cet élément en fonction des concentrations en NO_3^- ;
- les évolutions de concentrations des ions SO_4^{2-} sont différentes des évolutions calculées pour S : à 1g.kg^{-1} , les concentrations en ions SO_4^{2-} augmentent uniquement pour LS. A 10g.kg^{-1} , elles augmentent pour LL + CEMII et pour LS, quel que soit le traitement, tandis qu'elles diminuent pour LD et LL + LHR ;

Les concentrations en ions Cl^- , SO_4^{2-} et S^{2+} solubles à l'eau n'influent pas directement sur les performances mécaniques.

Selon Cabane [2004] ou Schneider et Chen [2007], le nitrate d'ammonium, NH_4NO_3 , attaque les hydrates d'une pâte de ciment CEMI : NH_4NO_3 réagit avec la portlandite, provoquant la formation d'ammoniac NH_3 , et avec les aluminates calciques pour former du nitroaluminate de calcium $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{XH}_2\text{O}$. Cabane [2004] rapporte ces mêmes réactions à l'échelle des sols traités. Etant particulièrement soluble, le nitroaluminate de calcium ne se forme que lorsque la teneur en eau du matériau est faible et/ou lorsque les teneurs en nitrate sont exceptionnellement fortes dans le milieu. Ainsi, le suivi physico-chimique des sols dopés en nitrate cible d'abord, en complément de NO_3^- , les concentrations de la fraction soluble à l'eau en Al^{3+} et en Ca^{2+} : la formation du minéral doit s'accompagner d'une diminution de concentrations de ces éléments. Le dégagement d'ammoniac est incontestablement détecté lors de la confection des éprouvettes de sol traité, le gaz ayant une odeur caractéristique. A partir du tableau 71 et/ou de la figure 68, sont discernées les évolutions de concentrations en Al^{3+} et Ca^{2+} en fonction des concentrations en NO_3^- :

- les concentrations en Al^{3+} diminuent uniquement pour LL + N10 + CEMII, LS + N10 + LHR et pour LD + N1 + LHR ;
- les concentrations en Ca^{2+} de LL et de LD dopés à $1\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, quel que soit le traitement, sont proches de celles des sols témoins, tandis qu'à $10\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, elles leur sont largement supérieures ;
- les concentrations en Ca^{2+} de LS dopé en nitrate sont inférieures à celles des sols témoins, quelle que soit la concentration d'addition ;
- quelle que soit la concentration d'addition, les concentrations en Ca^{2+} et en Al^{3+} ne semblent pas être corrélées aux concentrations en NO_3^- [figure 68] : la formation de nitroaluminate de calcium n'est pas démontrée dans les sols dopés en NH_4NO_3 .

Les concentrations en Al^{3+} et Ca^{2+} solubles à l'eau n'influent pas directement sur le développement des R_c .

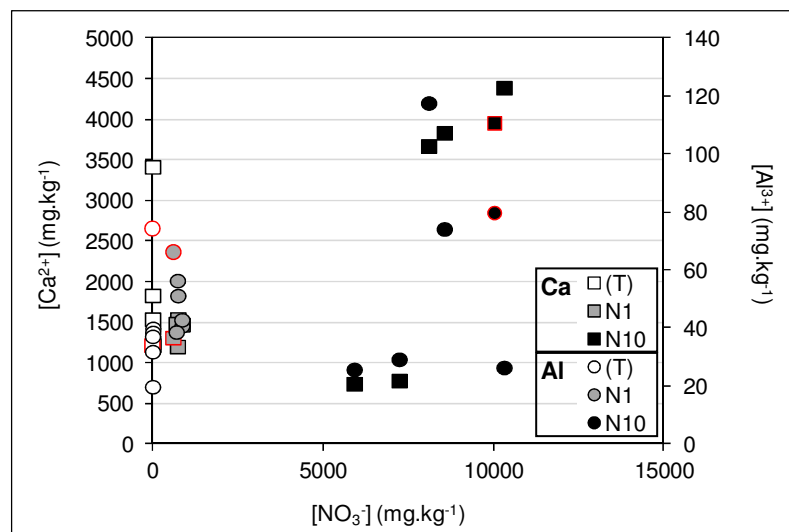
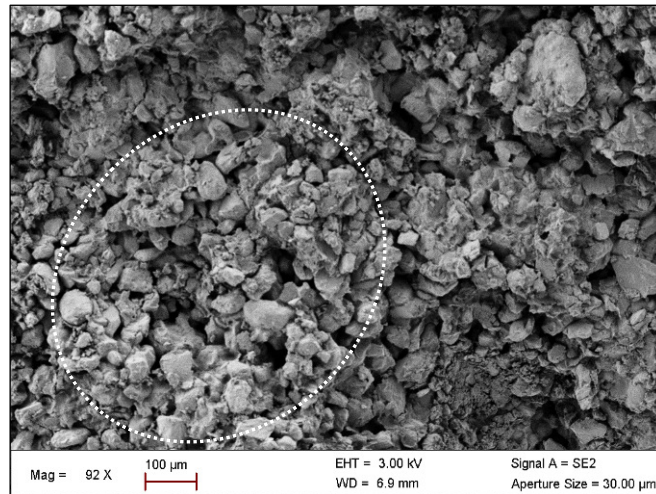


Figure 68. Evolution des concentrations en ions Ca^{2+} et Al^{3+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3 en fonction des concentrations en ions NO_3^-

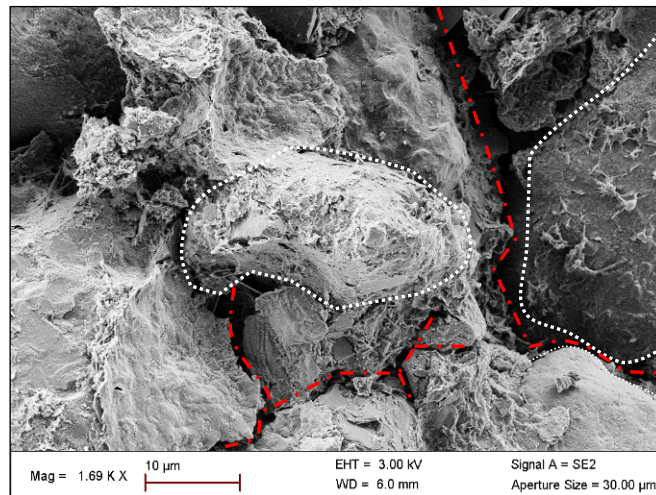
4. ANALYSES MICROSTRUCTURALES : AIDE A L'INTERPRETATION D'UNE PERTURBATION DE LA SOLIDIFICATION

La figure 69 permet de visualiser la microstructure d'un échantillon de l'éprouvette de LD + N10 + LHR présentant la $R_{c,max}$ à 180 jours. La structure globale du sol [figure 69a] est identique à celle du sol témoin. En revanche, à un grossissement $\times 1690$ [figure 69b], la coque d'hydrates apparaît épaisse mais morcelée et rugueuse. Un grossissement plus important encore [figure 69c] permet de visualiser une pâte de ciment écaillée en fines plaques et parsemée d'aiguilles et/ou de plaquettes. Ces minéraux sont observés en différents points de l'échantillon et s'apparentent, par endroits, plus à un gel qu'à des bouquets bien cristallisés. Cette structure peut être rapprochée des observations de Medala [2005] rapportées dans le chapitre 2. Il faut cependant confirmer la nature de ces espèces minérales.

(a)



(b)



(c)

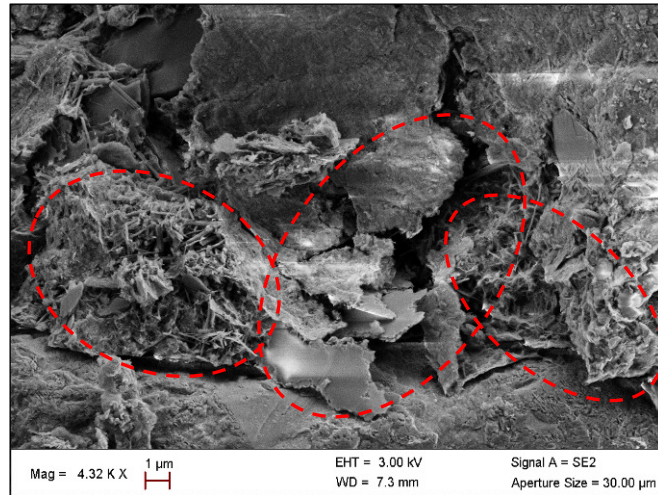


Figure 69. *Microstructure de LD + N10 + LHR à 180 jours*
(a) $\times 92$ (b) $\times 1690$ (c) $\times 4320$

Le tableau 72 présente les variations minéralogiques imposées par la présence de NH_4NO_3 . Elles ne concernent que SiO_2 et CaCO_3 , aucun minéral secondaire n'ayant été détecté. L'augmentation de la concentration d'addition semble être à l'origine d'une diminution de la quantité de CaCO_3 en aptitude. Si la confusion carbonate de calcium-nitroaluminate de calcium est envisagée, l'hypothèse d'une formation de ce minéral particulier est donc abandonnée, malgré une perturbation de la solidification observée pour LL + N10 + LHR. Cela peut être simplement dû à la grande solubilité du minéral ($1212\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C), dont la synthèse est très peu probable dans les conditions de cure d'un essai d'aptitude au traitement [Cabane 2004].

Pour LD + LHR, dont la solidification est perturbée en cure normale, la composition minérale par rapport au sol témoin évolue également dans le sens d'une diminution de CaCO_3 au profit de SiO_2 .

Même si NH_4NO_3 est un acide, la capacité tampon du sol permet de stabiliser le pH. En effet, si le pH et la composition de la solution interstitielle du sol n'ont pas été mesurés entre le dopage et le traitement, à l'issue des 7 jours de latence par exemple, il apparaît que le pH des sols dopés en NH_4NO_3 traités reste élevé par comparaison à celui des sols témoins. Il est plus élevé que celui mesuré pour les sols dopés en gypse.

Tableau 72. Composition minéralogique des sols dopés en NH_4NO_3

| Caractéristiques minéralogiques | LL | | LS | | LD |
|---|--|----|----|----|----------------------------------|
| | Concentration d'addition en nitrate ($mg.kg^{-1}$) | 3 | 10 | 3 | 10 |
| Conditions de cure | Aptitude | | | | Cure normale |
| Quartz SiO_2 (%) | 69 | 97 | 26 | 33 | 85 |
| Calcite $CaCO_3$ (%) | 31 | 3 | 74 | 67 | 15 |
| Minéraux secondaires dont la probabilité de présence est comprise entre 1 et 3% | aucun minéral secondaire détecté | | | | aucun minéral secondaire détecté |
| pH | non mesuré | | | | 11,20 (0,02) |

5. SYNTHÈSE ET DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DES IONS NITRATE

Le tableau 73 récapitule l'ensemble des observations relevées du point de vue des performances physiques et mécaniques des sols traités, additionnés de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 :

- le nitrate d'ammonium ne perturbe pas la solidification de LS, quel que soit le traitement, LL + LHR et LD + CEMII, quelles que soient les conditions de cure, l'échéance et la concentration d'addition ;
- le nitrate d'ammonium perturbe la solidification de LL + CEMII pour des concentrations élevées, uniquement en aptitude ;
- le nitrate d'ammonium perturbe la solidification de LD + LHR, uniquement en cure normale, quels que soient le mode de sollicitation et la concentration d'addition ;
- pour LD + LHR, malgré une perturbation de la solidification, les performances mécaniques restent satisfaisantes pour envisager une réutilisation en couche d'assise.

Ainsi l'influence de la nature du sol, de celle du liant, de la concentration d'addition en nitrate ou des conditions et des échéances d'essais est mise en avant :

- quel que soit le traitement utilisé, chaque sol peut être perturbé par la présence de nitrate d'ammonium, en aptitude et/ou en cure normale ;
- en aptitude, un seuil de perturbation est déclaré à $7g.kg^{-1}$ pour LL, tandis qu'il serait inférieur à $1g.kg^{-1}$ ou supérieur à $10g.kg^{-1}$ pour LS et LD ;
- les seuils de perturbation décelés en aptitude ne se retrouvent pas en cure normale ;
- en cure normale, quelle que soit l'échéance, un seuil de perturbation de $1g.kg^{-1}$ est déclaré pour LD, tandis qu'il serait inférieur à $1g.kg^{-1}$ ou supérieur à $10g.kg^{-1}$ pour LL et LS.

Le suivi microstructural montre que :

- les concentrations en NO_3^- , Ca^{2+} et Al^{3+} ne sont pas corrélées : elles ne permettent pas d'établir la formation de nitroaluminate de calcium. Par ailleurs, les concentrations de ces

éléments ne sont pas corrélées à l'évolution des performances mécaniques entre les sols témoins et les sols dopés ;

- lors d'un essai d'aptitude au traitement, en cure immergée, il est probable que la teneur en eau soit trop élevée pour permettre la formation de nitroaluminat de calcium : les Gv restent faibles ;
- malgré une structure globale grumeaux-coque d'hydrates proche de celle du sol témoin, la coque d'hydrates est morcelée et parsemée d'une multitude de minéraux en plaquettes qu'il reste à identifier, l'analyse DRX ne permettant de détecter ni les hydrates cimentaires ni de nouvelles espèces minérales relatives à une addition de nitrate d'ammonium. En effet, seuls SiO₂ et CaCO₃ sont détectés.

Tableau 73. Synthèse des performances mécaniques avec addition de NH₄NO₃
(a) LL (b) LS (c) LD

(a)

| LL | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|------------------------------|---|---|---|-------------------------------|----|---|---|---|------------------|----|
| NO ₃ ⁻ | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R _{it} | Amélioration de R _{it} | | | Diminution de R _{it} | | Amélioration de R _{it} | | | Aucune influence | |
| NO ₃ ⁻ | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R _{it} | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | |
| R _c | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | | |

(b)

| LS | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|------------------------------|----------------------------------|---|----|---|----|---|---|----|---|----|
| NO ₃ ⁻ | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R _{it} | Amélioration de R _{it} | | | | | Amélioration de R _{it} | | | | |
| NO ₃ ⁻ | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R _{it} | Amélioration | | | | | Amélioration | | | | |
| R _c | Amélioration | | | | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | | |

(c)

| LD | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|------------------------------|---|---|---|---|----|---|---|---|-----|----|
| NO ₃ ⁻ | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R _{it} | Amélioration de R _{it} | | | | | Amélioration de R _{it} | | | ↓ ? | ↑ |
| NO ₃ ⁻ | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R _{it} | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | Amélioration | | Amélioration à 28j Aucune influence à 90j Diminution à 180j (-18%) | | |
| R _c | Aucune influence à 28 et 180j Amélioration à 90j | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | Diminution (-21% à 28j ; -19% à 90j ; -11% à 180j) | | Aucune influence à 28 et 90j Diminution à 180j (-25%) | | |

IV. INFLUENCE DE L'ADDITION DE PHOSPHATE

Le phosphate est apporté aux sols sous forme de dihydrogénophosphate de potassium, KH_2PO_4 . Il faut donc considérer qu'en complément de l'addition d'ions, la solution de dopage acidifie le sol, le pKa du couple acido-basique $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ étant égal à 7. Le pouvoir tampon des sols permet de réguler le pH. L'influence des variations de pH au cours du dopage n'est pas mesurée mais elle implique probablement des modifications de la composition physico-chimique des sols. Le traitement, en provoquant une élévation du pH, peut imposer ensuite un changement de l'anion. En effet, le pKa du couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ est égal à 12,3. Ce sont donc les ions PO_4^{3-} qui sont directement mis en cause dans le développement de perturbations de la solidification.

1. ESSAIS D'APTITUDE AU TRAITEMENT

La figure 70 présente les résultats des essais d'aptitude.

Le gonflement volumique G_v des sols [figure 70a] augmente lorsque la concentration en phosphate augmente. Pour LS, l'augmentation est régulière. Pour LL et LD, après une augmentation du G_v pour 1g.kg^{-1} , les G_v restent stables pour des additions plus importantes. Quelle que soit la formulation, le G_v reste inférieur à 5%.

La résistance à la traction indirecte R_{it} [figure 70b] de LS est améliorée pour 1g.kg^{-1} . Les R_{it} diminuent ensuite avec l'augmentation de l'addition de phosphate. Avec 10g.kg^{-1} , elles restent supérieures à celles des sols témoins.

En revanche, pour LL et LD, 1 et 3g.kg^{-1} diminuent la résistance. Les R_{it} augmentent ensuite pour des concentrations plus élevées. Pour LL, elles sont alors stables mais inférieures à celles des sols témoins. Pour LD, les résistances sont équivalentes à celles des sols témoins avec 7g.kg^{-1} . Avec 10g.kg^{-1} , elles sont supérieures à celles des sols témoins.

Les G_v tendent à être plus faibles lors d'un traitement au LHR. Les R_{it} sont plus importantes avec ce traitement.

Ainsi le dihydrogénophosphate de potassium :

- n'est pas perturbateur de la solidification de LS, les G_v étant inférieurs à 5% et les R_{it} étant supérieures à celles du sol témoin, quelle que soit la concentration ;
- est perturbateur de la solidification de LD entre 1 et 7g.kg^{-1} (R_{it} faibles) ;
- est perturbateur de la solidification de LL, quelle que soit la concentration (R_{it} faibles).

La faible évolution des G_v concorde avec celle observée par Le Borgne [2010] sur un limon dopé avec $1,2\text{g.kg}^{-1}$ de K_3PO_4 traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII.

Les faibles concentrations qui suffisent à perturber la solidification de LL et de LD soulèvent quelques remarques. Guichard [2006] observe que le sol de Louche, avec une teneur naturelle de $0,01\text{g.kg}^{-1}$, est inapte au traitement. Elle rapporte cette perturbation, pour de faibles

concentrations en phosphate, bien que d'autres sols soient aptes au traitement avec des concentrations en phosphate plus élevées. En effet, le limon des Aéroports de Paris, avec une teneur initiale en phosphate de $0,04\text{g.kg}^{-1}$, est apte au traitement à 2% de chaux et 6% de LHR. Un apport de 2g.kg^{-1} n'affecte pas cette aptitude. Ainsi la définition de seuils se réfère, pour LL, à une concentration inférieure à 1g.kg^{-1} , qu'il ne faut pas dépasser. Pour LD, les perturbations de la solidification font aussi appel à une concentration maximale au-dessus de laquelle le risque est écarté : au-delà de 7g.kg^{-1} , l'addition de nitrate ne perturbe pas la solidification du sol en aptitude.

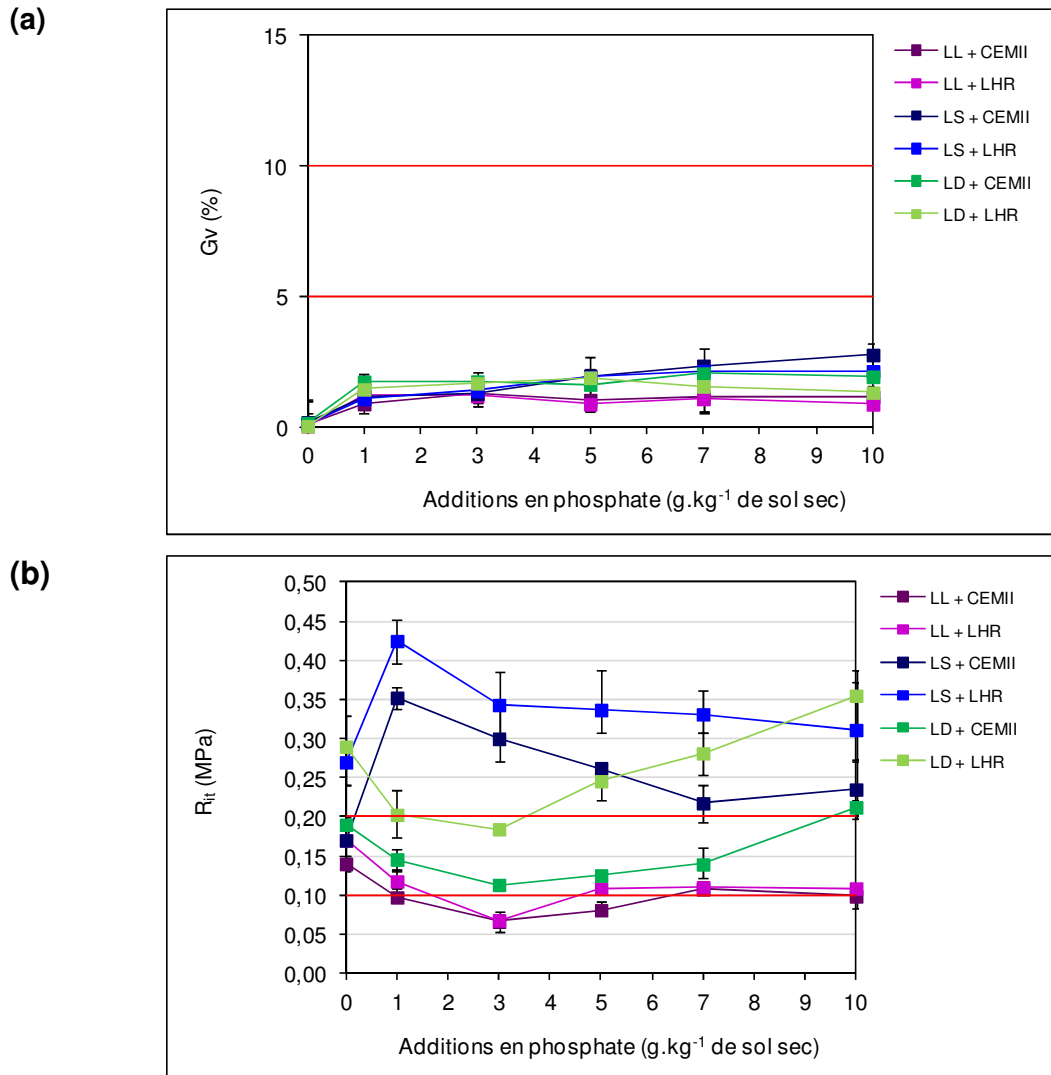


Figure 70. Aptitude au traitement avec addition de phosphate (sous la forme KH_2PO_4)
 (a) gonflement volumique (b) résistance à la traction indirecte

2. SUIVI DES PERFORMANCES MECANIQUES A LONG TERME

2.1. RESISTANCES A LA TRACTION INDIRECTE

La figure 71 présente les résistances à la traction indirecte en cure normale.

Pour LL [figure 71a], quels que soient le traitement et la concentration, les R_{it} à 28 jours sont inférieures à celles des sols témoins.

Avec 10g.kg^{-1} , quel que soit le traitement, les performances à 90 jours sont inférieures à celles des sols témoins. Cette perturbation de la solidification persiste à 180 jours pour LL + CEMII, LL + LHR atteignant des R_{it} équivalentes à celles du sol témoin.

Avec 1g.kg^{-1} , quel que soit le traitement, les R_{it} à 90 jours sont équivalentes à celles des sols témoins. A 180 jours, elles sont supérieures à celles des sols témoins.

Les R_{it} de LS + CEMII [figure 71b], quelles que soient la concentration et l'échéance, sont supérieures à celles du sol témoin. Les performances développées sont équivalentes pour les 2 concentrations.

Les R_{it} de LS + P1 + LHR sont aussi supérieures à celles du sol témoin quelle que soit l'échéance. A 28 et 90 jours, les performances développées par LS + P10 + LHR sont proches. A 180 jours, 10g.kg^{-1} stabilisent les R_{it} de LS + LHR au niveau de celles obtenues à 90 jours : les R_{it} sont alors inférieures à celles développées par le sol témoin.

Pour LD [figure 71c], quel que soit le traitement, 1g.kg^{-1} diminue les R_{it} par rapport au sol témoin à 28 jours. Avec un traitement au CEMII, les performances sont ensuite équivalentes à celles du sol témoin à 90 et 180 jours tandis qu'avec un traitement au LHR, elles restent inférieures à 90 jours pour atteindre ensuite les R_{it} du sol témoin à 180 jours.

Pour LD + CEMII, 10g.kg^{-1} tendent à améliorer les R_{it} à 28 et 90 jours. L'amélioration est effective à 180 jours. Pour LD + LHR, 10g.kg^{-1} améliorent les R_{it} à 28 et 90 jours. Les performances atteintes à 180 jours sont équivalentes à celles du sol témoin.

Ainsi, les ions PO_4^{3-} du dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 :

- perturbent la solidification de LL à 28 jours, quels que soient le traitement et la concentration ;
- perturbent la solidification de LL à 90 jours, à 10g.kg^{-1} , quel que soit le traitement ;
- perturbent la solidification de LL + LHR, à 10g.kg^{-1} , à 180 jours ;
- perturbent la solidification de LS + LHR, à 10g.kg^{-1} , à 180 jours ;
- perturbent la solidification de LD à 1g.kg^{-1} , quel que soit le traitement, à 28 voire à 90 jours.

Aussi :

- les perturbations de la solidification se produisent pour les deux formulations de traitement ;
- les perturbations de la solidification sont générées par les deux concentrations.

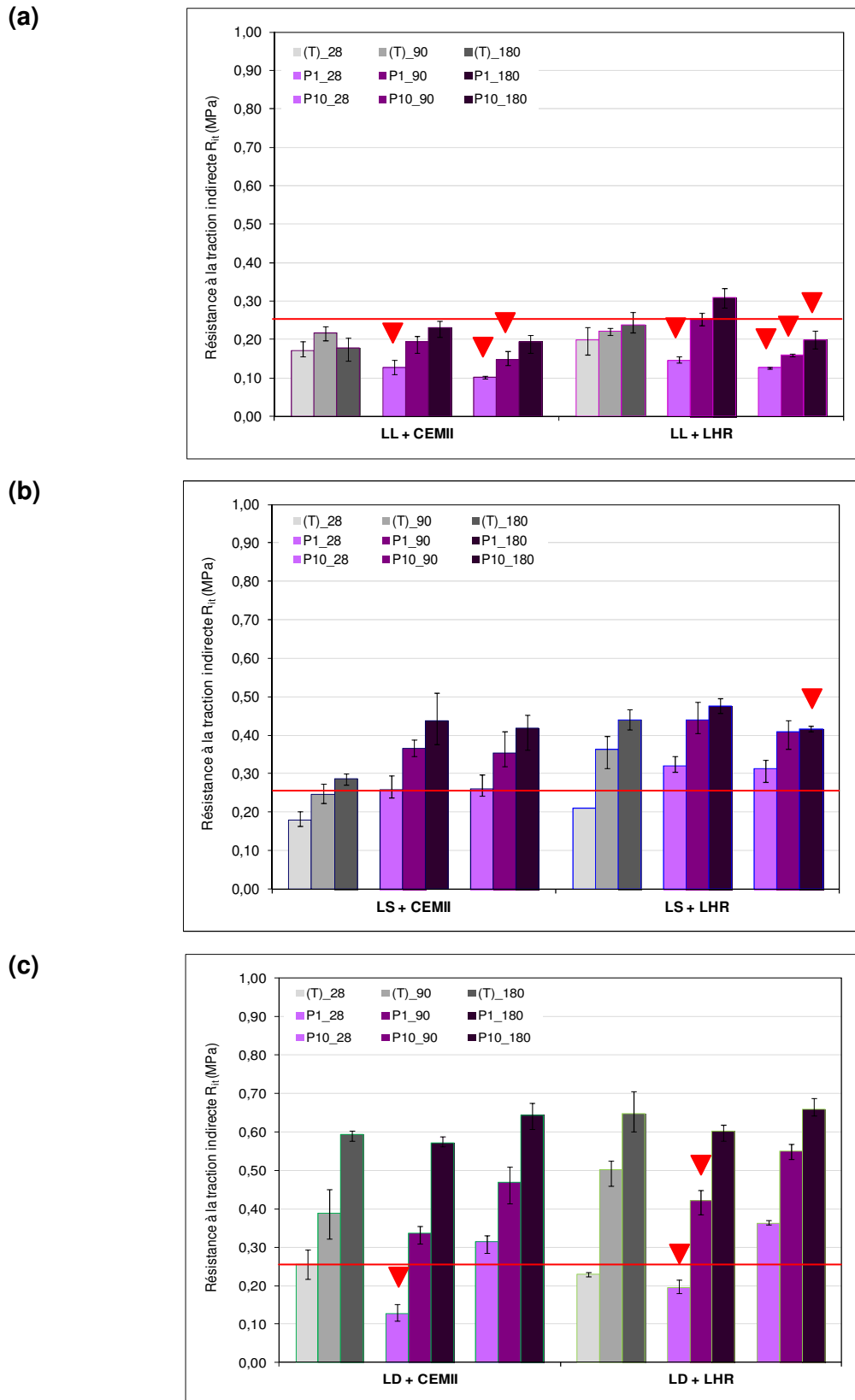
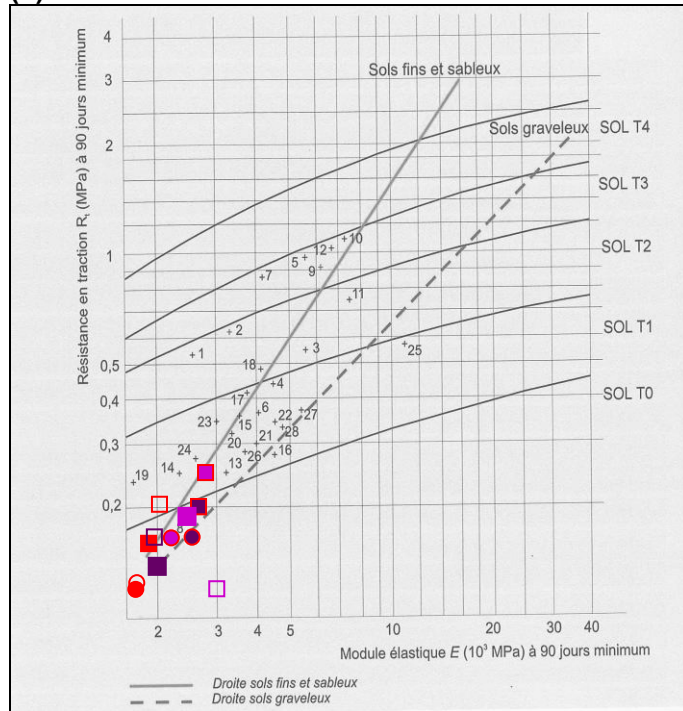
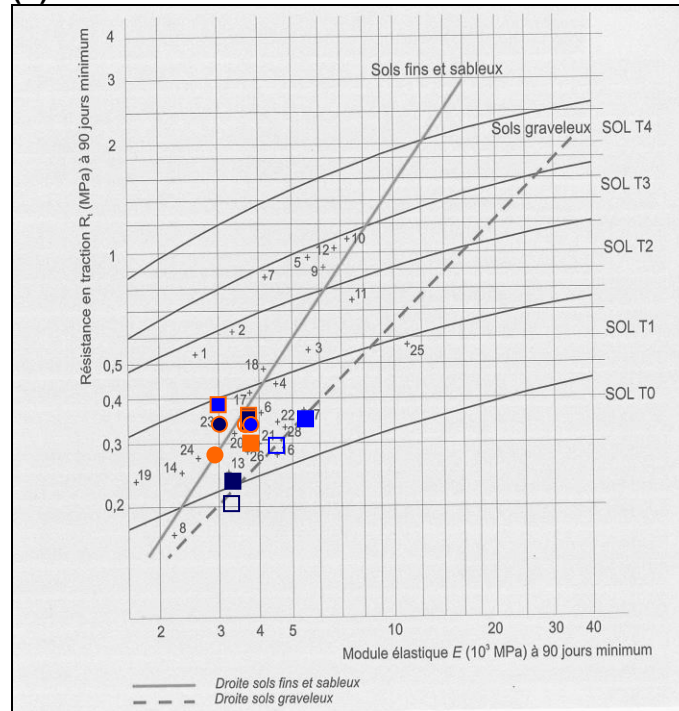
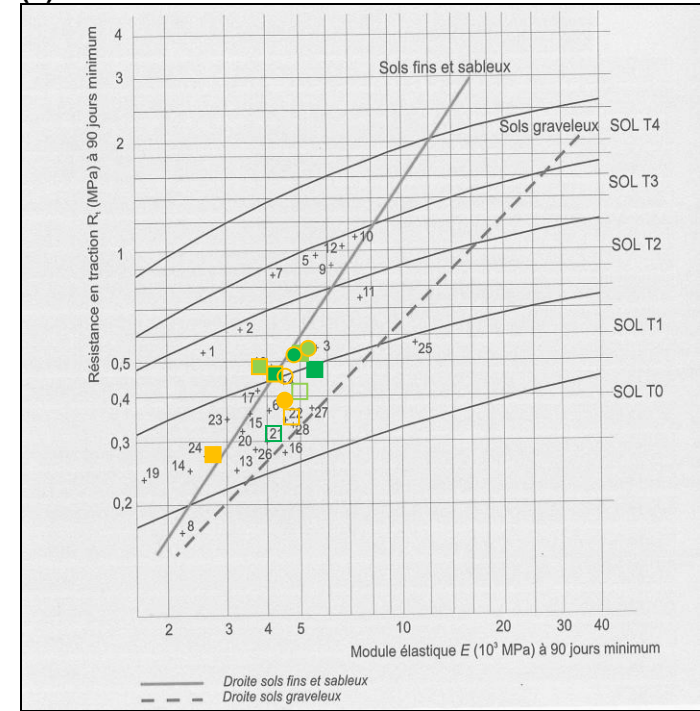


Figure 71. Résistances à la traction indirecte des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4
 (a) LL (b) LS (c) LD

La comparaison des R_{it} mesurées en aptitude et en cure normale montre que les améliorations et les diminutions de performances mécaniques concordent.

La figure 72 permet de replacer les mesures de (R_t ; E) du point de vue des critères de dimensionnement d'une couche d'assise. Ainsi :

- LS et LD [figure 72b et 72c] montrent que la résistance au gel, assurée pour une $R_t \geq 0,20\text{MPa}$, est validée à 90 jours ;
- LL [figure 72a], en présence de phosphate, ne recouvre pas une telle résistance à 90 jours, seule la formulation LL + P1 + LHR permettant d'atteindre ce seuil de résistance à 180 jours ;
- LS, en présence de phosphate, se stabilise en classe mécanique T1. Ce positionnement marque une amélioration pour LS + CEMII. Le comportement de LS, après un dopage en phosphate, est celui des sols fins et sableux ;
- pour LD, les couples (R_t ; E) franchissent la limite des classes T1 et T2 à 180 jours ;
- pour LL, seul LL + P1 + LHR se positionne en classe mécanique T1, les autres formulations restant en classe T0, classe atteinte par les sols témoins.

(a)**(b)****(c)**

- LL + CEMII 90j
- LL + P1 + CEMII 90j
- LL + P10 + CEMII 90j
- LL + LHR 90j
- LL + P1 + LHR 90j
- LL + P10 + LHR 90j
- LL + CEMII 180j
- LL + P1 + CEMII 180j
- LL + P10 + CEMII 180j
- LL + LHR 180j
- LL + P1 + LHR 180j
- LL + P10 + LHR 180j

- LS + CEMII 90j
- LS + P1 + CEMII 90j
- LS + P10 + CEMII 90j
- LS + LHR 90j
- LS + P1 + LHR 90j
- LS + P10 + LHR 90j
- LS + CEMII 180j
- LS + P1 + CEMII 180j
- LS + P10 + CEMII 180j
- LS + LHR 180j
- LS + P1 + LHR 180j
- LS + P10 + LHR 180j

- LD + CEMII 90j
- LD + P1 + CEMII 90j
- LD + P10 + CEMII 90j
- LD + LHR 90j
- LD + P1 + LHR 90j
- LD + P10 + LHR 90j
- LD + CEMII 180j
- LD + P1 + CEMII 180j
- LD + P10 + CEMII 180j
- LD + LHR 180j
- LD + P1 + LHR 180j
- LD + P10 + LHR 180j

Figure 72. Classes mécaniques des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4

(a) LL (b) LS (c) LD

2.2. RESISTANCES A LA COMPRESSION SIMPLE

La figure 73 reporte les résistances à la compression simple mesurées en parallèle aux essais de (R_{it} ; E).

Pour LL + CEMII [figure 73a], quelles que soient la concentration et l'échéance, les R_c développées sont inférieures à celles du sol témoin. Les performances développées avec $1g.kg^{-1}$ sont supérieures à celles avec $10g.kg^{-1}$. Les perturbations à 28 jours sont semblables à celles relevées par Le Borgne [2010] à 180 jours, lors de l'ajout de K_3PO_4 , à $0,4$ ou $1,2g.kg^{-1}$, à un limon traité à 1,5% de chaux et 6% de ciment CEMII. En effet, il constate une diminution de R_{it} et de R_c de l'ordre de 20%.

Pour LL + P10 + LHR, les R_c sont inférieures à celles du sol témoin, quelle que soit l'échéance.

Pour LL + P1 + LHR, les R_c à 28 jours sont équivalentes à celles du sol témoin. A 90 et 180 jours, l'addition de phosphate permet d'atteindre des performances supérieures à celles du sol témoin.

Pour LS [figure 73b], quels que soient le traitement et la concentration, les R_c à 28 jours sont équivalentes à celles des sols témoins. L'influence des deux concentrations est similaire pour un même traitement.

A 90 jours, les R_c sont supérieures à celles des sols témoins, excepté pour LS + P1 + CEMII, formulation pour laquelle les R_c sont équivalentes à celles du sol témoin. A 180 jours, quelle que soit la formulation, les R_c de LS sont supérieures à celles des sols témoins. L'influence des deux concentrations reste similaire pour un même traitement.

Pour LD [figure 73c], $1g.kg^{-1}$ réduit les R_c , quels que soient le traitement et l'échéance.

Pour LD + CEMII, $10g.kg^{-1}$ n'ont pas d'influence sur le développement des R_c à 28 jours. L'addition améliore légèrement les performances à 90 jours, par rapport au sol témoin. Elle les réduit ensuite légèrement à 180 jours.

Pour LD + LHR, $10g.kg^{-1}$ n'ont pas d'influence sur le développement des R_c à 28 et 90 jours, mais génèrent une réduction importante de performance mécanique à 180 jours.

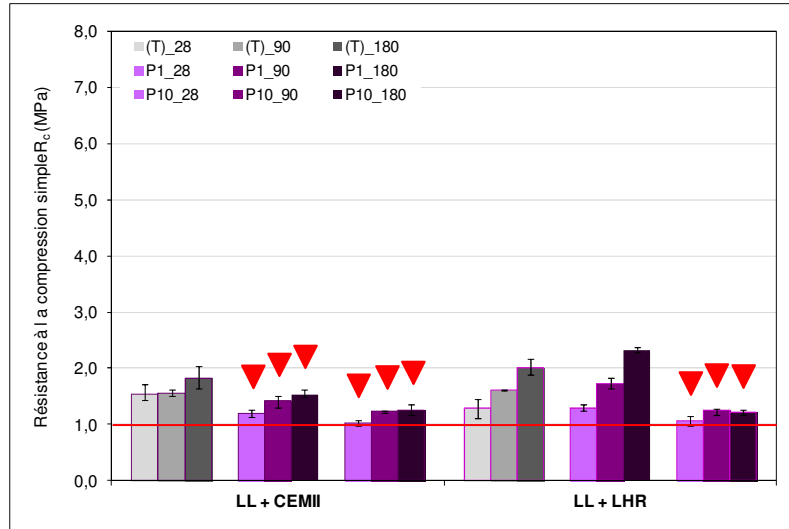
Ainsi, le dihydrogénophosphate de potassium :

- ne perturbe pas la solidification de LS ;
- perturbe la solidification de LL + CEMII, quelles que soient la concentration et l'échéance considérées ;
- perturbe la solidification de LL + LHR à $10g$ de $PO_4^{3-}.kg^{-1}$;
- perturbe la solidification de LD, à $1g$ de $PO_4^{3-}.kg^{-1}$, quels que soient le traitement et l'échéance ;
- perturbe la solidification de LD à 180 jours, à $10g$ de $PO_4^{3-}.kg^{-1}$, quel que soit le traitement.

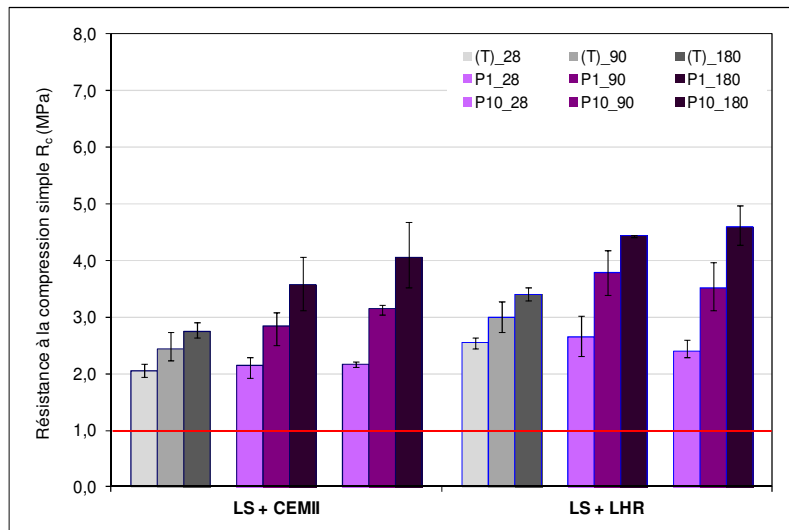
Aussi :

- il reste difficile de définir un traitement plus favorable que l'autre pour l'ensemble des sols ;
- les deux concentrations, 1 et 10g.kg⁻¹, peuvent perturber la solidification des trois sols, à des degrés variables, à différentes échéances.

(a)



(b)



(c)

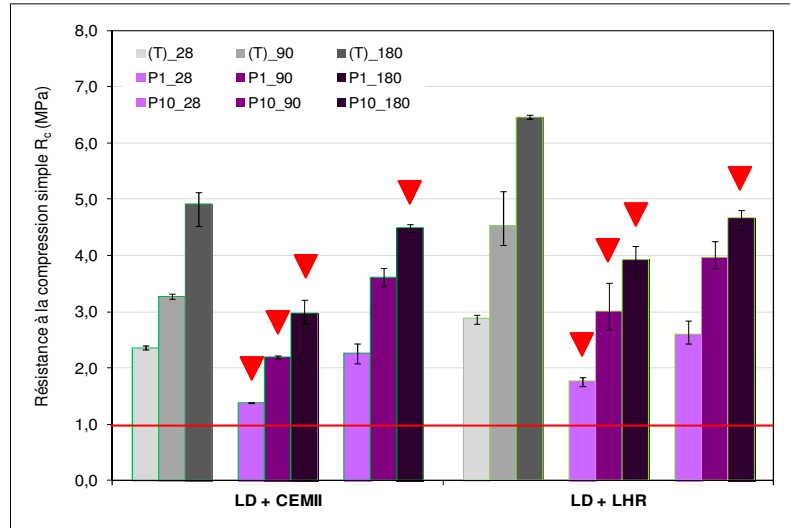


Figure 73. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4
(a) LL (b) LS (c) LD

3. SUIVI PHYSICO-CHIMIQUE DE LA FRACTION SOLUBLE A L'EAU

A 180 jours, il a été établi qu'il existait une perturbation de la solidification due à la présence de dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 , en compression simple [figure 74] :

- pour LL + CEMII, quelle que soit la concentration de phosphate, et pour LL + P10 + LHR ;
- pour LD, quels que soient le traitement et la concentration d'addition.

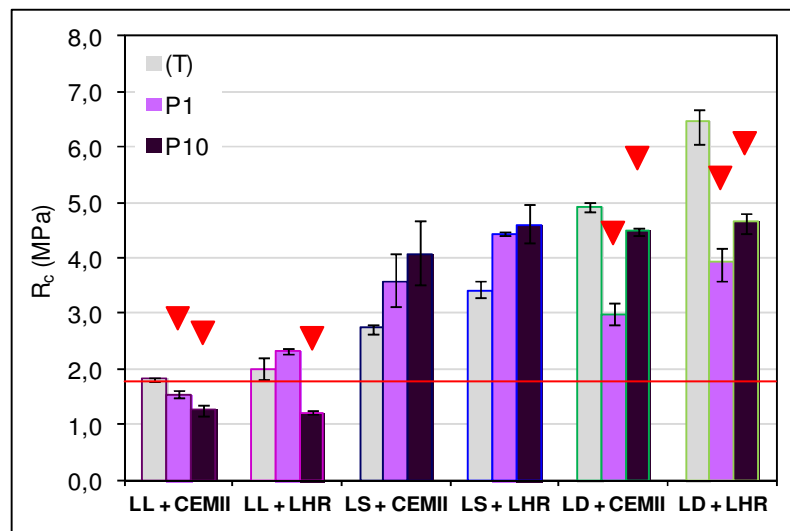


Figure 74. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 à 180 jours

Les compositions élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des éprouvettes de $R_{c,max}$ à 180 jours des sols témoins et des sols additionnés de 1 et $10g.kg^{-1}$ sont reportées dans

les tableaux 74 à 76. Il s'avère que les concentrations en ions phosphate PO_4^{3-} (et en phosphore P) sont inférieures à la (aux) limite(s) de détection quel que soit le sol, malgré le dopage. Aussi il n'est pas possible d'établir une corrélation entre les résistances mécaniques et les concentrations en phosphate soluble à l'eau ou entre les concentrations en quelque élément que ce soit et les concentrations en phosphate. Cette capacité de rétention des ions phosphate par les sols est signalée par Scharpley [2000] dans Calvet [2003] : à une valeur de pH de 9 et au-delà, le phosphore est lié à plus de 90% aux carbonates et il est absent de la fraction soluble à l'eau.

En revanche, il est possible de suivre l'évolution du cation K^+ . En effet, l'addition de 1 et 10g de $\text{PO}_4^{3-} \cdot \text{kg}^{-1}$ sous la forme KH_2PO_4 implique un apport de 0,41 et 4,12g de $\text{K}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$.

Quel que soit le sol, les concentrations en Mg, Pb, Zn et PO_4^{3-} restent en dessous des limites de détection. C'est aussi le cas de Fe pour LL et LS et de Cd, Si et Ti pour LS.

Les concentrations en Cd et Ti enregistrées dans la fraction soluble à l'eau de LL et de LD dopés en phosphate passent au-dessus de la limite de détection. Les concentrations en Si passent au-dessus de la limite de détection uniquement pour LL + P1 quel que soit le traitement et pour LD + P1 + LHR.

Les évolutions de concentrations de Cr ou Ni sont plus difficiles à décrire.

Tableau 74. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL témoin et dopé en KH_2PO_4 (en $mg.kg^{-1}$)

| | LL + CEMII | | | | | | LL + LHR | | | | | |
|-------------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|
| | (T) | | P1 | | P10 | | (T) | | P1 | | P10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R_c max (1,85MPa) | | R_c max (1,62MPa) | | R_c max (1,35MPa) | | R_c max (2,20MPa) | | R_c max (2,37MPa) | | R_c max (1,26MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| PO_4^{3-} | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| K | 142,5 | 2,8 | 305,5 | 6,6 | 1849,7 | 48,3 | 75,7 | 9,1 | 206,5 | 9,3 | 1690,5 | 8,5 |
| Ca | 1224 | 31 | 1317 | 30 | 458 | 37 | 1254 | 62 | 1201 | 69 | 420 | 40 |
| S | 130,7 | 1,9 | 127,0 | 1,5 | 209,7 | 4,8 | 157,6 | 10,8 | 315,3 | 48,2 | 319,6 | 11,2 |
| Al | 40,0 | 0,6 | 43,1 | 0,8 | 52,0 | 0,9 | 38,6 | 1,2 | 32,2 | 0,8 | 45,7 | 1,2 |
| Sr | 3,21 | 0,10 | 3,04 | 0,08 | 1,23 | 0,05 | 2,76 | 0,23 | 3,20 | 0,13 | 1,14 | 0,04 |
| Cu | 0,558 | 0,012 | 0,553 | 0,010 | 0,679 | 0,028 | 0,662 | 0,024 | 0,772 | 0,074 | 0,889 | 0,031 |
| Ni | 0,552 | 0,007 | 0,545 | 0,011 | 0,478 | 0,030 | 0,403 | 0,005 | 0,501 | 0,048 | <LD | - |
| Cr | 0,118 | 0,006 | 0,040 | 0,007 | <LD | - | 0,050 | 0,004 | <LD | - | <LD | - |
| Si | < LD | - | 84,0 | 1,7 | <LD | - | 45,1 | 4,6 | 108,0 | 2,7 | <LD | - |
| Ti | < LD | - | 0,023 | 0,002 | 0,124 | 0,004 | < LD | - | 0,026 | 0,001 | 0,124 | 0,012 |
| Cd | < LD | - | 0,014 | 0,001 | 0,063 | 0,005 | < LD | - | 0,014 | 0,002 | 0,065 | 0,010 |
| Fe | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Mg | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Pb | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Zn | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| SO_4^{2-} | 446 | 5 | 367 | 3 | 623 | 11 | 529 | 6 | 814 | 126 | 921 | 14 |
| NO_3^- | 25,14 | 0,60 | 18,86 | 0,18 | 25,30 | 0,37 | 23,14 | 0,46 | 22,34 | 1,68 | 28,53 | 0,32 |
| Cl^- | 10,6 | 0,2 | 15,3 | 0,3 | 18,2 | 0,2 | 162,4 | 0,7 | 159,9 | 23,2 | 157,8 | 1,3 |
| pH | 12,18 | 0,02 | 11,18 | 0,02 | 11,27 | 0,01 | 12,40 | 0,01 | 10,99 | 0,03 | 11,12 | 0,01 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 75. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS témoin et dopé en KH_2PO_4 (en $mg.kg^{-1}$)

| | LS + CEMII | | | | | | LS + LHR | | | | | |
|-------------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|-------|------------------------|------|
| | (T) | | P1 | | P10 | | (T) | | P1 | | P10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R_c max (2,81MPa) | | R_c max (4,07MPa) | | R_c max (4,67MPa) | | R_c max (3,58MPa) | | R_c max (4,46MPa) | | R_c max (4,98MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| PO_4^{3-} | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| K | 277,7 | 8,3 | 536,6 | 35,5 | 2921,2 | 55,1 | 144,7 | 1,5 | 323,9 | 12,5 | 2477,7 | 33,5 |
| Ca | 3654 | 99 | 445 | 130 | 581 | 91 | 2126 | 33 | 312 | 119 | 664 | 8 |
| S | 43,5 | 0,9 | 102,7 | 8,1 | 261,9 | 6,7 | 92,2 | 4,2 | 200,8 | 20,5 | 438,1 | 19,3 |
| Al | 19,9 | 0,5 | 42,8 | 8,2 | 80,4 | 1,6 | 37,3 | 1,5 | 57,2 | 5,6 | 102,5 | 2,6 |
| Sr | 9,03 | 0,25 | 5,84 | 1,82 | 2,32 | 0,22 | 7,69 | 0,18 | 3,18 | 0,37 | 1,96 | 0,08 |
| Ni | 0,236 | 0,006 | <LD | - | <LD | - | 0,155 | 0,013 | <LD | - | <LD | - |
| Cr | 0,186 | 0,010 | 0,456 | 0,037 | 0,264 | 0,046 | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Cu | 0,133 | 0,013 | <LD | - | <LD | - | 0,308 | 0,007 | 0,022 | 0,002 | <LD | - |
| Fe | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Cd | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Mg | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Pb | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Si | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Ti | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Zn | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| SO_4^{2-} | 146 | 6 | 266 | 21 | 674 | 19 | 211 | 9 | 357 | 63 | 814 | 45 |
| NO_3^- | 15,55 | 0,33 | 16,23 | 0,51 | 34,04 | 0,15 | 15,50 | 0,43 | 15,67 | 0,34 | 33,67 | 0,34 |
| Cl^- | 2,2 | 0,8 | 17,4 | 0,2 | 33,8 | 0,7 | 43,3 | 1,3 | 114,9 | 4,2 | 163,3 | 6,4 |
| pH | 12,62 | 0,02 | 11,05 | 0,01 | 11,44 | 0,01 | 12,42 | 0,01 | 10,83 | 0,02 | 11,28 | 0,01 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Tableau 76. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LD témoin et dopé en KH_2PO_4 (en $mg.kg^{-1}$)

| | LD + CEMII | | | | | | LD + LHR | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | (T) | | P1 | | P10 | | (T) | | P1 | | P10 | |
| | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | | 180 jours | |
| | R _c max (5,01MPa) | | R _c max (3,21MPa) | | R _c max (4,55MPa) | | R _c max (6,66MPa) | | R _c max (4,17MPa) | | R _c max (4,81MPa) | |
| | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | | 3 réplicats | |
| M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | M | ET | |
| PO ₄ ³⁻ | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - | < LD | - |
| K | 237,2 | 2,3 | 396,8 | 2,1 | 2379,8 | 34,3 | 65,3 | 1,2 | 184,7 | 2,7 | 2254,3 | 31,7 |
| Ca | 1542 | 54 | 1280 | 9 | 115 | 28 | 1217 | 11 | 1007 | 13 | 219 | 30 |
| S | 140,9 | 2,7 | 186,7 | 2,3 | 352,8 | 10,5 | 225,4 | 2,8 | 352,1 | 2,2 | 428,5 | 6,6 |
| Al | 32,0 | 0,3 | 37,5 | 0,4 | 73,5 | 1,2 | 74,2 | 1,1 | 58,1 | 0,1 | 89,3 | 1,3 |
| Sr | 6,94 | 0,07 | 6,70 | 0,11 | 1,00 | 0,04 | 3,27 | 0,05 | 3,31 | 0,05 | 1,26 | 0,08 |
| Cr | 0,560 | 0,012 | 0,513 | 0,006 | 0,203 | 0,011 | 0,043 | 0,005 | <LD | - | <LD | - |
| Fe | 0,182 | 0,018 | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Ni | 0,099 | 0,014 | 0,089 | 0,004 | <LD | - | <LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Cu | 0,064 | 0,007 | 0,072 | 0,003 | 0,188 | 0,031 | 0,115 | 0,005 | 0,165 | 0,019 | 0,289 | 0,015 |
| Ti | < LD | - | 0,024 | 0,001 | 0,123 | 0,006 | < LD | - | 0,025 | 0,001 | 0,155 | 0,037 |
| Cd | < LD | - | 0,013 | 0,001 | 0,064 | 0,006 | < LD | - | 0,012 | 0,002 | 0,062 | 0,006 |
| Si | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | 47,7 | 0,48 | <LD | - |
| Mg | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Pb | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| Zn | < LD | - | <LD | - | <LD | - | < LD | - | <LD | - | <LD | - |
| SO ₄ ²⁻ | 475 | 7 | 471 | 6 | 1936 | 45 | 593 | 6 | 791 | 7 | 1841 | 19 |
| NO ₃ ⁻ | 5,6 | 0,7 | 16,1 | 1,3 | 30,0 | 12,4 | 70,6 | 5,3 | 14,8 | 0,1 | 30,1 | <0,1 |
| Cl ⁻ | 15,05 | 0,34 | 14,58 | 0,01 | 31,39 | 0,08 | 15,15 | 0,60 | 80,56 | 6,24 | 214,97 | 4,66 |
| pH | 12,36 | 0,03 | 11,74 | 0,02 | 11,68 | 0,02 | 12,10 | 0,01 | 11,28 | 0,03 | 11,62 | 0,02 |

LD : limite de détection [cf. Annexe 10]

Les concentrations en K^+ mesurées dans la fraction soluble à l'eau des sols dopés en phosphate sont comparées aux concentrations d'additions théoriques à la figure 75 :

- à $0,41g$ de $K^+.kg^{-1}$, les concentrations mesurées sont supérieures à la concentration d'addition pour LS + CEMII et LD + CEMII. Le traitement au CEMII est aussi, pour LL, le traitement pour lequel la concentration en K^+ est la plus importante. Les sols témoins montraient déjà cette différenciation ;
- à $4,12g$ de $K^+.kg^{-1}$, les concentrations mesurées sont largement inférieures à la concentration d'addition. La rétention de K^+ est à nouveau favorisée par un traitement au LHR.

L'augmentation des concentrations en K^+ est corrélée aux concentrations d'addition théoriques en phosphate, de 1 et $10g.kg^{-1}$. En revanche, aucune corrélation n'existe entre les concentrations en K^+ des sols dopés et les $R_{c,max}$ développées.

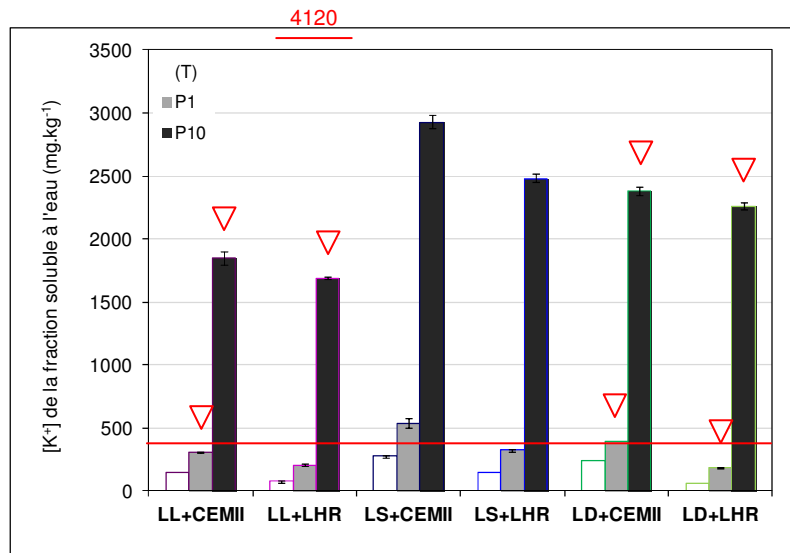


Figure 75. Concentrations en ions K^+ de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4

En complément des variations de concentrations de K^+ , les modifications de concentrations élémentaires et anioniques sont reportées dans le tableau 77.

Il existe une diminution des concentrations en Ca^{2+} , quels que soient le sol, la concentration d'addition et le traitement, excepté pour LL + P1 + CEMII. Cette diminution est probablement liée à la formation d'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, décrite par Vanis et Older [1996], Gong et Yang [2000], Cau Dit Coumes et Courtois [2003], Bénéard [2005] ou Bénéard *et al.* [2008] dans les matériaux cimentaires. En effet, la formation de ce minéral consomme une partie du calcium nécessaire à la formation des hydrates du ciment et génère une couche protectrice sur les grains de liants qui empêche leur hydratation. Dans les sols traités, Cabane [2004] explique la diminution des performances mécaniques par analogie aux matériaux cimentaires et attribue le retard induit par la présence de phosphate à la formation de phosphate de calcium, le calcium provenant alors des produits de traitement et/ou du sol. Les évolutions de concentrations sont représentées à la figure 76 :

- pour LS, les concentrations en Ca^{2+} pour 1 et 10g.kg^{-1} sont inférieures à celles enregistrées par les sols témoins ;
- pour LL + LHR et LD quel que soit le traitement, les concentrations en Ca^{2+} pour 1g.kg^{-1} sont inférieures ou égales à celles mesurées par les sols témoins, tandis que pour 10g.kg^{-1} , elles sont inférieures à celles des sols témoins ;
- il n'existe pas de distinction particulière entre les deux traitements.

Les concentrations en Ca^{2+} ne sont pas corrélées aux concentrations en K^+ . Les concentrations en Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau ne sont pas corrélées aux R_c max.

Tableau 77. Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en KH_2PO_4 par rapport aux sols témoins

| | LL | | LS | | LD | |
|-------------------------------|---|---|---|---|--|---|
| Sol + CEMII | P1 | P10 | P1 | P10 | P1 | P10 |
| Diminution de concentration | Cr, Cu, Ni, S, Sr, NO_3^- , SO_4^{2-} | Ca, Ni, Sr, NO_3^- | Ca, Sr | Ca, Sr | Ca, Cr, Ni, Sr, SO_4^{2-} , Cl^- | Ca, Cr, Sr |
| Augmentation de concentration | Al, Ca, Cl^- | Al, Cu, S, Cl^- , SO_4^{2-} | Al, Cr, S, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} | Al, Cr, S, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} | Al, Cu, S, NO_3^- | Al, Cu, S, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} |
| Sol + LHR | P1 | P10 | P1 | P10 | P1 | P10 |
| Diminution de concentration | Al, Ca, Cl^- , NO_3^- | Ca, Sr, Cl^- | Ca, Cu, Sr | Ca, Sr | Al, Ca, NO_3^- | Ca, Sr, NO_3^- |
| Augmentation de concentration | Cu, Ni, S, Si, Sr, SO_4^{2-} | Al, Cu, S, NO_3^- , SO_4^{2-} | Al, S, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} | Al, S, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} | Cu, S, Sr, Cl^- , SO_4^{2-} | Al, Cu, S, Cl^- , SO_4^{2-} |

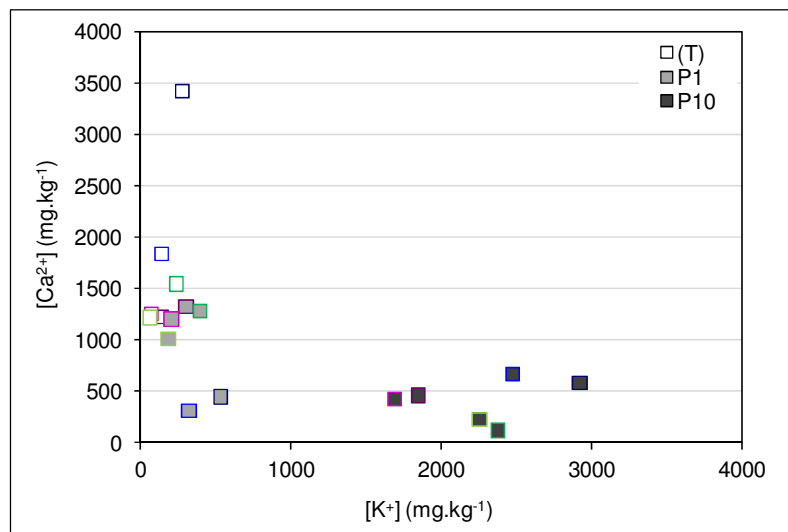


Figure 76. Evolution des concentrations en ions Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 (en fonction des concentrations en ions K^+)

Toujours à partir du tableau 77, il est constaté que les concentrations en Cl^- augmentent, excepté pour LL + LHR, quelle que soit la concentration d'addition. Les évolutions de concentrations sont représentées à la figure 77 :

- les concentrations en ions chlorure sont plus importantes pour les sols traités au LHR que pour les sols traités au CEMII : cette observation était déjà vraie pour les sols témoins ;
- à 1g.kg^{-1} , les concentrations en ions chlorure de LL et de LD traités au LHR sont équivalentes à celles des sols témoins tandis qu'elles sont largement supérieures pour LS ;
- à 10g.kg^{-1} , les concentrations en ions chlorure de LL + LHR sont équivalentes à celles du sol témoin, tandis que celles de LS et de LD sont largement supérieures. Elles sont supérieures à celles obtenues à 1g.kg^{-1} ;
- les concentrations en ions chlorure des sols traités au CEMII sont proches. Elles sont supérieures à celles des sols témoins, l'augmentation étant plus importante à 10g.kg^{-1} qu'à 1g.kg^{-1} .

Ces augmentations de concentrations des ions chlorure de la fraction soluble à l'eau vont à l'encontre de leur intégration possible dans un minéral de type apatite, $3[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2].\text{CaCl}_2$, tel qu'il est défini par Mathieu et Pieltain [2003]. En revanche, Cau Dit Coumes et Courtois [2003] et Dehwah [2006] signalent que la rétention des ions chlorure, dans un matériau cimentaire, peut diminuer en présence d'alcalins dans l'eau de gâchage : l'augmentation des concentrations en K^+ peut être l'une des causes associées à l'augmentation des concentrations en Cl^- dans la fraction soluble à l'eau des sols dopés en KH_2PO_4 .

Enfin, les concentrations en ions chlorure ne sont pas corrélées au développement de R_c .

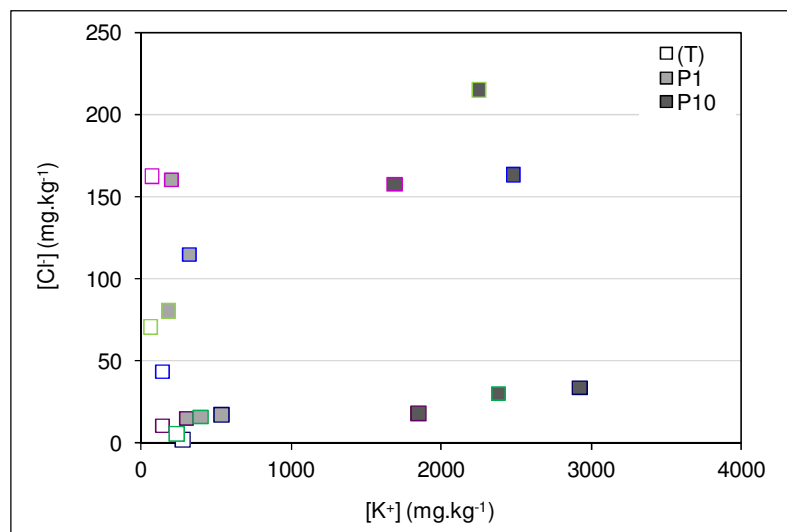


Figure 77. Evolution des concentrations en ions Cl^- de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 (en fonction des concentrations en ions K^+)

Un dernier point d'analyse est établi à partir du tableau 77. Les concentrations en soufre soluble à l'eau et en sulfate sont affectées par la présence du dihydrogénophosphate de potassium :

- les concentrations en S augmentent, quelle que soit la concentration d'addition [figure 78a] ;

- excepté pour LL + P1 + CEMII et LD + P1 + CEMII, les concentrations en ions sulfate augmentent [figure 78b] ;
 - les concentrations en S semblent corrélées aux concentrations en sulfate [figure 79].
- Les concentrations en S et en SO_4^{2-} ne sont pas corrélées aux évolutions de performances mécaniques.

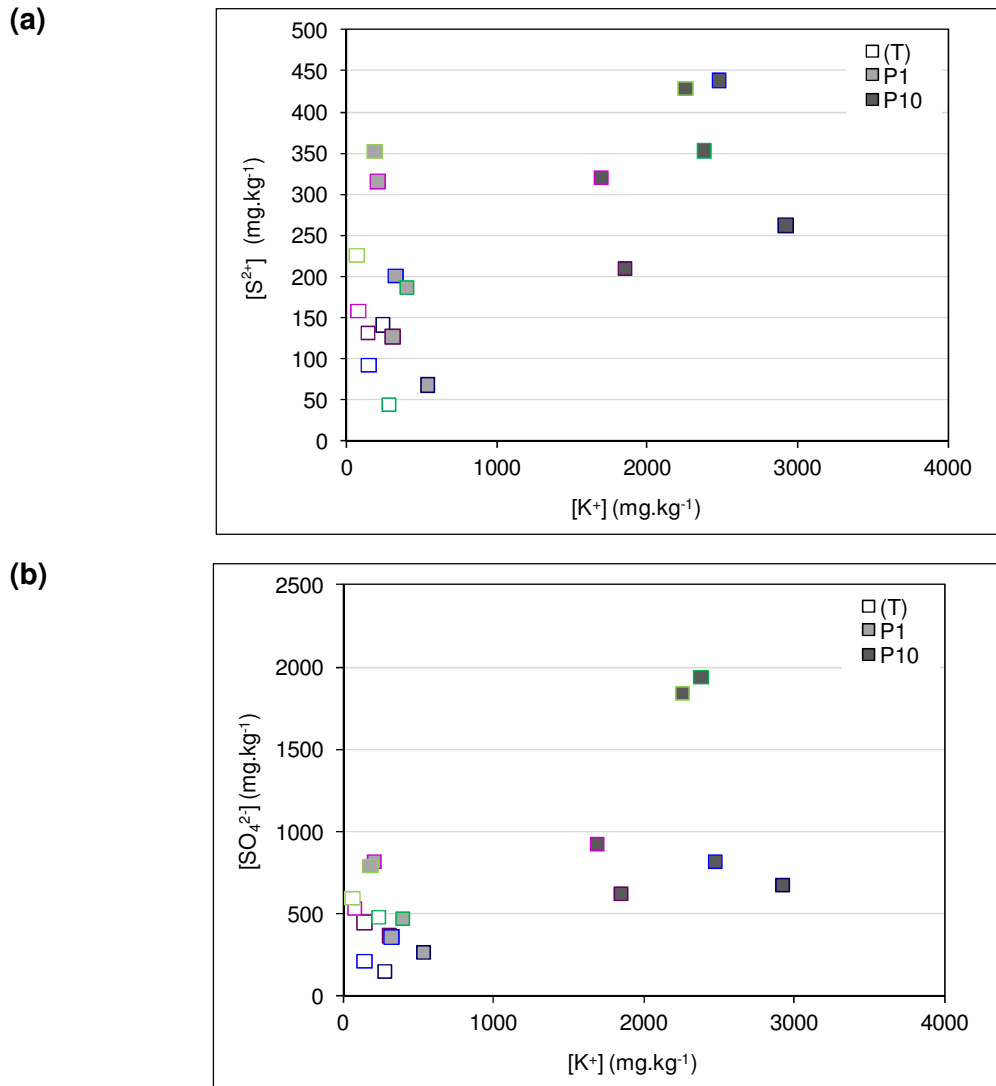


Figure 78. Evolution des concentrations en ions (a) soufre S^{2+} et (b) sulfate SO_4^{2-} des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 (en fonction des concentrations en ions K^+)

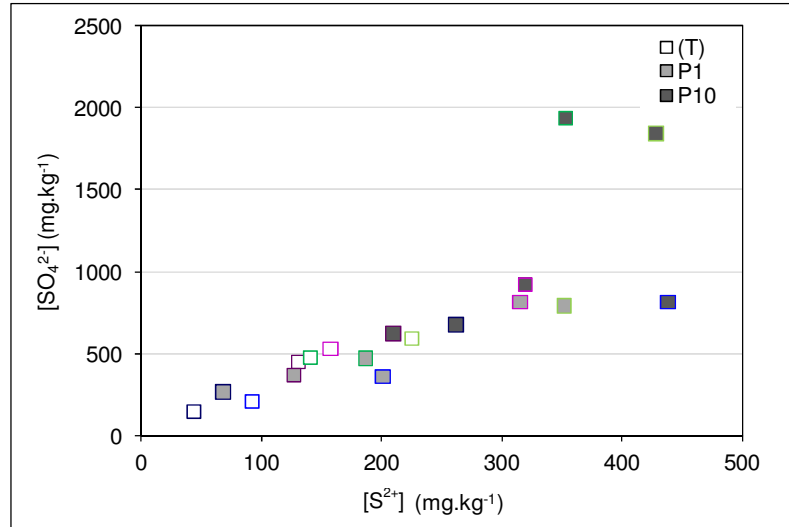


Figure 79. Relation entre les concentrations en ions S^{2+} et SO_4^{2-} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4

De ces observations successives, il ne ressort pas de conclusion formelle quant aux mécanismes de perturbations affectant les résistances à la compression simple à 180 jours de LL + CEMII, LL + P10 + LHR ou LD. Les analyses microstructurales sont menées sur LD + P10 + LHR.

4. ANALYSES MICROSTRUCTURALES : AIDE A L'INTERPRETATION D'UNE PERTURBATION DE LA SOLIDIFICATION

La figure 80 permet de visualiser la microstructure de LD + P10 + LHR à 180 jours. La structure en grumeaux reste identifiable à faible grossissement [figure 80a]. A plus fort grossissement [figure 80b], la coque d'hydrate apparaît rugueuse et irrégulière. Elle est constituée de différents minéraux, enchevêtrement d'aiguilles et/ou de plaquettes. A un grossissement $\times 3810$, le cliché de la figure 80c permet de distinguer une surface couverte de plaquettes. Ces plaquettes sont observées en différents points de l'échantillon. Cette structure particulière est cependant différente de celles reportées par Bénard [2005] ou Jallad *et al.* [2003] dans les matériaux cimentaires ou par Le Borgne [2010] dans les sols traités [cf. Chapitre 2].

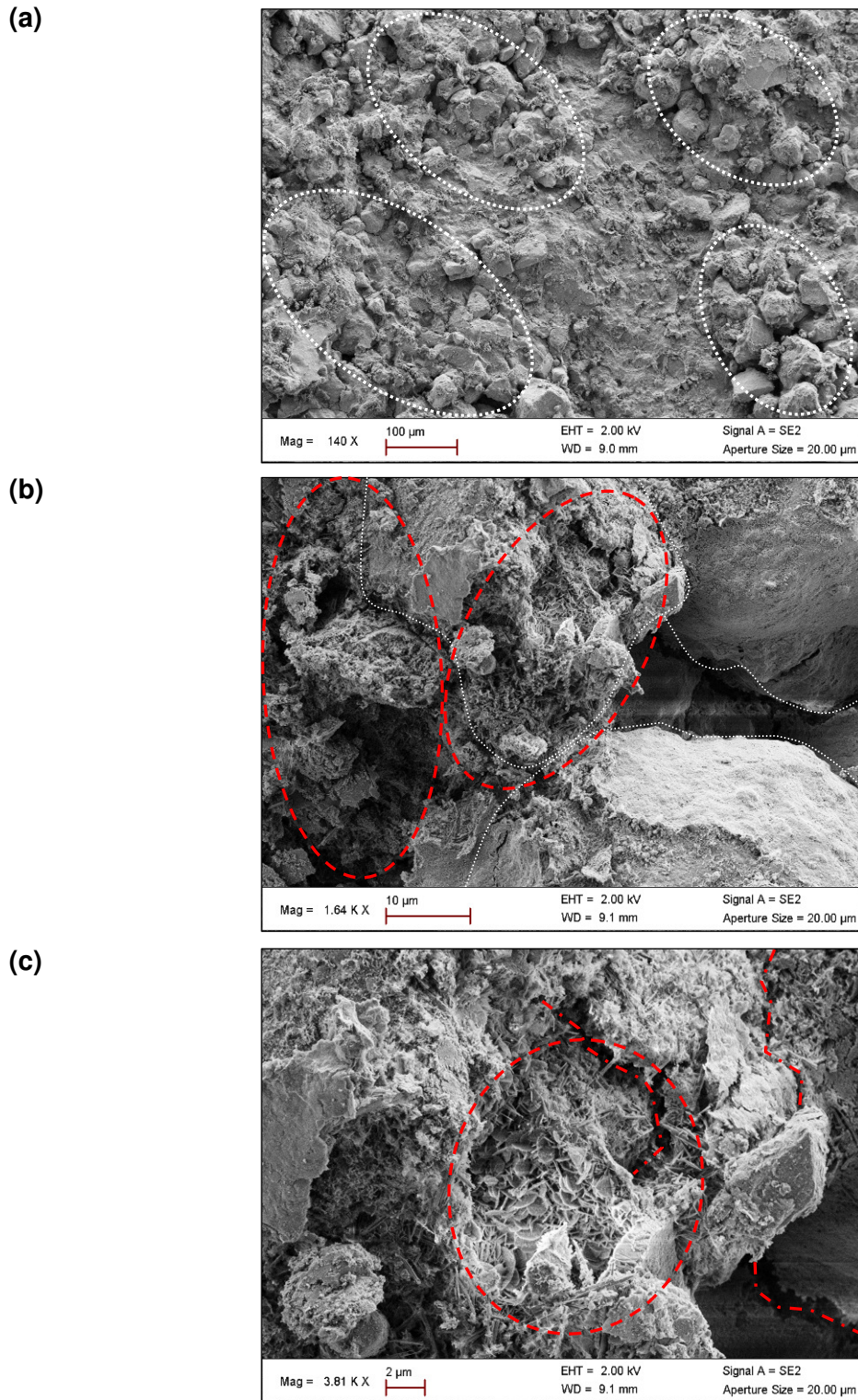


Figure 80. Microstructure de LD + P10 + LHR (a) \times 140 (b) \times 1640 (c) \times 3810

L'analyse minéralogique, reportée dans le tableau 78, ne met en avant ni la présence d'hydrates cimentaires ni la présence de composés cristallins contenant du phosphore, tels que du dihydrogénophosphate de potassium, de l'apatite ou de l'hydroxyapatite. Seuls CaCO_3 et SiO_2 sont les espèces minérales majeures. Aucun minéral secondaire n'est détecté.

En aptitude, les quantités de CaCO_3 diminuent lorsque la concentration de KH_2PO_4 augmente, tandis qu'en cure normale, la quantité de CaCO_3 augmente.

Par ailleurs, malgré l'apport d'un acide, le pH de LD + LHR, après 180 jours de cure normale, est élevé. Il ne remet pas en cause la formation d'hydrates cimentaires.

Tableau 78. Composition minéralogique des sols dopés en KH_2PO_4

| Caractéristiques minéralogiques | LL | | LS | | LD | |
|---|---|----|----|----|----------------------------------|--------------|
| | Concentration d'addition en phosphate (mg.kg^{-1}) | 3 | 10 | 3 | 10 | 1 |
| Conditions de cure | Aptitude | | | | Cure normale | |
| Quartz SiO_2 (%) | 63 | 84 | 2 | 43 | 87 | 51 |
| Calcite CaCO_3 (%) | 37 | 16 | 98 | 57 | 13 | 49 |
| Minéraux secondaires dont la probabilité de présence est comprise entre 1 et 3% | aucun minéral secondaire détecté | | | | aucun minéral secondaire détecté | |
| pH | non mesuré | | | | 11,28 (0,03) | 11,62 (0,02) |

5. SYNTHÈSE ET DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DES IONS PHOSPHATE

Le tableau 79 récapitule les résultats obtenus au cours de la caractérisation physique et mécanique des sols traités en présence de phosphate, apporté sous la forme KH_2PO_4 :

- le gonflement volumique des sols dopés reste faible, quelle que soit la formulation ;
- l'influence de la nature du sol, de celle du liant, de la concentration en phosphate ou des conditions et des échéances d'essais sont mises en avant :
 - quel que soit le traitement utilisé, chaque sol peut être perturbé par la présence de dihydrogénophosphate de potassium, en aptitude et/ou en cure normale ;
 - en aptitude, un seuil de perturbation est déclaré à 1g.kg^{-1} pour LL, de 1 à 7g.kg^{-1} pour LD, tandis qu'il serait inférieur à 1g.kg^{-1} ou supérieur à 10g.kg^{-1} pour LS ;
 - le cas de LD montre que la concentration seuil n'est pas nécessairement une limite maximale de concentration : les perturbations de la solidification enregistrées à 1g.kg^{-1} ne se retrouvent pas systématiquement à 10g.kg^{-1} ;
 - cette définition du seuil de perturbation est également vérifiée en cure normale, pour LD notamment ;
 - en cure normale, quelle que soit l'échéance, dès 1g.kg^{-1} les performances mécaniques de LL et de LD sont affectées, tandis que seuls 10g.kg^{-1} provoquent une perturbation de la solidification de LS + LHR à 180 jours ;
- malgré les perturbations de la solidification mises en avant, les caractéristiques mécaniques en cure normale de LL, LS ou LD sont satisfaisantes pour envisager leur réutilisation en assise de chaussée.

Le suivi microstructural permet de compléter l'analyse :

- les concentrations en calcium diminuent dans les sols dopés en phosphate, ce qui indique probablement la formation d'hydroxyapatite. La diminution des concentrations en Ca n'est pas directement liée au développement des performances mécaniques ;
- si la présence d'un nouveau minéral est observée au MEB, il ne s'agit pas nécessairement d'hydroxyapatite. Ce minéral n'est pas détecté lors de l'analyse DRX.

Tableau 79. Synthèse des performances mécaniques avec addition de KH_2PO_4
(a) LL (b) LS (c) LD

(a)

| LL | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|---------------------|--|---|---|---|------------|--|---|--|---|------------|
| | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| PO_4^{3-} | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R_{it} | « inapte » | | Diminution | | « inapte » | Diminution | | « inapte » | | Diminution |
| PO_4^{3-} | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R_{it} | Diminution à 28j (-25%) Aucune influence à 90j | | Diminution à 28 (-41%) et 90j (-32%) Aucune influence à 180j | | | Diminution à 28j (-27%) Amélioration à 90 et 180j | | Diminution (-36% à 28j ; -28% à 90j ; -17% à 180j) | | |
| R_c | Amélioration à 180j Diminution à 28 (-23%) et 180j (-16%) Aucune influence à 90j | | Diminution (-33% à 28j ; -21% à 90j ; -31% à 180j) | | | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | Diminution (-18% à 28j ; -23% à 90j ; -39% à 180j) | | |

(b)

| LS | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|---------------------|---|---|---|---|----|---|---|--|---|----|
| | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| PO_4^{3-} | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - Gv | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | | Faible augmentation de Gv (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R_{it} | Amélioration de R_{it} | | | | | Amélioration de R_{it} | | | | |
| PO_4^{3-} | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R_{it} | Amélioration | | | | | Amélioration | | Amélioration à 28j Aucune influence à 90j | | |
| R_c | Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90 et 180j | | Diminution à 180j (-5%) Aucune influence à 28 et 90j Amélioration à 180j | | |

(c)

| LD | CEMII | | | | | LHR | | | | |
|-------------------------------|---|---|--|--------------|----|---|--------------------------|---|---|--------------|
| PO ₄ ³⁻ | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| Aptitude - G _v | Faible augmentation de G _v (< 5%) | | | | | Faible augmentation de G _v (< 5%) | | | | |
| Aptitude - R _{it} | Diminution | | | Amélioration | | Diminution | « douteux » ? | Diminution | | Amélioration |
| PO ₄ ³⁻ | 1 | | 10 | | | 1 | | 10 | | |
| R _{it} | Diminution à 28j (-50%) Aucune influence à 90 et 180j | | Amélioration à 28 et 180j Aucune influence à 90j | | | Diminution à 28 (-15%) et 90j (-16%) Pas d'influence à 180 j | | Amélioration à 28 et 90j Aucune influence à 180j | | |
| R _c | Diminution (-41% à 28j ; -33% à 90j ; -40% à 180j) | | Aucune influence à 28j Amélioration à 90j Diminution à 180j (-9%) | | | Diminution (-39% à 28j ; -33% à 90j ; -39% à 180j) | | Aucune influence à 28 et 90j Diminution à 180j (-28%) | | |

V. SYNTHÈSE DES PERTURBATIONS POUR UNE ADDITION « ISOLÉE »

1. RETOUR SUR LES PERTURBATIONS PHYSIQUES ET GÉOTECHNIQUES

Le tableau 80 récapitule, pour les 3 sols soumis aux deux formulations de traitement, les concentrations d'addition pour lesquelles les R_{it} en aptitude sont inférieures à celles des sols témoins ou pour lesquelles les G_v sont supérieurs à 5% (cases rouges). Il apparaît distinctement que les 3 sols réagissent très différemment à la présence des anions. Il n'est pas possible de distinguer de seuils de perturbation pour l'ensemble des sols ou pour un traitement donné. La synthèse par anion est la suivante :

- les ions chlorure ne sont pas ou peu perturbateurs de la solidification des sols traités ;
- les ions sulfate perturbent la solidification de LS à partir de 5g.kg⁻¹, le sol subissant d'importants gonflements et les R_{it} ne se développant pas. Ils perturbent également la solidification de LL à partir de 7g.kg⁻¹, le sol montrant alors d'importants gonflements non liés à une baisse de performances mécaniques ;
- les ions nitrate ne sont perturbateurs de la solidification que pour des concentrations élevées, supérieures à 7g.kg⁻¹, sans distinction sur le traitement ;
- les ions phosphate sont perturbateurs de la solidification des sols traités à partir de 1g.kg⁻¹ : un seuil de perturbation inférieur doit être recherché.

Tableau 80. Synthèse des perturbations chimiques de la solidification en aptitude pour les trois sols

| | LL | | | | LS | | | | LD | | | |
|--------------------|--------|-----------------|-----|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|-------|-----------------|-----|-----------------|
| | CEMII | | LHR | | CEMII | | LHR | | CEMII | | LHR | |
| g.kg ⁻¹ | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} |
| Chlorure | | | | | | | | | | | | 1 à 5 |
| Sulfate | 7 à 10 | | 10 | | 5 à 10 | 5 à 10 | 5 à 10 | 5 à 10 | | | | |
| Nitrate | | 7 à 10 | | | | | | | | | | 7 ? |
| Phosphate | | 1 à 10 | | 1 à 10 | | | | | | 1 à 7 | | 1 à 7 |

Le tableau 81 reprend l'ensemble des résultats de la caractérisation géotechnique pour des additions de 1 et 10g d'anion.kg⁻¹, les cases rouges reportant les perturbations de la solidification. Ainsi :

- en aptitude, à 1g.kg⁻¹, seuls les ions phosphate sont perturbateurs de la solidification, tandis qu'à 10g.kg⁻¹ les perturbations peuvent être liées à la présence des ions sulfate, nitrate ou phosphate. Seuls les ions sulfate sont capables de générer d'importants Gv ;
- à 1g.kg⁻¹, ce sont les ions sulfate, nitrate et phosphate qui apparaissent comme des éléments perturbateurs de la solidification des sols traités, affectant les R_c et/ou les R_{it}, quels que soient le traitement, l'échéance et/ou les conditions de cure ;
- à 10g.kg⁻¹, les 4 anions peuvent se révéler perturbateurs, affectant les R_c et/ou les R_{it}, quels que soient le traitement, l'échéance et/ou les conditions de cure ;
- pour LL, la solidification en cure normale est perturbée essentiellement par les ions phosphate ;
- la solidification de LS + CEMII n'est pas perturbée en cure normale ;
- pour LD + LHR, si les perturbations de la solidification restent limitées en aptitude, les perturbations en cure normale sont multiples ;
- la notion de concentration seuil est modulée : cette concentration n'est pas nécessairement une limite maximale à ne pas dépasser. En effet :
 - pour LL + S1 + CEMII, LD + S1 + LHR, LD + P1 + CEMII ou LD + P1 + LHR, les perturbations enregistrées ne sont pas observées pour 10g.kg⁻¹ ;
 - si pour LL, entre 1 et 10g.kg⁻¹, les perturbations de la solidification semblent s'intensifier au cours du temps, il en va différemment pour les deux autres sols. En effet, pour LS + S + LHR la perturbation du développement de R_c n'apparaît qu'après 28 jours et elle diminue ensuite entre 90 et 180 jours. LD + P, quel que soit le traitement, est marqué par une diminution des perturbations du développement de R_c à 180 jours.

Si ce tableau permet de mettre en avant un certain nombre de perturbations de la solidification, parfois importantes, il convient de rappeler que les critères de réutilisation des sols traités en couche d'assise répondant à une conservation en cure normale ne sont pas remis

en cause. Cette réutilisation n'est pas non plus remise en cause du point de vue de l'acceptabilité environnementale, les concentrations en éléments traces et en anions de la fraction soluble à l'eau restant inférieures aux seuils du guide SETRA.

Tableau 81. Synthèse des perturbations chimiques de la solidification en aptitude et en cure normale à 1 et 10g.kg⁻¹ pour les trois sols

| | LL | | | | LS | | | | LD | | | |
|----------------------------|------------|-----------------------|------------|-----------------------|-------------|-----------------|-------------|-----------------|-------|-----------------|-----|-----------------|
| Aptitude | CEMII | | LHR | | CEMII | | LHR | | CEMII | | LHR | |
| 1 et 10 g.kg ⁻¹ | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} | Gv | R _{it} |
| Chlorure | | | | | | | | | | | | |
| Sulfate | 10 : 7,51% | | 10 : 6,41% | | 10 : 14,77% | 10 : -10% | 10 : 12,52% | 10 : -38% | | | | |
| Nitrate | | 10 : -27% | | | | | | | | | | |
| Phosphate | | 1 : -30% 10 : -30% | | 1 : -31% 10 : -36% | | | | | | 1 : -23% | | 1 : -30% |

| | LL | | | | LS | | | | LD | | | |
|---------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|---|--------------------------|---|
| Cure normale | CEMII | | LHR | | CEMII | | LHR | | CEMII | | LHR | |
| 1g.kg ⁻¹ | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c |
| Chlorure | | | | | | | | | | | | |
| Sulfate | | -16% à 28j | | | | | | -19% à 90j | | | -13% à 180j | |
| Nitrate | | | | | | | | | | | | -21% à 28j -19% à 90j -11% à 180j |
| Phosphate | -25% à 28j | -23% à 28j -16% à 180j | -27% à 28j | | | | | | -50% à 28j | -41% à 28j -33% à 90j -40% à 180j | -15% à 28j -16% à 90j | -39% à 28j -33% à 90j -39% à 180j |

| | LL | | | | LS | | | | LD | | | |
|----------------------|--------------------------|---|---|---|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| Cure normale | CEMII | | LHR | | CEMII | | LHR | | CEMII | | LHR | |
| 10g.kg ⁻¹ | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c | R _{it} | R _c |
| Chlorure | | | | | | | | -20% à 28j | | | | -15% à 180j |
| Sulfate | | | | | | | | -10% à 28j | | | | -10% à 180j |
| Nitrate | | | | | | | | | | | -18% à 180j | -25% à 180j |
| Phosphate | -41% à 28j -32% à 90j | -33% à 28j -21% à 90j -31% à 180j | -36% à 28j -28% à 90j -17% à 180j | -18% à 28j -23% à 90j -39% à 180j | | | | -5% à 180j | | | -9% à 180j | -28% à 180j |

2. PRINCIPAUX FACTEURS D'INFLUENCE PHYSICO-CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURAUX

La fraction soluble à l'eau des sols dopés en NaCl, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 ou KH_2PO_4 est analysée afin d'identifier les causes d'une perturbation de la solidification. Pour l'ensemble des dopages réalisés, les concentrations en Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols dopés à 1g.kg^{-1} sont inférieures à celles des sols témoins. Il n'existe de distinction aussi claire pour aucun autre élément. Cependant, les évolutions de concentrations en Ca^{2+} ne sont pas corrélées aux évolutions de $R_{c,\text{max}}$.

Ce même constat est relevé pour l'ensemble des dopages : les concentrations de Na^+ et Cl^- dans le cas d'un dopage en halite, les concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-} dans le cas d'un dopage en gypse, les concentrations de NO_3^- dans le cas d'un dopage en nitrate d'ammonium ou de K^+ et PO_4^{3-} dans le cas d'un dopage en dihydrogénophosphate de potassium, ne sont pas directement liées au développement des performances mécaniques des sols dopés traités.

Les analyses statistiques, dont les taux d'ajustement sont reportés en annexe 21, permettent de valider ces résultats pour l'ensemble des sols en ne dégagant aucune corrélation significative entre les sols dopés (anion par anion) et les performances mécaniques développées ($R_{c,\text{max}}$, R_{it} et E_{it}). Il n'y a d'ailleurs plus de corrélation entre ces performances mécaniques et il n'y a pas non plus d'influence directe de l'anion et/ou du cation ajouté (Ca^{2+} dans le cas du gypse et K^+ dans le cas du dihydrogénophosphate de potassium) sur le développement de $R_{c,\text{max}}$ à 180 jours. Afin de mieux visualiser cette absence de corrélation, les $R_{c,\text{max}}$ sont représentées en fonction des concentrations en anion de la fraction soluble à l'eau des sols dopés à la figure 81.

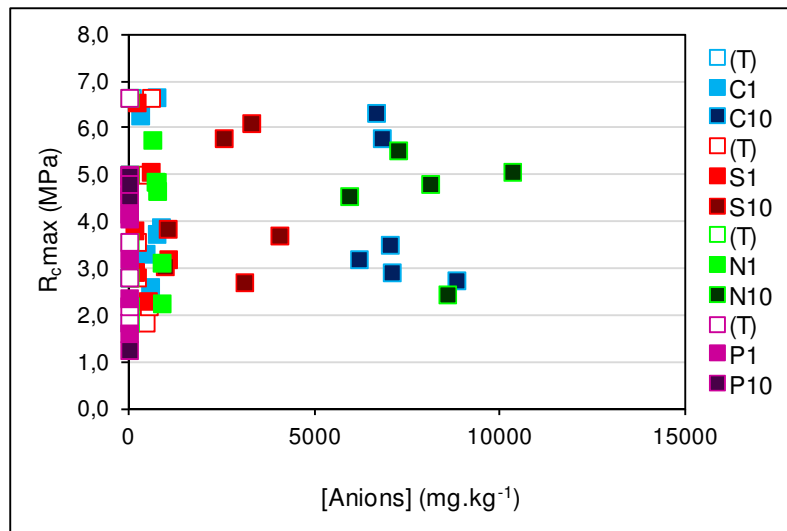


Figure 81. $R_{c,\text{max}}$ en fonction des concentrations en anions de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés

En revanche, l'analyse statistique met en avant les concentrations en Cu^{2+} et Ni^{2+} de la fraction soluble à l'eau comme des facteurs corrélés négativement aux résistances mécaniques : leur diminution dans la fraction soluble à l'eau est en relation avec une augmentation des performances des sols dopés en chlorure, sulfate, nitrate ou phosphate. Les $R_{c,\text{max}}$ sont représentées en fonction des concentrations de ces deux ions, respectivement à la

figure 82a et à la figure 82b. Les recherches bibliographiques n'ont pas permis d'exploiter cette information, les concentrations en Cu de la fraction soluble à l'eau dans les sols traités tendant plutôt à augmenter par une dégradation de la M.O. [Reid et Brookes 1999 ; Lim *et al.* 2006 ; Hale *et al.* 2012]. Or, une altération de la M.O. tenderait plutôt à être positive pour le développement de performances mécaniques.

L'influence positive du pH ou l'influence négative de NO_3^- relevée pour les sols naturels et les sols témoins n'est plus reconnue lors du dopage des sols.

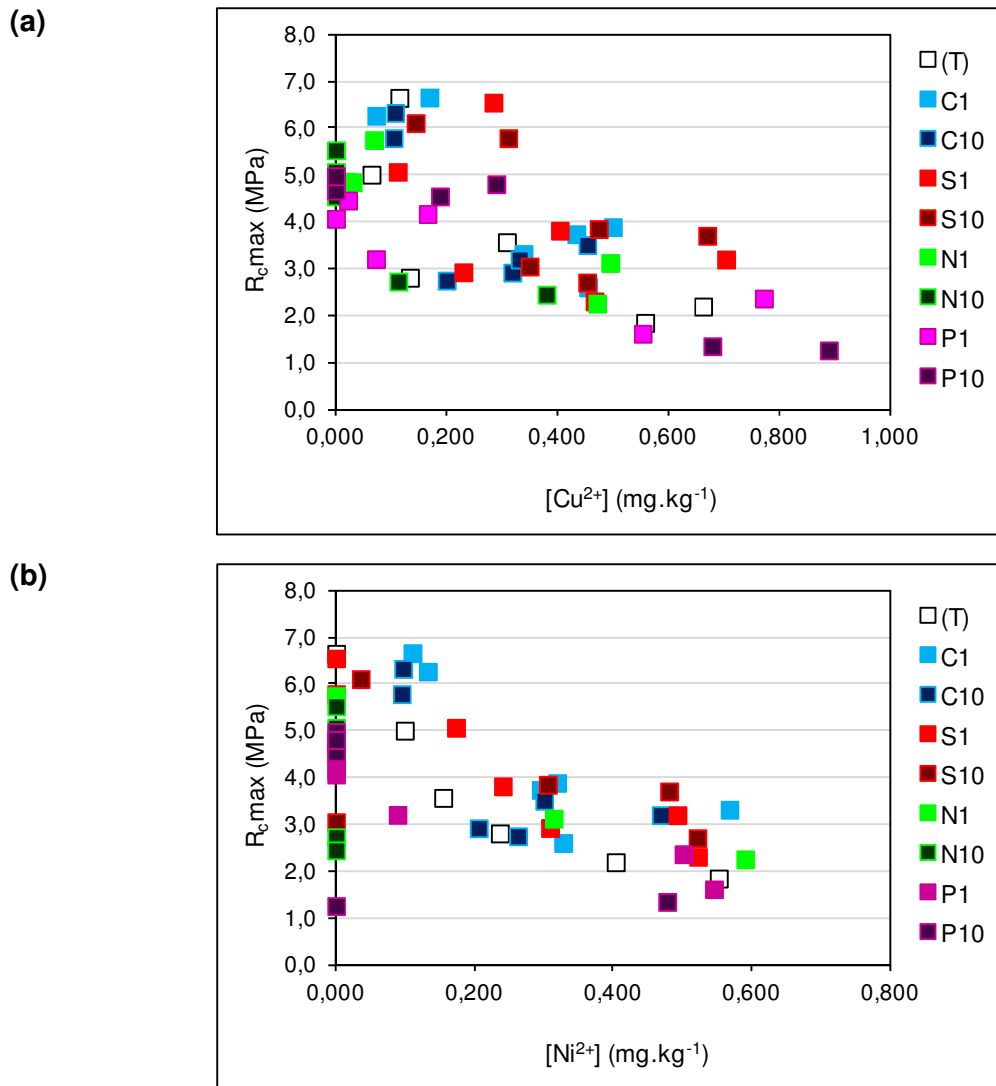


Figure 82. $R_{c,max}$ en fonction des concentrations en (a) ions Cu^{2+} (b) ions Ni^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés

L'analyse physico-chimique des sols traités doit être poursuivie en intégrant les quelques limites mises en avant. Les évolutions de pH des sols au cours du temps n'ont pas été suivies. 3 niveaux de modifications de pH contraignent toutefois les sols à mettre en place de nouveaux équilibres :

- un dopage en NH_4NO_3 ou en KH_2PO_4 active le pouvoir tampon des sols, NH_4^+ et H_2PO_4^- étant des acides faibles. Le pH des sols n'a pas été mesuré entre le dopage et le traitement ;

- le traitement, alcalin, va induire d'autres variations, par un changement de spéciation des éléments avec l'élévation du pH voire par une intégration des éléments dans les hydrates cimentaires. La stabilisation n'est pas systématique ;
- une lixiviation à l'eau ultra pure impose finalement un pH acide vis-à-vis du sol traité. Les concentrations en Pb et PO_4^{3-} restent inférieures aux limites de détection quels que soient le sol, le dopage et le traitement, tandis que des éléments tels que Fe, Mg ou Ti vont passer dans la fraction soluble à l'eau lors d'un dopage en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En outre, le suivi physico-chimique des sols dopés se base uniquement sur l'évolution de la fraction soluble à l'eau par rapport aux sols témoins. Or, la composition élémentaire et anionique de cette fraction, telle qu'elle est définie ici, n'est probablement pas suffisante, à elle seule, pour définir les mécanismes de perturbation de la solidification. En effet, elle ne permet pas de juger des changements de phases minérales qui affectent les éléments. Il est possible d'imaginer une liaison des ions phosphate et du phosphore aux carbonates ou une intégration des ions sulfate à un monosulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite) sans que cela n'ait pu être contrôlé. Les analyses DRX n'ont pas été suffisantes, au cours de cette étude, pour soutenir les hypothèses de néoformations minérales formulées au cours du suivi physico-chimique. D'un point de vue physico-chimique, des extractions séquentielles permettraient d'apporter quelques informations sur l'« emplacement » d'un élément dans le sol dopé. D'un point de vue microstructural, un couplage MEB-EDX permettrait une cartographie élémentaire, tandis qu'une analyse MEB-Quantification minérale (QEMSCAN - Quantitative Evaluation of Minerals by SCANNing electron microscopy dont les applications sont développées par Pirrie *et al.* [2010] et Rollinson *et al.* [2011]) permettrait d'obtenir une cartographie minérale de l'échantillon de sol traité. Le QEMSCAN, reposant sur une détection de familles de minéraux, tend cependant à assimiler les hydrates cimentaires à des aluminosilicates voire à des carbonates.

L'absence de détection de minéral intégrant les formes chimiques additionnées en DRX, malgré des observations MEB témoignant de changements structurels de la coque d'hydrates recouvrant les grumeaux de sol, remet en cause les limites de détection de l'appareil face aux faibles apports que représentent le dopage et les produits de traitement. La méthode ne permet pas de discerner l'influence des anions Cl^- , SO_4^{2-} ou NO_3^- sur l'hydratation des C_3A par exemple, ceux-ci étant présents en très faibles quantités.

Dans un sol naturel, ces 3 anions coexistent et il s'exerce probablement, lors du traitement, une compétition des anions, et des ions de la solution interstitielle du sol en général, vis-à-vis des réactions d'hydratation des liants. Lors d'un dopage, tel qu'il a été réalisé ici, les cations Na^+ , Ca^{2+} ou NH_4^+ respectivement, vont eux aussi intervenir dans les réactions. Aussi il semble important d'entrevoir les capacités de perturbations de la solidification lors d'un couplage des formes chimiques de dopage.

VI. INFLUENCE D'UN COUPLAGE DES ANIONS

1. APTITUDE AU TRAITEMENT

Les figures 84 à 89 reprennent les résultats des essais d'aptitude avec couplage des anions menés sur LL + LHR.

Elles mettent en parallèle les résultats de R_{it} (histogrammes) et de G_v (points). Un modèle est donné à la figure 83 afin de mieux aborder la présentation des résultats :

- le sol témoin (à gauche, en gris moyen) ;
- les trois combinaisons de concentrations en anions (en gris clair) : concentration de l'anion A / concentration de l'anion B ;
- chaque combinaison est encadrée par les résultats obtenus pour chacun des anions pris isolément, aux concentrations auxquels ils interviennent dans la combinaison, concentration de l'anion A à gauche (en blanc sur le modèle), concentration de l'anion B à droite (en gris foncé sur le modèle) ;
- la somme des concentrations en anions étant égale à 10g.kg^{-1} , les trois combinaisons sont encadrées par les résultats obtenus pour chacun des anions pris isolément à 10g.kg^{-1} , concentration de l'anion B à gauche, concentration de l'anion A à droite : la concentration de l'anion A augmente de la droite vers la gauche et la concentration de l'anion B augmente de la gauche vers la droite.

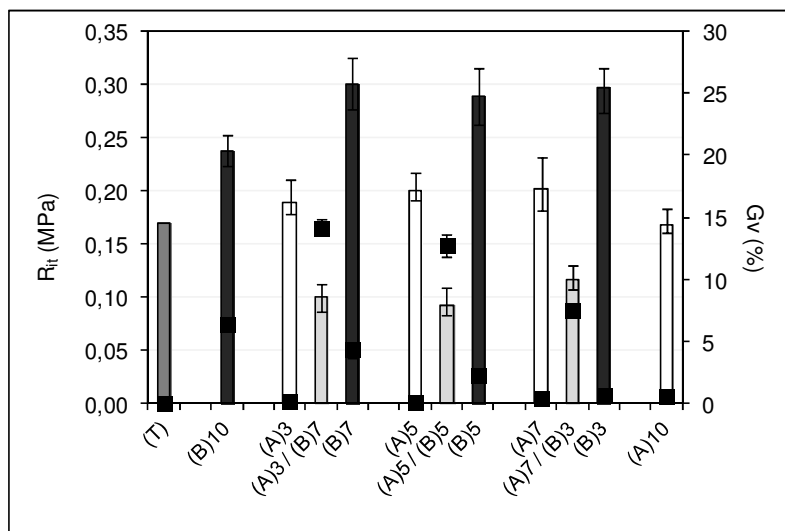


Figure 83. *Modèle de présentation des résultats de couplage chimique en aptitude*

Une vision globale des ces graphiques montre que :

- lors d'un couplage, les G_v mesurés sont souvent supérieurs à ceux mesurés pour chaque forme chimique additionnée isolément, excepté pour l'addition de NH_4NO_3 et KH_2PO_4 [figure 89] ;
- lors d'un couplage avec NaCl [figures 84 à 86] :
 - les G_v sont plus importants que ceux mesurés avec 10g.kg^{-1} de l'anion isolé ;

- les R_{it} sont inférieures ou égales à celles mesurées pour chaque concentration d'anion entrant dans le couple ;
- les R_{it} mesurées sont plus faibles que celles mesurées avec 10g.kg^{-1} d'un anion isolé et peuvent conduire dans certains cas à l'inaptitude du sol au traitement (pour 5g de chlorure. kg^{-1} + 5g de sulfate. kg^{-1} ou pour les 3 combinaisons $\text{NaCl-KH}_2\text{PO}_4$) ;
- lors d'un couplage avec KH_2PO_4 [figures 86, 88 et 89] :
 - lorsque la concentration en phosphate est faible (3g.kg^{-1}), les R_{it} sont supérieures ou égales à celles obtenues avec le phosphate seul. Elles sont cependant inférieures à celles mesurées avec l'autre anion ;
 - les R_{it} mesurées sont inférieures à celles mesurées avec 10g.kg^{-1} de chaque anion pris isolément ;
 - les R_{it} mesurées sont inférieures à $0,10\text{MPa}$, déclarant le sol inapte au traitement ;
- lors d'un couplage $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{NO}_3$ [figure 87] :
 - les R_{it} mesurées sont proches de celles obtenues avec le nitrate seul à ses concentrations respectives dans la combinaison ;
 - les R_{it} apparaissent supérieures à celles mesurées avec 10g.kg^{-1} d'un anion isolé : les R_{it} sont supérieures à celles mesurées avec 10g de nitrate. kg^{-1} . C'est le seul cas de couplage pour lequel il est possible de formuler cette remarque ;
- lors d'un couplage avec $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, le G_v augmente avec la concentration en sulfate quelle que soit la forme chimique couplée. Le G_v est alors accentué par l'addition d'une autre forme chimique, puisqu'il est plus important qu'avec une addition isolée de $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$;
- en l'absence de sulfate, les G_v restent relativement faibles et stables, ne remettant pas en cause l'aptitude au traitement du sol (de l'ordre de 2% pour un couplage $\text{NaCl-NH}_4\text{NO}_3$, de l'ordre de 3% pour un couplage $\text{NaCl-KH}_2\text{PO}_4$ et de l'ordre de 1% pour un couplage $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$).

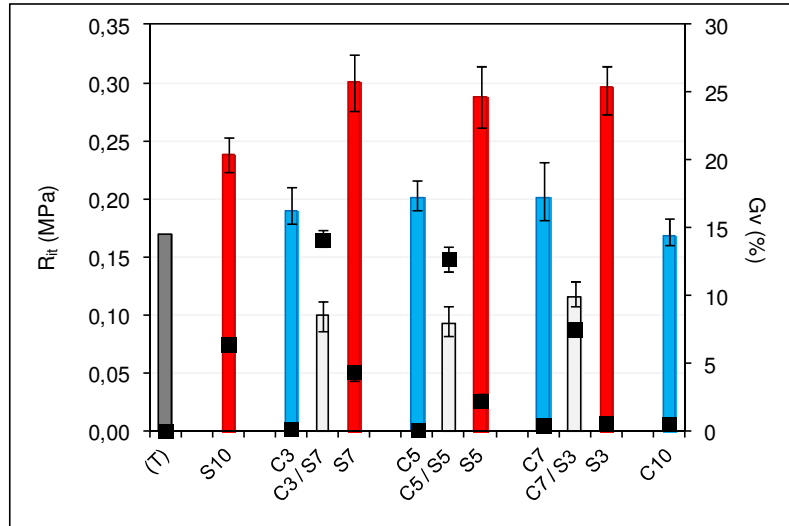


Figure 84. Aptitude au traitement avec addition de NaCl et/ou de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

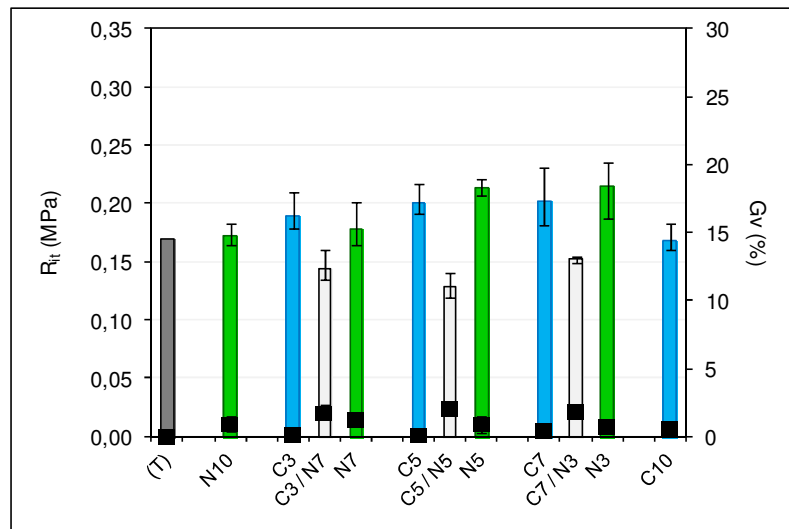


Figure 85. Aptitude au traitement avec addition de NaCl et/ou de NH_4NO_3

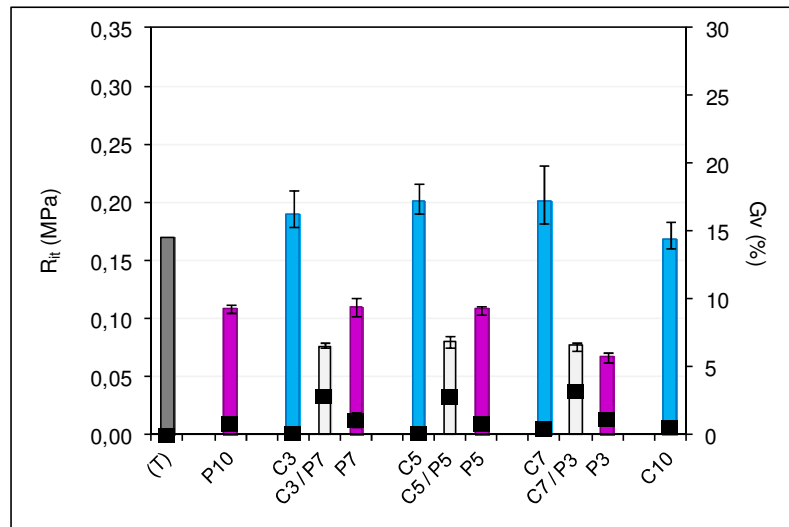


Figure 86. Aptitude au traitement avec addition de NaCl et/ou de KH_2PO_4

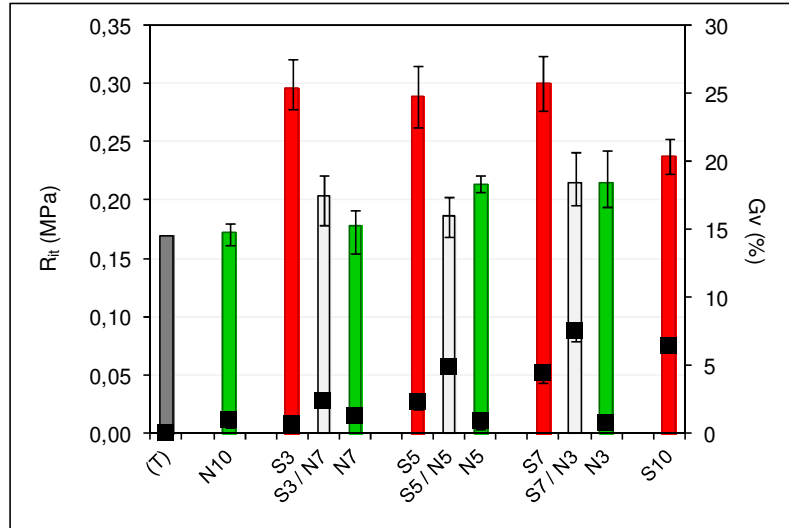


Figure 87. Aptitude au traitement avec addition de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et/ou de NH_4NO_3

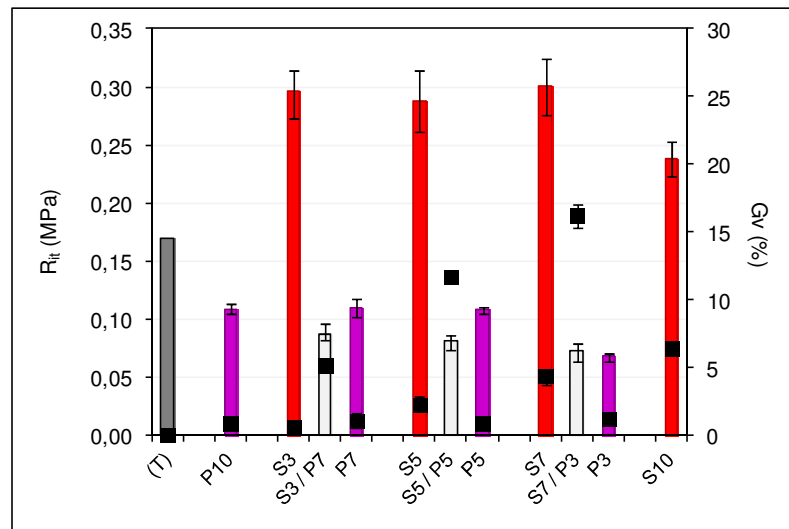


Figure 88. Aptitude au traitement avec addition de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et/ou de KH_2PO_4

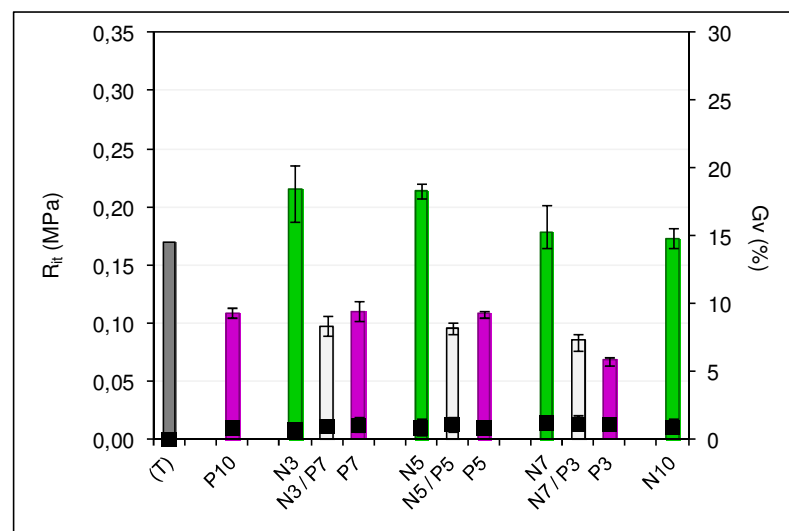


Figure 89. Aptitude au traitement avec addition de NH_4NO_3 et/ou de KH_2PO_4

Sur les 18 combinaisons étudiées, seules 3 permettent d'obtenir un Gv inférieur à celui d'un des deux anions à 10g.kg^{-1} :

- 3g de sulfate. kg^{-1} + 7g de nitrate. kg^{-1}
- 5g de sulfate. kg^{-1} + 5g de nitrate. kg^{-1}
- 3g de sulfate. kg^{-1} + 7g de phosphate. kg^{-1}

Sur les 18 combinaisons, seules 3 permettent d'obtenir une R_{it} moyenne supérieure à celle obtenue avec l'un des deux anions à 10g.kg^{-1} : dans les 3 combinaisons $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les R_{it} sont supérieures à celles obtenues avec 10g de $\text{NO}_3^-.\text{kg}^{-1}$.

Ainsi, de manière générale, les interactions chimiques des dopages sont moins favorables au développement de l'aptitude au traitement du sol que lors d'un dopage isolé. L'hypothèse d'un rôle majeur des contre-ions dans les réponses est alors émise. Les paragraphes suivants s'attachent à démontrer les interactions de ces contre-ions dans les réponses de LL + LHR aux tests d'aptitude.

2. INFLUENCE DES INTERACTIONS IONIQUES DANS LE COMPORTEMENT DES SOLS TRAITES

Il est probable qu'en associant les formes chimiques NaCl , $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 et/ou KH_2PO_4 en solution, de nouvelles interactions ioniques se produisent dans la solution d'addition. Ainsi sont évaluées les influences de :

- $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ lors du couplage $\text{NaCl-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- KNO_3 lors du couplage le couplage $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$;
- NaNO_3 lors du couplage $\text{NaCl-NH}_4\text{NO}_3$;
- K_2SO_4 lors du couplage $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-KH}_2\text{PO}_4$;
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et KCl lors du couplage $\text{NaCl-KH}_2\text{PO}_4$.

Ces interactions sont reprises au cours des paragraphes suivants, pour des concentrations anioniques de 7 et 10g.kg^{-1} . Toutefois, il est particulièrement important d'avoir à l'esprit que ces composés n'existent pas réellement dans le sol, les sels utilisés étant très solubles. Ce sont les ions libérés qui interagissent et qui interviennent au cours de l'hydratation et non le sel en lui-même. Les effets du dopage ne sont donc pas liés à une réassociation entre les sels introduits mais plutôt à une compétition des cations et des anions pour des réactions se déroulant au sein du sol traité.

Par ailleurs, si l'influence des ions est ici abordée sous l'angle d'interactions sol-liant, il est important de noter que les cations Na^+ et K^+ augmentent les échanges cationiques du sol [Kinuthia *et al.* 1999 ; McKinley *et al.* 2001 ; Rajasekaran et Narasimha Rao 2002 ; Oti *et al.* 2009 ; Larsson *et al.* 2009]. Cela tend à favoriser une dispersion des particules et un gonflement du sol, plutôt qu'une coagulation et une consolidation, telles que le permet le cation Ca^{2+} . Ces différences de floculation du sol en fonction du dopage ont été observées au

cours des essais de lixiviation à l'eau ultra pure. En effet, la décantation de suspensions de sols dopés en KH_2PO_4 , en particulier, est plus longue que celle des sols dopés en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par exemple. Les temps de décantation diffèrent entre les 3 sols. Blot [1993] a montré ce même type de comportement à partir de suspensions argileuses dans des solutions d'engrais, les interactions ioniques dépendant du type d'argile. Toutefois, cet aspect n'est pas détaillé dans les discussions qui suivent.

2.1. COUPLAGE $\text{NaCl-KH}_2\text{PO}_4$

2.1.1. INFLUENCE DE L'ION CHLORURE : VARIATION DUE AU CATION ASSOCIE

La figure 90 montre l'influence du chlorure de potassium ou sylvite, KCl , comparée à celle du chlorure de sodium NaCl :

- les R_{it} avec KCl sont légèrement plus faibles que celles mesurées avec NaCl ;
- à 7g.kg^{-1} , les R_{it} avec KCl sont équivalentes à celles du sol témoin, tandis qu'à 10g.kg^{-1} elles sont légèrement inférieures ;
- les G_v apparaissent plus importants avec KCl qu'avec NaCl et ce d'autant plus que la concentration en chlorure augmente. Ils restent toutefois inférieurs au seuil de 5%.

Ainsi l'influence des ions chlorure apparaît plus défavorable dans le cas d'une association avec K^+ que dans le cas d'une association avec Na^+ .

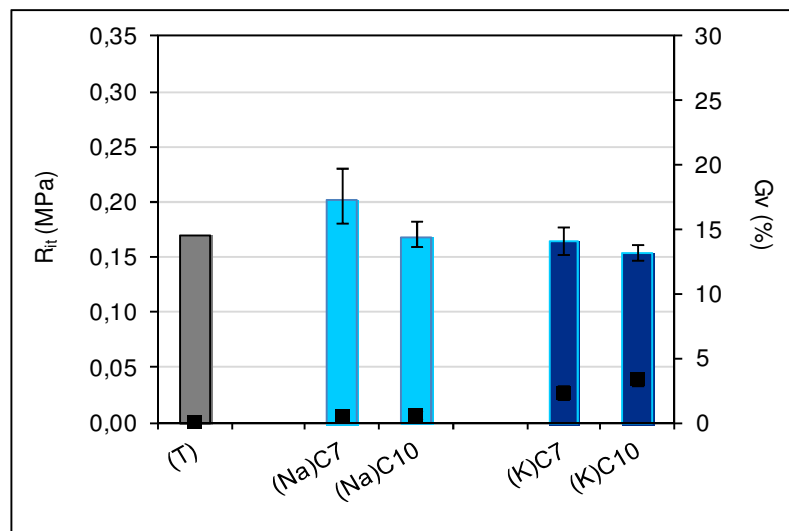


Figure 90. Influence de l'ajout de chlorure associé aux cations Na^+ ou K^+

Yuan *et al.* [2009] ont réalisé une revue bibliographique sur l'influence des chlorures sur les matériaux cimentaires : ils n'abordent pas l'influence du cation K^+ , mais avancent l'influence positive de Na^+ par comparaison à Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Ces cations pourront donc faire l'objet d'une étude ultérieure.

Dans les matériaux cimentaires, l'action du cation K^+ , associé à Cl^- , est en général regardée pour le potentiel d'alcali-activation qu'il recouvre. Ainsi, Lee et Van Deventer [2002], qui

s'intéressent à l'alcali-activation de cendres volantes, montrent que K^+ tend à être retardateur comparé à Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

2.1.2. INFLUENCE DE L'ION PHOSPHATE : VARIATION DUE AU CATION ASSOCIE

La figure 91 montre l'influence de l'ion phosphate PO_4^{3-} lorsqu'il est associé à Na^+ sous la forme d'hydrogénophosphate de sodium dodécahydraté $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$.

Il a été montré précédemment que KH_2PO_4 pouvait entraver de manière importante la solidification de LL + LHR. Ainsi à fortes concentrations, les R_{it} mesurées sont inférieures à celles du sol témoin. Elles sont juste supérieures à 0,10MPa. Les Gv sont importants que ceux du sol témoin. Toutefois, étant en moyenne de l'ordre de 1%, ils ne semblent pas préoccupants.

Associé à Na^+ , le phosphate perturbe également la solidification du sol traité, de manière moins importante qu'avec K^+ cependant.

Ainsi, pour $10g \cdot kg^{-1}$:

- du point de vue des résistances, Na^+ est plus favorable que K^+ . Quel que soit le cation, les ions PO_4^{3-} perturbent la solidification de LL + LHR ;
- du point de vue des Gv, Na^+ tend à assurer une stabilité dimensionnelle supérieure à K^+ . Globalement, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ est donc plus favorable que KH_2PO_4 .

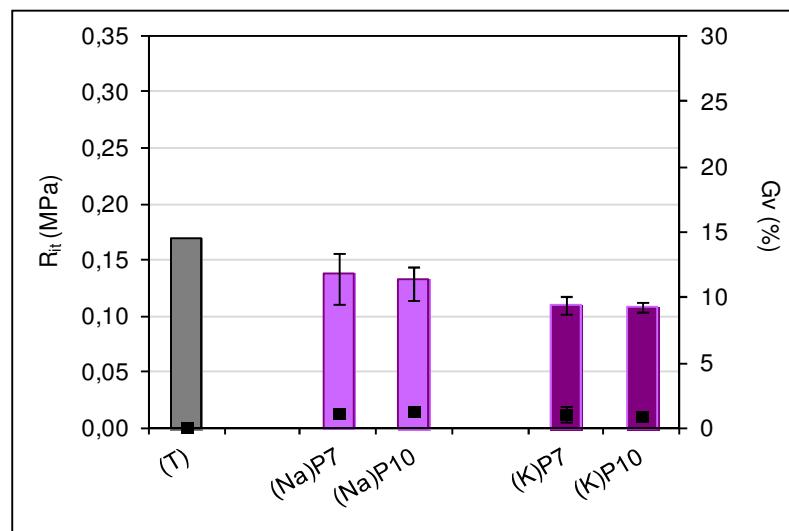


Figure 91. Influence de l'ajout de phosphate associé aux cations Na^+ ou K^+

En dehors d'une simple variation due au contre-ion, il est probable qu'une perturbation plus faible avec un dopage en $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ par rapport à celle enregistrée avec un dopage en KH_2PO_4 soit partiellement associée à la forme initiale de l'anion orthophosphate en solution. En effet, de la même manière que KH_2PO_4 induit la présence de $H_2PO_4^-$ dans le milieu, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ induit la présence de HPO_4^{2-} dans l'eau de gâchage. $H_2PO_4^-$ étant moins

acide que HPO_4^{2-} (pKa de 7,2 contre 2,1), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ affecte probablement moins les équilibres du sol que KH_2PO_4 .

Dans les sols, l'acidité d'un apport de KH_2PO_4 ou de H_3PO_4 est abordée par Cao *et al.* [2009], Okochi et McMartin [2011] ou Park *et al.* [2011]. L'acidité est neutralisée par le sol lui-même. Cependant, ce paramètre est contrôlé afin de pouvoir suivre les évolutions de concentrations en éléments traces lors d'une simple stabilisation des sols ou d'un amendement, sans traitement ultérieur. L'effet du contre-ion n'est pas étudié.

Bénard *et al.* [2008] prennent en compte l'influence du cation associé à l'ion PO_4^{3-} au sein de matériaux cimentaires. Les informations relevées concernent le comportement des matériaux en présence de K_3PO_4 et de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [cf. Chapitre 2]. Quelle que soit la forme chimique du phosphate, l'anion se lie au calcium, formant de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, qui recouvre les grains de ciment anhydre empêchant leur hydratation. Crannell *et al.* [2000], lors de la stabilisation de déchets d'incinération par des phosphates solubles, invoquent la formation de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ et de $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, avec une stabilisation d'environ 50% du calcium soluble à l'eau. La stabilisation des ions phosphate aurait donc lieu avant le traitement du sol.

2.1.3. INFLUENCE DE Na^+ ET K^+ DANS LE COUPLAGE $\text{NaCl-KH}_2\text{PO}_4$

La figure 92 présente les résultats du couplage $\text{NaCl-KH}_2\text{PO}_4$ en y intégrant les comportements de LL + LHR en présence de KCl ou de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$:

- l'interaction K^+-Cl^- peut expliquer un Gv plus important lors du couplage qu'avec NaCl seul ;
- l'interaction K^+-Cl^- peut expliquer une diminution de R_{it} lors du couplage ;
- l'interaction $\text{Na}^+-\text{PO}_4^{3-}$, telle qu'elle est étudiée ici, ne peut expliquer ni les gonflements volumiques ni les faibles performances mécaniques enregistrées lors du couplage.

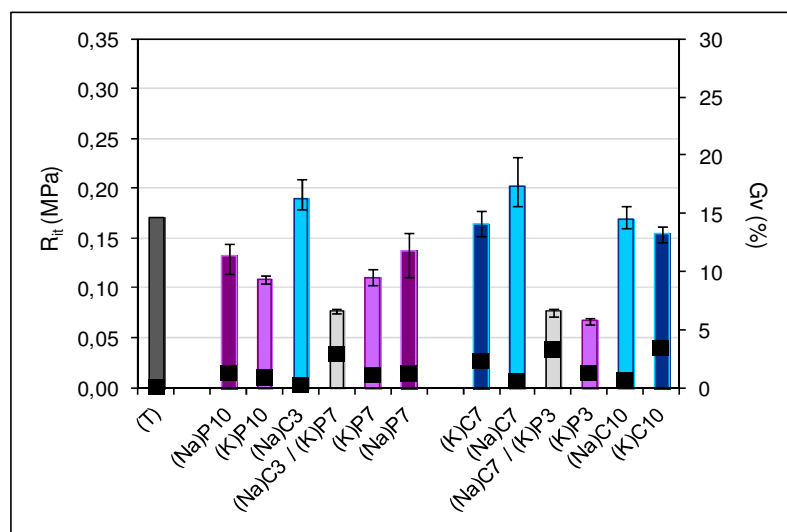


Figure 92. Influence de Na^+ et K^+ dans le couplage $\text{NaCl-KH}_2\text{PO}_4$

Les processus mis en jeu s'apparentent probablement à ceux définis par Filippov *et al.* [2009]. En effet, lors d'une étude de stabilisation de terrils de mines de sel, NaCl, dans des matériaux cimentaires, ils évaluent les propriétés de l'adjonction d'orthophosphate de potassium K_3PO_4 . Ils montrent que la formation d'un réseau insoluble d'apatite, d'hydroxyapatite et/ou de chloroaluminates est un rempart efficace au lessivage du sel. Ces espèces minérales sont cependant moins structurantes que les hydrates cimentaires tels que les CAH ou les CASH et les chloroaluminates de calcium peuvent être à l'origine de gonflements.

2.2. COUPLAGES NaCl-NH₄NO₃ ET KH₂PO₄-NH₄NO₃

2.2.1. INFLUENCE DE L'ION NITRATE : VARIATION DUE AU CATION ASSOCIE

La figure 93 montre l'influence de l'ion nitrate NO₃⁻ lorsqu'il est associé à Na⁺ ou à K⁺, sous les formes KNO₃, nitrate de potassium, et NaNO₃, nitrate de sodium. Au cours des premiers tests d'aptitude, NH₄NO₃ a révélé n'avoir pas d'influence sur le comportement de LL + LHR. Les ions nitrate :

- associés à Na⁺, à 7g.kg⁻¹, améliorent les R_{it} par rapport au sol témoin (le sol peut être apte au traitement), tandis qu'à 10g.kg⁻¹, ils ne semblent pas avoir d'influence ;
- associés à K⁺, quelle que soit leur concentration, affectent le développement des R_{it} par rapport au sol témoin. L'addition de 7g.kg⁻¹ est alors plus défavorable que celle de 10g.kg⁻¹ ;
- quels que soient la concentration et le cation associé, Na⁺ ou K⁺, le Gv est alors de l'ordre de 2%.

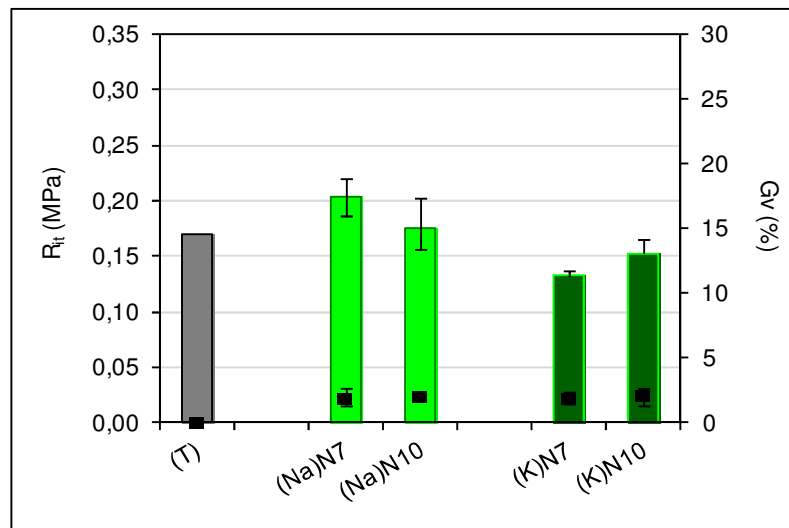


Figure 93. Influence de l'ajout de nitrate associé aux cations Na⁺ ou K⁺

L'influence de NaNO₃ et de KNO₃ sur le traitement des sols n'a pas été abordée. Bénard *et al.* [2008] fixent des seuils de concentrations lors de l'addition de ces nitrates à une pâte de ciment CEMI. Pour une concentration inférieure à 12,5% sous la forme NaNO₃ et inférieure à 2,5% sous la forme KNO₃, les ions nitrate sont accélérateurs tandis qu'à des concentrations

plus élevées ils sont retardateurs. Les concentrations étudiées ici sont de 11,67 et 16,67% de nitrate par rapport à la masse de liants. Ainsi, les résultats obtenus semblent cohérents avec les seuils définis pour les matériaux cimentaires.

2.2.2. INFLUENCE DE Na^+ DANS LE COUPLAGE $\text{NaCl-NH}_4\text{NO}_3$

Sur la figure 94 sont reportés les résultats du couplage $\text{NaCl-NH}_4\text{NO}_3$: s'il semble possible d'expliquer une augmentation du Gv par une interaction de l'anion NO_3^- avec le cation Na^+ , celle-ci ne permet pas de distinguer une diminution de R_{it} .

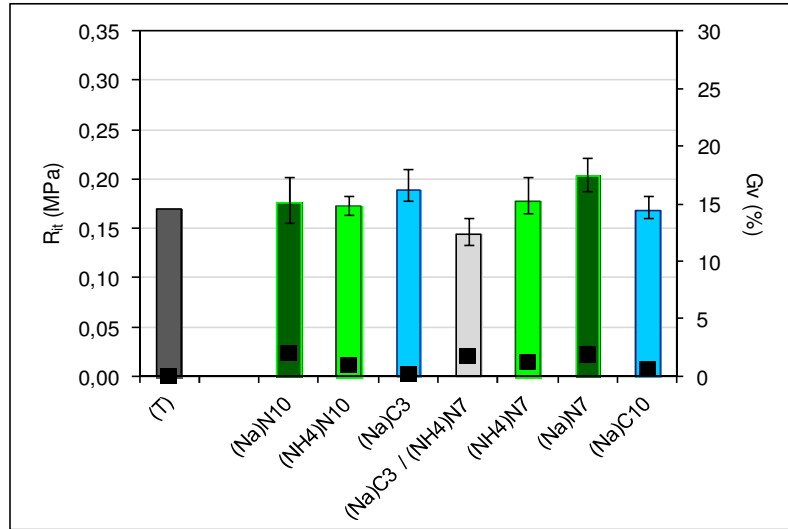


Figure 94. Influence de Na^+ dans le couplage $\text{NaCl-NH}_4\text{NO}_3$

2.2.3. INFLUENCE DE K^+ DANS LE COUPLAGE $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$

La figure 95 présente les résultats du couplage $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3$: une interaction $\text{K}^+\text{-NO}_3^-$ semble pouvoir favoriser une diminution de R_{it} et une augmentation de Gv.

Toutefois, les conclusions relatives à un tel couplage sont difficiles à formuler en raison de la présence simultanée des ions H_2PO_4^- et NH_4^+ dans la solution de dopage. En effet, il a été rapporté, lors d'une addition isolée, que ces deux acides induisent probablement une modification physico-chimique du sol avant traitement.

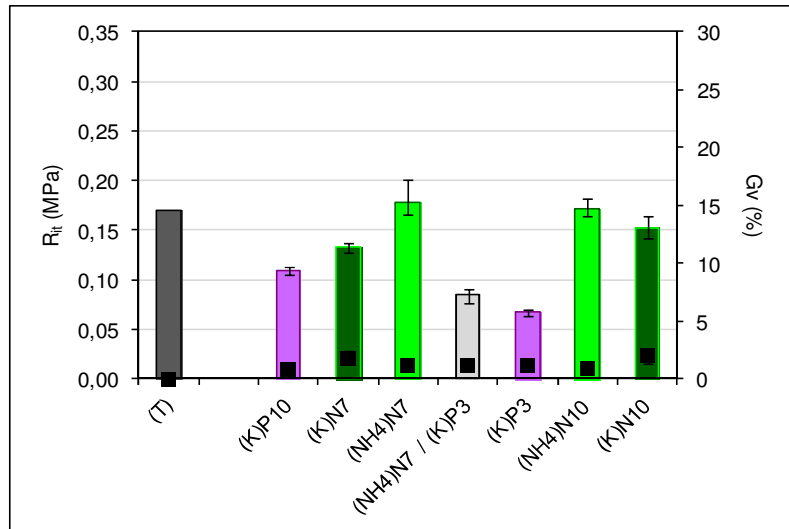


Figure 95. Influence de K^+ dans le couplage $NH_4NO_3-KH_2PO_4$

2.3. COUPLAGES $NaCl-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ET $KH_2PO_4-CaSO_4 \cdot 2H_2O$

2.3.1. INFLUENCE DE L'ION SULFATE : VARIATION DUE AU CATION ASSOCIE

La figure 96 montre l'influence d'une addition de sulfate de potassium K_2SO_4 ou de sulfate de sodium décahydraté ou mirabilite $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ sur LL + LHR. Le dopage en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a permis une amélioration des R_{it} par rapport au sol témoin mais a aussi provoqué des G_v importants, traduisant une inaptitude au traitement à partir de $7g \cdot kg^{-1}$. Les ions sulfate :

- associés à K^+ , améliorent les R_{it} par rapport à celles du sol témoin, quelle que soit la concentration ;
- associés à K^+ , provoquent des G_v de l'ordre de 7%, quelle que soit la concentration ;
- associés à Na^+ , affectent les R_{it} , celles-ci diminuant avec l'augmentation de la concentration en sulfate : le sol est inapte au traitement ;
- associés à Na^+ , provoquent des G_v particulièrement importants, dépassant 15% avec $7g \cdot kg^{-1}$ et pouvant atteindre 25% avec $10g \cdot kg^{-1}$, confirmant l'inaptitude au traitement relevée au niveau des R_{it} .

Ainsi, contrairement à ce qui a été vu précédemment avec les ions chlorure, nitrate ou phosphate, les ions sulfate ont une influence plus défavorable sur le développement des R_{it} et des G_v lorsqu'ils sont associés à Na^+ que lorsqu'ils sont associés au cation K^+ .

La comparaison des effets de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ et de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ au travers de la revue bibliographique réalisée par Rajasekaran [2005] confronte quelques informations contradictoires. Dans cette revue, l'influence de K_2SO_4 n'est pas abordée du point de vue des résistances mécaniques. L'influence de K_2SO_4 est par ailleurs très peu discutée dans la littérature [Kinuthia *et al.* 1999 ; Wild *et al.* 1999 ; Rajasekaran et Narasimha Rao 2002].

Le sulfate de sodium est reconnu comme ayant une action négative sur le développement de performances mécaniques de sols traités par Harris *et al.* [2004], Rajasekaran [2005] ou Xing *et al.* [2009]. Son action néfaste dans les matériaux cimentaires a encore récemment été établie par Liu *et al.* [2011], O'Connell *et al.* [2011] ou El-Hachem *et al.* [2012].

En revanche, Yilmaz et Civelekoglu [2009] utilisent le gypse comme agent de solidification de sol, mettant en avant une action bénéfique de Ca^{2+} .

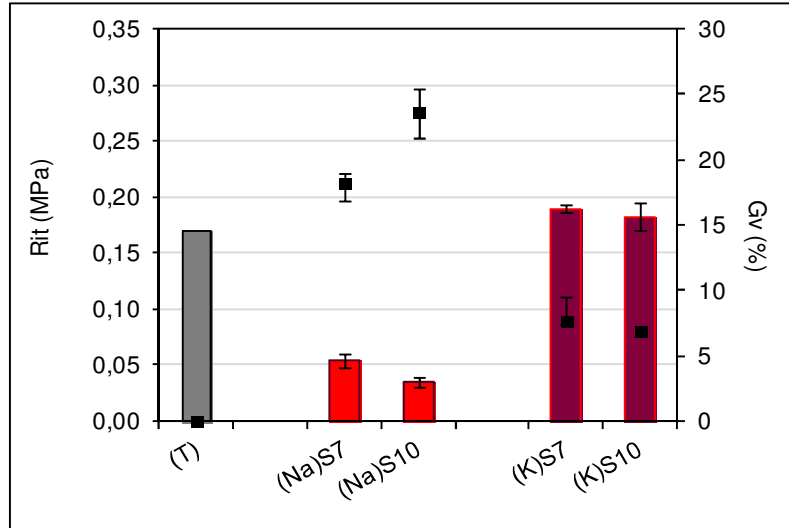


Figure 96. Influence de l'ajout de sulfate associé aux cations Na^+ ou K^+

2.3.2. INFLUENCE DE K^+ DANS LE COUPLAGE $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Sur la figure 97 sont reportés les résultats d'un couplage $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-KH}_2\text{PO}_4$: dans le cas d'une interaction du cation K^+ avec l'anion SO_4^{2-} , il est probable que les R_{it} diminuent et que les G_v augmentent par rapport à ce qui est observé lors d'une addition isolée. Cependant, l'interaction n'explique pas la totalité de la réponse enregistrée par le sol lors du couplage. Ainsi une autre forme d'interaction doit exister.

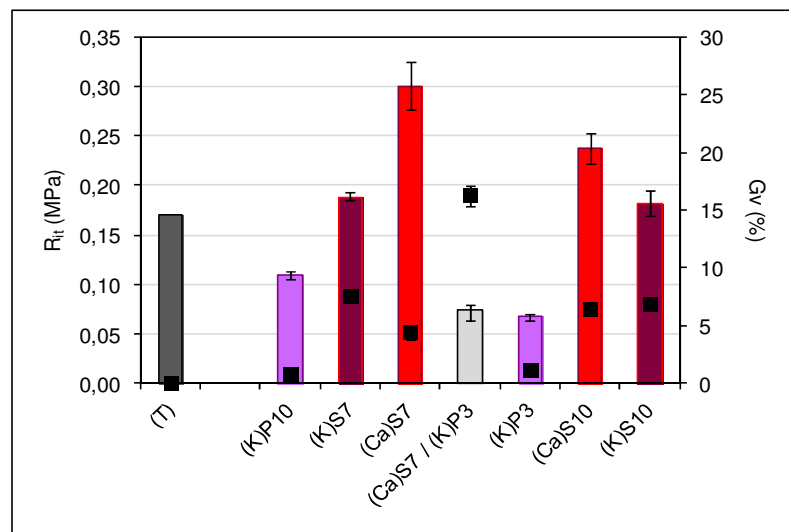


Figure 97. Influence de K^+ dans le couplage $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O-KH}_2\text{PO}_4$

Les interactions phosphate-sulfate sont abordées au cours d'études de valorisation de phosphogypse. Pour n'en retenir qu'une, Qiao *et al.* [2010] ont envisagé une réutilisation du déchet en construction routière. Ils déterminent que les ions phosphate et les ions sulfate solubles ont tous deux un impact négatif sur le développement de performances mécaniques de mortiers, mais que ces effets peuvent être inhibés par l'ajout de cendres volantes.

Par ailleurs, Kordlaghari et Rowell [2006] montrent que dans un sol, la présence de gypse peut augmenter l'absorption des ions phosphate, apportés sous la forme KH_2PO_4 . Les analyses microstructurales réalisées, MEB et DRX, permettent de voir une disparition du gypse au profit d'une formation de phosphate de calcium. Cette transformation aurait donc lieu avant le traitement, libérant les ions sulfate dans la solution interstitielle du sol.

2.3.3. INFLUENCE DE Na^+ DANS LE COUPLAGE $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

La figure 98 présente les résultats d'un couplage $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: les baisses de R_{it} et l'augmentation du Gv constatées lors du couplage peuvent s'expliquer partiellement par une réaction $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$: en effet, 10g de $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{kg}^{-1}$, couplés à Na^+ , provoquent une augmentation de Gv et une diminution de R_{it} plus importantes que celles observées lors du couplage.

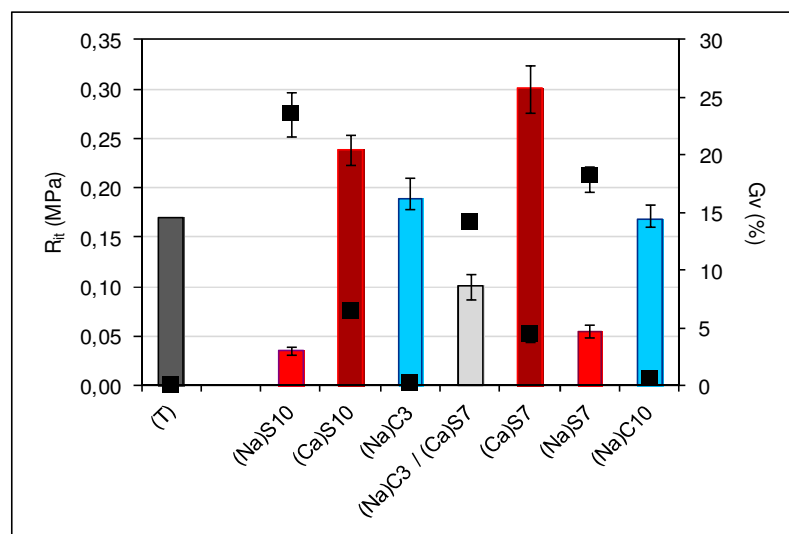


Figure 98. Influence de Na^+ dans le couplage $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les compétitions anions-cations amènent à considérer l'action de CaCl_2 sur l'hydratation des produits de traitement. Cau Dit Coumes et Courtois [2003], Juenger *et al.* [2005], Malliou *et al.* [2007], Lampris *et al.* [2009] ou encore Huang et Shen [2011] reconnaissent son action d'accélérateur de prise et d'hydratation sans expliquer les mécanismes qui conduisent à déclarer ce processus. L'interaction ne semble pas avoir lieu ici.

Les interactions chlorure-sulfate sont abordées dans maintes études sur l'influence de l'eau de mer sur les matériaux cimentaires [Xu 1997 ; Delagrave *et al.* 1997 ; Al Amoudi *et al.* 1995 ; Abdelrazig *et al.* 1999 ; Brown et Badger 2000 ; Guerrero *et al.* 2000 ; Kumar 2000 ; Neville 2000 ; Dehwah *et al.* 2003 ; Mohammed *et al.* 2004 ; Santhanam *et al.* 2006 ; Dehwah 2007 ; Shayan *et al.* 2010 ; Balonis *et al.* 2010 ; Gartner et MacPhee 2011]. Globalement, il ressort

que l'attaque des sulfates est modérée par la présence des ions chlorure, en compétition pour les réactions d'hydratation des C_3A . Il est alors invoqué la formation d'ettringite, de chloroaluminate de calcium, le sel de Friedel, voire du sel de Kunzel, un composé associant calcium, chlorure et sulfate [Balonis *et al.* 2011]. Xu [1997] et Delagrave *et al.* [1997] indiquent que la fixation de $CaCl_2$ est plus importante que celle de $NaCl$. Ils soulèvent ainsi l'une des interactions anion-cation qui pourraient exister lors du dopage $NaCl-CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Dans le même temps, Xu [1997], Dehwah *et al.* [2003] et Dehwah [2007] rapportent que la capacité de fixation Cl^- diminue lorsque SO_4^{2-} augmente.

Dans les sols traités, il faut également noter que le problème d'une coexistence des ions sulfate et chlorure a été abordé par Rajasekaran [2005] pour des argiles marines, Xing *et al.* [2009] dans des sols riches en sels et plus récemment par Colangelo *et al.* [2012] dans des cendres volantes intégrées au traitement d'un sol destiné à la construction routière. Dans ce dernier exemple, les cendres volantes sont lavées afin d'abaisser les concentrations en sels solubles, ce qui ne permet pas d'entrevoir les perturbations de la solidification.

Afin de vérifier l'hypothèse de l'influence d'un couple $Na^+ - SO_4^{2-}$ dans le sol dopé en $NaCl$ et $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, une analyse microstructurale est menée.

2.3.4. ANALYSE MICROSTRUCTURALE DU COUPLAGE $NaCl-CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Les figures 99 à 102 permettent de visualiser la microstructure de LL + LHR après 7 jours d'immersion à 40°C. Soit, successivement :

- LL + LHR témoin ;
- LL + $NaCl$ 3g de $Cl^- \cdot kg^{-1}$ + LHR ;
- LL + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 7g de $SO_4^{2-} \cdot kg^{-1}$ + LHR ;
- LL + $NaCl$ 3g de $Cl^- \cdot kg^{-1}$ + $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 7g de $SO_4^{2-} \cdot kg^{-1}$ + LHR.

Ainsi :

- quel que soit le sol considéré, la structure en grumeaux est identifiable à faible grossissement [figures 99a, 100a, 101a et 102a]
- le sol témoin montre quelques développements ettringitiques localisés [figure 99b] ;
- dans le sol dopé uniquement en chlorure, aucune aiguille d'ettringite n'a été aperçue [figures 100a et 100b]. Les ions chlorure entrent potentiellement en compétition avec les ions sulfate pour réagir avec les C_3A , diminuant la formation d'ettringite au profit de minéraux de type chloroaluminate de calcium. Ce minéral n'est pas identifié ;
- dans le sol dopé uniquement en sulfate, les aiguilles d'ettringite sont longues et fines, bien développées dans les pores, en amas à la surface des grumeaux, où elles semblent prises dans la gangue d'hydrates cimentaires [figure 101b]. Leurs dimensions sont plus importantes que dans le sol témoin. Elles sont présentes sur la totalité de l'échantillon ;

- dans le sol dopé en chlorure et en sulfate, les aiguilles d'ettringite prennent deux formes :
 - elles se présentent sous la forme d'un tapis de fines et courtes aiguilles entrelacées sur la majorité de la surface de l'échantillon [figure 102b], affectant nettement la structure des coques d'hydrates entourant les grumeaux du sol traité ;
 - elles peuvent aussi prendre une forme plus proche de celle observée pour le sol dopé uniquement en sulfate dans certaines zones, plus localisées [figure 102c].

Ces observations semblent correspondre à celles effectuées par Cabane [2004] : une cure immergée à 40°C (essai d'aptitude au traitement) favorise le développement de minéraux d'ettringite aciculaires de plusieurs dizaines de microns. Les aiguilles forment un tapis recouvrant la surface des grumeaux cimentés. La rupture des coques d'hydrates conduit à la désagrégation du matériau traité, à la perte de cohésion entre les grumeaux.

Malgré sa présence incontestable, l'ettringite n'est pas détectée lors de l'analyse minéralogique.

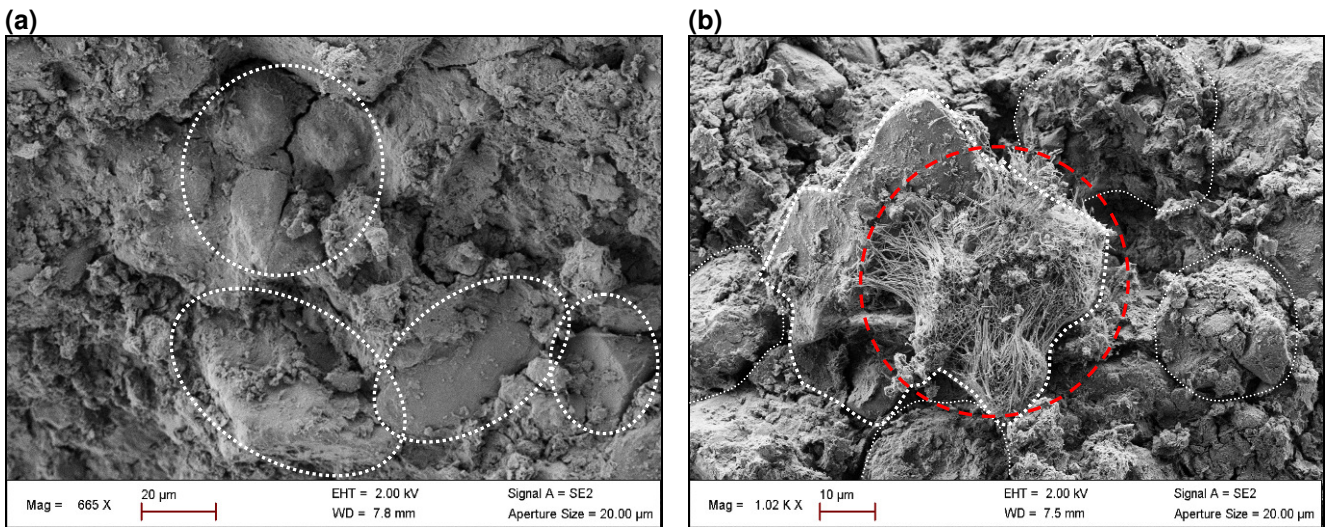


Figure 99. Microstructure de LL + LHR (sol témoin) après 7 jours d'immersion à 40°C
 (a) × 665 (b) × 1020

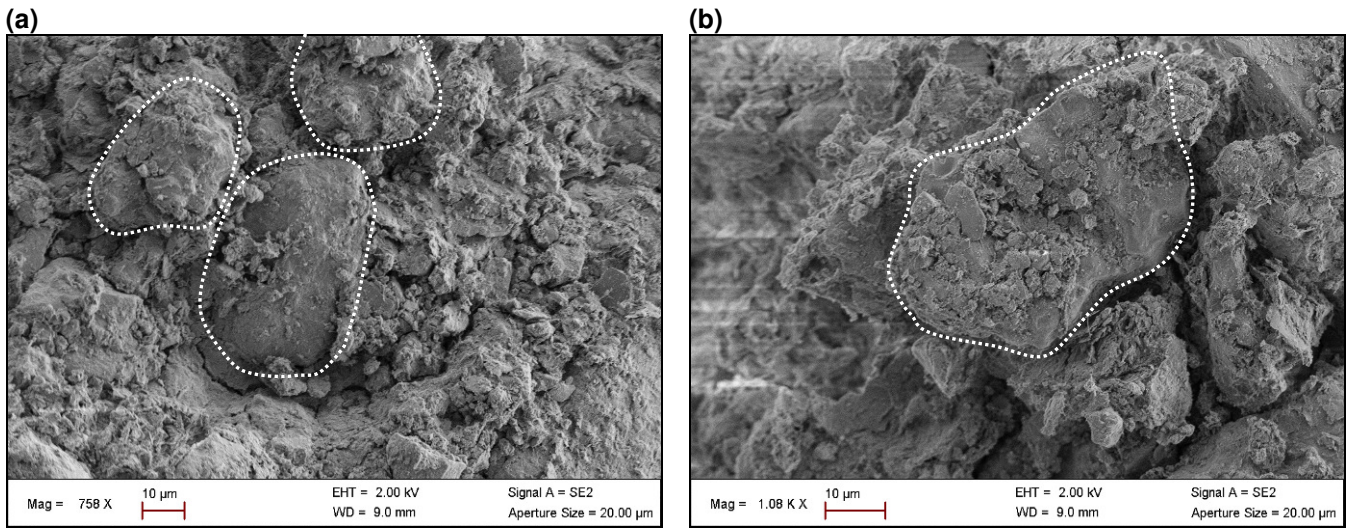


Figure 100. *Microstructure de LL + C3 + LHR* (a) $\times 758$ (b) $\times 1080$

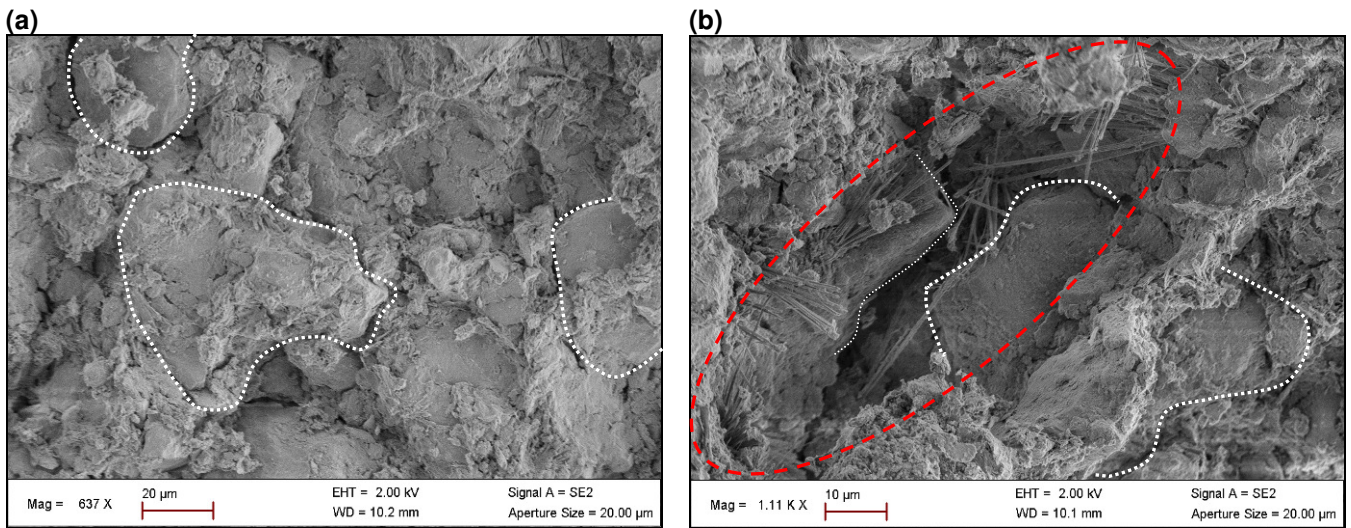
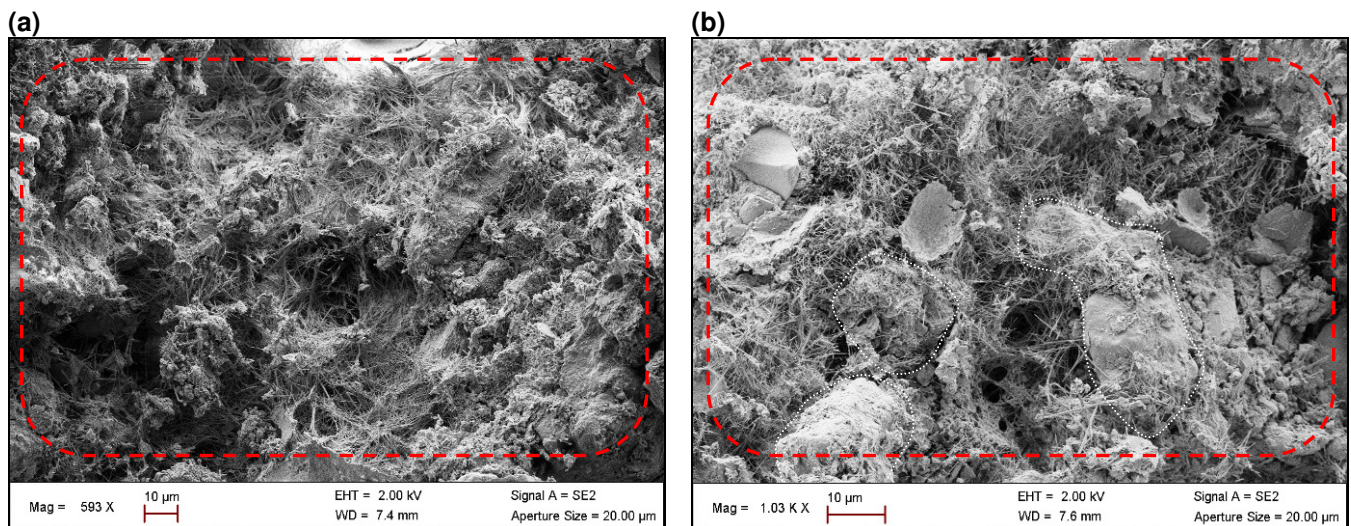


Figure 101. *Microstructure de LL + S10 + LHR* (a) $\times 637$ (b) $\times 1110$



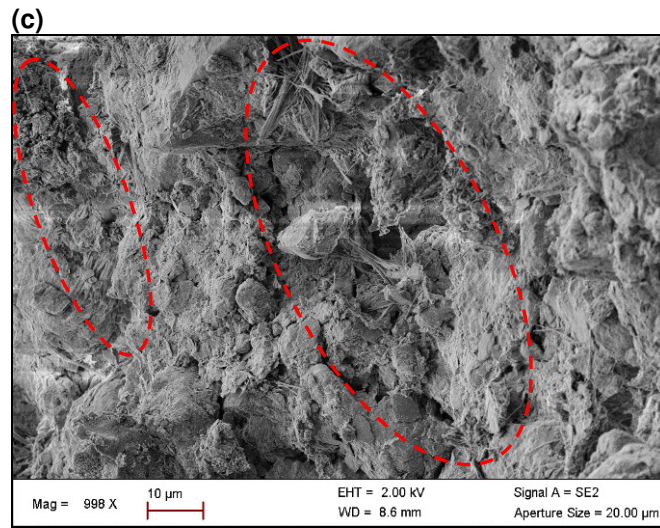


Figure 102. Microstructure de LL + C3 + S7 + LHR (a) × 593 (b) × 1030 (c) × 998

En effet, le tableau 82 synthétise les résultats des analyses DRX. Les compositions minéralogiques des sols dopés en halite ou en gypse sont distinctes. Celles des sols dopés en gypse ou en mirabilite sont proches, avec une teneur en CaCO_3 légèrement plus élevée dans le second cas. Finalement, lors du couplage $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, les proportions de CaCO_3 et SiO_2 détectées sont proches de celles des sols dopés en sulfate, traduisant l'influence forte de SO_4^{2-} sans qu'il soit possible de conclure sur l'influence même du contre-ion.

Tableau 82. Composition minéralogique des sols dopés par couplage $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

| Caractéristiques minéralogiques | LL | | | |
|---|-------------------------|--|---|--|
| | NaCl | $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | NaCl + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Forme chimique d'apport | NaCl | $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | NaCl + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Concentration d'addition en anions ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | 3 | 10 | 10 | 3 + 7 |
| Quartz SiO_2 (%) | 4 | 95 | 91 | 92 |
| Calcite CaCO_3 (%) | 96 | 5 | 9 | 8 |
| Minéraux secondaires dont la probabilité de présence est comprise entre 1 et 3% | Fe_2O_3 | aucun minéral secondaire détecté | | aucun minéral secondaire détecté |

2.4. CONCLUSIONS SUR LES INTERACTIONS IONIQUES

Dans une première approche, il a été démontré que pour la majorité des couplages, les G_v sont plus importants et les R_{it} plus faibles que ceux mesurés avec une addition isolée. Les réactions bénéfiques entre une forme chimique isolée, le sol et le traitement, ne se déroulent pas nécessairement entre plusieurs formes chimiques, le sol et le traitement, en raison d'interactions complexes, qui ne permettent pas à la forme chimique initiale d'intervenir pleinement.

Les couplages n'ayant été réalisés qu'avec des cations distincts, il est difficile de conclure sur l'influence d'un couplage anion-anion. L'étude doit donc se poursuivre avec un même contre-

ion lors de l'addition de 2 anions voire plus, tel que l'ont proposé Malone *et al.* [1997] pour des matériaux cimentaires par exemple.

Une synthèse sur l'influence du cation est cependant réalisée dans le tableau 83, pour chacun des quatre anions étudiés. Sont intégrées à cette synthèse les influences des formes chimiques initialement étudiées, Ca^{2+} pour les sulfates et NH_4^+ pour les nitrates. Excepté pour les phosphates, la forme chimique initialement étudiée pour chacun des anions, est celle qui s'avère la plus bénéfique du point de vue de l'aptitude au traitement de LL + LHR.

Dans le cas des phosphates, il est très probable, qu'outre l'influence du contre-ion, il y ait une influence de la forme de l'ion orthophosphate lui-même (H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}) et du pH de la solution de dopage sur les réponses du sol lors des essais d'aptitude.

Si, pour Cl^- , NO_3^- et PO_4^{3-} , les interactions avec Na^+ sont plus favorables au développement des R_{it} et garantissent une meilleure stabilité structurale qu'avec K^+ , l'effet est inverse pour SO_4^{2-} . C'est à partir de ce constat que l'importance du contre-ion se démarque. Il n'est pas possible d'affirmer que les effets constatés sont dus aux anions seuls : les effets d'un dopage chimique des sols relèvent autant de l'anion que du cation.

Tableau 83. Synthèse sur l'influence du contre-ion en aptitude

| LL + LHR | Chlorures | Sulfates | Nitrates | Phosphates |
|----------|------------------------------------|---|--|------------------------------------|
| Gv | (T) < Na^+ < K^+ | (T) < Ca^{2+} ≤ K^+ < Na^+ | (T) < NH_4^+ < Na^+ ≤ K^+ | (T) < Na^+ ≤ K^+ |
| R_{it} | Na^+ ≥ (T) > K^+ | Ca^{2+} > K^+ > (T) > Na^+ | (T) ≈ NH_4^+ ≈ Na^+ > K^+ | (T) > Na^+ > K^+ |
| Aptitude | Na^+ > K^+ | Ca^{2+} > K^+ > Na^+ | NH_4^+ > Na^+ > K^+ | Na^+ > K^+ |

Dans ce jeu d'interactions, les concentrations étudiées sont élevées. Il faut donc envisager le même type de couplage à des concentrations plus faibles, proches de celles de sols naturels, afin de contrôler les seuils de perturbation de la solidification sur des limites basses, bien en deçà de 10g.kg^{-1} .

Enfin, ces conclusions émanent de résultats de tests d'aptitude. Il a été vu que si l'essai permet de révéler une perturbation de la solidification, dans des conditions bien identifiées, visant à accélérer les processus d'hydratation, les essais en cure normale peuvent conduire à l'obtention de résultats différents, probablement plus proches de la réalité.

VII. CONCLUSION SUR LES MECANISMES D'UNE PERTURBATION DE LA SOLIDIFICATION

Au cours des essais d'aptitude et du suivi géotechnique, il a été vu, pour les trois sols étudiés, que :

- l'ion chlorure, apporté sous la forme NaCl , n'est pas ou peu perturbateur de la solidification. Il induit un changement de comportement des sols en aptitude à partir de 3g.kg^{-1} , quel que soit le traitement ;

- les ions sulfate, nitrate ou phosphate, apportés respectivement sous la forme de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4NO_3 ou KH_2PO_4 , sont perturbateurs de la solidification. Toutefois, leur influence dépend, de la même manière que pour NaCl :
 - du sol ;
 - de la concentration d'addition ;
 - de la formulation de traitement ;
 - des conditions de cure ;
 - de l'échéance de cure ;
 - de la sollicitation mécanique exercée.
- la détermination de concentrations seuils est dépendante de l'ensemble des facteurs :
 - il ne ressort pas de concentration au-delà ou en deçà de laquelle la solidification d'un sol traité serait systématiquement perturbée ;
 - il ne ressort pas de formulation de traitement pour laquelle la solidification du sol serait systématiquement assurée.

Dans tous les cas, quel que soit l'anion considéré, les perturbations de la solidification restent suffisamment faibles pour que les seuils de réutilisation en assise de chaussée ne soient pas franchis : la traficabilité de la couche, la résistance au gel ou les performances de la couche à long terme sont assurées. Pour la plupart des formulations, il existe même une amélioration des résistances à la traction indirecte : le délai de résistance au gel est réduit et/ou le passage dans une classe mécanique supérieure s'obtient dès 90 jours, ce qui permet d'envisager la réutilisation en couche d'assise, contrairement à ce qui était observé avec certains sols témoins, en particulier LL.

Le suivi physico-chimique des sols dopés et le suivi microstructural des sols perturbés montrent :

- une diminution des concentrations en Ca^{2+} , quelle que soit la nature du dopage à 1g.kg^{-1} , marquant la formation de nouvelles espèces minérales ;
- des variations de concentrations élémentaires propres à chaque dopage, qui peuvent être rapprochées de comportements observés dans les matériaux cimentaires, préjugant de la formation de nouvelles espèces minérales et de compétitions avec les réactions d'hydratation des produits de traitement des sols ;
- une structure globale en grumeaux conservée, quel que soit le dopage, la coque d'hydrates semblant cependant affectée par l'apparition de nouveaux minéraux, s'accompagnant parfois d'une fragilisation. Cependant l'analyse DRX des sols ne permet d'identifier ni la présence d'hydrates cimentaires ni la présence d'espèces minérales en relation avec le dopage appliqué ;

- l'absence de corrélation générale à l'ensemble des sols entre les $R_{c,max}$, les R_{it} et les E_{it} développés par les sols dopés traités ;
- l'absence de corrélation générale à l'ensemble des sols entre les concentrations élémentaires et anioniques des sols dopés traités et leurs $R_{c,max}$ (excepté pour Cu^{2+} et Ni^{2+}).

Au cours de cette étude, il est apparu clairement que l'influence du cation ne peut pas être négligée. En effet :

- le potentiel de perturbation des anions chlorure, nitrate et phosphate est plus important lorsqu'ils sont associés au cation K^+ que lorsqu'ils sont associés au cation Na^+ ;
- le potentiel de perturbation de l'anion sulfate est plus important lorsqu'il est associé à Na^+ qu'à K^+ .

De plus :

- le potentiel de perturbation de l'anion nitrate est moins important avec NH_4^+ qu'avec Na^+ ou K^+ ;
- le potentiel de perturbation de l'anion sulfate est moins important avec Ca^{2+} qu'avec K^+ ou Na^+ .

S'il convient, à l'avenir, d'étudier l'interaction de 2 anions par un dopage en composés chimiques intégrant le même contre-ion, lors du couplage $NaCl-CaSO_4 \cdot 2H_2O$, par exemple, il a été identifié la probabilité d'une compétition de Na^+ avec les deux anions Cl^- et SO_4^{2-} .

CONCLUSION GENERALE

Le traitement des sols aux liants hydrauliques (chaux, ciment...) est un procédé pratiqué par les entreprises du BTP en technique routière. Il présente comme avantages majeurs d'améliorer les propriétés géotechniques et mécaniques des sols dits « médiocres » et de permettre la réutilisation de sols en place plutôt que leur évacuation en décharge. L'analyse du retour d'expérience montre occasionnellement une inefficacité du traitement (faibles résistances mécaniques) ou des désordres structuraux (gonflement volumique), qualifiés de perturbations de la solidification. Afin d'optimiser la technique de traitement de sols, en raison des intérêts qu'elle porte vis-à-vis d'un objectif « zéro emprunt, zéro déchet », la présente étude s'est engagée sur un vaste plan d'investigations, tant géotechniques que physico-chimiques et microstructurales, afin d'avancer sur la compréhension des mécanismes microstructuraux à l'origine des défaillances macrostructurales observées sur le terrain.

L'étude concerne trois sols de la région Basse-Normandie. La caractérisation des sols naturels montre que :

- selon le GTR, LL et LD sont de classe A_{1th} et LS est de classe $(C_1)A_{1m}$;
- il existe une variabilité géochimique entre les 3 sols, tant du point de vue de la minéralogie que de la composition chimique de la fraction solide et de la fraction soluble à l'eau.

Ces sols sont ensuite traités à 1% de chaux et 6% de ciment CEMII/B 32,5R (CEMII) ou de LHR ROLAC 645 LH (LHR). Les évolutions des caractéristiques des sols après traitement sont les suivantes :

- les performances mécaniques des sols traités en aptitude ou en cure normale, R_c , R_{it} et E_{it} , se classent dans l'ordre $LD > LS > LL$ avec $LHR > CEMII$. L'analyse statistique des paramètres géotechniques des sols traités montre que les performances mécaniques des sols naturels et des sols traités sont corrélées entre elles ;
- seul LD + LHR répond à l'ensemble des critères d'aptitude (hors IPI) d'une réutilisation en assise de chaussée selon le GTS 2007 ;
- si la structure globale des sols traités observée au MEB est similaire à celle décrite au cours de la synthèse bibliographique, la recherche minéralogique d'hydrates cimentaires à 180 jours, par DRX, reste infructueuse ;
- pour une même formulation de traitement, la composition physico-chimique de la fraction solide et de la fraction soluble à l'eau de chacun des sols évolue de manière différente, ce

qui résulte de compositions initiales variables entre les sols tant au niveau des concentrations pseudo-totales que de la composition de la fraction soluble à l'eau ;

- pour une même formulation de traitement, une distinction de l'évolution de la composition physico-chimique des fractions solide et soluble à l'eau, entre 28 et 180 jours, existe entre les sols, attestant une nouvelle fois de l'influence dominante de leurs caractéristiques physico-chimiques initiales, distinctes ;
- la composition physico-chimique des échantillons issus des mesures de résistances à la compression simple minimale (R_{cmin}) et maximale (R_{cmax}) diffère pour une même échéance. Il a été noté que les ratios entre les concentrations solubles à l'eau et les concentrations pseudo-totales en Ca, Al et K sont plus faibles pour les échantillons de R_{cmin} comparativement à ceux calculés pour les échantillons de R_{cmax} . Cependant l'analyse statistique par régression PLS ne permet pas de dégager de conclusion formelle sur les paramètres physico-chimiques influençant le développement des R_c pour un même mélange ;
- l'analyse statistique, mettant en relation, pour l'ensemble de sols, les performances mécaniques et la composition physico-chimique des sols naturels et des sols traités, a permis de déterminer qu'à 180 jours, les résistances mécaniques des sols traités sont corrélées positivement à leur pH et négativement à la concentration en ions nitrate de leur fraction soluble à l'eau.

En ce qui concerne les résultats de l'étude géotechnique suite aux perturbations de la solidification, si les anions sont considérés un à un :

- les ions chlorure (NaCl) ne sont pas perturbateurs pour LL et LS, quelles que soient les conditions d'essais, mais s'avèrent perturbateurs pour LD + LHR, à une concentration d'addition de 10g.kg^{-1} , lors des tests de résistances à la compression simple à 180 jours ;
- les ions sulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se révèlent perturbateurs pour les 3 sols, selon différentes configurations de concentration, de traitement et de cure :
 - pour LL, les ions sulfate deviennent perturbateurs, en aptitude, à partir de 7g.kg^{-1} , quel que soit le traitement, mais ne le sont pas en cure normale ;
 - pour LS, les ions sulfate deviennent perturbateurs, en aptitude, à partir de 5g.kg^{-1} , quel que soit le traitement. En cure normale, ils sont perturbateurs de la résistance à la compression simple de LS + LHR, à 1 et 10g.kg^{-1} , à court voire moyen terme, mais ne le sont plus à long terme ;
 - pour LD, les ions sulfate ne sont pas perturbateurs, en aptitude. Ils le sont uniquement pour la résistance à la compression simple de LD + S10 + LHR à 180 jours.
- les ions nitrate (NH_4NO_3) affectent la solidification de LL et de LD, selon différentes configurations de concentration, de traitement et de cure, à plus ou moins long terme :
 - pour LL, les ions nitrate sont perturbateurs, en aptitude, à partir de 7g.kg^{-1} , pour un traitement au CEMII, mais ne le sont pas en cure normale ;

- pour LD, les ions nitrate ne sont pas perturbateurs en aptitude. Ils affectent en revanche les résistances mécaniques de LD + LHR en cure normale. Ainsi le développement des R_c , à 1g.kg^{-1} , est perturbé à court et à long termes. Le développement des R_c et des R_{it} à 10g.kg^{-1} est perturbé à 180 jours.
- les ions phosphate (KH_2PO_4) apparaissent nettement néfastes pour le développement des performances mécaniques de LL et de LD, quels que soient les conditions de cure et le type d'essai mécanique, pour des concentrations variables et des traitements différents :
 - pour LL, les ions phosphate sont perturbateurs, en aptitude, de 1 à 10g.kg^{-1} , quel que soit le traitement. Ils affectent aussi le développement des R_{it} et des R_c en cure normale, quel que soit le traitement. A 1g.kg^{-1} , les perturbations sont relevées à court terme principalement, tandis qu'à 10g.kg^{-1} , elles se maintiennent entre 28 et 180 jours ;
 - pour LD, les ions phosphate sont perturbateurs, en aptitude, entre 1 et 7g.kg^{-1} , quel que soit le traitement. A 10g.kg^{-1} , ils n'ont pas d'influence par rapport au sol témoin. En cure normale, si les deux concentrations d'addition, de 1 et 10g.kg^{-1} , peuvent perturber le développement des résistances mécaniques, quel que soit le traitement, les perturbations sont plus importantes avec 1g.kg^{-1} . A 180 jours, seules les R_c sont affectées.

Ainsi chaque sol adopte une réponse différente en fonction du dopage chimique effectué. De façon très générale, l'analyse géotechnique d'une perturbation de la solidification révèle que :

- les 3 sols, traités selon les deux formulations de traitement, répondent différemment aux différents essais physiques et mécaniques réalisés ;
- un même sol, traité selon la même formulation, répond différemment à l'addition d'anion en fonction des conditions de cure (aptitude ou cure normale) auxquelles il est soumis ;
- un sol déclaré apte au traitement (G_v et/ou R_{it}) peut présenter une perturbation de la solidification en cure normale (R_c et/ou R_{it-E}), à court et/ou à long terme ;
- un sol déclaré inapte au traitement en raison d'un gonflement volumique important ne présente pas nécessairement des performances mécaniques faibles. Il peut, au contraire, développer des performances mécaniques importantes en cure normale.

L'interprétation de ces perturbations repose, de la même manière que pour les sols témoins, sur :

- une caractérisation physico-chimique de la fraction soluble à l'eau des sols traités à 180 jours :
 - les 19 éléments analysés (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Ni, Pb, S, Si, Sr, Zn, Ti, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) présentent des concentrations variables. Le calcium est le seul élément dont la concentration diminue systématiquement par rapport au sol témoin, après le dopage chimique, et ceci quels que soient le sol, la forme chimique, la concentration d'addition et le traitement. Cependant, les concentrations en Ca ne sont pas directement liées au développement des $R_{c,max}$;
 - l'addition de NaCl, CaSO₄.2H₂O, NH₄NO₃ ou KH₂PO₄ n'influe pas directement sur les $R_{c,max}$;
- une analyse minéralogique et microstructurale permettant de détecter certaines espèces minérales ciblées au cours de la synthèse bibliographique : si les observations MEB des sols perturbés (LD + LHR le plus souvent) permettent d'entrevoir des variations microstructurales par rapport au sol témoin, les analyses DRX ne confirment pas la présence d'hydrates cimentaires ou de minéraux dont la présence serait liée au dopage.

Enfin, les perturbations chimiques de la solidification sont envisagées sous l'angle d'interactions ioniques (anion-anion et anion-cation), de synergies et/ou d'antagonismes. Seul LL + LHR est étudié avec un couplage des anions deux à deux, la somme des deux concentrations anioniques étant égales à 10g.kg⁻¹ :

- dans la plupart des cas, le couplage des anions est souvent plus néfaste pour le développement des performances physiques et mécaniques, les G_v étant plus importants et les R_{it} plus faibles lors du couplage que lors d'une addition isolée ;
- les réponses aux tests d'aptitude de LL + LHR intégrant KCl, Na₂SO₄.10H₂O, K₂SO₄, NaNO₃, KNO₃ ou Na₂HPO₄.12H₂O représentent un outil d'interprétation des réactions chimiques pouvant se dérouler lors d'un couplage, notamment en présence de NaCl ou de KH₂PO₄. En effet, ces formes chimiques étant apportées au sol après leur mise en solution dans l'eau, les cations Na⁺ et K⁺ sont susceptibles d'interagir avec les autres anions. L'interaction cations-anions et les compétitions probables des ions dans la solution interstitielle et lors de l'hydratation sont mises en avant dans le cas d'un couplage NaCl-CaSO₄.2H₂O ;
- les observations MEB réalisées à partir du couplage NaCl-CaSO₄.2H₂O suggèrent l'existence d'une compétition entre les anions et d'une interaction cation-anion par une variation de la microstructure sans que celle-ci ne puisse être confirmée par l'analyse DRX.

L'étude a été réalisée afin d'optimiser l'approche des perturbations de la solidification. La notion de seuil est d'abord redéfinie. Non seulement il peut exister une concentration

maximale à ne pas dépasser mais il est probable qu'il existe aussi une concentration limite en dessous de laquelle le risque de perturbation de la solidification est élevé.

D'un point de vue géotechnique, la nécessité d'associer différentes procédures d'essais pour bien identifier l'aptitude au traitement d'un sol est démontrée. En effet, l'utilisation des procédures actuelles d'évaluation de la stabilité structurelle et de la solidification peuvent aboutir à des conclusions contradictoires. Il n'est alors pas possible d'évaluer la prise de risque quant à la réutilisation du sol sur chantier à partir de simples tests d'aptitude au traitement. Ainsi, il reste à développer une méthodologie d'évaluation de cette aptitude, qui permette à la fois de mettre en évidence l'existence d'un risque potentiel de perturbation de la solidification et de cerner les conditions de cure sous lesquelles la perturbation devient significative, empêchant la réutilisation du sol en construction routière (type de liant, dosage, hygrométrie, *etc.*). Le développement d'un tel essai est nécessaire pour mieux maîtriser le passage du laboratoire au chantier. Ces conclusions ayant déjà été formulées auparavant, dans d'autres cas d'études, la révision de la norme NF P 94-100 est en cours. La proposition alternative devra tenir compte de l'intérêt que portent les entreprises de terrassement à obtenir une réponse sur l'efficacité et la durabilité du traitement en 7 jours au maximum. La perspective d'un tel essai nécessite d'améliorer encore la compréhension des mécanismes microstructuraux de perturbations de la solidification.

Les interactions chimiques dans les sols doivent être prises en compte pour évaluer les perturbations de la solidification. L'étude préliminaire menée ici est soumise à trop de variables quant à la simple nature des ions pour pouvoir distinctement évaluer l'influence des anions. Deux paramètres sont donc à prendre en compte : l'influence d'un anion doit être évaluée par association au même contre-ion et, lors d'une perturbation de la solidification, des concentrations plus faibles doivent être testées afin de voir si la perturbation persiste.

Par ailleurs, les interactions chimiques doivent être évaluées lors du dopage, afin de préjuger de l'efficacité du traitement. En effet, l'addition de Na^+ , de K^+ ou de Ca^{2+} peut modifier le processus de floculation associé à l'apport de chaux et probablement ensuite les paramètres de compactage d'un sol traité.

L'axe physico-chimique développé est utile pour juger de la durabilité et de l'impact environnemental des sols traités qu'il est indispensable d'intégrer dans les pratiques professionnelles du BTP en complément de l'analyse des performances mécaniques des matériaux dits « médiocres ». Il doit permettre d'entrevoir les mécanismes de perturbation de la solidification.

Il convient d'optimiser la procédure de caractérisation associée aux étapes de traitement et d'analyses. Il a notamment été noté que la distinction de la spéciation et du fractionnement des éléments présents initialement dans le sol pouvait s'avérer intéressant pour suivre l'évolution des concentrations élémentaires lors du temps de latence de 7 jours observé entre le dopage et le traitement d'un sol ou après différentes échéances de traitement. De plus, le suivi de l'évolution de la microstructure des sols dopés traités doit être reconsidéré au travers de nouveaux outils d'analyse.

Le suivi physico-chimique des sols traités au cours et à la suite des tests d'aptitude au traitement n'a pas été réalisé au cours de cette étude. En effet, le suivi physico-chimique des sols traités conservés en cure normale s'est imposé en vue d'approcher les mécanismes pouvant se dérouler en conditions réelles. Cependant, l'élaboration de nouveaux tests d'aptitude nécessiterait d'envisager l'impact physico-chimique de conditions de cure extrêmes, visant à accélérer l'hydratation.

REFERENCES DOCUMENTAIRES

- ABDELRAZIG B.E.I., BONNER D.G., NOWELL D.V., DRANSFIELD J.M., EGAN P.J.** The solution chemistry and early hydration of ordinary portland cement pastes with and without admixtures *Thermochimica Acta*, vol. 340-341, pp.417-430, 1999
- ABDO J.** Traitement des sols en place aux liants hydrauliques, *Journée Valorisation des sols médiocres*, Paris, 2008
- ABDO J.** Les liants hydrauliques pour la valorisation des matériaux en place - Ecologie, économie et contribution au développement durable, *Journée technique Cimbéton*, Caen, 2009
- ABRIAK N. E., ACHOUR R., ZENTAR R.** Evaluation de l'acceptabilité environnementale des sédiments de dragage en tant que matériaux alternatifs : Application du guide méthodologique, *Coastal and Maritime Mediterranean Conference*, Tanger, Maroc, 2011, pp.107-112
- AGGOUN S., CHEIKH-ZOUAOUI M., CHIKH N., DUVAL R.** Effect of some admixtures on the setting time and strength evolution of cement pastes at early ages *Construction and Building Materials*, vol. 22, n°2, 2008, pp.106-110
- AKHTER H., CARTLEDGE F.K., ROY A., TITTLEBAUM M.E.** Solidification/stabilization of arsenic salts: effects of long cure times *Journal of Hazardous Materials*, vol. 52, n°2-3, 1997, pp.247-264
- AL-AMOUDI O.S.B., MALEHUDDIN M., ABDUL-AL Y.A.B.** Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments *Construction and Building Materials*, vol. 9, n°1, 1995, pp.25-33
- ALLEGRE C.-J., MICHARD G.** *Introduction à la géochimie* Presses Universitaires de France, 1973
- ANDRA** Référentiel matériaux, tome 3 : matériaux cimentaires C.RP.AMAT.01.160, 2001, 360pp.
- ASAVAPISIT S., FOWLER G., CHEESEMAN C.R.** Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n°8, 1997, pp.1249-1260
- ASAVAPISIT S., BOONJAM M., POLPRASERT C.** Effects of lead and chromium hydroxides on cement-based solidified waste properties *Thammasat International Journal of Science Techniques*, vol. 5, n°3, 2000, 9 p.
- AZZOUZ F.Z.** Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen Magister, Université de Tlemcen, Algérie, 2006
- BAGONZA S., PEETE J.M., FREER-HEWISH R., NEWILL D.** Carbonation of stabilized soil-cement and soil-lime mixture *Actes du Colloques PTRC, Transport and Planning Summer Annual Meeting*, Bath, 1987, pp.29-48
- BALASUBRAMANIAM A.S., BUENSUCESO B.R., OH E.Y., BOLTON M., BERGADO D.T., LORENZO G.A.** Strength degradation and critical state seeking behaviour of lime treated soft clay, *Conférence Internationale Deep Mixing'05, Best Practice and Recent Advances 1*, Stockholm, 2005, pp.35-40
- BALONIS M., LOTHENBACH B., LE SAOUT G., GLASSER F.P.** Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 2010, pp.1009-1022
- BARAUD F., LELEYTER L.** Influence de fertilisants NPK sur la spéciation minéralogique et la biodisponibilité des métaux dans les sols, *12^{ème} Colloque National de la Recherche en IUT*, Brest, 2006, 8 p.

- BARBERON F., BAROGHEL-BOUNY V., ZANNI H., BRESSON B., D'ESPIROSE DE LA CAILLERIE J.B., MALOSSE L., GAN Z.** Interactions between chloride and cement-paste materials *Magnetic Resonance Imaging*, vol. 23, n°2, 2005, pp.267-272
- BARNA R., ZETHY Z., TIRUTA-BARNA L.** Release dynamic process identification for a cement based material in various leaching conditions. Part I. Influence of leaching conditions on the release amount *Journal of Environmental Management*, vol. 74, n°2, 2005, pp.141-151
- BARYLA J.-M., CHESNAIS V., GAVOIS L., HAVARD H.** Effet de sulfates et sulfures sur des marnes traitées à la chaux et au liant routier sur un chantier autoroutier *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, n°224, 2000, pp.39-48
- BEAUCOUR J.C., RAYNAUD D.** Valorisation de ressources locales : Utilisation en terrassements des marnes de l'aéroport de Paris-Charles de Gaulle, *Journée d'information Infrastructures aéronautiques et développement durable*, STAC-LCPC, 2008
- BELL F.G.** Lime stabilization of clay minerals and soils *Engineering Geology*, vol. 42, n°4, 1996, pp.223-237
- BENARD P.** Etude de l'action des phosphates présents dans l'eau de gâchage sur l'hydratation d'un ciment Portland Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2005
- BENARD P., CAU DIT COUMES C., GARRAULT S., NONAT A., COURTOIS S.** Dimensional stability under wet curing of mortars containing high amounts of nitrates and phosphates *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n°10, 2008, pp.1181-1189
- BENARD P., GARRAULT S., NONAT A., CAU DIT COUMES C.** Influence of orthophosphate ions on the dissolution of tricalcium silicate *Cement and Concrete Research*, vol. 38, 2008, pp.1137-1141
- BENZAOUA M., OUELLET J., SERVANT S., NEWMAN P., VERBURG R.** Cementitious backfill with high sulfur content Physical, chemical, and mineralogical characterization *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n°5, 1999, pp.719-725
- BIN S., ZHIBIN L., YI C., XIAOPING Z.** Micropore structure of aggregates in treated soils *Journal of Materials in Civil Engineering*, ASCE, vol. 19, 2007, pp.99-105
- BLIEFERT C., PERRAUD R.** *Chimie de l'environnement – Air, eau, sols, déchets* De Boeck Université, 2001, 477 p.
- BLOT G.** Influence des engrais sur le comportement des suspensions argileuses *Bulletin de Liaison Laboratoire des Ponts et Chaussées*, vol. 184, 1993, pp.27-38
- BOCCIARDI R., NICAISE S.** Les études de traitement des sols en couche de forme, *Réunion des laboratoires départementaux, Service Géologie-Terrassements*, Aix-en-Provence, 2008
- BOURENNANE H., DOUAY F., STERCKEMAN T., VILLANNEAU E., CIESIELSKI H., KING D., BAIZE D.** Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors *Geoderma*, vol. 157, n°3-4, 2010, pp.165-174
- BOUTOUIL M.** Traitement des vases de dragage par solidification/stabilisation à base de ciments et additifs Thèse de doctorat, Université du Havre, 1998
- BRAKNI S.** Première approche vers une valorisation de granulats artificiels à base de sédiments de dragage, application en génie côtier Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai, 2008
- BRAULT S., DE MARSILY G.** Modélisation du comportement à la lixiviation à long terme de déchets stabilisés à l'aide de liants hydrauliques Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2001
- BROWN P.W., BADGER S.** The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, pp.1535-1542

- BURLION N., BERNARD D., CHEN D.** X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n°2, 2006, pp.346-357
- CABANE N.** Sols traités à la chaux et aux liants hydrauliques : contribution à l'identification et à l'analyse des éléments perturbateurs de la stabilisation Thèse de doctorat, Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès, 2004
- CALVET R.** *Le sol : Propriétés et fonctions* - Volume 2. France Agricole Editions, 2003, 511 p.
- CAO X., WAHBI A., MA L., Li B., YANG Y.** Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, 2009, pp.555-564
- CARDE C.** Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 1996
- CARDE C., FRANCOIS R., TORRENTI J.-M.** Leaching both calcium hydroxide and CSH from cement paste: modelling the mechanical behaviour *Cement and Concrete Research*, vol. 26, n°8, 1996, pp.1257-1268
- CAU DIT COUMES C., COURTOIS S.** Cimentation of a low-level radioactive waste of complex chemistry - Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n°3, 2003, pp.305-316
- CETE de l'EST** Documentation technique sur la viabilité hivernale et les sels de déverglaçage, 2009
- CHARDARD P., GANDILLE D.** Traitement en place en terrassements, *Journée Valorisation des sols médiocres*, Paris, 2008
- CHEIKH-ZOUAOU M., AGGOUN S., CHIKH N., KADRI E.H., DUVAL R.** Effets du nitrate de calcium et de la triéthanolamine sur le temps de prise et les résistances mécaniques des pâtes de ciment *Revue européenne de génie civil*, vol. 10, n°4, 2006, pp.475-485
- CHEN Q.Y., HILLS C.D., TYRER M., SLIPPER I., SHEN H.G., BROUGH A.** Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals *Journal of Hazardous Materials*, vol. 147, n°3, 2007, pp.817-825
- CHEN S., XU M., MA Y., YANG J.** Evaluation of different phosphate amendments on availability of metals in contaminated soil *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 67, 2007, pp.278-285
- CHIKH N., CHEIKH-ZOUAOU M., AGGOUN S., DUVAL R.** Effects of calcium nitrate and triisopropanolamine on the setting and strength evolution of Portland cement pastes *Materials and structures*, vol. 41, n°1, 2008, pp.31-36
- CHOQUETTE M., BERUBE M.A., LOCAT J.** Mineralogical and microtextural changes associated with lime stabilization of marine clays from eastern Canada *Applied Clay Science*, vol. 2, Issue 3, 1987, pp.215-232
- CHRYSOCHOU M., DERMATAS D., GRUBB D.** Review - Phosphate application to firing range soils for Pb immobilization: the unclear role of phosphate *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, 2007, pp.1-14
- CIMBETON** Le traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques pour l'exécution des remblais et des couches de forme, *Documentation technique Route*, n°89, 2004
- COLANGELO F., CIOFFI R., MONTAGNARO F., SANTORO L.** Soluble salt removal from MSWI fly ash and its stabilization for safer disposal and recovery as road basement material *Waste Management*, vol. 32, 2012, pp.1179-1185
- CONNER J.R., HOFFNER S.L.** A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 28, n°4, 1998, pp.397-462

- CONSOLI N.C., DA SILVA LOPES L., FOPPA D., HEINECK K.S.** Key parameters dictating strength of lime/cement-treated soils *Geotechnical Engineering*, vol. 162, n°2, 2009, pp.111-118
- CORDON W.A.** Resistance of soil-cement exposed to sulfates *Highway Research Board Bulletin*, n°309, 1962, pp.37-56
- CORNU S., CLOZEL B.** Extraction séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique *Etude et Gestion des Sols*, vol. 7, n° 3, 2000, pp.179-189
- CRANNELL B.S., EIGHMY T.T., KRZANOWSKI J.E., DYKSTA EUSDEN Jr. J., SHAW E.L., FRANCIS C.A.** Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate *Waste Management*, vol. 20, 2000, pp.135-148
- CUISINIER O.** Géotechnique des sols traités : durabilité des effets du traitement, *Journée Valorisation des sols médiocres*, 2008, Paris
- CUISINIER O., MASROURI F., PELLETIER M., VILLIERAS F., MOSSER-RUCK R.** Microstructure of a compacted soil submitted to an alkaline plume *Applied Clay Science*, vol. 40, 2008, pp.159-170
- DE BEL R., BOLLENS Q., DUVIGNEAUD P.H., VERBRUGE J.C.** Influence of curing time, percolation and temperature on the compressive strength of a loam treated with lime *International Symposium TREMTI*, 2005
- DEGREZ M.** Cours d'Environnement - Traitement des déchets solides ou semi-solides, Faculté de Sciences Appliquées de Bruxelles, 2008
- DEHWAH H.A.F.** Effect of sulphate contamination on chloride-binding capacity of plain and blended cements *Advances in cement research*, vol. 18, n°1, 2006, pp.7-15
- DEHWAH H.A.F.** Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates *Construction and Building Materials*, vol. 21, 2007, pp.29-39
- DEHWAH H.A.F., MASLEHUDDIN M., AUSTIN S.A.** Effect of sulfate ions and associated cation type on the pore solution chemistry in chloride-contaminated plain and blended cements *Cement & Concrete Composites*, vol. 25, 2003, pp.513-525
- DELAGRAVE A., MARCHAND J., OLLIVIER J.P., JULIEN S., HAZRATI K.** Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems *Advanced Cement Based Materials*, vol. 6, n°1, 1997, pp.28-35
- DELATTRE LOUVEL F., STRUILLLOU R.** Etude des mécanismes de rétention de Pb, Cd, Cr par des mélanges d'argile et de ciment Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 1994
- DENELEE D.** La physico-chimie des sols traités, *Journée Valorisation des sols médiocres*, 2008, Paris
- DERMATAS A., MOON D.H., MENOUNOU N., MENG X., HIRE R.** An evaluation of arsenic release from monolithic solids using a modified semi-dynamic leaching test *Journal of Hazardous Materials*, vol. 116, n°1-2, 2004, pp.25-38
- DESCHAMPS T., BENZAAZOUA M., BUSSIERE B., BELEM T., MBONIMPA M.** Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels *Vertigo*, vol. 7, n°2, 2006
- DIET J.N., MOSZKOWICZ P., SORRENTINO D.** Behaviour of ordinary Portland cement during the stabilization/solidification of synthetic heavy metal sludge: macroscopic and microscopic aspects *Waste Management*, vol. 18, n°1, 1998, pp.17-24
- DONGJIN L., SWARBRICK G., WAITE D.** Effect of calcite on lead-rich cementitious solid waste forms *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n°6, 2005, pp.1027-1037

- DUPAIN R., SAINT-ARREMAN J.-C.** *Granulats, sols, ciments et bétons – Caractérisation des matériaux de génie civil par les essais de laboratoire* Casteilla, 2009, 244 p.
- DUTRE V., VANDECASTEELE C.** Solidification/stabilisation of arsenic-containing waste: Leach tests and behaviour of arsenic in the leachate *Waste Management*, vol. 15, n°1, 1995, pp.55-62
- EL-HACHEM R., ROZIERE E., GRONDIN F., LOUKILI A.** New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials *Cement & Concrete Composites*, vol. 34, 2012, pp.357-364
- ELAKNESWARAN Y., NAWA T., KURUMISAWA K.** Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n°4, 2009, pp.340-344
- ERIKSSON L.** SIMCA 13, MKS Umetrics AB, *Umetrics User Meeting*, Francfort, 2011
- ERIKSSON L.** Applications of OPLS and O2PLS with focus on new tools in SIMCA 13, Umea Univeristy, *Umetrics User Meeting*, Francfort, 2011
- FEDIEX** Traitement des sols et recyclage de terres à la chaux, 2009
- FITCH J.R., CHEESEMAN C.R.** Characterisation of environmentally exposed cement-based stabilised/solidified industrial waste *Journal of Hazardous Materials*, vol. 101, n°3, 2003, pp.239-255
- FILIPPOV L., THOMAS F., FILIPPOVA I., YVON J., MORILLON-JEANMAIRE A.** Stabilization of NaCl-containing cuttings wastes in cement concrete by in situ formed mineral phases *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, 2009, pp.731-738
- FOUCAULT A., RAOULT J.-F.** *Dictionnaire de Géologie - 7^{ème} édition* Editions Dunod, 2010, 382 p.
- GARTNER E.M., MACPHEE D.** A physico-chemical basis for novel cementitious binders *Cement and Concrete Research*, vol. 41, 2011 pp.736-749
- GAY G., SCHAD H.** Influence of cement and lime additives on the compaction properties and shear parameters of fine grained soils *Otto-Graf Journal*, vol. 11, 2000, pp.19-32
- GERVAIS C.** Evaluation environnementale des perspectives de valorisation en BTP de scories de première fusion de plomb et de zinc Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1999
- GHAZALI F.M., BAGHDADI Z.A., KHAN A.M.** Overconsolidated behaviour of phosphoric acid and lime-stabilized kaolin clay *Transportation Research Record*, n°1295, 1991, pp.62-69
- GONG C., YANG N.** Effect of phosphate on the hydration of alkali-activated red mud–slag cementitious material *Cement and Concrete Research*, vol. 30, n°7, 2000, pp.1013-1016
- GRYSCHKO R., KUHNLE R., TERYTZE K., BREUER J., STAHR K.** Soil extraction of readily soluble heavy metals and As with 1M NH₄NO₃-solution Evaluation of DIN A9730 *Journal of Soils & Sediments*, 2004, pp.1-6
- GRUBB D.G., GUIMARAES M.S., VALENCIA R.** Phosphate immobilization using an acidic type F fly ash *Journal of Hazardous Materials*, vol. 76, 2000, pp.217-236
- GUERRERO A., GONI S., MACIAS A.** Durability of new fly ash-belite cement mortars in sulfated and chloride medium *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, pp.1231-1238
- GUICHARD C.** Eléments perturbateurs de la prise dans les sols traités aux liants hydrauliques : Définition, détection, seuils et remèdes Projet de Fin d'Etudes, Institut National des Sciences Appliquées Strasbourg, 2006
- GUILLON E.** Durabilité des matériaux cimentaires – Modélisation de l'influence physico-chimique sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004

- HALE B., EVANS L., LAMBERT R.** Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils *Journal of Hazardous Materials*, vol. 199-200, 2012, pp.119-127
- HALIM C.E., AMAL R., BEYDOUN D., SCOTT J.A., LOW G.** Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n°7, 2004, pp.1093-1102
- HALL G.E.M., MAC LAURIN A.I., GARETT R.G.** Assesment of the 1M NH₄NO₃ extraction protocol to identify mobile forms of Cd in soils *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 64, n°1-3, 1998, pp.1869-1878
- HARRIS P., SCULLION T., SEBESTA S.** Hydrated lime stabilization of sulphate-bearing soils in Texas *Develop Guidelines and Procedures for Stabilization of Sulfate Soils*, 2004
- HOLTZ R.D., KOVACS W.** *Introduction à la géotechnique* Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1996, 808 p.
- HUANG H., SHEN X.-D.** Statistical study of cement additives with and without chloride on performance modification of Portland cement *Progress in Natural Science - Materials International*, vol. 21, 2011, pp.246-253
- HUNTER D.** Lime-induced heave in sulfate-bearing clay soils *Journal of Geotechnical Engineering*, 1988, pp.150-167
- JAHANSHAH M.** An improvement method for swell problem in sulphate soils that stabilized by lime *American Journal of Applied Sciences*, vol. 2, n°7, 2005, pp.1121-1128
- JALLAD K.N., SANTHANAM M., COHEN M.D.** Stability and reactivity of thaumasite at different pH levels *Cement and Concrete Research*, vol. 33, 2003, pp.433-437
- JAUBERTHIE R., FEJEAN J., LANOS C.** Formation et stabilité de l'ettringite responsable de la durée de prise du ciment Portland, *Colloque Rayons X et Matière*, Strasbourg, 2001
- JAUBERTHIE R., RENDELL F.** Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n°1, 2003, pp.85-91
- JING C., MENG X., KORFIATIS G.P.** Lead leachability in stabilized/solidified soil samples evaluated with different leaching tests *Journal of Hazardous Materials*, vol. 114, n°1-3, 2004, pp.101-110
- JOHN U.E., JEFFERSON I., BOARDMAN D.I., GHATAORA G.S., HILLS C.D.** Leaching evaluation of cement stabilisation / solidification treated kaolin clay *Engineering Geology*, vol. 123, 2011, pp.315-323
- JUENGER M.C.G., MONTEIRO P.J.M., GARTNER E.M., DENBEAUX G.P.** A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration *Cement and concrete research*, vol. 35, n°1, 2005, pp.19-25
- JUSTNES H.** Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, n°8, 2003, pp.955-959
- JUSTNES H., NYGAARD E.C.** Technical calcium nitrate as set accelerator for cement at low temperatures *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n°8, 1995, pp.1766-1774
- KAMALI S.** Identification de la loi de comportement mécanique d'un mortier lixivié par du nitrate d'ammonium DEA, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 1999
- KAMALI S., MORANVILLE M., GAROCZI E., PRENE S., GERARD B.** Hydrate dissolution influence on the Young's modulus of cement pastes, *Conférence Internationale FraMCoS*, Colorado, 2004, pp.631-638

- KAMALI-BERNARD S., BERNARD F., PRINCE W., HJIAJ M.** Modélisation 3D et multi-échelles du comportement des matériaux cimentaires - Application à la Lixiviation, 25^e *Rencontres de l'AUGC*, Bordeaux, 2007
- KERGOET M.** Exemple d'étude de traitement pour déterminer l'emploi d'un sol en couche de forme *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, vol. 231, Réf.4361, 2001, pp.19-24
- KHATTAB S.A.A.** Etude multi-échelles d'un sol argileux plastique traité à la chaux Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2002
- KINUTHIA J.M., WILD S., JONES J.I.** Effects of monovalent and divalent metal sulphates on consistency and compaction of lime-stabilised kaolinite *Applied Clay Science*, vol. 14, n°1-3, 1999, pp.27-45
- KOMLJENOVIC M.M., BASCAREVIC Z., MARJANOVIC N., NIKOLIC V.** Decalcification resistance of alkali-activated slag *Journal of Hazardous Materials, In Press*, 2012
- KORDLAGHARI M.P., ROWELL D.L.** The role of gypsum in the reactions of phosphate with soils *Geoderma*, vol. 132, 2006, pp.105-115
- KUJALA K., MAKIKYRO M., LETHO O.** Effect of humus on the binding reaction in stabilized soils *Grouting and Deep Mixing*, Yonkura, Terashi and Shibazaki, Rotterdam, 1996, pp.415-420
- KUMAR S.** Influence of water quality on the strength of plain and blended cement concretes in marine environments *Cement and Concrete Research*, vol. 30, 2000, pp.345-350
- KUMPIENE J., LAGERKVIST A., MAURICE C.** Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review *Waste Management*, vol. 28, n°1, 2008, pp.215-225
- LAMPRIS C., STEGEMANN J.A., CHEESEMAN C.R.** Solidification/stabilisation of air pollution control residues using Portland cement: Physical properties and chloride leaching *Waste Management*, vol. 29, n°3, 2009, pp.1067-1075
- LARSSON S., ROTHAMEL M., JACKS G.** A laboratory study on strength loss in kaolin surrounding lime-cement columns *Applied Clay Science*, vol. 44, 2009, pp.116-126
- LCPC-SETRA** *Guide des Terrassements Routiers, Réalisation des remblais et des couches de forme (GTR)*, Fascicules I et II, 1992
- LCPC-SETRA** *Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques - Terrassement et couche de forme (GTS)*, 2000
- LCPC-SETRA** *Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques - Application à la réalisation des assises de chaussées*, 2007
- LE BELLEGO C.** Couplage chimie mécanique dans les structures en béton armé attaquées par l'eau Master, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2001
- LE BELLEGO C., GERARD B., PIJAUDIER-CABOT G.** Chemo-chemical effects in mortar beams subjected to water hydrolysis *Journal of Engineering Mechanics*, vol. 126, n°3, 2000, pp.266-272
- LE BORGNE T.** Relation entre l'état initial et la perméabilité des sols fins traités à la chaux Master 2, Université de Clermont-Ferrand, 102 p.
- LE BORGNE T.** Caractérisation et quantification des éléments perturbateurs de prise lors du traitement des sols, *Séminaire des doctorants LAEGO*, 2008, Nancy
- LE BORGNE T.** Traitement des sols fins compactés : contribution à la reconnaissance des conditions défavorables à la prise, *Séminaire des doctorants LAEGO*, 2009, Nancy
- LE BORGNE T.** Influence des paramètres de cure sur le comportement d'un sol traité contenant du soufre, *Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur*, 2010, Grenoble

- LE BORGNE T.** Caractérisation et quantification des éléments perturbateurs de prise lors du traitement des sols. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2010
- LE RUNIGO B.** Durabilité du limon de Jossigny traité à la chaux et soumis à différentes sollicitations hydriques : comportement physico-chimique, microstructural, hydraulique, et mécanique Thèse de doctorat, École Centrale de Nantes, 2008
- LEE W.K.W., VAN DEVENTER J.S.J.** The effect of ionic contaminants on the early-age properties of alkali-activated fly ash-based cements *Cement and Concrete Research*, vol. 32, 2002, pp.577-584
- LEIST M., CASEY R.J., CARIDI D.** The fixation and leaching of cement stabilized arsenic *Waste Management*, vol. 23, n°4, 2003, pp.353-359
- LELEYTER L., ROUSSEAU C., BIREE L., BARAUD F.** Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 116-117, 2012, pp.51-59
- LELONG V.** Le traitement des sols à la chaux : éléments fondamentaux, *Journée Valorisation des sols médiocres*, Paris, 2008
- LIM T.T., CHU J., GOI M.H.** Effects of cement on redistribution of trace metals and dissolution of organics in sewage sludge and its inorganic waste-amended products *Waste Management*, vol. 26, 2006, pp.1294-1304
- LIN C.F., HUANG T.H.** Leaching characteristics of a model solidification/stabilization system: Tricalcium silicate and copper oxide *Journal of Hazardous Materials*, vol. 36, n°3, 1994, pp.305-319
- LIN K.L., LIN D.F., LUO H.L.** Influence of phosphate of the waste sludge on the hydration characteristics of eco-cement *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, n°2-3, 2009, pp.1105-1110
- LIU Z., DENG D., DE SCHUTTER G., YU Z.** Micro-analysis of ‘‘salt weathering’’ on cement paste *Cement & Concrete Composites*, vol. 33, 2011, pp.179-191
- LITTLE D.N., HERBERT B., KUNAGALLI S.N.** Ettringite formation in lime-treated soil: establishing thermodynamic foundation for engineering practice *Transportation research record*, vol. 1936, 2005, 243 p.
- LOEST K., WILK C.M.** Brownfield reuse of dredged New York harbor sediment by cement-based solidification/stabilization *Proceedings of the 91st Annual Meeting & Exhibition*, Air and Waste Management Association, 1998
- LOUGHNAN F.C.** *Chemical Weathering of silicate minerals* Editions Elsevier, 1969, 154 p.
- LUBELLI B., VAN HEES R.P.J., HUININK H.P., GROOT C.J.W.P.** Irreversible dilation of NaCl contaminated lime–cement mortar due to crystallization cycles *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n°4, 2006, pp.678-687
- Mc CALLISTER** The effects of leaching on lime-treated expansive clays Thèse de doctorat, Université du Texas, 1990
- Mc CALLISTER L. D., TIDWELL L.** Double lime treatment to minimize sulfate lime induced heave in expansive clays Draft technical. report US Army Engineers, Waterways Experiments Station, 1997
- Mc KINLEY J.D., THOMAS H.R., WILLIAMS K.P., REID J.M.** Chemical analysis of contaminated soil strengthned by the addition of lime *Engineering Geology*, vol. 60, n°1-4, 2001, pp.181-192
- MALLIOU O., KATSIOTI M., GEORGIADIS A., KATSIRI A.** Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, 2007, pp.55–61
- MALONE P.G., POOLE T.S., WAKELEY L.D., BURKES J.P.** Salt related expansion reactions in portland-cement-based wastefoms *Journal of hazardous materials*, vol. 52, n°2-3, 1997, pp.237-246

- MALVIYA R., CHAUDHARY R.** Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, 2006, pp.207-217
- MATHIEU C., PIELTAIN F.** *Analyse chimique des sols. Méthodes choisies* Editions Tec & Doc, Lavoisier, 2003, 382 p.
- MEDALA M.** Etudes des interactions entre les phases minérales constituent le ciment Portland et des solutions salines concentrées Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2005
- MILLARD M.J., KURTIS K.E.** Effects of lithium nitrate admixture on early-age cement hydration *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n°4, 2008, pp.500-510
- MITCHELL J.K.** Practical problems from surprising soil behaviour *Journal of Geotechnical Engineering*, 1986, vol. 112, pp.259-289
- MITCHELL J.K., DERMATAS D.** Clay soil heave caused by lime sulfate reactions *ASTM Special Technical Publication*, n°1135, 1992, pp.41-64
- MOHAMMED T.U., HAMADA H., YAMAJI T.** Performance of seawater-mixed concrete in tidal environment *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, pp.593-601
- MOLLAH M.Y.A., KESMEZ M., COCKE D.L.** An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic(V) in Portland cement type-V *Science of The Total Environment*, vol. 325, n°1-3, 2004, pp.255-262
- MOLLAH M.Y.A., TSAI Y.N., HESS T.R., COCKE D.L.** An FTIR, SEM and EDS investigation of solidification/stabilization of chromium using portland cement Type V and Type IP *Journal of Hazardous Materials*, vol. 30, n°3, 1992, pp.273-283
- NACHBAUR L.** Etude de l'influence d'électrolyte sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise Thèse de doctorat, Université de Dijon, 1997
- NEVILLE A.M.** *Propriétés des bétons*, Eyrolles, 2000, 824p.
- NILFOROUSHAN M.R., SHARP J.H.** The effect of additions of alkaline-earth metal chlorides on the setting behavior of a refractory calcium aluminate cement *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n°7, 1995, pp.1523-1534
- O'CONNELL M., MAC NALLY C., RICHARDSON M.G.** Performance of concrete incorporating GGBS in aggressive wastewater environments *Construction and Building Materials*, vol. 27, n°1, 2012, pp.368-374
- OKOCHI N.C., Mc MARTIN D.W.** Laboratory investigations of stormwater remediation via slag: Effects of metals on phosphorus removal *Journal of Hazardous Materials*, vol. 187, 2011, pp.250-257
- OLMO I.F., CHACON E., IRABIEN A.** Influence of lead, zinc, iron (III) and chromium (III) oxides on the setting time and strength development of Portland cement *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n°8, 2001, pp.1213-1219
- ORSETTI S.** Influence des sulfates sur l'apparition et le développement de pathologies dans les matériaux de génie civil traités ou non aux liants hydrauliques. Cas du plâtre dans les granulats issus de produits de démolition Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1997
- OTI J.E., KINUTHIA J.M., BAI J.** Engineering properties of unfired clay masonry bricks *Engineering Geology*, vol. 107, 2009, pp.130-139
- PAIGE-GREEN P.** A laboratory investigation into the influence of carbonation on the strength of lime-stabilized materials, *Regional Conference for Africa*, 1984, pp.403-406
- PALFY P., VIRCIKOVA E., MOLNAR L.** Processing of arsenic waste by precipitation and solidification *Waste Management*, vol. 19, n°1, 1999, pp.55-59

- PANSU M., GAUTHEYROU J.** *L'analyse du sol minéralogique, organique et minérale*, Editions Springer, 2003
- PARK J.-Y., BOLAN N., MEGHARAJ M., NAIDU R.** Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils *Science of the Total Environment*, vol. 409, 2011, pp.853-860
- PERLOT C.** Influence de la décalcification de matériaux cimentaires sur les propriétés du transfert : application au stockage profond de déchets radioactifs Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université de Sherbrooke, 2005
- PERRIN L.** Expansion of lime treated clays containing sulfates, *7th Conference on expansive soils*, New York, 1992, pp.409-414
- PERRONO P.** Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole DESS, Université de Picardie, 1999
- PETRY T.M.** Studies of factors causing and influencing heave of lime treated clay soil Report US Army Engineers, 1994
- PETRY T.M., BERGER E.A.** Impact of moisture content on strength gain in lime-treated soils *Transportation Research Board, 85th annual meeting*, article n°06-2764, 2006, 16pp.
- PHENRAT T., MARHABA T.F., RACHAKORNKIJ M.** A SEM and X-ray study for investigation of solidified/stabilized arsenic-iron hydroxide sludge *Journal of Hazardous Materials*, vol. 118, n°1-3, 2005, pp.185-190
- PICQUET I.** Techniques de stabilisation physico-chimique à base de liant hydraulique appliquées aux résidus miniers sulfurés et arséniés Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995
- PIPILIKAKI P., KATSIOTI M., GALLIAS J.L.** Performance of limestone cement mortars in a high sulfates environment *Construction and Building Materials*, vol. 23, 2009, pp.1042-1049
- PIPILIKAKI P., PAPAGEORGIOU D., DIMITROULA M., KATSIOTI M.** Microstructure changes in mortars attacked by sulphates at 5°C *Construction and Building Materials*, vol. 23, 2009, pp.2259-2264
- POON C.S., CHEN Z.Q., WAI O.W.H.** The effect of flow-through leaching on the diffusivity of heavy metals in stabilized/solidified wastes *Journal of Hazardous Materials*, vol. 81, n°1-2, 2001, pp.179-192
- PUEYO M., LOPEZ-SANCHEZ J.-F., RAURET G.** Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractibility in contaminated soils *Analytica Chimica Acta*, vol. 504, n°2, 2004, pp.217-226
- PUIATTI D.** Traitement des sols – Retraitement des chaussées, *Symposium TREMTI 2005*
- QIAO D., QIAN J., WANG Q., DANG Y., ZHAN H., ZENG D.** Utilization of sulfate-rich solid wastes in rural road construction in the Three Gorges Reservoir *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, 2010, pp.1368-1376
- QUINA M.J., BORDADO J.C., QUINTA-FERREIRA R.M.** Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview *Waste Management*, vol. 28, 2008, pp.2097-2121
- RAHMAT M.N., KINUTHIA J.M.** Effects of mellowing sulfate-bearing clay soil with wastepaper sludge ash for road construction *Engineering Geology*, vol. 117, 2011, pp.170-179
- RAJA A.** Influence of sulphates on consolidation and swelling behaviour of lime treated calcium bentonite Thèse de doctorat, Indian Institute of Technology, 1990
- RAJASEKARAN G.** Sulphate attack and ettringite formation in the lime and cement stabilized marine clays *Ocean Engineering*, vol. 32, 2005, pp.1133-1159

- RAJASEKARAN G., MURALI K., SRINIVASARAGHAVAN S.** Effect of chlorides and sulphates on lime treated marine clays *Soils Foundations*, vol. 37, 1997, pp.105-115
- RAJASEKARAN G., NARASIMHA RAO S.** The microstructure of lime-stabilized marine clay *Ocean Engineering*, vol. 24, 1997, pp.867-878
- RAJASEKARAN G., NARASIMHA RAO S.** Compressibility behaviour of lime-treated marine clay *Ocean Engineering*, vol. 29, 2002, pp.545-559
- RAJASEKARAN G., NARASIMHA RAO S.** Permeability characteristics of lime treated marine clay *Ocean Engineering*, vol. 29, 2002, pp.113-127
- REID J.M., BROOKES A.H.** Investigation of lime stabilised contaminated material *Engineering Geology*, vol. 53, 1999, pp.217-231
- REY F., LEVACHER D., QUENEC'H J.-L.** Composites cimentiers à base de mélanges vase-chaux : Etude globale de la microstructure minéralo-organique et des comportements physico-mécaniques *Revue française de génie civil*, vol. 4, n°6, 2000, pp.653-681
- ROBITAILLE V., TREMBLAY D.** *Mécanique des sols - Théorie et pratique* Modulo, 1997, 680 p.
- ROLLAND G.** Vertues cachées du ciment *Forum Chantiers*, n°48, 2006
- ROSSI P., GAVOIS L., RAOUL G.** Traitement des matériaux *Techniques de l'Ingénieur*, C5 362, 2007
- SAIKIA N., KATO S., KOJIMA T.** Thermogravimetric investigation on the chloride binding behaviour of MK-lime paste *Thermochimica Acta*, vol. 444, n°1, 2006, pp.16-25
- SANTHANAM M., COHEN M., OLEK J.** Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars *Cement and Concrete Research*, vol. 36, 2006, pp.2132-2137
- SARIOSSEIRI F., MUHUNTHAN B.** Effect of cement treatment on geotechnical properties of some Washington State soils *Engineering Geology*, vol. 104, n°1-2, 2009, pp.119-125
- SAUSSAYE L., HAMDOUN H., BOUTOUIL M., BARAUD F., LELEYTER L., MAHERZI W., LE GOFF P.-A.** Evaluation environnementale de la réutilisation de sédiments de dragage en tant que matériau alternatif, XII^{ème} JNGCGC, 2012, Cherbourg, France, pp. 1085-1092
- SCHARPLEY A.** Phosphorus availability - *Handbook of soil science*, Ed. M. Summer, 2000, pp.18-38
- SCHECKEL K.G., RYAN J.A., ALLEN D., LESCANO N.V.** Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: Method limitations *Science of the Total Environment*, vol. 350, 2005, pp.261-272
- SCHNEIDER U., CHEN S.W.** Deterioration of high-performance concrete subjected to attack by the combination of ammonium nitrate solution and flexure stress *Cement and Concrete Research*, vol. 35, 2005, pp.1705-1713
- SCORDIA P.Y.** Caractérisation et valorisation de sédiments fluviaux pollués et traités dans les matériaux routiers Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lille, 2008
- SETRA.** *Guide d'acceptabilité des matériaux alternatifs en technique routière – Evaluation environnementale*, 2011, 28 p.
- SHAYAN A., XUA A., CHIRGWIN G., MORRIS H.** Effects of seawater on AAR expansion of concrete *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 2010, pp.563-568
- SHEFFIELD A., MAKENA S., TITTLEBAUM M., EATON H., CARTLEDGE F.** Effects of three organics on selected physical properties of Type I Portland cement *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, vol. 4, n°3, 1987, pp.273-286
- SHERWOOD P.T.** Effects of sulfates on cement and lime-stabilized soil *Highway research record bulletin*, n°353, 1962, pp.98-107

- SING C., PERIE F., MOSZKOWICZ P.** Application d'une méthodologie d'évaluation des procédés de stabilisation/solidification à base de liants hydrauliques *Congrès, Stabilisation des déchets et environnement : vers la définition d'objectifs de stabilisation des déchets industriels par la prise en compte de l'impact potentiel sur la santé et l'environnement*, Lyon-Villeurbanne, 1999
- SING-TENIERE C.** Etude des procédés de stabilisation/solidification (des déchets solides poreux) à base de liants hydrauliques ou de liants bitumineux Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1998
- SIVAPULLAIAH P. V., SRIDHARAN A., RAMESH H. N.** Strength behaviour of lime-treated soils in the presence of sulphate *Canadian geotechnical journal*, vol. 37, n°6, 2000, pp.1358-1367
- SKALNY J., MAYCOCK J.N.** Mechanisms of Acceleration by Calcium Chloride: A Review *Journal of Testing and Evaluation*, vol. 3, n°4, 1975
- SNEDKER E.A., TEMPORAL J.** M40 Motorway Banbury IV contact-lime stabilisation, *Highway and Transportation*, 1990
- SRIDHRAN A., SIVAPULLAIAH P.V., RAMESH H.N.** Consolidation behaviour of lime treated sulphatic soils, *International Symposium on Compression Consolidation Clayey Soils*, Japan, 1995, pp.183-188
- STEGEMANN J.A., COTE P.L.** A proposed protocol for evaluation of solidified wastes *Science of The Total Environment*, vol. 178, n°1-3, 1996, pp.103-110
- STEGEMANN J.A., ZHOU Q.** Screening tests for assessing treatability of inorganic industrial wastes by stabilisation/solidification with cement *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, n°1, 2009, pp.300-306
- STORA E., BARY B., HE Q.-C., DEVILLE E., MONTARNAL P.** Modelling and simulations of the chemo-mechanical behaviour of leached cement-based materials: interactions between damage and leaching *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n°8, 2010, pp.1226-1236
- SURYAVANSHI A.K., SCANTLEBURY J.D., LYON S.B.** Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tricalcium aluminate *Cement and Concrete Research*, vol. 26, n°5, 1996, pp.717-727
- THOMAS M.D.A, KETTLE J.R., MORTON A.J.** Expansion of cement-stabilized Minestone due to the oxidation of pyrite *Transportation Research Record*, 1989, pp.113-120
- TORRES S.M., KIRK C.A., LYNSDALE C.J., SWAMY R.N., SHARP J.H.** Thaumassite–ettringite solid solutions in degraded mortars *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, pp.1297–1305
- TOUBEAU P.** Optimisation des caractéristiques géotechniques et minéralogiques dans le traitement des sols : application aux bétons de terre Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1987
- VANIS P., OLDER I.** Hydration reactions in the system CaO-P₂O₅-SiO₂-H₂O *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, n°4, 1996, pp.1124-1126
- VOIRIN J., DESMOULIN D., LECOMTE A., CORTE J.F.** Forecasting the long term strength of road mixes treated with cementitious binders *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, n°231, 2001, pp.3-16
- WANG L.** Cementitious stabilization of soils in the presence of sulphate Thèse de doctorat, Université de Louisiane, 2002
- WILD S., KINUTHIA J.M., JONES G.I., HIGGINS D.D.** Suppression of swelling associated with ettringite formation in lime stabilized sulphate bearing clay soils by partial substitution of lime with ground granulated blastfurnace slag *Engineering Geology*, vol. 51, 1999, pp.257-277
- WISSA A.E.Z.** Effective stress strength parameters of cemented soils Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, 1965

- XING H., YANG X., XU C., YE G.** Strength characteristics and mechanisms of salt-rich soil-cement *Engineering Geology*, vol. 103, 2009, pp.33-38
- XU Y.** The influence of sulphates on chloride binding and pore chemistry *Cement and Concrete Research*, vol. 27, n°12, 1997, pp. 1841-1850
- YILMAZ I., CIVELEKOGLU B.** Gypsum: An additive for stabilization of swelling clay soils *Applied Clay Science*, vol. 44, 2009, pp.166-172
- YOUSUF M., MOLLAH A., LU F., COCKE D.L.** An XRD and FT-IR characterization of the speciation of arsenic (V) in Portland cement type V *The Science of the Total Environment*, vol. 224, n°1-3, 1998, pp.57-68
- YUAN Q., SHI C., DE SCHUTTER G., AUDENAERT K., DENG D.** Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review *Construction and Building Materials*, vol. 23, 2009, pp.1-13
- ZAMORANI E., SHEIK I., SERRINI G.** A study of the influence of nickel chloride on the physical characteristics and leachability of portland cement *Cement and Concrete Research*, vol. 19, n°2, 1989, pp.259-266
- ZHU Q.H., HUANG D.Y., LIU S.L., LUO Z.C., ZHU H.H., ZHOU B., LEI M., RAO Z.X., CAO X.L.** Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization of amendments on cadmium in contaminated acidic paddy soil *Plant Soil Environment*, vol. 58, n°2, 2012, pp.98-103
- ZHU Z.-D., LIU S.-Y.** Utilization of a new soil stabilizer for silt subgrade *Engineering Geology*, vol. 97, 2008, pp.192-198
- ZIBARA H., HOOTON R.D., THOMAS M.D.A., STANISH K.** Influence of the C/S and C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 3, 2008, pp.422-426

SITES INTERNET / IMAGES

Base de Données Analyses des Terres (BDAT), INRA

Base de données Indicateurs de la Qualité des Sols (INDIQUASOL), INRA

cercle-recyclage.asso.fr

Geoportail, IGN

Google earth

planete-tp.com

U.S. Department of Transportation Highway Administration

NORMES UTILISEES

ISO/TS 14256-1 (mars 2003) Qualité du sol - Dosage des nitrates, des nitrites et de l'ammonium dans les sols bruts par extraction au moyen d'une solution de chlorure de potassium - Partie 1 : méthode manuelle

NF EN 196-1 (avril 2006) Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques

NF EN 197-1 (février 2001) Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants *remplacée par NF EN 197-1/A3 (avril 2009)*

NF EN 197-2 (février 2001) Ciment - Partie 2 : évaluation de la conformité

NF EN 459-1 (octobre 2002) Chaux de construction - Partie 1 : définitions, spécifications et critères de conformité

NF EN 459-2 (octobre 2002) Chaux de construction - Partie 2 : méthodes d'essai

NF EN 1744-5 (janvier 2007) Essais pour déterminer les propriétés chimiques des granulats - Partie 5 : détermination des sels chlorures solubles dans l'acide

NF EN 12457-2 (décembre 2002) Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité)

NF EN 12457-4 (décembre 2002) Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 4 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction de la granularité)

NF EN 13286-2 (février 2005) Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 2 : méthodes d'essai de détermination en laboratoire pour la masse volumique de référence et de la teneur en eau - Compactage Proctor

NF EN 13286-41 (juillet 2003) Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 41 : méthode d'essai pour la détermination de la résistance à la compression des mélanges traités aux liants hydrauliques

NF EN 13286-42 (septembre 2003) Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 42 : méthode d'essai pour la détermination de la résistance à la traction indirecte des mélanges traités aux liants hydrauliques

NF EN 13286-43 (septembre 2003) Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 43 : méthode d'essai pour la détermination du module d'élasticité des mélanges traités aux liants hydrauliques

NF EN 13286-47 (juillet 2004) Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 47 : méthode d'essai pour la détermination de l'indice portant Californien (CBR), de l'indice de portance immédiate (IPI) et du gonflement

NF EN 13286-49 (octobre 2004) Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 49 : essai de gonflement accéléré pour sol traité à la chaux et/ou avec un liant hydraulique

NF EN 13286-53 (mai 2005) Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 53 : méthode de confection par compression axiale des éprouvettes de matériaux traités aux liants hydrauliques

NF EN 13295-1 (octobre 2003) Essais non destructifs - Diffraction RX de matériaux polycristallins et amorphes - Partie 1 : Principes généraux

NF EN 13295-2 (octobre 2003) Essais non destructifs - Diffraction RX de matériaux polycristallins et amorphes - Partie 2 : Procédures

NF EN 13346 (décembre 2000) Caractérisation des boues - Détermination des éléments traces et du phosphore - Méthodes d'extraction à l'eau régale

NF EN 13656 (janvier 2003) Caractérisation des déchets - Digestion assistée par micro-ondes avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO₃) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments contenus dans les déchets

NF EN 14227-10 (décembre 2006) Mélanges traités aux liants hydrauliques – Spécifications – Partie 10 : sol traité au ciment

NF EN 14227-13 (décembre 2006) Mélanges traités aux liants hydrauliques – Spécifications – Partie 13 : sol traité au liant hydraulique routier

NF EN ISO 10304-1 (juillet 2009) Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate

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

NF ISO 10390 (mai 2005) Qualité du sol - Détermination du pH

NF ISO 11048 (juillet 1995) Qualité du sol - Dosage du sulfate soluble dans l'eau et dans l'acide

NF ISO 14869-2 (novembre 2002) Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 2 : mise en solution par fusion alcaline

NF ISO 16700 (avril 2006) Analyse par microfaisceaux – Microscope électronique à balayage – Lignes directrices pour l'étalonnage du grandissement d'image

NF ISO 22036 (février 2009) Qualité du sol - Dosage des éléments traces dans des extraits de sol par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AES)

NF ISO 22493 (juin 2009) Analyse par microfaisceaux – Microscope électronique à balayage – Vocabulaire

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

NF P15-108 (décembre 2000) Liants hydrauliques - Liants hydrauliques routiers - Composition, spécifications et critères de conformité

NF P15-461 *Chaux libre – Essai Leduc*

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

NF P94-050 (septembre 1995) Sols : reconnaissance et essais - Détermination de la teneur en eau pondérale des matériaux - Méthode par étuvage

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

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

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

NF P94-078 (mai 1997) Sols : reconnaissance et essais - Indice CBR après immersion. Indice CBR immédiat. Indice Portant Immédiat - Mesure sur échantillon compacté dans le moule CBR

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

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

NF P98-100 (novembre 1991) Assises de chaussées - Eaux pour assises – Classification

NF P98-101 (juillet 1991) Assises de chaussées - Chaux aérienne calcique pour sols et routes - Spécifications

NF P98-102 (juillet 1991) Assises de chaussées - Chaux aérienne calcique pour sols et routes - Essai de réactivité de la chaux vive à l'eau

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

XP P94-041 (décembre 1995) Sols : reconnaissance et essais - Identification granulométrique - Méthode de tamisage par voie humide

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

XP X 31-211 (avril 2000) Déchets - Essai de lixiviation d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification

NF U41-044 (juillet 1985) Matières fertilisantes - Boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines - Dénominations et spécifications

TABLES DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1. <i>Eléments constitutifs d'une pâte de ciment</i> | 27 |
| Figure 2. <i>Evolution du pH et des concentrations en calcium dissout de l'eau interstitielle d'une pâte de ciment soumise à lixiviation</i> | 30 |
| Figure 3. <i>Evolution de la résistance mécanique d'une pâte de ciment CEMI et d'une pâte de ciment CEMII en fonction de leur état d'altération [adaptée de Carde et al. 1996]</i> | 31 |
| Figure 4. <i>Classification des sols [LCPC-SETRA 1992]</i> | 32 |
| Figure 5. <i>Relation entre la formation des hydrates CAH et CSH et le développement des résistances à la compression simple d'un sol traité [Xing et al. 2009]</i> | 35 |
| Figure 6. <i>Diagramme de dissolution/précipitation des phases cimentaires en fonction du pH</i> | 36 |
| Figure 7. <i>Représentation schématique de la structure d'un sol fin solidifié au-delà de 90 jours de cure [Cabane 2004]</i> | 38 |
| Figure 8. <i>Microstructure d'un limon traité à 1% de chaux et 5% de CEMII/B 32,5</i> | 38 |
| Figure 9. <i>Modification des caractéristiques de compactage et de portance d'un sol après traitement à la chaux</i> | 40 |
| Figure 10. <i>Modification des limites d'Atterberg d'un sol après traitement à la chaux</i> | 41 |
| Figure 11. <i>Influence du dosage en chaux et des conditions de compactage sur la perméabilité d'un limon après 25 jours de cure normale [Le Runigo 2008]</i> | 44 |
| Figure 12. <i>Influence des conditions de compactage sur la résistance à la compression simple d'une argile traitée à 5% de chaux [Petry et Berger 2006]</i> | 45 |
| Figure 13. <i>Bilan calcium du limon traité à 3% de chaux après 25 jours de cure et 0,150, 200 et 320 jours de percolation [Deneele 2008 d'après Le Runigo 2008]</i> | 49 |
| Figure 14. <i>Coupe transversale d'une structure routière [adaptée de Rolland 2006 ; Bocciardi et Nicaise 2008 ; planete-tp.com 2009 ; cercle-recyclage.asso.fr 2009]</i> | 50 |
| Figure 15. <i>Critères d'évaluation de l'aptitude au traitement d'un sol traité à la chaux et aux liants hydrauliques [LCPC-SETRA 2000]</i> | 53 |
| Figure 16. <i>Eléments constitutifs d'une pâte de ciment immergée dans une solution de KCl (a) portlandite (CH) (solution à 0,4mol.L⁻¹) (b) sel de Friedel (solution à 3,7mol.L⁻¹)</i> | 63 |
| Figure 17. <i>Influence d'une addition de NaCl sur les résistances à la compression simple de sols traités (a) sable de Bouër ; (b) limon du Val d'Europe [Le Borgne 2008]</i> | 64 |
| Figure 18. <i>Influence d'une addition de NaCl sur les résistances à la compression simple d'un sol riche en sels traité [Xing et al. 2009]</i> | 64 |
| Figure 19. <i>Microstructure de Ca₂Al(OH)₆Cl.(H₂O)₂ dans un sol riche en chlorure traité au ciment CEMI 32,5 [Xing et al. 2009]</i> | 65 |
| Figure 20. <i>Microstructure de l'ettringite dans un béton (a) aiguilles (b) massive</i> | 69 |
| Figure 21. <i>Influence d'une addition de Na₂SO₄ sur les résistances à la compression simple d'un sol riche en sels traité [Xing et al. 2009]</i> | 70 |
| Figure 22. <i>Microstructure d'un sol traité riche en sulfate après une cure immergée (a) marne noire (b) limon de Metz [Cabane 2004]</i> | 71 |
| Figure 23. <i>Teneur en composés soufrés et gonflement volumique de différents sols</i> | 72 |
| Figure 24. <i>Identification de gypse (a) dans un résidu minier sulfaté traité [Benzaazoua et al. 1999] (b) dans le sol de Winn Rock [Wang 2002] (c) dans le limon de Fort Worth (Texas) [Harris et al. 2004]</i> 73 | |
| Figure 25. <i>Développement d'ettringite à partir du gypse dans les sols traités</i> | 74 |
| Figure 26. <i>Eléments constitutifs d'une pâte de ciment gâchée avec une solution de KNO₃ (a) aiguilles d'ettringite (solution à 0,4mol.L⁻¹) (b) plaquettes de nitroaluminate de calcium (solution à 1mol.L⁻¹) [Medala 2005]</i> | 79 |
| Figure 27. <i>Microstructure d'un limon dopé avec du nitrate d'ammonium NH₄NO₃ et traité à 1,5% de chaux et 6% de CEMII (après 180 jours de cure normale) [Le Borgne 2010]</i> | 81 |
| Figure 28. <i>Microstructure de l'hydroxyapatite (a) dans une suspension de grains de ciment hydraté [Bénard 2005] (b) formée à partir de thaumasite [Jallad et al. 2003]</i> | 85 |
| Figure 29. <i>Influence de la concentration en phosphate sur les performances physico-mécaniques du limon du Val d'Europe (a) aptitude au traitement (G_v ; R_{it}) (b) résistance à la compression simple (R_c) [Le Borgne 2008]</i> | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figure 30. <i>Microstructure d'un limon dopé avec du phosphate de potassium K_3PO_4 et traité à 1,5% de chaux et 6% de CEMII (après 180 jours de cure normale)</i> [Le Borgne 2010]..... | 87 |
| Figure 31. <i>Influence de la forme d'introduction de 0,7% de sulfate sur le gonflement volumique d'un sol fin traité à 6% de chaux (C.G. : grain grossier 0,425/2mm ; F.G. : grain fin <0,075mm ; molding H_2O : forme dissoute dans l'eau)</i> [Harris et al. 2004]..... | 92 |
| Figure 32. <i>Cartes de localisation des sites de prélèvements</i> | 97 |
| Figure 33. <i>Courbes granulométriques de la fraction 0/5mm des sols naturels</i> | 116 |
| Figure 34. <i>Courbes Proctor-IPI des sols naturels</i> | 118 |
| Figure 35. <i>Classification GTR des trois sols</i> | 119 |
| Figure 36. <i>Courbes Proctor-IPI de LL avant et après traitement</i> | 129 |
| Figure 37. <i>Courbes Proctor-IPI de LS avant et après traitement</i> | 130 |
| Figure 38. <i>Courbes Proctor-IPI de LD avant et après traitement</i> | 130 |
| Figure 39. <i>Résistances à la compression simple des sols témoins</i> | 133 |
| Figure 40. <i>Résistances à la traction indirecte des sols témoins</i> | 135 |
| Figure 41. <i>Classes mécaniques des sols témoins à 90, 180 et 360 jours</i> | 136 |
| Figure 42. <i>Observation de surface au MEB de LD + LHR après 180 jours de cure normale (sol témoin) (a) $\times 149$ (b) $\times 593$ (c) $\times 1110$</i> | 139 |
| Figure 43. <i>Observation de surface au MEB de LL + LHR en aptitude (sol témoin)</i> | 140 |
| Figure 44. <i>Aptitude au traitement avec addition de chlorure (sous la forme NaCl)</i> | 169 |
| Figure 45. <i>Résistances à la traction indirecte des sols témoins et des sols dopés en NaCl</i> | 171 |
| Figure 46. <i>Classes mécaniques des sols témoins et des sols dopés en NaCl</i> | 173 |
| Figure 47. <i>Résistance à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en NaCl</i> | 176 |
| Figure 48. <i>Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en NaCl à 180 jours</i> | 176 |
| Figure 49. <i>Concentrations en ions (a) Cl^- et (b) Na^+ de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en NaCl</i> | 182 |
| Figure 50. <i>Evolution des concentrations en ions SO_4^{2-} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en NaCl en fonction des concentrations en ions Cl^- (a) par sol (b) pour l'ensemble des sols</i> | 183 |
| Figure 51. <i>Microstructure de LD + C10 + LHR</i> | 187 |
| Figure 52. <i>Aptitude au traitement avec addition de sulfate (sous la forme $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)</i> | 192 |
| Figure 53. <i>Résistances à la traction indirecte des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (a) LL (b) LS (c) LD</i> | 195 |
| Figure 54. <i>Classes mécaniques des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$</i> | 197 |
| Figure 55. <i>Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (a) LL (b) LS (c) LD</i> | 199 |
| Figure 56. <i>Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ à 180 jours</i> | 200 |
| Figure 57. <i>Concentrations en ions (a) SO_4^{2-} et (b) Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$</i> | 206 |
| Figure 58. <i>Evolution des concentrations en ions Ca^{2+} et S^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en fonction de la concentration en ions SO_4^{2-}</i> | 207 |
| Figure 59. <i>Comportement des ions Al^{3+} dans les sols témoins et dans les sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (a) évolution de concentrations en fonction des concentrations en ions SO_4^{2-} (b) influence sur les R_cmax</i> | 208 |
| Figure 60. <i>Evolution des concentrations en ions Cl^- de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en fonction des concentrations en ions SO_4^{2-} (a) par sol (b) pour l'ensemble des sols</i> | 210 |
| Figure 61. <i>Microstructure de LD + S10 + LHR à 180 jours (a) $\times 70$ (b) $\times 1000$ (c) $\times 4500$</i> | 211 |
| Figure 62. <i>Aptitude au traitement avec addition de nitrate (sous la forme NH_4NO_3)</i> | 216 |
| Figure 63. <i>Résistances à la traction indirecte des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3</i> | 218 |
| Figure 64. <i>Classes mécaniques des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3</i> | 220 |
| Figure 65. <i>Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3</i> | 222 |
| Figure 66. <i>Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3 à 180 jours</i> | 223 |

| | |
|---|-----|
| Figure 67. Concentrations en ions NO_3^- de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3 | 228 |
| Figure 68. Evolution des concentrations en ions Ca^{2+} et Al^{3+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en NH_4NO_3 en fonction des concentrations en ions NO_3^- | 230 |
| Figure 69. Microstructure de LD + N10 + LHR à 180 jours | 232 |
| Figure 70. Aptitude au traitement avec addition de phosphate (sous la forme KH_2PO_4) | 237 |
| Figure 71. Résistances à la traction indirecte des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 | 239 |
| Figure 72. Classes mécaniques des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 | 241 |
| Figure 73. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 | 244 |
| Figure 74. Résistances à la compression simple des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 à 180 jours | 244 |
| Figure 75. Concentrations en ions K^+ de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 | 249 |
| Figure 76. Evolution des concentrations en ions Ca^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 (en fonction des concentrations en ions K^+) | 250 |
| Figure 77. Evolution des concentrations en ions Cl^- de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 (en fonction des concentrations en ions K^+) | 251 |
| Figure 78. Evolution des concentrations en ions (a) soufre S^{2+} et (b) sulfate SO_4^{2-} des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 (en fonction des concentrations en ions K^+) | 252 |
| Figure 79. Relation entre les concentrations en ions S^{2+} et SO_4^{2-} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés en KH_2PO_4 | 253 |
| Figure 80. Microstructure de LD + P10 + LHR (a) $\times 140$ (b) $\times 1640$ (c) $\times 3810$ | 254 |
| Figure 81. R_c max en fonction des concentrations en anions de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés | 261 |
| Figure 82. R_c max en fonction des concentrations en (a) ions Cu^{2+} (b) ions Ni^{2+} de la fraction soluble à l'eau des sols témoins et des sols dopés | 262 |
| Figure 83. Modèle de présentation des résultats de couplage chimique en aptitude | 264 |
| Figure 84. Aptitude au traitement avec addition de NaCl et/ou de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 266 |
| Figure 85. Aptitude au traitement avec addition de NaCl et/ou de NH_4NO_3 | 266 |
| Figure 86. Aptitude au traitement avec addition de NaCl et/ou de KH_2PO_4 | 266 |
| Figure 87. Aptitude au traitement avec addition de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et/ou de NH_4NO_3 | 267 |
| Figure 88. Aptitude au traitement avec addition de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et/ou de KH_2PO_4 | 267 |
| Figure 89. Aptitude au traitement avec addition de NH_4NO_3 et/ou de KH_2PO_4 | 267 |
| Figure 90. Influence de l'ajout de chlorure associé aux cations Na^+ ou K^+ | 269 |
| Figure 91. Influence de l'ajout de phosphate associé aux cations Na^+ ou K^+ | 270 |
| Figure 92. Influence de Na^+ et K^+ dans le couplage $\text{NaCl-KH}_2\text{PO}_4$ | 271 |
| Figure 93. Influence de l'ajout de nitrate associé aux cations Na^+ ou K^+ | 272 |
| Figure 94. Influence de Na^+ dans le couplage $\text{NaCl-NH}_4\text{NO}_3$ | 273 |
| Figure 95. Influence de K^+ dans le couplage $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KH}_2\text{PO}_4$ | 274 |
| Figure 96. Influence de l'ajout de sulfate associé aux cations Na^+ ou K^+ | 275 |
| Figure 97. Influence de K^+ dans le couplage $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O-KH}_2\text{PO}_4$ | 275 |
| Figure 98. Influence de Na^+ dans le couplage $\text{NaCl-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 276 |
| Figure 99. Microstructure de LL + LHR (sol témoin) après 7 jours d'immersion à 40°C | 278 |
| Figure 100. Microstructure de LL + C3 + LHR (a) $\times 758$ (b) $\times 1080$ | 279 |
| Figure 101. Microstructure de LL + S10 + LHR (a) $\times 637$ (b) $\times 1110$ | 279 |
| Figure 102. Microstructure de LL + C3 + S7 + LHR (a) $\times 593$ (b) $\times 1030$ (c) $\times 998$ | 280 |
| Tableau 1. Définition des 5 classes de ciment courant | 14 |
| Tableau 2. Notation cimentière des oxydes | 26 |
| Tableau 3. Ordre de grandeur de la taille des pores dans un sol fin compacté après traitement à la chaux | 43 |
| Tableau 4. Influence des conditions de compactage sur les paramètres de cisaillement d'un sol traité à 5% de chaux (OMC : teneur en eau optimale ; DMC : côté sec ; WMC : côté humide ; NE : énergie normale ; HE : haute énergie) | 45 |
| Tableau 5. Sensibilité aux paramètres (dosage en liant ; conditions de compactage) | 46 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 6. Evolution de la taille des pores dans un sol fin traité soumis à une sollicitation hydrique [Le Runigo 2008] | 47 |
| Tableau 7. Critères d'argilosité et de taille granulaire des sols utilisables en couches d'assise [LCPC-SETRA 2007] | 51 |
| Tableau 8. Valeurs minimales de l'IPI pour les matériaux traités | 52 |
| Tableau 9. Caractéristiques mécaniques requises pour l'utilisation d'un sol traité en couches d'assise à court terme [LCPC-SETRA 2007] | 54 |
| Tableau 10. Caractéristiques mécaniques requises pour l'utilisation d'un sol traité en couches d'assise à long terme [LCPC-SETRA 2007] | 55 |
| Tableau 11. Résistance à l'immersion de sols traités | 55 |
| Tableau 12. Seuils de classes mécaniques des sols traités [LCPC-SETRA 2007] | 56 |
| Tableau 13. Comportement des chlorures (et des composés chlorés) vis-à-vis des phases cimentaires | 66 |
| Tableau 14. Comportement des sulfates (et des composés sulfatés) vis-à-vis des phases cimentaires | 75 |
| Tableau 15. Influence du nitrate de calcium sur le temps de prise et la résistance à la compression simple d'une pâte de ciment en fonction de la teneur en C_3S du ciment | 79 |
| Tableau 16. Influence de la teneur en nitrate de lithium sur le temps de prise d'une pâte de ciment [Millard et Kurtis 2008] | 80 |
| Tableau 17. Comportement des nitrates (et des composés nitrés) vis-à-vis des phases cimentaires | 83 |
| Tableau 18. Comportement des phosphates (et des composés phosphatés) vis-à-vis des phases cimentaires | 88 |
| Tableau 19. Teneurs moyennes et maximales en éléments potentiellement perturbateurs des sols français [Le Borgne 2008] | 91 |
| Tableau 20. Valeurs de concentrations anioniques fréquentes dans les sols | 91 |
| Tableau 21. Caractéristiques de la chaux vive Proviacal® DS (Lhoist) | 99 |
| Tableau 22. Caractéristiques du ciment CEMII/B (S-LL) 32,5R CE CP1 NF (Calcia) | 99 |
| Tableau 23. Caractéristiques du LHR ROLAC® 645 LH (Lafarge) [données fournisseurs] | 99 |
| Tableau 24. Concentrations d'étude pour la détermination de seuils de perturbation | 101 |
| Tableau 25. Principales caractéristiques granulométriques des sols naturels | 117 |
| Tableau 26. Caractéristiques géotechniques et classification GTR des sols naturels | 119 |
| Tableau 27. Composition minéralogique des sols | 120 |
| Tableau 28. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LL (en $mg.kg^{-1}$) | 121 |
| Tableau 29. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LS (en $mg.kg^{-1}$) | 122 |
| Tableau 30. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LD (en $mg.kg^{-1}$) | 122 |
| Tableau 31. Comparaison des concentrations élémentaires pseudo-totales entre les sols | 123 |
| Tableau 32. Facteurs d'enrichissement élémentaire des sols | 124 |
| Tableau 33. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols ($mg.kg^{-1}$) | 125 |
| Tableau 34. Comparaison des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble entre les sols | 126 |
| Tableau 35. Comparaison des valeurs mesurées aux valeurs de concentrations fréquentes et aux valeurs limites dans la solution interstitielle des sols | 127 |
| Tableau 36. Rapports entre les concentrations élémentaires solubles à l'eau et les concentrations élémentaires pseudo-totales des sols | 128 |
| Tableau 37. Caractéristiques de compactage et de portance des sols traités | 131 |
| Tableau 38. Aptitude au traitement des sols témoins | 132 |
| Tableau 39. Insensibilité à l'eau des sols témoins | 134 |
| Tableau 40. Récapitulatif des résultats de performances mécaniques | 137 |
| Tableau 41. Composition minéralogique des sols traités au LHR (sols témoins) | 141 |
| Tableau 42. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LL traité (sol témoin) (en $mg.kg^{-1}$) | 143 |
| Tableau 43. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LS traité (sol témoin) (en $mg.kg^{-1}$) | 144 |
| Tableau 44. Concentrations élémentaires pseudo-totales de LD traité (sol témoin) (en $mg.kg^{-1}$) | 145 |
| Tableau 45. Concentrations élémentaires analysées dans les produits de traitement et concentrations théoriques (calculées) des formulations de traitement | 146 |

| | |
|---|-----|
| Tableau 46. <i>Rapports entre les concentrations élémentaires pseudo-totales des sols témoins après 28 jours d'hydratation et celles des sols traités théoriques initiaux</i> | 148 |
| Tableau 47. <i>Comparaison des concentrations élémentaires pseudo-totales entre les sols témoins à 28 jours</i> | 149 |
| Tableau 48. <i>Evolution des concentrations élémentaires pseudo-totales des sols témoins entre 28 et 180 jours</i> | 150 |
| Tableau 49. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)</i> | 152 |
| Tableau 50. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)</i> | 153 |
| Tableau 51. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau du limon de Démouville traité (sol témoin) (en mg.kg⁻¹)</i> | 154 |
| Tableau 52. <i>Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols après traitement (après 28 jours de cure normale)</i> | 156 |
| Tableau 53. <i>Comparaison des concentrations de la fraction soluble à l'eau des sols témoins à 28 jours</i> | 157 |
| Tableau 54. <i>Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols témoins entre 28 et 180 jours</i> | 158 |
| Tableau 55. <i>Rapports entre les concentrations de la fraction soluble à l'eau et les concentrations pseudo-totales (a) LL (b) LS (c) LD</i> | 161 |
| Tableau 56. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL témoin et dopé en NaCl (en mg.kg⁻¹)</i> | 178 |
| Tableau 57. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS témoin et dopé en NaCl (en mg.kg⁻¹)</i> | 179 |
| Tableau 58. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LD témoin et dopé en NaCl (en mg.kg⁻¹)</i> | 180 |
| Tableau 59. <i>Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en NaCl par rapport aux sols témoins</i> | 183 |
| Tableau 60. <i>Composition minéralogique des sols dopés en NaCl</i> | 188 |
| Tableau 61. <i>Synthèse des performances mécaniques avec addition de NaCl</i> | 189 |
| Tableau 62. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL témoin et dopé en CaSO₄.2H₂O (en mg.kg⁻¹)</i> | 202 |
| Tableau 63. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS témoin et dopé en CaSO₄.2H₂O (en mg.kg⁻¹)</i> | 203 |
| Tableau 64. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LD témoin et dopé en CaSO₄.2H₂O (en mg.kg⁻¹)</i> | 204 |
| Tableau 65. <i>Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en CaSO₄.2H₂O par rapport aux sols témoins</i> | 208 |
| Tableau 66. <i>Composition minéralogique des sols dopés en CaSO₄.2H₂O</i> | 212 |
| Tableau 67. <i>Synthèse des performances mécaniques avec addition de CaSO₄.2H₂O</i> | 214 |
| Tableau 68. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL témoin et dopé en NH₄NO₃ (en mg.kg⁻¹)</i> | 225 |
| Tableau 69. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS témoin et dopé en NH₄NO₃ (en mg.kg⁻¹)</i> | 226 |
| Tableau 70. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LD témoin et dopé en NH₄NO₃ (en mg.kg⁻¹)</i> | 227 |
| Tableau 71. <i>Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en NH₄NO₃ par rapport aux sols témoins</i> | 229 |
| Tableau 72. <i>Composition minéralogique des sols dopés en NH₄NO₃</i> | 233 |
| Tableau 73. <i>Synthèse des performances mécaniques avec addition de NH₄NO₃</i> | 234 |
| Tableau 74. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LL témoin et dopé en KH₂PO₄ (en mg.kg⁻¹)</i> | 246 |
| Tableau 75. <i>Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LS témoin et dopé en KH₂PO₄ (en mg.kg⁻¹)</i> | 247 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 76. Concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau de LD témoin et dopé en KH_2PO_4 (en $mg.kg^{-1}$) | 248 |
| Tableau 77. Evolution des concentrations élémentaires et anioniques de la fraction soluble à l'eau des sols dopés en KH_2PO_4 par rapport aux sols témoins | 250 |
| Tableau 78. Composition minéralogique des sols dopés en KH_2PO_4 | 255 |
| Tableau 79. Synthèse des performances mécaniques avec addition de KH_2PO_4 | 256 |
| Tableau 80. Synthèse des perturbations chimiques de la solidification en aptitude pour les trois sols | 258 |
| Tableau 81. Synthèse des perturbations chimiques de la solidification en aptitude et en cure normale à 1 et $10g.kg^{-1}$ pour les trois sols..... | 260 |
| Tableau 82. Composition minéralogique des sols dopés par couplage $NaCl-CaSO_4.2H_2O$ | 280 |
| Tableau 83. Synthèse sur l'influence du contre-ion en aptitude..... | 281 |

ANNEXES

TRAITEMENT DES SOLS AUX LIANTS HYDRAULIQUES : ASPECTS GEOTECHNIQUES ET PHYSICO-CHIMIQUES DES PERTURBATIONS DE LA SOLIDIFICATION

Le traitement des sols aux liants hydrauliques (chaux, ciment...) est un procédé de plus en plus pratiqué par les entreprises du BTP en technique routière. Il améliore les propriétés géotechniques et mécaniques des sols dits « médiocres » *in situ*. Les guides techniques « Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques » (SETRA-LCPC, 2000 et 2007) présentent les méthodologies d'études géotechniques en laboratoire et *in situ* afin d'atteindre les performances requises. Cependant, l'analyse du retour d'expérience montre un certain nombre de perturbations du traitement.

La présente thèse s'intéresse à :

- la caractérisation physico-mécanique et physico-chimique de 3 sols types de la région Basse-Normandie avant et après un traitement mixte ;
- la détermination de seuils de perturbations de la solidification dues à la présence des anions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} dans le sol. Les concentrations seuil sont recherchées tant du point de vue des performances mécaniques que de la stabilité structurelle. A l'échelle microscopique, les perturbations sont étudiées à l'aide des analyses physico-chimiques et microstructurales des sols dopés.

Il apparaît que les 4 anions présentent un potentiel de perturbation de la solidification dont l'expression diffère selon le sol, le traitement considéré, la forme chimique de l'anion, sa concentration, les conditions de cure et le type de sollicitation. Si l'introduction dans le sol d'un anion unique ne remet pas en cause une réutilisation du sol traité en techniques routières, les simulations d'interactions des anions révèlent des cas d'inaptitude fortement préjudiciables, dont le contrôle doit être poursuivi.

Mots-clés : sols, liants hydrauliques, solidification, assise de chaussée, perturbations chimiques, couplage géotechnique-physico-chimie

SOILS TREATMENT WITH HYDRAULIC BINDERS: PHYSICO-CHEMICAL AND GEOTECHNICAL INVESTIGATIONS OF CHEMICAL DISTURBANCES

The reuse of soils after adding binder agents is becoming more and more applied. This treatment technique results in the improvement of the physical and mechanical characteristics of the soils, allowing them to be reused in several geotechnical applications. The technical guides "Soils treatment with lime and/or hydraulic binders" (SETRA-LCPC, 2000 and 2007) present the geotechnical investigation methodologies in the laboratory and *in situ*. However, the experience feedback analysis shows some disturbances.

This research work is aiming at the assessment of the influence of assumed disruptive chemical compounds with:

- the physico-mechanical and physico-chemical characterisation of 3 soils of the Normandy region before and after treatment;
- the determination of solidification disturbance thresholds due to the presence of anions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} in soils. The concentrations thresholds are both looked for from the mechanical performances and the structural stability. At the microscopic scale, the disturbances are studied by the physico-chemical and microstructural analyses of the spiked soils.

It seems that the 4 anions have a disturbance potential. But their influence depends to the soil, the treatment, the chemical form of the anion, its concentration, the cure conditions and the geotechnical test. If the introduction of one anion in the soil doesn't prevent a reuse of the treated soil in road construction, the anions interactions simulations reveal harmful cases of unsuitability, opening on a new approach on the understand of the solidification disturbances.

Key words: soils, hydraulic binders, solidification, subgrade layer, chemical disturbances, geotechnical-physico-chemical coupling