Thèse de doctorat

Université de Limoges

Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (SIMME)

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Colin Dupuy

Le 20 septembre 2019

Valorisation des argilites du Callovo-Oxfordien sous forme de liant alcalinement activé dans le but de développer un coulis injectable.

Thèse dirigée par Sylvie Rossignol

JURY :

Président du jury
M. Laurent Delevoye, Directeur de Recherche CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Rapporteurs
Mme. Jocelyne Brendle, Professeure, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, Université de Haute-Alsace
M. Fabrice Leroux, Directeur de Recherche CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Examinateurs
M. David Lambertin, Ingénieur de Recherche (HDR), CEA, Marcoule
M. Philippe Thomas, Directeur de Recherche CNRS, IRCER, Limoges
Mme. Sylvie Rossignol, Professeure, IRCER, Université de Limoges

Invités
Mme. Nathalie Texier-Mandoki, Docteur, Andra, Châtenay-Malabry
M. Xavier Bourbon, Docteur, Andra, Châtenay-Malabry

Ce travail a été réalisé au sein de l'institut de recherche sur les matériaux céramiques de Limoges, IRCER, en partenariat avec l'agence national pour la gestion des déchets radioactifs, Andra. Je souhaite d'abord remercier M Philippe Thomas, directeur de l'IRCER, pour son accueil dans le laboratoire, ainsi que pour les conseils avisés qu'il a pu me prodiguer tout au long de mes études. Mes remerciements s'adressent également à Mme Jocelyne Brendle et M Fabrice Leroux, qui ont accepté de juger mon travail en qualité de rapporteurs, ainsi qu'à M Laurent Delevoye pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse et à M David Lambertin pour avoir examiné mon travail.

Mes remerciements s'adressent aussi évidement à Mme Sylvie Rossignol, ma directrice de thèse, pour sa disponibilité, son implication dans mes travaux ainsi que ses conseils avisés et constructifs. C'est son investissement durant ces trois années qui m'a permis d'aller aussi loin dans mes travaux de thèse. Je souhaite également adresser un grand merci à mes encadrants de l'Andra, Mme Nathalie Texier-Mandoki et M Xavier Bourbon, pour leur confiance, leur aide et toutes leurs remarques constructives. L'avancement de ce travail a été directement relié à leurs actions.

Je remercie aussi l'intégralité du personnel de l'IRCER d'avoir toujours été disponible et aimable. Je ne citerais que quelques noms : Maggy Colas et Julie Cornette pour toute l'aide en spectroscopie Raman et en chimiométrie, Richard Mayet pour la diffraction des rayons-X et Nicolas Tessier-Doyen pour la caractérisation ultrasonore. Cependant c'est le comportement général de tout le monde, de l'atelier au personnel administratif, qui a rendu ces trois années au sein du laboratoire si agréables et intéressantes. Je veux aussi joindre Isabel Sobrados à ces remerciements, pour toute l'aide qu'elle a pu m'apporter au niveau de la spectroscopie à résonnance magnétique nucléaire, sa gentillesse et pour son accueil chaleureux au CSIC de Madrid.

D'autres personnes ont participé à ce travail de manière plus ponctuelle au cours de stages, de projets de fin d'étude, voire même de projets étudiants. Ainsi je remercie très sincèrement Julien Havette, Audrey Mayrat, Manon Elie et les huit étudiants du projet mémoire pour leur aide et tous les résultats obtenus (principalement Julien pour le formidable travail sur les additifs).

Enfin, c'est grâce à l'ambiance au sein de l'équipe géo que ces trois années ont pu conduire à l'écriture de ce manuscrit. Sans ce milieu favorable, basé sur le travail mais aussi l'entraide, les bon repas et soirées diverses, je suis certain que cette thèse aurait été bien plus difficile à effectuer. Merci à Sylvain, Julie, Marie, Rémi, Améni, Julien, Lila, Hélène, Eva, Virginie, Aurélie, Anass, Svetlana, Ioana, Nadia … Tout ce groupe a été largement complété par la présence de nombreux amis de master dans le laboratoire, pour pouvoir fuir les géopolymères de temps en temps. Qui aurais-je pu embêter durant trois ans si Jonathan, Maxime, Vincent, Lyna, Guillaume, Simon, Marianna, Morgane n'avaient pas été là pour me supporter ? Même quelques enseignants de master (Jean-René, Fabien, Jenny, Sébastien, Olivier...) ont largement contribué à mon épanouissement personnel au cours de cette thèse. Pour finir, je crois qu'il serait injuste de ne pas remercier C_2H_5OH, le fidèle compagnon de tout bon groupe de chimistes !

Je conclue ces remerciements par ceux adressés à tous mes proches. Ces personnes forment le socle de base à mon équilibre et m'ont toujours témoigné un soutient inflexible et une fidélité que je ne mérite pas. Je ne nommerai ici personne, nul besoin, mais vous remercierai tous du fond du cœur pour votre présence.

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I **7**

I. Introduction 11

II. Les minéraux argileux 11

1. Les phyllosilicates 11

2. Les argilites du Callovo-Oxfordien 13

3. Réactivité des argiles et argilites 15

III. Les matériaux géopolymères 18

1. Mécanisme de géopolymérisation 19

2. Solutions de silicate alcalin 22

3. Valeurs de pH des liants 26

IV. Les coulis d'injection 27

1. Notion de coulis 27

2. Viscosité et durée pratique d'utilisation 29

3. Rôle des additifs 31

V. La structure des aluminosilicates amorphes 35

1. Structure des verres silicatés 35

2. Les verres borosilicatés 36

3. Les verres phosphoaluminosilicatés 38

VI. L'objectif de l'étude 40

VII. Références 41

CHAPITRE II **47**

I. Introduction 49

II. Matières premières utilisées 49

1. Sources minérales 49

2. Solutions alcalines silicatées 51

III. Protocoles expérimentaux 51

1. Protocole de préparation des argilites 51

2. Protocole de synthèse des liants 52

3. Protocole de coulage d'échantillons au sein de bloc d'argilites 53

4. Protocole de traitement thermique des échantillons consolidés 54
5. Nomenclature 54
IV. Techniques de caractérisation 55
1. Caractérisations physico-chimiques 55
2. Analyses structurales 57
3. Analyse microstructurale 64
4. Comportement thermique 64
5. Mesures de viscosités 67
6. Propriétés d'usage 68
7. Chimiométrie 68
V. Références 71

CHAPITRE III 73
I. Introduction 75
II. De l'argilite au matériau alcali-activé 75
1. Traitement de l'argilite 75
2. Activation alcaline 82
III. Formulation d'un coulis géopolymère 96
1. Contrôle des valeurs de pH et de DPU 96
2. Compréhension des évolutions structurales 101
3. Proposition d'un modèle d'interactions additif - réseau géopolymère 107
IV. Interactions en présence des argilites 110
1. Coulis à base d'argilite 110
2. Interaction liant/argilites 119
3. Résumé de la formulation du coulis 123
V. Références 126

CHAPITRE IV 129
1. Publication 1 131
2. Publication 2 141
3. Publication 3 155
4. Publication 4 167
5. Publication 5 179

6. Publication 6 191
7. Publication 7 203
8. Publication 8 219
9. Acte de congrès 1 243
10. Acte de congrès 2 257

CONCLUSION GENERALE 267

ANNEXES DU CHAPITRE II 273

ANNEXES DU CHAPITRE III 283

INTRODUCTION GENERALE

Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) est le projet français de centre de stockage profond de déchets radioactifs. Il est conçu pour stocker les déchets hautement radioactifs et à durée de vie longue, produits par l'ensemble des installations nucléaires actuelles (jusqu'à leur démantèlement) et par le traitement des combustibles usés utilisés dans les centrales nucléaires. Ce centre de stockage (**Figure 1.A**) est prévu pour être construit à Bure, à 500 m sous terre, dans une couche géologique vieille d'environ 160 millions d'années datant du Callovo-Oxfordien (COx). Cette couche présente une très faible perméabilité, ce qui lui confère des propriétés intéressantes en terme de rétention des radionucléides. Les argilites qui la composent sont des mélanges de minéraux argileux (kaolinite, illite, smectite, interstratifiés illite-smectite et chlorite), d'espèces carbonatées (calcite et dolomite), de quartz et de pyrite. La demande d'autorisation de construction du site de Cigéo doit être déposée au cours de l'année 2020.

Si cette demande est acceptée, des millions de tonnes d'argilites du COx vont être excavées lors de la mise en place du site et de son exploitation. Le recyclage de cette immense quantité d'argilites est donc un des enjeux du projet Cigéo. Dans une visée d'économie circulaire, il faudrait que les argilites soient directement valorisées au sein du site de stockage. Pour cela, il est déjà envisagé d'utiliser les argilites comme matériau de comblement lors de la fermeture du site, mais cette solution ne permet pas la valorisation de l'intégralité des argilites excavées.

Lors du creusement des structures de stockage, l'exposition à l'air des argilites en paroi va provoquer l'oxydation d'un certain nombre de composés, en particulier les pyrites contenues dans les argilites. Cette oxydation peut conduire à l'apparition d'un milieu acide, entretenu par la déstabilisation des minéraux carbonatés. Dans Cigéo, les alvéoles de stockage des déchets de haute activité (HA) sont prévues pour être chemisées avec un tube en acier. Le milieu acide généré par l'oxydation des argilites pourrait entraîner une dégradation très rapide de ce chemisage en acier. Afin de neutraliser ce transitoire oxydant/acide, il est prévu d'injecter un matériau alcalin à l'interface chemisage acier/milieu géologique.

Ce « matériau » correspond à un coulis injecté entre le chemisage des déchets de haute activité et les argilites géologiques (**Figure 1.B**), et vise ainsi à neutraliser l'acidité du milieu géologique oxydé. Dans ces conditions, le liant de remplissage ainsi défini doit pouvoir être injecté, et donc présenter une durée pratique d'utilisation de l'ordre de 24 heures, ainsi qu'une viscosité faible (0,5-5,0 Pa.s). De plus, sa localisation, entre les déchets et le milieu géologique, conduit à deux spécificités : le liant ne doit pas comporter de composés organiques et présenter une valeur de pH après consolidation de l'ordre de 10-11.

Parmi les alternatives étudiées, l'utilisation des argilites dans la composition de ce « *matériau de remplissage de l'espace annulaire à l'extrados de l'alvéole de déchets de haute activité* » peut être envisagée.

(A) (B)

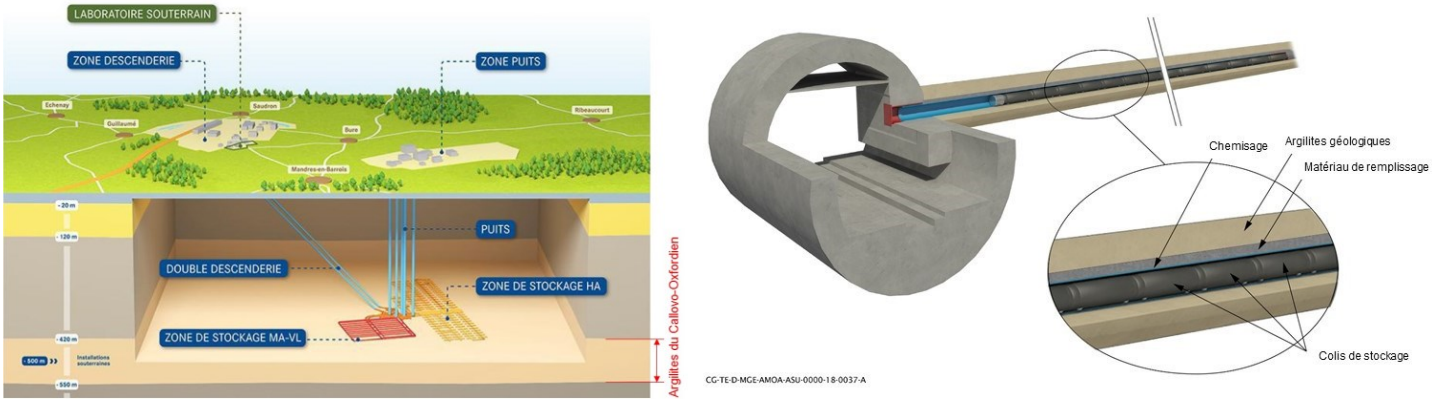


Figure 1. Schémas 3D **(A)** du site de Cigéo et **(B)** d'une alvéole de stockage de déchets HA.

Afin de développer un tel liant à base d'argilites, la voie envisagée est l'activation alcaline. Celle-ci est basée sur le mélange réactif d'une source minérale et d'une solution alcaline silicatée. A titre d'exemple, un métakaolin se dissout en présence d'une solution alcaline silicatée, conduisant à la formation d'un matériau consolidé de type géopolymère. Ces matériaux présentent une structure aluminosilicatée amorphe, proche de celle des verres, et des propriétés similaires à celles des matériaux céramiques. Un des principaux atouts de ce type de matériau est la possibilité de les synthétiser à partir de très nombreuses sources minérales. Ainsi les argilites du COx, pouvant contenir jusqu'à 50 % de minéraux argileux, peuvent être activées alcalinement. Pour cela, un traitement préalable des argilites est probablement nécessaire afin de favoriser l'activation alcaline. Le développement d'un liant présentant toutes les spécificités requises, nécessite une forte optimisation de la formulation et probablement l'incorporation d'additifs.

Afin de présenter le développement du coulis alcali-activé à base d'argilite, cette thèse s'articule autour de quatre chapitres. Le premier présente une synthèse bibliographique des minéraux argileux, des argilites du COx, des réactions de géopolymérisation et des données relatives au contrôle des valeurs de pH et de durée pratique d'utilisation des liants alcali-activés. Le second chapitre décrit les différentes matières premières utilisées, les protocoles de synthèses et les techniques de caractérisation employées. Une troisième partie présente une synthèse des différents travaux menés, à savoir l'activation alcaline de l'argilite, la formulation

d'un coulis à partir d'un mélange géopolymère de référence, puis à base d'argilite. Le dernier chapître regroupe les différentes publications rédigées, à savoir 8 articles scientifiques et 2 actes de congrès. Enfin, la conclusion rassemble les différents résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse ainsi que les perspectives envisagées.

Liste des publications scientifiques :

ACL 1. The effect of furnace and flash heating on COx argillite for the synthesis of alkali-activated binders; Journal of Cleaner Production, 156 (2017) 970-978; A. Gharzouni, C. Dupuy, I. Sobrados, E. Joussein, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

ACL 2. Alkali-activated materials based on Callovo-Oxfordian Argillite: formation, structure and mechanical properties; Journal of Ceramic Science and Technology, 9 (2018) 127-140; C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

ACL 3. Thermal resistance of argillite-based alkali-activated materials. Part 1: effect of calcination processes and alkali cation; Materials chemistry and Physics, 217 (2018) 323-333; C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

ACL 4. Thermal resistance of argillite-based alkali-activated materials. Part 2: identification of the formed crystalline phases; Materials chemistry and Physics, 228 (2018) 262-271; C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

ACL 5. Metakaolin-based geopolymer: formation of new phases influencing the setting time with the use of additives; Construction and Building Material, 200 (2019) 272-281; C. Dupuy, J. Havette, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

ACL 6. ^{29}Si, ^{27}Al, ^{31}P and ^{11}B magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the structural evolutions induced by the use of phosphor- and boron–based additives in geopolymer mixtures; Journal of Non-Crystalline Solids, 521 (2019) 119541; C. Dupuy, A. Gharzouni, I. Sobrados, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

ACL 7. Determination of the reactivity degree of various alkaline solutions: a chemometric investigation; Accepted by Applied Spectroscopy (10.1177/0003702819867956), M. Arnoult, C. Dupuy, M. Colas, J. Cornette, L. Duponchel, S. Rossignol

ACL 8. Formulation of an alkali-activated grout based on Callovo-Oxfordian argillite for an application in geological radioactive waste disposal, Submit to Construction and Building Materials, C. Dupuy, A. Gharzouni, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

ACLN 1. Thermal resistant alkali-activated materials using argillite and two types of solution; Ceramic Engineering and Science Proceedings, 39 (2019); C. Dupuy, M. Fricheteau, M. Ellie, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

ACLN 2. Géopolymères à base de métakaolin : impact de l'addition d'acide orthophosphorique dans le mélange réactif; Actes du colloque NoMaD 2018, R-045 (2018); C. Dupuy, J. Havette, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION 11
II. LES MINERAUX ARGILEUX 11
1. Les phyllosilicates 11
a. Généralités 11
b. Classification 11
2. Les argilites du Callovo-Oxfordien 13
a. Origines 13
b. Composition structurale 13
3. Réactivité des argiles et argilites 15
a. Traitement thermique des argilites 15
b. Utilisation pour la synthèse de matériaux alcalinement activés 16
III. LES MATERIAUX GEOPOLYMERES 18
1. Mécanisme de géopolymérisation 19
a. Généralités 19
b. Réactions de géopolymérisation 19
c. Caractérisation structurale des géopolymères 20
2. Solutions de silicate alcalin 22
a. Généralités 22
b. Espèces silicatées en solution 22
c. Réactivité et influence des solutions 23
3. Valeur de pH des liants 26
a. Alcalinité des géopolymères 26
b. Optimisation de la valeur de pH des géopolymères 26
IV. LES COULIS D'INJECTION 27
1. Notion de coulis 27
a. Définition générale 27
b. Application visée 28
2. Viscosité et durée pratique d'utilisation 29
a. Définition de la viscosité 29
b. Notion de durée pratique d'utilisation 30
3. Rôle des additifs 31

a. Généralités 31
b. Utilisation d'additifs inorganiques 34
V. LA STRUCTURE DES ALUMINOSILICATES AMORPHES 35
1. Structure des verres silicatés 35
2. Les verres borosilicatés 36
3. Les verres phosphoaluminosilicatés 38
VI. L'OBJECTIF DE L'ETUDE 40
VII. REFERENCES 41

I. INTRODUCTION

Afin d'étudier la valorisation des argilites du Callovo-Oxfordien sous forme de coulis alcalinement activé, il est nécessaire d'identifier les différentes réactions ayant lieu lors de la calcination d'un mélange argileux, et lors de son attaque par une solution basique. Ainsi, ce chapitre introduit dans un premier temps les minéraux argileux et les argilites du Callovo-Oxfordien. Les matériaux de type géopolymère et les solutions alcalines silicatées seront ensuite décrits, puis les coulis d'injection, ainsi que leurs propriétés, seront détaillés. Enfin, la structure des aluminosilicates amorphes sera abordée. Pour finir, l'objectif et les moyens mis en œuvre seront présentés.

II. LES MINERAUX ARGILEUX

Les minéraux argileux peuvent présenter des structures ainsi que des compositions chimiques différentes, qu'il est nécessaire d'identifier afin d'optimiser leur utilisation comme matière première.

1. Les phyllosilicates

a. Généralités

Les minéraux argileux peuvent être définis de différentes manières. En géologie, ils sont définis tels des minéraux d'une granulométrie inférieure à 2 µm [1] ou comprise entre 1 et 4 µm [2]. En minéralogie, ils sont définis par leur composition chimique, à base de silicates, et leur structure cristallographique. C'est cette dernière définition qui sera retenue et présentée.

Les minéraux argileux sont des silicates de la catégorie des phyllosilicates. Les silicates sont des espèces formées à base de tétraèdres d'atomes d'oxygène ayant au centre un atome de silicium [3]. Ces tétraèdres sont généralement présents sous différentes formes qui définissent les catégories de silicates. Ainsi, les silicates peuvent former des structures où les tétraèdres sont isolés les uns des autres (les nésosilicates), appariés (les sorosilicates) ou associés par cycles (les cyclosilicates). Cependant la majorité des silicates sont basés sur des alignements de tétraèdres en une dimension (les inosilicates), deux dimensions (les phyllosilicates) ou trois dimensions (les tectosilicates) [4, 5].

b. Classification

Les phyllosilicates étant composés de feuillets, leur structure doit être définie par la composition des différents feuillets s'alternant, plus ou moins périodiquement, afin d'atteindre

leur neutralité électronique. Celle-ci est usuellement obtenue par l'association d'un feuillet de tétraèdre (T) de silicium avec un feuillet d'octaèdre (O) d'aluminium (ou de magnésium) hydraté. Cette association peut être simple, avec uniquement un feuillet de tétraèdre et un feuillet d'octaèdre (phyllosilicate T-O) mais peut aussi comporter plus de feuillets [2], adoptant alors une structure T-O-T ou T-O-T-O. Cette notation décrit l'agencement des feuillets de tétraèdres (T) et d'octaèdres (O) (**Figure 1**).

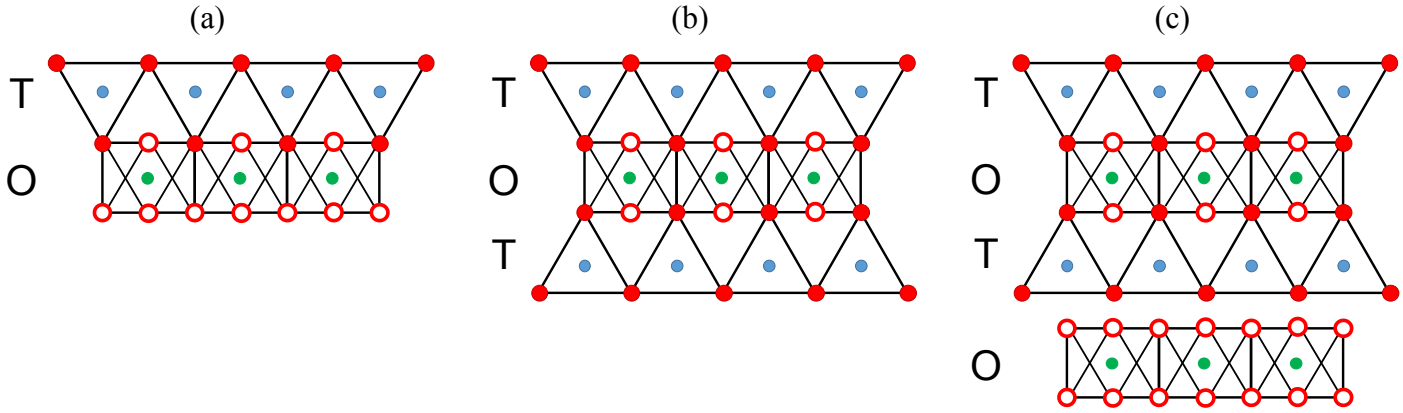


Figure 1. Schéma des différentes structures des phyllosilicates **(a)** T-O, **(b)** T-O-T et **(c)** T-O-T-O avec ● Si (ou Al), ● Al (ou Mg), ● O et ○ OH.

Les feuillets élémentaires ainsi formés (7-15 angström de hauteur) sont ensuite associés pour former les particules de phyllosilicates de taille micrométrique [5]. Les liaisons interfoliaires dépendent fortement de la nature du phyllosilicate. Par exemple, la kaolinite est un phyllosilicate T-O composé uniquement de tétraèdres d'atomes de silicium et d'octaèdres d'atomes d'aluminium. Ces différents feuillets de kaolinite sont associés par des liaisons hydroxyles pour former des particules microscopiques [6]. L'espace interfoliaire peut aussi contenir des molécules d'eau, dans le cas des phyllosilicates dit hydratés, comme l'halloysite (phyllosilicate T-O de composition chimique proche de la kaolinite) [7]. Dans les phyllosilicates de type T-O-T, les principales familles sont associées aux montmorillonites (T-O-T hydratés) et aux illites. Ces deux familles présentent d'importantes substitutions au sein de leur couche octaédrique (atomes de Mg ou Fe à la place des atomes d'Al) et tétraédrique (atome d'Al à la place des atomes de Si) conduisant à des défauts de charge. Ces défauts sont compensés par la présence de cations dans l'espace interfoliaire. Enfin, les T-O-T-O, tels que la chlorite, sont en réalité composés de feuillets T-O-T avec la présence d'un feuillet d'octaèdres en position interfoliaire [8]. Un dernier cas d'arrangement structural peut être identifié : les interstratifiés. Ceux-ci présentent un empilement de feuillets de différente nature.

Cette alternance de type de feuillet peut être périodique (interstratifié régulier) ou aléatoire (interstratifié irrégulier) [9].

Enfin, les phyllosilicates sont nommés en fonction de leur composition chimique précise et de leur structure. Leur nomination tient ainsi compte du taux et de la nature des substitutions des différents octaèdres et tétraèdres, mais aussi de la structure T-O, T-O-T ou T-O-T-O et de la composition interfoliaire.

2. Les argilites du Callovo-Oxfordien

a. Origines

Les argilites du Callovo-Oxfordien sont associées à une couche géologique, datant de l'époque du Callovo-Oxfordien (~ -160 millions d'années) et localisée dans l'est du bassin parisien (à la limite des départements de la Meuse et de la Haute Marne) [10]. Cette couche, située entre -420 et -540 m, a été sélectionnée pour accueillir le projet de centre industriel de stockage géologique (Cigéo), pour les déchets radioactifs français de moyenne activité à vie longue et de haute activité. En effet, cette couche géologique présente une très faible perméabilité, formant ainsi une barrière naturelle pour limiter la diffusion des radionucléides et des toxiques chimiques [11].

Le terme d'argilite fait référence à des minéraux argileux, issus de particules sédimentaires indurées. Les argilites du Callovo-Oxfordien contiennent ainsi environ 50 % de minéraux argileux associés principalement à du quartz et à de la calcite. Cependant la composition minéralogique de l'argilite dépend fortement de la profondeur à laquelle elle a été prélevée. Les deux tiers inférieurs de la couche d'argilite, -460 à -540 m, présentent une composition relativement homogène : 45-55 % de minéraux argileux, 20-30 % d'espèces carbonatées et 20-25 % de quartz. La couche supérieure présente une plus grande hétérogénéité, ainsi qu'une quantité de calcite très importante, pouvant atteindre jusqu'à 70 % [11, 12]. On parle alors d'unité carbonatée (UC) par opposition aux strates riches en argiles, ou unités argileuses (UA). Les argilites étudiées lors de ce travail proviennent intégralement de la couche inférieure, riche en minéraux argileux, dans l'unité identifiée UA2 [13].

b. Composition structurale

Le **Tableau 1** présente la composition pondérale de l'argilite en masse d'oxyde et de soufre [11]. L'argilite est ainsi composée de près de 48,8 % de silice et de 13,5 % d'alumine, provenant du quartz et des minéraux argileux. Cela en fait un aluminosilicate de rapport molaire Si/Al de

3,1. Le troisième oxyde le plus présent dans l'argilite est l'oxyde de calcium, 10,8 %, provenant principalement des calcites et dolomites, mais pouvant être aussi présent au sein des tectosilicates et des minéraux argileux. Ces silicates contiennent également des cations potassium, principalement dans les feuillets des phyllosilicates. Des oxydes de fer sont aussi présents (4,5 %), sous forme d'hématite ou bien issus des minéraux argileux. Les oxydes de magnésium proviennent, eux, essentiellement des espèces carbonatées mais aussi des phyllosilicates (T-O-T et T-O-T-O). Les traces de soufre observées, 0,8 %, proviennent de la pyrite présente dans l'argilite à environ 0,8 % massique. La perte au feu (PF) de l'argilite à 1000 °C est de l'ordre de 14,7 %. Elle correspond à l'élimination de l'eau physisorbée, de l'eau structurale des argiles ainsi qu'aux décompositions des carbonates et des sulfures.

Tableau 1. Composition élémentaire de l'unité UA2 de l'argilite, rapportée en oxydes [14].

Composé	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**MnO**	**MgO**	**CaO**	**Na_2O**	**K_2O**	**TiO_2**	**Fe_2O_3**	**P_2O_5**	**S**	**PF**
Teneur ($\%_{mass}$)	48,78	13,44	0,03	2,50	10,75	0,20	3,27	0,73	4,52	0,07	0,84	14,73

La composition minéralogique de l'argilite, issue de multiples travaux menés par l'Andra, est décrite dans le **Tableau 2** [11].

L'argilite est principalement composée de minéraux argileux (52,0 %). Ces phyllosilicates sont en majorité des T-O-T, sous forme d'illite (16,7 % de l'argilite) mais surtout sous forme d'interstratifiés (28,6 % de l'argilite). Ces interstratifiés sont composés de feuillets d'illite et de smectite (T-O-T hydratés) organisés de façon régulière (87 % des interstratifiés sont réguliers). D'autre phyllosilicates sont présents en plus faible quantité avec 4,0 % de kaolinite (T-O) et 2,7 % de chlorite (T-O-T-O).

L'argilite présente aussi une importante quantité de tectosilicates (19,0 %), dont 16,6 % de quartz [15]. De faibles quantités de feldspath potassique peuvent être identifiées (1,4 %) ainsi que des plagioclases riches en sodium et calcium (1,0 %) [5, 16].

En plus des silicates, l'argilite présente une large quantité d'espèces carbonatées, dont 22,2 % de calcite ($CaCO_3$). Une fraction de l'argilite peut aussi être associée à de la dolomite à 3,7 % ($CaMg(CO_3)_2$).

D'autres phases peuvent aussi être présentes, telles que l'hématite (Fe_2O_3) ou divers minéraux à base de titane ou de fer et de la pyrite (FeS_2, 0,8 %). La fraction organique y est inférieure à 1,0 % [11].

Tableau 2. Composition minéralogique de l'unité UA2 de l'argilite [14].

Catégorie	Phase minérale	Quantité (%mass)
Minéraux argileux	Illite/Muscovite	16,7
	Interstratifiés Illite/Smectite	28,6
	Kaolinite	4,0
	Chlorite	2,7
Espèces carbonatées	Calcite	22,2
	Dolomite	3,7
Tectosilicates	Quartz	16,6
	Feldspaths	1,4
	Plagioclase	1,0
Autres minéraux	Pyrite	0,8
	Autres	2,3

3. Réactivité des argiles et argilites

a. Traitement thermique des argilites

Afin d'accroitre leur réactivité lors de l'activation alcaline, les argiles peuvent être calcinées. En effet, l'activation alcaline nécessite l'utilisation d'une source aluminosilicatée déstructurée, dont la plus commune est le métakaolin [17]. Cette déstructuration s'effectue à des températures comprises entre 530 et 590 °C pour la kaolinite, 500 et 550 °C pour la chlorite, 550 et 620 °C pour les illites et 500 et 600 °C pour les interstratifiés [18,19]. Cependant ces températures présentent une importante variabilité en fonction de la cristallinité, de l'érosion et des altérations temporelles des différentes espèces ainsi que des procédés de calcination [19]. Il est aussi nécessaire de ne pas calciner à trop haute température, pour éviter la formation d'autres minéraux tels que la mullite, la cordiérite ou des phases de type spinelle [19].

Afin de caractériser et de quantifier cette déhydroxylation des minéraux argileux, la résonnance magnétique nucléaire de l'aluminium 27 est souvent utilisée. Ainsi la **Figure 2** illustre l'évolution de la coordinence des atomes d'aluminium dans un kaolin. Initialement le

kaolin est cristallisé et présente des atomes d'aluminium en coordinence IV. Lors de la calcination, la coordinence passe à V et IV et le taux de transformation dépend de la température [20].

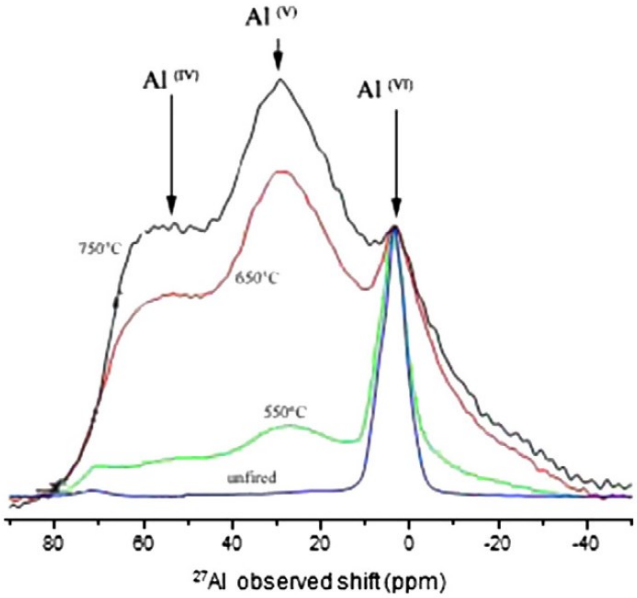


Figure 2. Spectre RMN de l'aluminium 27 d'un kaolin en fonction de la température de calcination (figure issue de l'article de B. Fabbri *et al.* [20]).

Le traitement thermique de l'argilite entraîne aussi la décomposition des espèces carbonatées. La calcite se décompose en oxyde de calcium à des températures comprises entre 600 et 950 °C (selon la cristallinité, l'érosion et les altérations temporelles) [19]. La dolomite se décompose à une température plus faible que la calcite, en formant de l'oxyde de magnésium et du carbonate de calcium [21]. La pyrite contenue dans l'argilite subit aussi une oxydation entre 400 et 500 °C [19].

b. Utilisation pour la synthèse de matériaux alcalinement activés

Dans le but de valoriser les argilites du Callovo-Oxfordien sous forme de matériaux alcalinement activés, il est nécessaire d'identifier le rôle de chaque phase vis-à-vis de l'activation alcaline.

L'activation alcaline se base sur la dissolution des espèces aluminosilicates amorphes afin de former un nouveau réseau amorphe [22]. Au sein de l'argilite, les aluminosilicates potentiellement réactifs sont les phyllosilicates. Cependant leur cristallinité va induire une faible dissolution/réactivité lors de l'activation alcaline, qu'il est nécessaire de compenser à l'aide d'une calcination [23]. La faible fraction de kaolinite, 4,0 %, se transforme alors en

métakaolinite, qui est la source minérale idéale pour l'activation alcaline [24]. La déstructuration des autres phyllosilicates, quasiment uniquement des T-O-T (interstratifiés ou non), peut conduire à des minéraux partiellement réactifs [25, 26]. Cependant cette réactivité n'est pas systématique et devra être vérifiée.

Le principal tectosilicate présent dans l'argilite est le quartz, qui demeure stable au cours des réactions d'activation alcaline. Il reste donc spectateur des réactions et peut uniquement jouer le rôle d'un renfort mécanique au sein du matériau consolidé [27, 28]. Cependant les particules de quartz disponibles dans l'argilite présentent une granulométrie assez faible, ce qui risque de limiter cet effet [12].

Les espèces carbonatées (26 %) disponibles dans l'argilite sous forme de calcite et de dolomite ne sont pas impactées par l'activation alcaline [29]. S. Samira a mis en évidence une stabilité de la calcite dans les solutions alcalines utilisées pour la synthèse de matériaux géopolymères [30]. Cependant si l'argilite subit un traitement thermique, les produits de décomposition de la calcite et de la dolomite, CaO et MgO, peuvent réagir lors de l'activation alcaline [31]. En fonction de la nature des matières premières et des quantités de CaO, plusieurs interactions peuvent être possibles.

(i) L'activation alcaline de sources minérales très riches en CaO, telles que des scories de fonderie ou des cendres volantes, peut conduire à la formation de phases secondaires, en plus du réseau géopolymère. La formation de silicates de calcium hydratés (CSH) ou d'aluminosilicates de calcium hydratés (CASH) peut être observée [32, 33]. Ces phases sont initiées par la présence d'hydroxyde de calcium, $Ca(OH)_2$, dans le mélange réactif [32]. Dans des conditions d'alcalinité modérée, la formation de ces phases est favorisée ainsi que la recarbonatation des oxydes de calcium et de magnésium [34, 35].

(ii) Pour des taux d'oxyde de calcium plus modérés (< 15 $\%_{mass}$) et des solutions d'alcalinités supérieures (valeur de pH de l'ordre de 12,8), aucun CSH n'a pu être détecté mais la formation de silicate de calcium non hydraté est observée [36]. Ainsi A. Gharzouni *et al.* a mis en évidence par spectroscopie IRTF la formation de liaisons silicium-oxygène-calcium, en parallèle de la formation des liaisons silicium-oxygène-aluminium caractéristiques du réseau géopolymère [37]. Cette formation semble d'autant plus favorisée que la quantité d'aluminium dans la source minérale est faible [37, 38]. La **Figure 3** illustre ainsi la formation de ces liaisons (Si-O-Ca à 920 cm^{-1}) au cours de la formation des matériaux alcalinement activés. La recarbonatation du matériaux, probablement le calcium, au cours du temps est aussi visible à 1400 cm^{-1} [36].

(iii) La présence de calcium et/ou de magnésium peut aussi conduire à la présence de ces cations au sein du réseau poral, afin de compenser les charges électroniques du réseau [39]. Des travaux ont également montré que ces cations pouvaient être échangés après consolidation du géopolymère, comme cela peut être le cas avec les zéolithes [40].

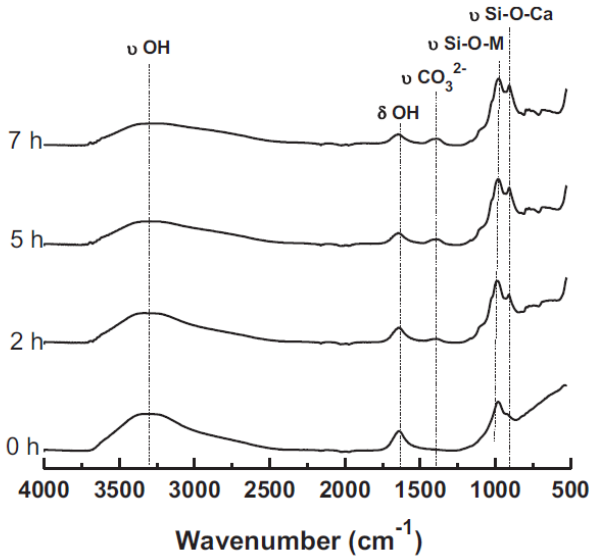


Figure 3. Exemple de suivi IRTF sur liant alcalinement activé à base d'une source minérale contenant une quantité modérée de CaO (3-10 $\%_{mass}$) (figure issue de l'article de J. Peyne *et al.* [36]).

Afin d'activer alcalinement des matériaux hétérogènes, tels que les minéraux argileux, il est nécessaire d'identifier les différents cations alcalins et alcalino-terreux en présence ainsi que la quantité de kaolinite.

III. LES MATERIAUX GEOPOLYMERES

Les matériaux géopolymères ont été introduits dans les années 70 par J. Davidovits [22]. Ces matériaux appartiennent à la catégorie plus générale des matériaux alcalinement activés, qui ont été étudiés dès 1940 par A.O. Purdon [41] et en 1957 par V.D. Glukhovsky [42]. Ces matériaux sont synthétisés à partir de précurseurs silicatés et sont donc associés à des applications de grande diffusion. Leurs propriétés caractéristiques sont une résistance mécanique en compression élevée, une tenue en température, une résistance aux attaques acides et une faible conductivité thermique [43, 44].

1. Mécanisme de géopolymérisation

a. Généralités

Les géopolymères sont des aluminosilicates amorphes basés sur un réseau tridimensionnel de tétraèdre de silicium et d'aluminium [45]. J. Davidovits a proposé la formule suivante pour décrire ces systèmes : $M_n [(SiO_2)_z (AlO_2)]_n wH_2O$; où M correspond au cation alcalin ($M = Na^+$ ou K^+), n au degré de polycondensation, z au rapport molaire Si/Al et w à la quantité d'eau [46]. Ces matériaux sont synthétisés à température ambiante, ou à une température modérée (< 100 °C), par dissolution d'une source aluminosilicatée dans une solution de silicate alcalin [46].

Parmi les sources aluminosilicatées possibles, le métakaolin est la source minérale la plus commune. D'autres minéraux argileux peuvent être utilisés, ainsi que de nombreux coproduits industriels ou déchets [45, 47, 48]. Ces minéraux présentent différentes réactivités en fonction de leur rapport Si/Al et de leur cristallinité. En effet, la source minérale devant se dissoudre dans la solution alcaline silicatée, un minéral déstructuré présente une dissolution favorisée et donc une meilleure réactivité [24]. Dans le cas des minéraux argileux, cette déstructuration est caractérisée par la déhydroxylation, qui conduit à la transformation des atomes d'aluminium en coordinence VI, en atomes de coordinence V et/ou IV.

Les solutions de silicate alcalin sont caractérisées par leur rapport molaire Si/M. En effet, ce rapport ainsi que le taux d'eau gouvernent la réactivité de la solution, qui est détaillée dans la partie **III.2** [49].

b. Réactions de géopolymérisation

Les réactions de géopolymérisation sont complexes et différents auteurs ont proposé des mécanismes [22, 44, 45, 50]. Ceux-ci sont décrits à partir de trois principales étapes : la dissolution de la source minérale, la formation des oligomères et les réactions de polycondensation conduisant à la polymérisation d'un réseau tridimensionnel (**Figure 4)**. La très forte alcalinité de la solution silicatée entraîne la dissolution de la source minérale. Cela conduit à la formation de monomères $Al(OH)_4^-$ et $Si(OH)_4$ [45]. Ces différentes espèces en solution vont interagir pour former des oligomères qui vont polycondenser et conduire à la formation d'un réseau solide de type gel [44]. La structure de ce gel est initiée par les oligomères des espèces siliceuses initialement présentes au sein de la solution alcaline [51]. Le réseau solide se réorganise pour conduire à une polymérisation, où la connectivité des atomes de silicium et d'aluminium est optimale.

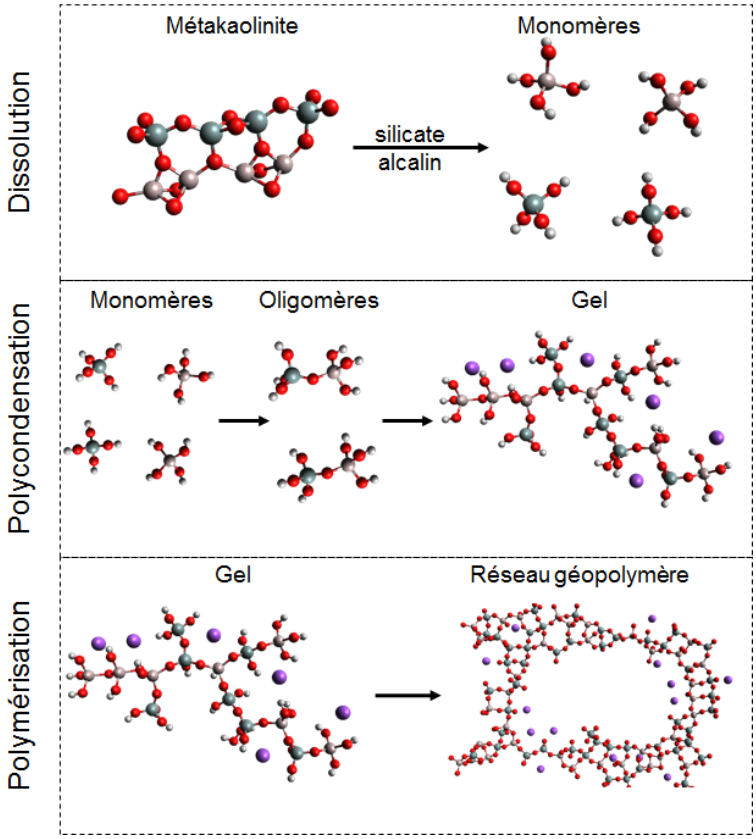


Figure 4. Schémas des différentes étapes de géopolymérisation (● Si^{4+}, ● Al^{3+}, ● Na^{+}, ● H^{+} et ● O^{2-}).

c. Caractérisation structurale des géopolymères

La structure finale d'un géopolymère consolidé est donc composée de tétraèdres de silicium et d'aluminium, pontés par les atomes d'oxygène avec la présence d'alcalin pour équilibrer les défauts de charge [22]. L'étude de cette structure s'effectue usuellement à l'aide de techniques spectroscopiques, telles que la spectroscopie IRTF et Raman ou la résonnance magnétique nucléaire (RMN). C'est cependant la RMN (du ^{27}Al et ^{29}Si) qui donne le plus d'information sur la connectivité des atomes de silicium et d'aluminium au sein du réseau [52].

La **Figure 5.a** présente un spectre RMN typique de l'aluminium (^{27}Al). Deux contributions à 60 et 0 ppm sont respectivement associées à l'aluminium en coordinence IV et VI [53, 54]. L'aluminium présent sous forme tétraédrique, $Al^{[4]}$, est largement majoritaire et correspond à l'aluminium du réseau géopolymère [52]. La faible quantité d'aluminium sous forme octaédrique, $Al^{[6]}$, provient de la fraction non-déstructurée de la source aluminosilicatée et n'intègre pas le réseau géopolymère [20]. Il n'est généralement pas observé d'$Al^{[5]}$ dans les géopolymères. En effet, l'aluminium en coordinence V (**Figure 2**) correspond à une fraction

très réactive de l'aluminium. Sa présence dans le spectre RMN d'un géopolymère est donc synonyme d'une géopolymérisation incomplète [52].

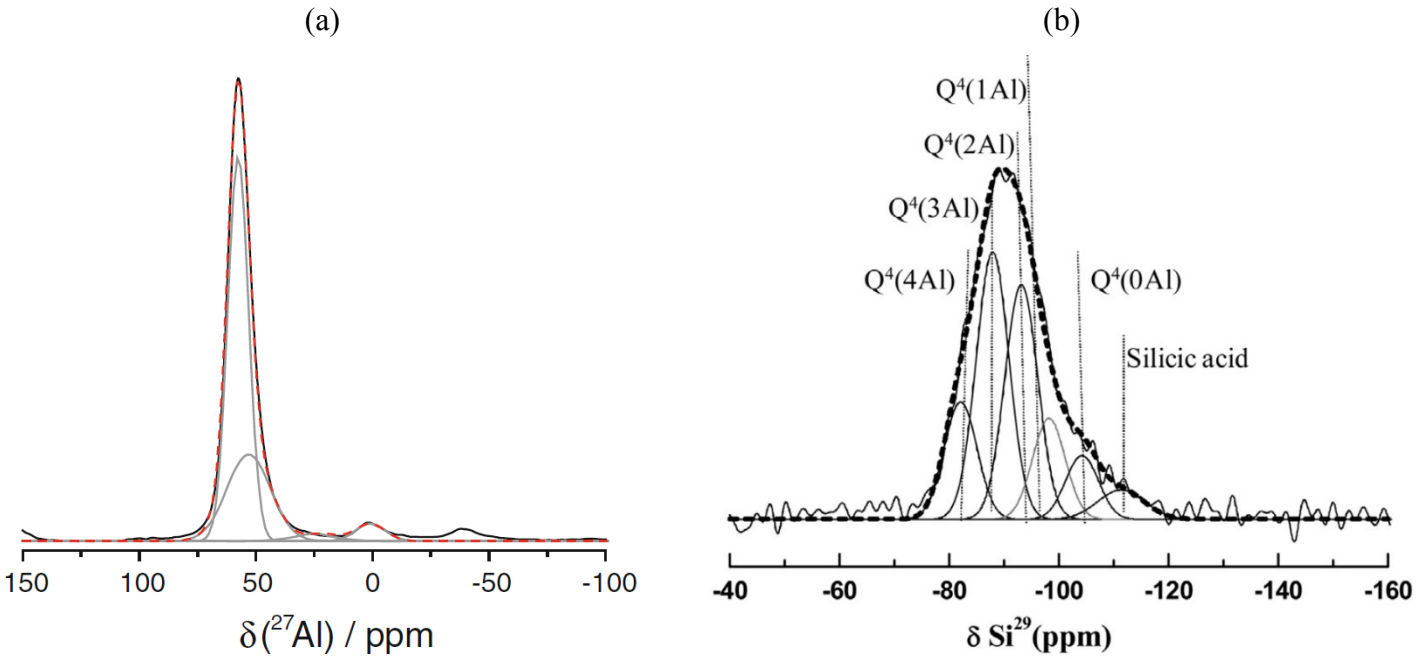


Figure 5. Spectres RMN typiques du **(a)** ^{27}Al et **(b)** ^{29}Si d'échantillons de géopolymère (figures respectivement issues des articles de E. Prud'Homme *et al.* et de A. Gharzouni *et al.* [53, 55]).

Le spectre RMN du ^{29}Si présente un très large pic s'étendant sur plus de 30 ppm, qui peut se décomposer en de nombreuses contributions (**Figure 5.b)** [55]. G. Engelhardt a largement étudié la RMN du silicium, et mis en évidence la possibilité d'identifier la coordinence du silicium mais aussi la quantité d'atomes d'aluminium liés à chaque atome de silicium [56]. La connectivité du silicium est notée Q^n, où n correspond au nombre d'atomes d'oxygène pontants liés à l'atome de silicium [57]. Cette valeur, comprise entre 0 et 4, décrit le taux de polymérisation générale des atomes de silicium. Les spectres RMN du ^{29}Si des géopolymères sont souvent décomposés d'après l'hypothèse que l'intégralité des atomes de silicium sont en coordinence IV (Q^4), afin d'identifier la connectivité silicium-aluminium [58]. Il est alors possible de décomposer le large pic en 6 contributions, qui correspondent aux atomes de silicium connectés à des atomes d'aluminium et à l'acide silicique. Les cinq premières contributions, à -84, -89, -94, -99 et -104 ppm, sont associées aux atomes de silicium en Q^4 liées à 4, 3, 2, 1 et 0 atomes d'aluminium [55]. La contribution à -111 ppm est attribuée à la présence d'acide silicique, issu d'espèces siliceuses n'ayant pas réagi [59]. Dans certains cas, il peut aussi être distingué une contribution de quartz à -107 ppm [60].

2. Solutions de silicate alcalin

a. Généralités

Les solutions de silicate alcalin sont utilisées pour plusieurs applications industrielles, telles que les défloculants, l'agglomération de sable, le traitement du bois, les peintures ou les liants basses températures [61, 62, 63]. Elles peuvent être produites par deux procédés industriels. Le premier consiste à former un verre de silicate alcalin puis de le dissoudre par autoclave. Le second consiste à dissoudre à chaud de la silice amorphe dans une solution alcaline concentrée [64, 65].

Ces solutions sont caractérisées par leur quantité d'eau, la nature de leur cation alcalin (noté M, usuellement M = Na^+ ou K^+) et leur rapport molaire Si/M. Les solutions utilisées comme précurseur pour la synthèse des matériaux alcalinement activés doivent être fortement alcalines, de rapport Si/M faible (0,5-0,8), afin de faciliter la dissolution de la source aluminosilicatée [66]. Pour atteindre de telles valeurs de rapport Si/M, des hydroxydes alcalins sont généralement ajoutés aux solutions commerciales [67].

b. Espèces silicatées en solution

Les espèces silicatées sont présentes sous forme de monomères et d'oligomères. Leur polymérisation ainsi que leur nature dépendent fortement de la quantité d'alcalin présente dans la solution (rapport Si/M), mais aussi de la quantité d'eau [68]. Afin de comprendre cette polymérisation, il est donc nécessaire d'étudier la nature des différentes espèces.

Pour cela, des techniques spectroscopiques telles que la résonnance magnétique nucléaire (RMN) du silicium 29 ainsi que la spectroscopie Raman peuvent être utilisées. Elles permettent de caractériser la connectivité du silicium, Q^n, et de décrire le taux de polymérisation générale des atomes de silicium des solutions alcalines [57]. En plus de la connectivité du silicium, la RMN permet également de différencier les espèces linéaires (notées Q^n) et cycliques (notées Q^{nc}) illustrées en **Figure 6.a**. Ces espèces sont ainsi nommées en fonction du nombre d'atomes de silicium les composant (mono-, di-, tri-, tetra-, … -mère) et de leur géométrie (cyclique, cubique, prismatique…) [69, 70]. La spectroscopie Raman donne des informations plus complètes sur la nature des espèces présentes, permettant d'identifier la présence de cycle de 3, 4 ou 5 tétraèdres ou de chaines composées de 5 à n tétraèdres (**Figure 6.b**) [49, 71, 72].

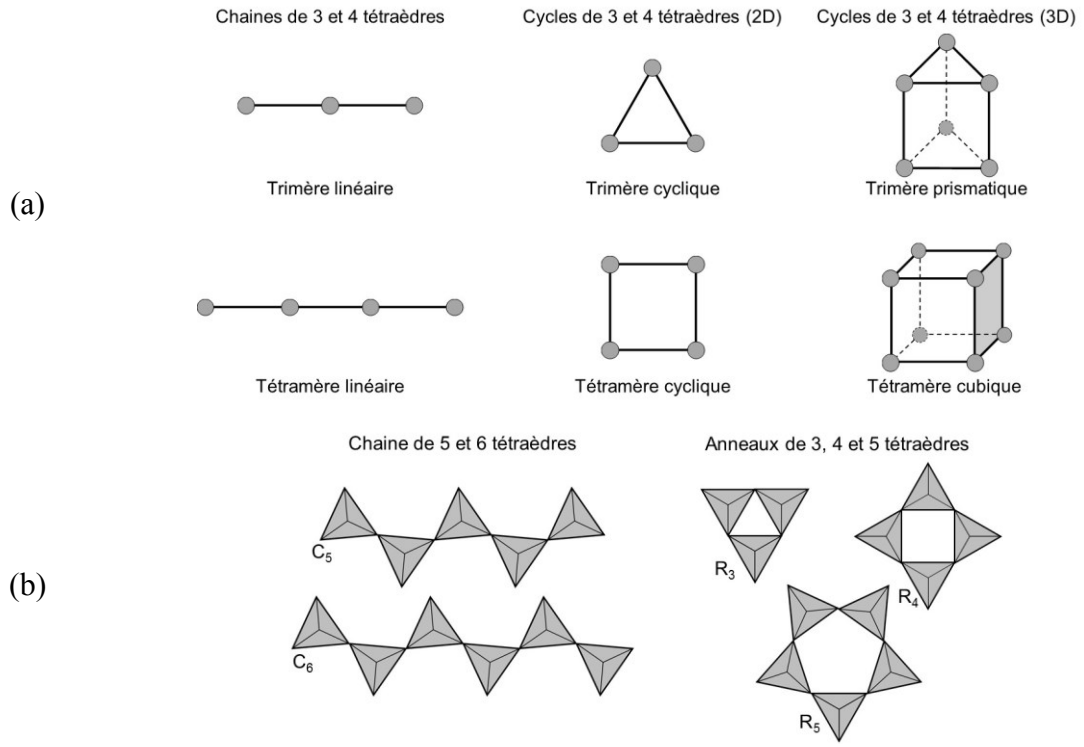


Figure 6. Représentation schématique des différentes espèces silicatées observées en **(a)** RMN et **(b)** en spectroscopie Raman [71, 72].

c. Réactivité et influence des solutions

La réactivité des solutions dépend tout d'abord de la nature des espèces disponibles. La présence d'atomes de silicium de coordinence Q^0, Q^1 et Q^2 conduit à une réactivité plus élevée [49]. Celle-ci s'explique par l'augmentation de la quantité d'atomes d'oxygène non-pontants (NBO) au sein de la solution [73]. Cette quantité est optimale pour des rapports Si/M de l'ordre de 0,5-0,8 [49]. En effet, le rapport Si/M de la solution conditionne directement la polymérisation de la solution (**Figure 7**) [74]. M. Arnoult *et al.* ont aussi mis en évidence l'importance de la nature de ces espèces, en montrant que la présence d'anneaux de 3-4 tétraèdres (R_3 et R_4) conduisait à une réactivité optimale alors que les chaines de 5-6 tétraèdres ($C_{5,6,7}$) limitent la réactivité [75]. L. Vidal a montré que le rapport entre ces quantités d'anneaux et de chaines ($(R_3+R_4)/C_{5,6,7}$) permettait de décrire la réactivité des solutions alcalines silicatées [76]. Cette réactivité est illustrée sur la **Figure 8** en fonction de la durée pratique d'utilisation des liants géopolymères [75].

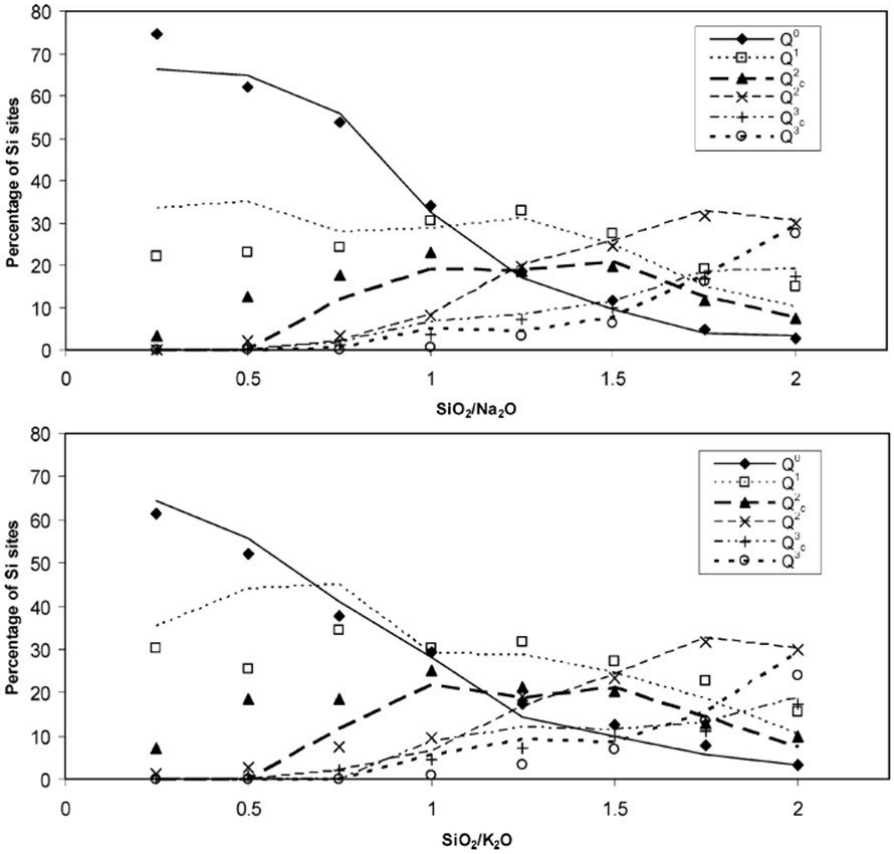


Figure 7. Evolution de la connectivité des atomes de silicium dans des solutions alcalines silicatées sodique et potassique (figure issue de l'article de J.L. Provis *et al.* [74]).

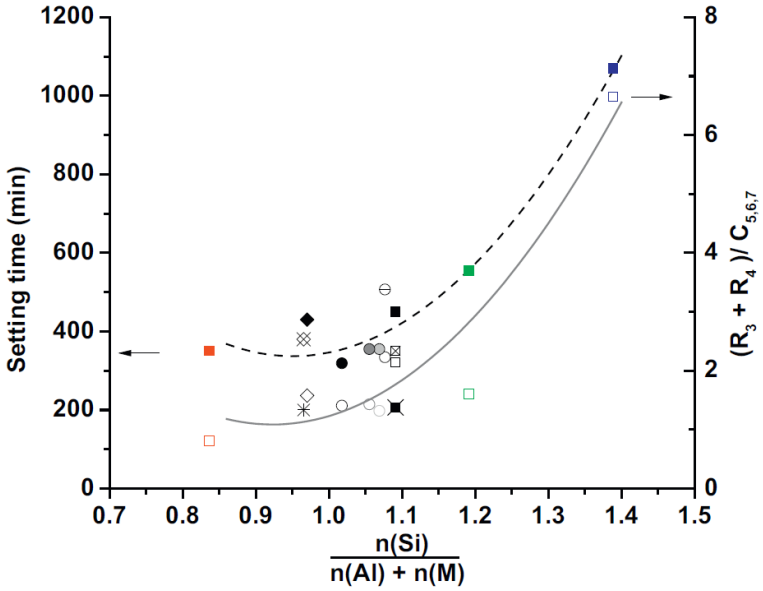


Figure 8. Evolution de la durée pratique d'utilisation et du rapport $(R_3+R_4)/ C_{5,6,7}$ en fonction de la composition chimique du mélange (figure issue de l'article de M. Arnoult *et al.* [75]).

La nature du cation alcalin utilisé influe aussi sur la réactivité des solutions alcalines silicatées. En effet, en présence de cations potassium la connectivité des espèces silicatées est plus importante qu'en présence de sodium (**Figure 7**) [77]. Ces variations sont liées à la taille des cations alcalins. Les cations sodium, de par leur plus petite taille, conduisent à une plus grande dépolymérisation que les cations potassium. Il en résulte en une plus grande quantité de silicium Q^0 et Q^1. L'influence du cation alcalin peut aussi être directement observée lors de la caractérisation des liants. Par exemple, la stabilité thermique est fortement liée à la nature du cation. P. Duxson *et al.* ont ainsi mis en évidence que l'utilisation d'une solution potassique limite fortement le retrait des échantillons lors du traitement thermique (**Figure 9.A**) [78]. En effet, la sphère d'hydratation du sodium est nettement supérieure à celle du potassium ce qui conduit à une quantité d'eau plus importante. A. Favier a aussi démontré que la viscosité initiale des solutions alcalines silicatées sodiques est deux fois supérieure à celle obtenue avec des solutions potassiques [79]. A. Arnoult *et al.* ont confirmé cette tendance sur les liants géopolymères (**Figure 9.B**) [75]. Une durée pratique d'utilisation plus faible est aussi observée avec l'utilisation d'une solution silicatée sodique [80].

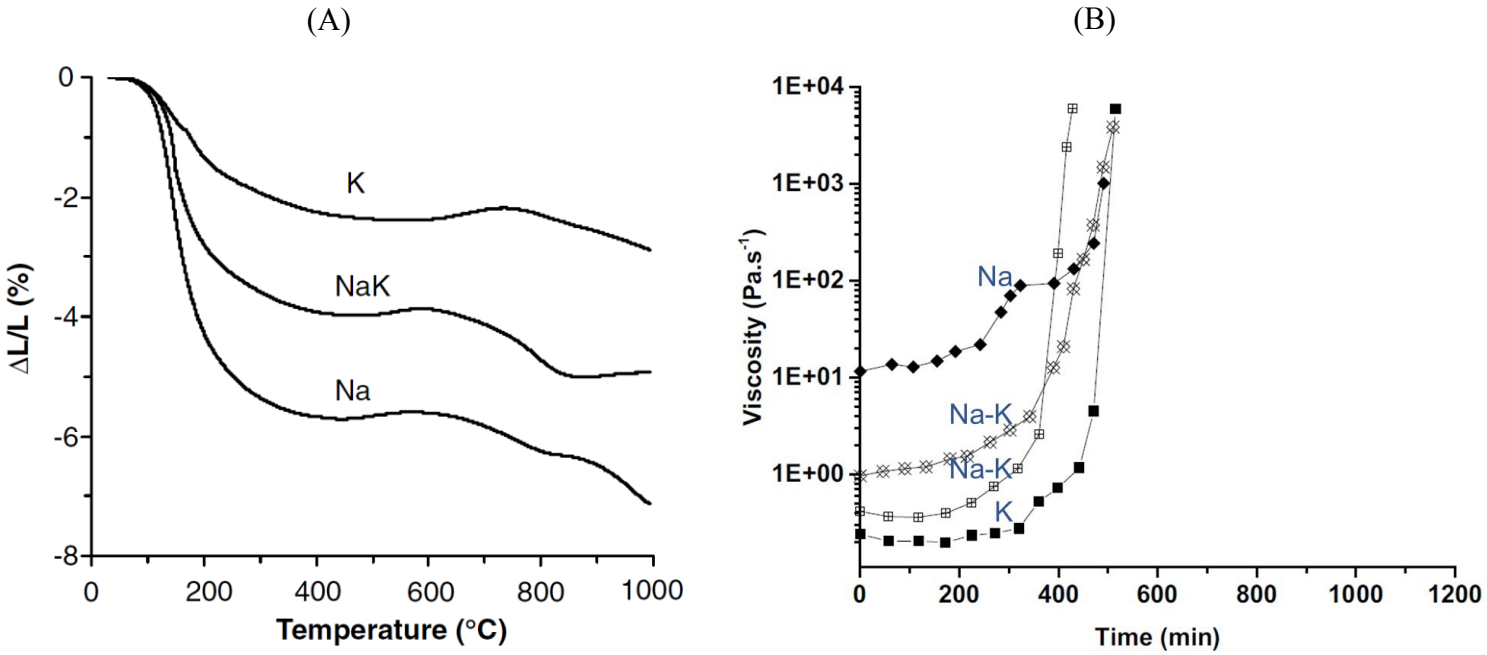


Figure 9. Evolution **(A)** du retrait lors d'un traitement thermique et **(B)** de la viscosité apparente de géopolymères mis en formes à partir de solutions potassique et sodique (figures issues des articles de P. Duxson *et al.* [78] et de M. Arnoult *et al.* [75]).

La maîtrise de la réactivité des solutions alcalines silicatées est nécessaire pour adapter les formulations géopolymères aux applications ciblées.

3. Valeur de pH des liants

a. Alcalinité des géopolymères

Il vient d'être démontré que la synthèse des liants géopolymères est directement liée à l'utilisation de solutions alcalines silicatées, de très fortes valeurs de pH. Cette forte alcalinité impose des précautions supplémentaires lors de la synthèse de quantités industrielles de géopolymères, et peut aussi limiter l'utilisation de ces liants pour certaines applications [81]. Dans le cadre du liant visé par cette thèse, la valeur de pH doit être légèrement basique (valeur de pH de 10-11) afin de pouvoir être utilisé au sein du site de Cigéo. Cette alcalinité permet de compenser l'acidité de l'argilite (oxydée lors du creusement des alvéoles), de respecter la passivité de l'acier du chemisage et, à terme, de préserver l'intégrité des colis vitrifiés [82]. La valeur de pH caractérise l'activité des ions en solution. Quand il est fait référence à la valeur de pH d'un solide, cela correspond à la valeur de pH résultant de l'immersion du solide. C'est ainsi que les valeurs de pH naturelles des minéraux argileux sont mesurées, comme le décrit la norme NF ISO 10390 [83]. Cette méthode a aussi été appliquée lors de la mesure de la valeur de pH de différents liants consolidés [84, 85]. Afin d'étudier plus précisément la valeur de pH de l'eau porale du géopolymère, l'échantillon peut aussi être pressé pour en extraire l'eau porale. Ce procédé nécessite cependant du matériel de pressage extrêmement conséquent [86].

b. Optimisation de la valeur de pH des géopolymères

Afin de réduire la valeur de pH d'un liant alcalinement activé, il est possible de limiter l'apport de cations alcalins dans le mélange réactif. L'alcalinité de la solution alcaline silicatée peut ainsi être optimisée pour réduire la valeur de pH finale. Cependant, afin de préserver une réactivité minimale, la solution ne peut pas présenter de valeur de pH inférieure à 13 [49]. La source aluminosilicatée n'a qu'une influence limitée sur la valeur de pH. L'utilisation d'une source minérale dite acide, telle que le métakaolin, permet d'atteindre des valeurs de pH légèrement plus faibles que des sources minérales riches en calcium, qui tendent à augmenter l'alcalinité [5, 87].

Néanmoins, pour conduire à une importante diminution de la valeur de pH, il ne suffit pas de réduire l'apport d'éléments alcalins. Il est aussi nécessaire de contrôler les réactions de géopolymérisation, afin de les optimiser pour augmenter la consommation d'alcalins lors des

réactions. En effet, A. Gharzouni *et al.* ont mis en œuvre des suivis de valeur de pH de géopolymères au cours de la consolidation. Il a ainsi été mis en évidence que la valeur de pH initiale du mélange réactif ne conditionne pas la valeur de pH du matériau consolidé [88]. La valeur de pH finale dépend de la réactivité du couple solution alcaline/source aluminosilicatée et de sa capacité à former un réseau développé. A. Gharzouni *et al.* ont démontré qu'afin d'obtenir un réseau homogène, avec une porosité de taille minimale, il est nécessaire de favoriser les étapes de dissolution et de polycondensation [89]. Ainsi la réactivité du mélange réactif doit être équilibrée afin de ne pas conduire à une consolidation trop rapide (limitant le développement du réseau géopolymère, et donc la consommation d'alcalins) tout en permettant une dissolution totale de la source aluminosilicatée.

L'utilisation d'additifs permet aussi de contrôler les valeurs de pH des géopolymères, avec des résultats variables. L'incorporation d'acide orthophosphorique dans des matériaux alcalinement activés a déjà été étudiée, mais il perturbe les réactions de prise et n'a donc qu'une influence limitée sur l'alcalinité du matériau [90]. Il a aussi été montré que le tétraborate de sodium permet de diminuer la valeur de pH de matériaux cimentaires [91]. Cependant le tétraborate de sodium peut aussi être utilisé pour former des borosilicates alcalinement activés, ce qui suppose qu'il peut aussi influer sur la nature du réseau géopolymère et conduire à une diminution plus importante de la valeur de pH [92]. Enfin, J. Wang *et al.* ont démontré que l'incorporation de zéolites (5-25 $\%_{mass}$) permet de diminuer significativement la valeur de pH (de 13 à 11) de liants alcalinement activés [93]. Cette diminution s'explique par l'incorporation des cations alcalins dans la structure zéolitique, par substitution du calcium qui précipite ensuite dans l'eau porale.

Les géopolymères sont des matériaux dont la formulation requiert la maitrise des précurseurs afin de contrôler la valeur de pH.

IV. LES COULIS D'INJECTION

1. Notion de coulis

a. Définition générale

Tout d'abord la notion de coulis est associée à un mélange à l'état frais, c'est-à-dire d'un liant liquide qui va à terme avoir une prise physique ou mécanique. Il est ainsi caractérisé par une durée pratique d'utilisation (DPU), qui définit la plage temporelle dans laquelle il peut être utilisé. Usuellement cette DPU est de l'ordre de quelques heures (5-15 heures) [94]. Les coulis

sont ensuite associés à leur utilisation : le comblement de cavités et de fractures (du sol ou d'un ouvrage). Celles-ci peuvent présenter des tailles et des formes très variées mais requièrent systématiquement d'être comblées par un matériau fluide ($\eta \sim 0{,}1\text{-}5{,}0$ Pa.s), souvent injecté sous pression jusqu'à la cavité [95]. Le coulis doit ainsi être composé de particules fines afin de limiter sa sédimentation, principalement lors de l'application d'une pression d'injection [96]. Pour les applications nécessitant de combler des interstices de faible taille, les liants cimentaires sont, par exemple, composés exclusivement de particules fines (< 3 mm) et de minéraux argileux, tels que la bentonite, sont utilisés comme charge minérale [97]. Enfin, les coulis sont très souvent associés aux liants cimentaires, mais cela ne correspond pas à leur spécificité. Les coulis cimentaires sont simplement les plus répandus actuellement. Leur formulation est maitrisée et permet l'incorporation d'une importante quantité d'eau et de plastifiant afin de contrôler leurs propriétés rhéologiques [98, 99].

b. Application visée

Dans le cadre du projet Cigéo il est nécessaire de développer un coulis répondant à des spécificités particulières, nommé « matériau de remplissage de l'espace annulaire à l'extrados de l'alvéole de déchets de haute activité » [100]. Ce matériau est développé afin d'être injecté au niveau des alvéoles de stockage des déchets de haute activité (HA), entre l'argilite géologique et le chemisage des déchets. La **Figure 10** représente la coupe d'une alvéole de stockage de déchets HA, où le matériau de remplissage comble l'interstice de quelques centimètres autour du chemisage de l'alvéole.

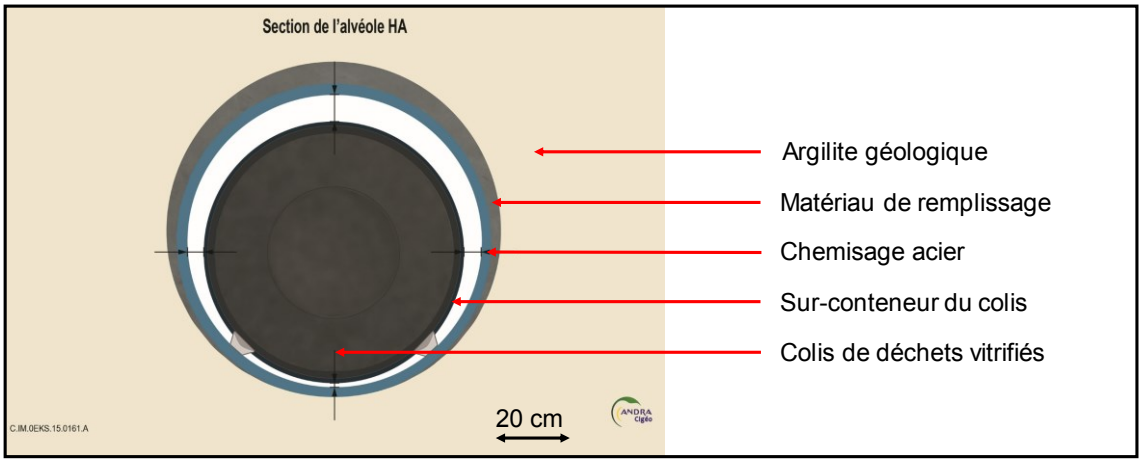


Figure 10. Schéma en coupe de l'alvéole de déchets HA (figure issue de l'Andra).

La position particulière du matériau de remplissage, à la frontière de l'argilite géologique et à quelques centimètres du déchet vitrifié, nécessite une formulation particulière. Le liant doit

ainsi être formulé sans additif organique, contrairement à la quasi-totalité des coulis cimentaires, et être totalement stable jusqu'à 90 °C (température des colis de déchets HA) [101]. Le liant doit également présenter une valeur de pH après consolidation de l'ordre de 10-11, et cela pour plusieurs raisons [82]:

(i) En présence d'air, les pyrites contenues dans l'argilite géologique s'oxydent, ce qui entraîne la formation d'une importante quantité d'acide dans la couche géologique (valeur de pH jusqu'à 4,5). Cette acidité peut engendrer une dissolution des espèces carbonatées (calcite, dolomite) ce qui résulterait en un dégagement gazeux néfaste. Le matériau de remplissage doit donc présenter une basicité suffisante pour la neutralisation l'argilite, mais cependant limitée pour éviter toute dégradation du milieu argileux [82].

(ii) Le matériau de remplissage est prévu pour être positionné en contact direct avec le chemisage en acier de l'alvéole HA. Afin de préserver le chemisage (au moins durant la période d'exploitation de Cigéo), le liant doit présenter une valeur de pH compatible avec la zone de passivation de l'acier (valeur de pH de 9,5-12,5) [102].

(iii) Le coulis n'est séparé du colis vitrifié que par deux couches métalliques et quelques centimètres. Il est donc nécessaire de limiter la réserve alcaline du coulis (et plus généralement de toute l'alvéole HA), afin de limiter le potentiel de dégradation du verre [82].

Du point de vue de la mise en place du coulis d'autres contraintes apparaissent. Pour enrober une seule alvéole HA, une quantité de 20 à 35 m^3 de coulis est nécessaire. Cette préparation sera probablement réalisée à la surface du site de Cigéo, pour être acheminée à 500 m sous terre et être injectée au niveau des alvéoles. Cela nécessitera une DPU importante, idéalement supérieure à 24 heures. De plus, l'injection est prévue pour être effectuée à une pression inférieure à 10 Bars, ce qui limite la gamme de viscosité possible (0,5-5,0 Pa.s).

2. Viscosité et durée pratique d'utilisation

a. Définition de la viscosité

Afin de mieux appréhender la formulation d'un coulis, il est nécessaire de définir la notion de viscosité et de sa mesure. Le terme viscosité fait référence aux capacités d'écoulement d'un fluide sur une surface solide. Pour des raisons de simplicité, la viscosité est souvent définie dans le cadre de l'écoulement d'un plan de fluide sur un autre, symbolisant ainsi les deux surfaces de la couche de fluide. Il est fait l'hypothèse que le plan inférieur est considéré comme immobile et assimilé à la surface solide. La **Figure 11** schématise l'écoulement d'un fluide de surface A

soumis à une force F, où le rapport F / A correspond à la contrainte de cisaillement appliquée sur le fluide. Cette contrainte est définie en fonction d'un plan du fluide caractérisé ici par la hauteur z, vis-à-vis de la surface d'écoulement. Il résulte de cette contrainte l'apparition d'un gradient de vitesse v, lui aussi dépendant de z [103, 104].

La viscosité, η, est la grandeur la plus couramment utilisée pour qualifier la rhéologie d'un fluide. Elle correspond au coefficient reliant la contrainte de cisaillement, appliquée sur le fluide, à son écoulement (**Eq. 1**).

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dz} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

La viscosité ainsi définie, correspondant à un fluide Newtonien, est dite dynamique (ou de cisaillement). Dans le cadre plus commun d'un fluide contenant des molécules ou particules hétérogènes, l'écoulement est différent et correspond à un fluide non Newtonien. Dans ce cas la proportionnalité entre le gradient de vitesse et la contrainte de cisaillement disparait et la viscosité est qualifiée d'apparente. En effet, la viscosité est fonction de la contrainte de cisaillement appliquée ou du temps et non plus d'une constante du fluide [104].

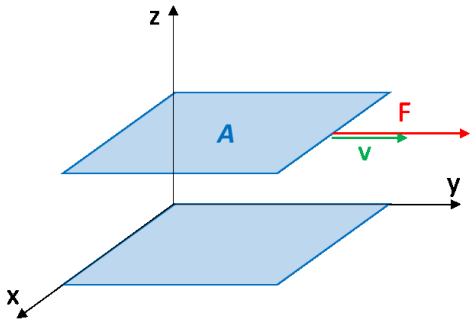


Figure 11. Schéma de l'écoulement d'un plan sur un autre.

Les valeurs de viscosité, paramètres rhéologiques de base, sont usuellement mesurées à l'aide de viscosimètre. Pour la mesure de coulis, de viscosité faible, la méthode la plus simple consiste à utiliser un viscosimètre à rotation, de géométrie de type cylindre [104]. Dans ce cas, un mobile cylindrique est plongé dans le fluide à analyser et mis en rotation à une vitesse, ou une contrainte, imposée. Le couple de torsion et la vitesse de rotation qui résultent du mouvement du mobile dans le fluide, permettent de déterminer la viscosité apparente du fluide [104, 105].

b. Notion de durée pratique d'utilisation

Les mélanges réactifs géopolymères ne sont pas des mélanges simples, puisque les réactions de polycondensation y interviennent très rapidement. En effet, ils présentent une importante réactivité qui entraîne l'augmentation progressive de la viscosité en fonction de l'évolution des

réactions de polycondensation et de géopolymérisation [106, 107, 108]. Afin de caractériser la viscosité d'un mélange réactif, il est donc indispensable d'associer la valeur mesurée à une durée de vieillissement, ou mieux de suivre l'évolution de la viscosité au cours du temps [109].

Dans le cadre du développement d'un coulis, les deux paramètres caractérisés sont la viscosité initiale et la durée pratique d'utilisation (DPU). Celle-ci correspond à la durée pendant laquelle la viscosité reste assez faible pour utiliser le coulis [110, 111]. La viscosité initiale correspond donc à la viscosité du liant durant toute la DPU. Elle peut être exprimée par la viscosité moyenne observée ou juste par la viscosité maximale observée (valeur maximale requise pour chaque étude) [75]. A titre d'exemple, la **Figure 12** présente l'évolution de la viscosité d'un mélange réactif de géopolymère potassique. La viscosité reste constante (0,2 Pa.s) durant 325 min, augmente progressivement durant 125 min puis augmente drastiquement jusqu'à la consolidation totale du liant. Afin de déterminer la DPU, la méthode des tangentes est couramment utilisée et conduit ici à une valeur de DPU de 450 min, avec une viscosité moyenne de l'ordre de 0,4 Pa.s et maximale de 1,0 Pa.s [75, 109].

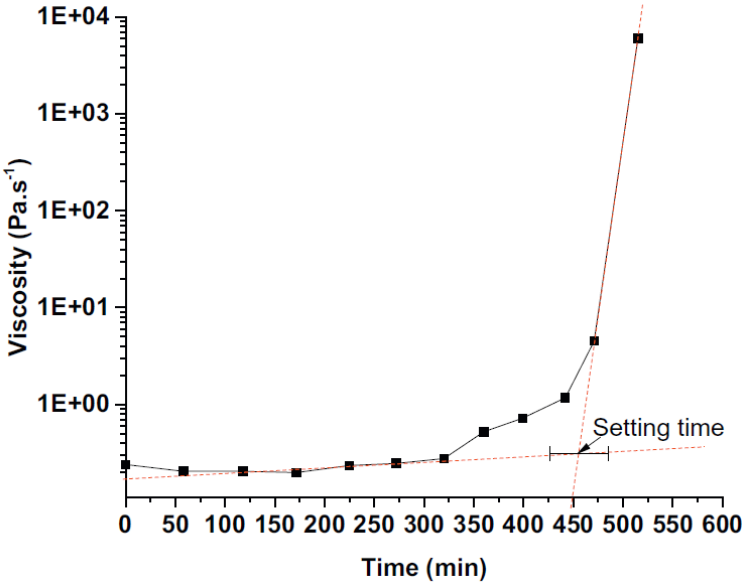


Figure 12. Courbe montrant l'évolution de la viscosité d'un mélange réactif géopolymère au cours du temps (figure issue de l'article de M. Arnoult *et al.* [75]).

3. Rôle des additifs

a. Généralités

Afin de contrôler à la fois la viscosité et la DPU d'un liant géopolymère, il est nécessaire de modifier la formulation du liant. La nature de la solution alcaline silicatée influence la viscosité et la DPU. Il faut donc prendre en compte la nature du cation alcalin, sa concentration

ainsi que le taux d'eau présent dans la solution alcaline silicatée [112, 113]. La réactivité de la source aluminosilicatée doit aussi être contrôlée, principalement par l'optimisation du taux de métakaolinite et de la concentration en atomes d'aluminium [114].

Afin d'adapter la solution alcaline silicatée pour obtenir une valeur de DPU plus élevée et limiter la viscosité du mélange réactif, il faut tout d'abord choisir le cation alcalin. En effet, une solution à base de cations potassium induit une viscosité plus faible et une valeur de DPU supérieure à celles observées en présence de cations sodium [79]. A. Poulesquen *et al.* ont mis en évidence que l'utilisation d'une solution à base de sodium accélérait la dissolution du métakaolin ainsi que la formation des oligomères, ce qui entraînait une prise plus rapide, associée à une valeur de DPU inférieure [80]. K. Vance *et al.* ont mis en évidence que la diminution du rapport Si/M conduit à une diminution de la viscosité, qui atteint une valeur minimale pour un rapport Si/M compris entre 0,50 et 1,00 (**Figure 13.A**) [115]. Cependant N.K. Lee *et al.* ont également montré que l'accroissement de la concentration en alcalin, de 4 à 8 mol/L, entraîne une diminution drastique de la DPU, de 160 à 50 min (**Figure 13.B**) [116] en accord avec les résultats de M.B. Karakok *et al.* [112] Ainsi l'augmentation de la concentration en alcalin conduit à une diminution de la valeur de DPU, et à une augmentation de la viscosité.

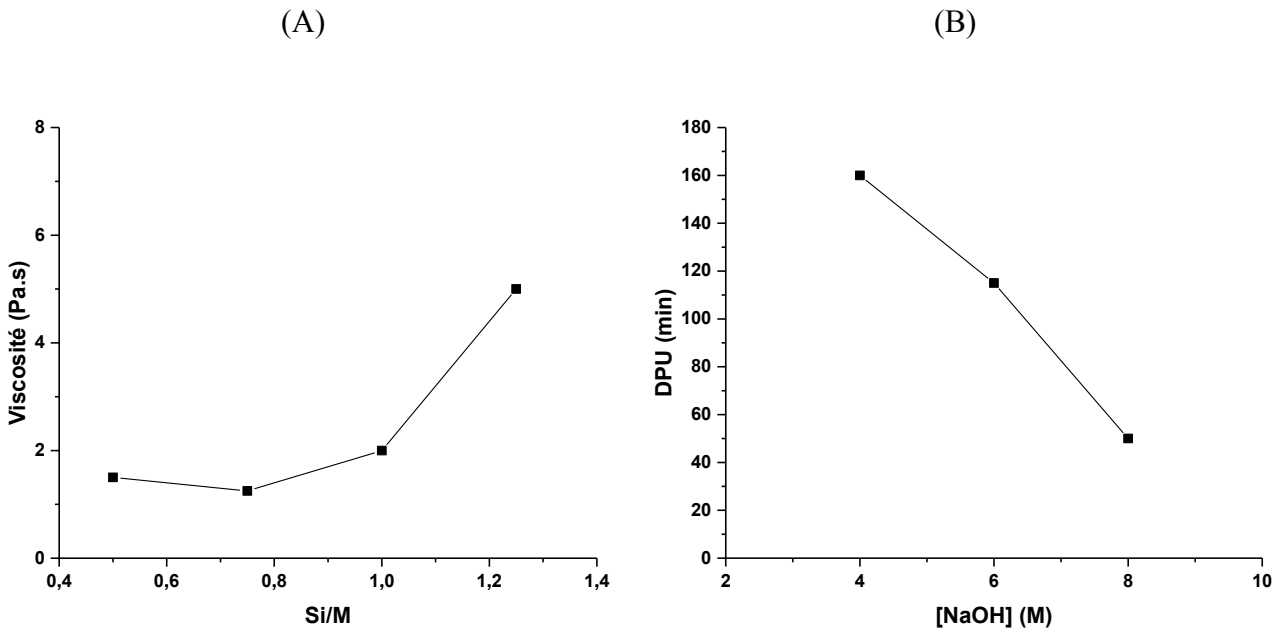


Figure 13. Evolution de **(A)** la viscosité du géopolymère en fonction du rapport Si/K_2O de la solution alcaline silicatée et de **(B)** la DPU du géopolymère en fonction de la concentration en hydroxyde de sodium utilisée lors de la préparation de la solution alcaline silicatée (données issues des articles de K. Vance *et al.* et H.K. Lee *et al.* [115, 116]).

Le contrôle de la source aluminosilicatée est aussi déterminant pour optimiser ces valeurs de DPU et de viscosité. Le paramètre clé pour le contrôle de la viscosité est la charge en matière, caractérisée par le rapport de la masse de solution alcaline silicatée sur la masse de source aluminosilicatée (l/s). L'augmentation du rapport l/s conduit à une diminution de la viscosité du mélange réactif et à un accroissement de la DPU (**Figure 14.A**) [101, 110, 117]. Ces variations s'expliquent par l'augmentation de la quantité d'eau disponible, fluidifiant les mélanges [118]. De plus, la nature de la source aluminosilicatée a un impact direct sur les valeurs de DPU (**Figure 14.B**). En effet, l'utilisation de coproduits industriels, tels que les scories de fonderies ou les cendres volantes, comme source aluminosilicatée est très répandue mais conduit à des réactions différentes au sein des mélanges réactifs [119]. Ainsi K. Hemra *et al.* et I. Perna *et al.* ont respectivement mis en évidence que l'incorporation de 50 % de cendres volantes réduit la DPU de 190 à 25 min et que l'introduction de 33 % de scories induit une diminution de 720 à 120 min [120, 121]. Ces évolutions sont liées à l'augmentation de la quantité d'espèces à base de calcium, qui conduisent à la précipitation rapide de phases intermédiaires [37]. De plus, cette augmentation se fait au détriment de la quantité d'aluminosilicate et d'aluminium réactif, limitant la quantité de réseau formé [114].

(A) **(B)**

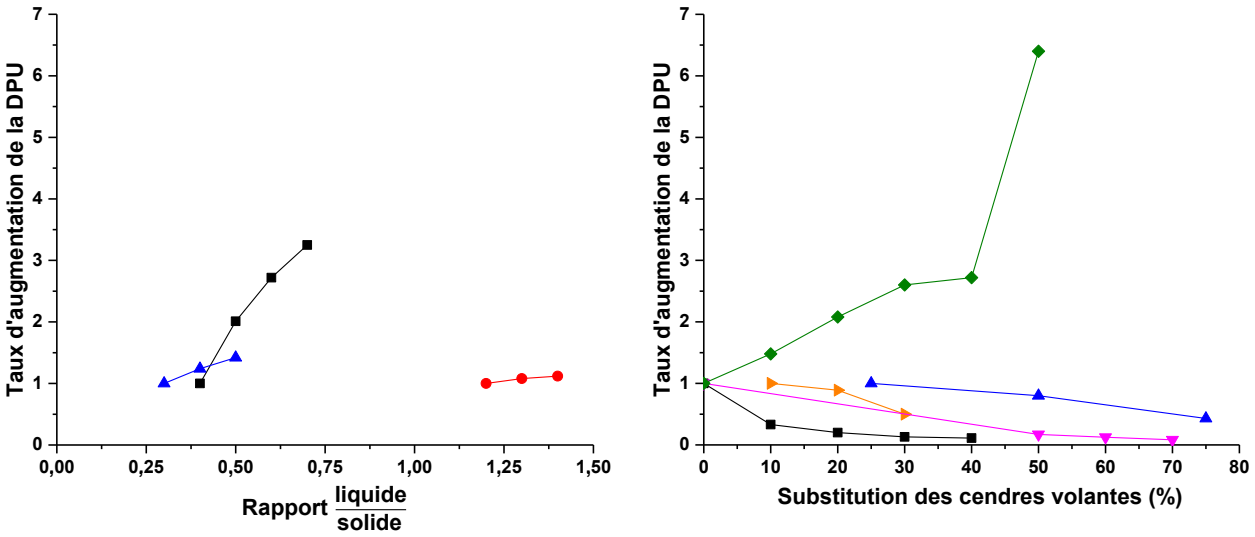


Figure 14. Taux d'augmentation de la DPU ($DPU_{finale}/DPU_{initiale}$) en fonction **(A)** du rapport l/s de mélanges réactifs à base de (■, ▲) cendres volantes et scories et (●) perlite et **(B)** du taux de substitution de cendres volantes par des scories (■, ▲, ▶), du métakaolin (◆) et par des mélanges scories-argiles (▼) (valeurs issues des différents articles (■) [122], (●) [110], (▲) [123], (▶) [116], (▼) [121] et (◆) [120]).

Afin d'obtenir la valeur de DPU visée, il est nécessaire de contrôler la concentration en alcalin, le rapport l/s ainsi que la nature de la source aluminosilicatée.

b. Utilisation d'additifs inorganiques

Le cahier des charges de l'Andra limite l'usage des composés organiques au niveau des alvéoles HA, ce qui exclut l'utilisation des plastifiants couramment utilisés lors de la formulation de liants [107, 124]. Les additifs inorganiques pouvant influer sur la DPU ont été peu étudiés dans la littérature. Certaines études ont néanmoins mis en évidence l'efficacité de certains additifs dans des mélanges réactifs à base de cendres volantes ou de scories de fonderies, contenant un fort taux de calcium (présentant un temps de prise extrêmement faible) [125]. La **Figure 15** regroupe les différentes de valeurs de DPU issues de la littérature.

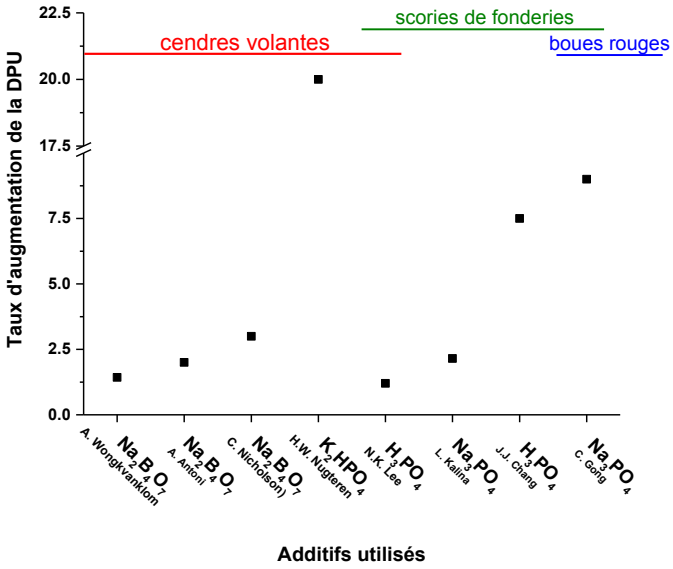


Figure 15. Taux d'augmentation de la DPU ($DPU_{finale}/DPU_{initiale}$) en fonction de la nature de la source aluminosilicatée utilisée (valeurs provenant des différents articles [116, 125, 126, 127, 129, 130, 131, 132]).

Parmi ces additifs, le tétraborate de sodium ($Na_2B_4O_7$) permet d'augmenter significativement le temps de prise [128]. D'après A. Antoni *et al.*, l'ajout de 5 $\%_{mass}$ de tétraborate de sodium dans la solution alcaline permet d'obtenir une forte augmentation du temps de prise (de 45 à 90 min) sans dégradation des propriétés mécaniques (σ~85 MPa avec et sans $Na_2B_4O_7$) [125]. Une augmentation de la DPU en présence de tétraborate de sodium, de 400 à 560 min, a été ainsi identifiée par Wongkvanklom *et al.* et attribuée à la faible réactivité des atomes de bore lors des réactions de polycondensation [129]. Lors de la synthèse de

borosilicate alcalinement activé, de l'acide borique a aussi pu être utilisé comme précurseur. Il est supposé que son usage conduit aux même interactions entre le bore et les réactions de polycondensation, résultant en une augmentation de la DPU [92].

Les principaux autres additifs inorganiques permettant une augmentation de la DPU, sont à base de composés phosphatés. Ainsi C. Gong *et al.* ont mis en évidence un effet retardant du composé Na_3PO_4, qui peut augmenter la DPU d'un facteur 8 [130]. Ce retard de consolidation est lié à la présence d'une importante quantité d'atomes de calcium dans la source minérale. En effet, ceux-ci peuvent réagir pour former des phosphates de calcium, limitant les réactions de polycondensation par la formation d'un gel [131]. L'utilisation d'acide phosphorique conduit également à de fortes augmentations de la valeur de DPU, comprises entre 200 et 400 % [127, 116]. Dans ces mélanges, le calcium présent en solution réagit avec les ions phosphates et forme le composé $Ca_3(PO_4)_2$, qui perturbe ensuite les différentes réactions et ralentit la consolidation [116]. D'après H.W. Nugteren *et al.*, l'hydrogènophosphate de potassium (K_2HPO_4) permet lui aussi de retarder la consolidation des mélanges réactifs (de 15 min à 5 h) [132]. Cette augmentation de la DPU peut s'expliquer par la formation de phase apatitique, avec le calcium présent dans le mélange, qui perturbe la géopolymérisation [132].

L'ajout d'additifs peut induire des modifications des réactions de polycondensation, ou la formation de composés secondaires, pouvant inhiber les différentes réactions de consolidation.

V. LA STRUCTURE DES ALUMINOSILICATES AMORPHES

Afin de comprendre l'impact des additifs sur la formation du réseau géopolymère, il est nécessaire d'étudier la structure des géopolymères mais aussi celles des verres silicatés. En effet, ceux-ci peuvent être synthétisés à partir d'alcalins modificateurs et de cations formateurs de verre tels que le phosphore et le bore. Il peut donc être supposé que certaines similitudes existent entre ces matériaux et les géopolymères en présence d'additifs.

1. Structure des verres silicatés

Les géopolymères sont basés sur un réseau tridimensionnel de tétraèdres de silicium et d'aluminium avec la présence de cations alcalins pour compenser les charges dans la structure [22]. Cette structure est donc proche de celle des verres silicatés, contenant généralement une fraction d'alcalin (sodium) ou d'alcalino-terreux (calcium) [133]. En effet, les verres oxydes

peuvent ainsi présenter une large plage de composition chimique que W.H. Zachariasen a divisé en trois catégories [134].

(i) Les cations formateurs de réseaux, qui forment la base du réseau vitreux. Ces atomes sont sous forme de polyèdres (centrés sur le cation formateur) connectés par les atomes d'oxygène (majoritairement pontants) localisés au niveau des sommets [135]. Ces cations, de coordinence III et IV, proviennent des oxydes SiO_2, GeO_2, B_2O_3, As_2O_3 et P_2O_5 [136, 137].

(ii) Les cations modificateurs de réseaux, dont la présence conduit usuellement à une dépolymérisation du réseau formé par les cations formateurs [138]. En effet, ces cations modificateurs sont des alcalins ou alcalino-terreux, de degrés d'hydratation IV ou VIII, qui viennent rompre les ponts entre les différents cations formateurs [136]. Il en résulte des atomes d'oxygène non-pontants, chargés négativement, compensés par les cations modificateurs [137]. Cette dépolymérisation entraîne une diminution des températures de fusion facilitant la synthèse de certaines compositions vitreuses [133, 139].

(iii) Les cations intermédiaires correspondent aux cations pouvant, selon les cas, agir comme formateurs ou modificateurs de réseaux [136]. Ils correspondent à des atomes pouvant présenter une coordinence IV (formateur) ou supérieure, VI (modificateur), tels que les atomes d'aluminium, de fer, de titane ou de zinc [135, 137].

2. Les verres borosilicatés

Les verres borosilicatés présentent une structure basée sur des atomes de silicium et de bore (en coordinence III et IV) pontés par des atomes d'oxygène [137]. Cependant, contrairement à ceux de la plupart des cations formateurs, les réseaux à base d'atome de bore ne sont pas systématiquement dépolymérisés en présence de cations modificateurs. Comme l'illustre la **Figure 16**, l'incorporation de cations alcalins dans un verre borosilicaté conduit à l'augmentation de la quantité de bore en coordinence IV [137]. P.J. Bray *et al.* ont décrit cette augmentation par le taux de N_4 (quantité de $B^{[4]}/(B^{[4]}+B^{[3]})$, usuellement quantifié par RMN [140]. Cette formation de $B^{[4]}$ augmente en fonction de la quantité d'alcalin, jusqu'à un maximum (obtenu pour un rapport alcalin/bore ~0,5) et présente un taux de N_4 maximal si la taille du cation alcalin est faible [141, 142]. De plus, l'augmentation du nombre de $B^{[4]}$ conduit à une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène non-pontants (NBO) liés au bore et au silicium [138, 143]. Cette augmentation requiert alors une quantité importante de cations afin d'équilibrer les charges du réseau. Les atomes de bore en coordinence III présents dans les verres borosilicatés peuvent être de deux types [136].

(i) Les atomes de $B^{[3]}$ symétriques, définis par le taux N_{3A} ($N_{3A}= B^{[3]}_{sym} / (B^{[3]}+ B^{[4]})$)

(ii) Les atomes de $B^{[3]}$ asymétriques, définis par le taux N_{3S} ($N_{3S}= B^{[3]}_{asym} / (B^{[3]}+ B^{[4]})$).

En effet, les atomes de $B^{[3]}$ sont usuellement organisés symétriquement sous forme d'anneaux [144]. Ceux-ci sont typiquement formés à partir de 3 ou 5 atomes de bore, dont un ou plusieurs de ces atomes peuvent être en coordinence IV [136]. Les autres atomes de $B^{[3]}$, asymétriques, présentent une structure moins régulière ainsi qu'une quantité de NBO supérieure [140]. Cependant, au sein des structures symétriques les atomes de $B^{[3]}$ possèdent 0 ou 3 NBO [144].

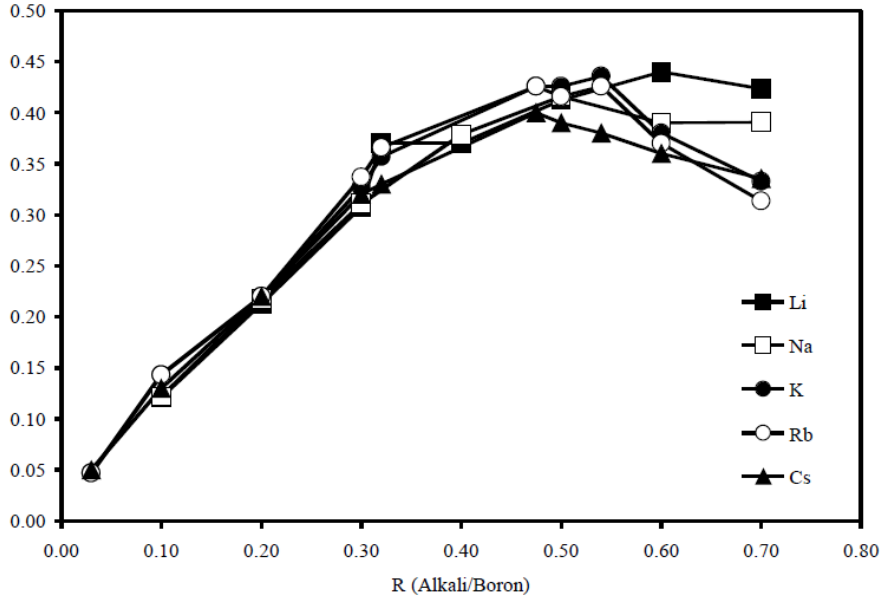


Figure 16. Evolution du taux de N_4 en fonction du rapport molaire alcalins/bore introduit dans la composition vitreuse (figure issue de l'article de S. Kroeker *et al.* [141]).

Afin d'identifier la connectivité du bore et du silicium, la méthode la plus utilisée est la spectroscopie RMN. L'identification des liaisons avec la RMN du ^{29}Si est possible dans le cas des borosilicates. Cependant, en présence d'aluminium, il n'est pas possible de distinguer les liaisons Si-O-Al des liaisons Si-O-B [145]. Dans le cadre de l'étude de géopolymères en présence de bore, la RMN du ^{11}B est donc privilégiée. La **Figure 17** présente un spectre de RMN du ^{11}B dans lequel deux zones sont identifiables. Entre 20 et 5 ppm, un large pic contient deux contributions de $B^{[3]}$, qui sont respectivement attribuées aux atomes de $B^{[3]}$ symétriques (15 ppm) et asymétriques (10 ppm) [146]. K.J.D Mackenzie a aussi identifié, vers 5 ppm, une contribution liée à des atomes de $B^{[3]}$ asymétriques présentant un atome d'oxygène non-pontant [54]. La zone centrée à 0 ppm est associée aux atomes de $B^{[4]}$ et L.S. Du *et al.* ont montré qu'il était possible d'identifier la connectivité entre les atomes de bore et de silicium dans cette zone

[147]. Les contributions des atomes de $B^{[4]}$ liés à 2, 3 ou 4 atomes de Si sont ainsi visibles à environ 2, 0 et -2 ppm respectivement [146].

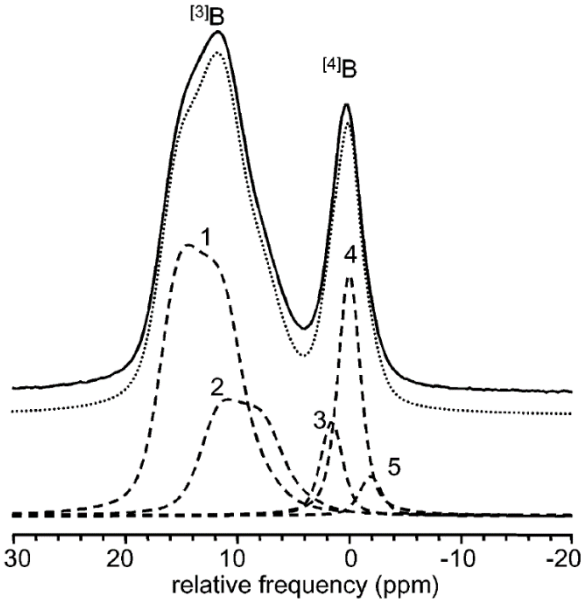


Figure 17. Spectre RMN du ^{11}B décomposé en cinq contributions associées à des atomes de (1) $B^{[3]}$ sous forme symétrique, (2) $B^{[3]}$ sous forme asymétrique, (3) $B^{[4]}$ lié à 2 atomes de Si, (4) $B^{[4]}$ lié à 3 atomes de Si et (5) $B^{[4]}$ lié à 4 atomes de Si (figure issue de l'article de L.S. Du *et al.* [146]).

Les verres borosilicatés sont composés d'un mélange d'atomes de bore en coordinence III et IV, avec notamment des environnements symétrique ou asymétrique pour les atomes de $B^{[3]}$.

3. Les verres phosphoaluminosilicatés

Les verres de phosphates sont composés de tétraèdres de phosphore dont la liaison avec l'un des atomes d'oxygène est double [148]. Au sein d'un réseau vitreux, ces tétraèdres peuvent présenter jusqu'à trois atomes d'oxygène pontants [54]. Ils sont ainsi définis comme les orthophosphates (PO_4^{3-}, Q^0, isolés), les pyrophosphates ($P_2O_7^{4-}$, Q^1, isolés), les polyphosphates (PO_4^{3-}, Q^2, chaines) ou cyclophosphates (PO_4^{3-}, Q^2, anneaux) et les ultraphosphates (PO_4^{3-}, Q^3, structure tridimensionnelle) [149, 150]. Au sein des compositions vitreuses, le phosphore est généralement associé à des cations alcalins/alcalino-terreux, de l'aluminium, du fluor, du bore ou des aluminosilicates [151].

Les verres phosphoaluminosilicatés sont ceux qui se rapprochent le plus des matériaux géopolymères. Au sein de ces verres, les atomes de phosphore forment préférentiellement un

réseau avec les atomes d'aluminium disponibles, et n'interagissent pas avec les atomes de silicium [152]. Ainsi les atomes d'aluminium, quelle que soit leur coordinence, se lient avec les différentes entités de phosphate, mais le taux de liaisons Al-O-P dépend des taux d'introduction respectif d'aluminium et de phosphore [153, 154]. L'ajout de cation alcalin, le plus couramment du sodium, entraîne une dépolymérisation du système et favorise la présence d'atomes de phosphore Q^1 et Q^2 [151]. Cette présence de cation alcalin peut cependant conduire à la formation de liaisons entre les atomes de silicium et d'aluminium [155]. La structure des verres phosphoaluminosilicatés résulte donc en un réseau aluminophosphaté, où les tétraèdres de phosphore et d'aluminium sont fortement connectés. La formation de ce réseau nécessite une importante quantité d'alcalin pour la compensation de charge, ce qui résulte en l'augmentation de la polymérisation du réseau silicaté [152].

De manière à caractériser les différents réseaux présents dans ces verres, la RMN est couramment utilisée. En effet, l'étude des spectres de la RMN du ^{31}P permet d'identifier le nombre d'atomes d'oxygène pontants pour chaque atome de phosphore : Q^0 (de 12 à -7 ppm), Q^1 (de 6 à -20 ppm), Q^2 (de -18 à -25 ppm) et Q^3 (de -32 à -47 ppm) (**Figure 18.A**) [54, 156]. L'étude de la position précise de chaque contribution permet d'identifier la nature des espèces liées aux atomes de phosphore. Par exemple, les atomes de phosphore Q^1 peuvent présenter une contribution à 5,5, 4,0 ou 1,1 ppm selon qu'ils soient liés à des atomes d'aluminium, de silicium ou de phosphore [154, 157, 158]. La connectivité entre les atomes d'aluminium et de phosphore peut aussi être observée avec la RMN du ^{27}Al (**Figure 18.B**) [157]. En effet, les contributions d'$Al^{[4]}$, $Al^{[5]}$ et $Al^{[6]}$ sont respectivement à environ 58, 30 et 0 ppm dans les structures aluminosilicatées [54]. Mais lorsque l'aluminium est lié à du phosphore, ces contributions se décalent à 47, 14 et -13 ppm [159, 160].

Les verres phosphoaluminosilicatés présentent différents réseaux, à base de phosphore-aluminium et d'aluminium-silicium, avec peu d'interactions phosphore-silicium.

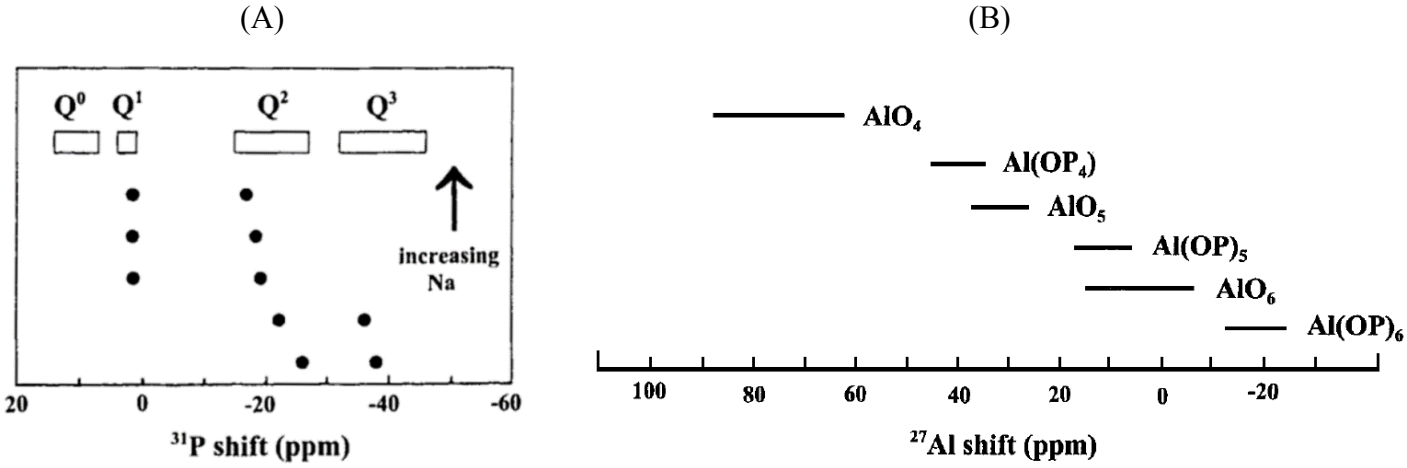


Figure 18. Position des contributions RMN **(A)** des espèces Q^0, Q^1, Q^2 et Q^3 du ^{31}P, en fonction de la quantité de sodium présent dans un verre de phosphate et **(B)** du ^{27}Al lié ou non à des atomes de phosphore (figures issues des articles de R.K. Brow *et al.* [156] et K.J.D Mackenzie [54]).

VI. L'OBJECTIF DE L'ETUDE

L'objectif de cette thèse est de valoriser les argilites du Callovo-Oxfordien (excavées lors de la mise en place et du fonctionnement de Cigéo) sous forme d'un coulis injectable pouvant être utilisé au sein du site de Cigéo. Le coulis ainsi développé doit présenter une viscosité modérée (0,5-5,0 Pa.s), une durée pratique d'utilisation élevée (> 24 heures) et une valeur de pH après consolidation comprise entre 10 et 11. Afin d'atteindre ces spécificités, une valorisation sous forme de liant alcalinement activé a été envisagée. Le développement de ce liant à base d'argilites, s'est organisé selon trois axes d'étude :

(i) Déterminer les évolutions structurales des argilites lors du traitement thermique et lors de l'activation alcaline des argilites du Callovo-Oxfordien.

(ii) Comprendre l'effet des différents additifs sur un géopolymère de référence afin d'optimiser sa valeur de pH et sa durée pratique d'utilisation.

(iii) Valider la formulation finale du liant (à partir d'argilite, de métakaolin et d'additif inorganique), au vu de ses propriétés d'usage et de sa structure.

VII. REFERENCES

[1] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, Vibration Spectroscopy, 31 (2003) 1-10.
[2] I. Bibi, J. Icenhower, N.K. Niazi, T. Naz, M. Shahhid, S. Bashir, Clay minerals: structure, chemistry, and significance in contaminated environments and geological CO_2 sequestration, Environmental materials and waste, (2016) 543-567.
[3] W.F. Bleam, Clay Mineralogy and Clay Chemistry, Soil and Environmental Chemistry, 2nde Edition (2012) 85-116.
[4] P. Dupont, G. Aussedat, Y. Descantes, JS Guedon, Granulats. Origines et caractéristiques, Techniques de l'Ingénieur, C902 (2007).
[5] C.A. Jouenne, Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux, Edition Septima, Paris, France (1980).
[6] A.C. Iyasara, E.C. Stan, O. Geoffrey, M. Joseph, N.N. Patrick, N. Benjamin, Influence of grog size on the performance of NSU clay-based dense refractory bricks, American Journal of the Materials Science and Technology, 4 (2016) 7-12.
[7] B.B. Lazaro, Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance, Review of the Real Academia de Ciensas de Zaragoza, 70 (2015) 1-33.
[8] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Structure and mineralogy of clay minerals, Developments in Clay Science, 1 (2006) 19-96.
[9] G. Lagaly, The « layer charge » of regular interstratified 2:1 clay minerals, Clays and Clay Minerals, 27 (1979) 1-10.
[10] Andra, Dossier 2005 Argile, Andra, Chatenay-Malabry, France (2005).
[11] B. Yven, S. Sammartino, Y. Geraud, F. Homand, S. Villieras, Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin), Mémoire de la Société Géologique de France, 178 (2007) 73-90.
[12] J.C. Robinet, Minéralogie, porosité et diffusion des solutés dans l'argilite du Callovo-Oxfordien de Bure, (Meuse/Haute-Marne, France) de l'échelle centimétrique à micrométrique, Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2008).
[13] M. Belmokhtar, Contributions à l'étude du comportement thermos-hydro-mécanique de l'argilite du Callovo-Oxfordien (France) et de l'argile à Opalinus (Suisse), Thèse de doctorat, Université Paris-Est (2017).
[14] N. Texier-Mandoki, Valorisation des argilites de Bure : Données complémentaires sur les compositions minéralogiques pour la synthèse de géopolymères, Document techniques de l'Andra, CGNTASCM160027 (2016).
[15] J. Gotze, Y. Pan, A. Muller, L. Kotova, D. Cerin, Trace element compositions and defect structures of high-purity quartz from the southern Ural region, Russia, Minerals, 7 (2017) 189-198.
[16] P.E .Ciullo, Industrial minerals and their uses, Noyes Publication, Westwood, USA (1996).
[17] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, Journal of Materials Science, 42 (2007) 729-746.
[18] A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, E. Brendler, The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders, Applied Clay Science, 46 (2009) 300-304.
[19] M. Foldvari, Handbook of thermogravometric system of minerals and its use in geological practice, Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, 213 (2011).
[20] B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin, Applied Clay Science, 73 (2013) 2-10.
[21] M.Olszak-Humienik, M. Jablonski, Thermal behavior of natural dolomite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119 (2015) 2239-2248.
[22] J. Davidovitz, Geopolymer: Chemistry and Application, Institut Géopolymère, St Quentin, France, (2008).
[23] N. Ye, J. Zhu, J. Liu, Y. Li, X. Ke, J. Yang, Influence of thermal treatment on phase transformation and dissolubility of aluminosilicate phase in red mud, MRS Proceeding, 1488 (2012).
[24] A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements, Construction and Building Materials, 25 (2011) 2805-2812.
[25] N. Hu, D. Bernsmeier, G.H. Grathoff, L.N. Warr, The influence of alkali activator type, curing temperature and gibbsite on the geopolymerization of an interstratified illite-smectite rich clay from Friedland, Applied Clay Science, 135 (2017) 386-393.
[26] A. Marsh, A. Heath, P. Patureau, M. Evernden, P. Walker, Phase formation behaviour in alkali activation of clay mixtures, Applied clay Science, 175 (2019) 10-21.
[27] E. Yousefi, B. Majidi, Effects of free quartz on mechanical behaviour of kaolinite based geopolymers, Materials Technology, 26 (2011) 96-99.
[28] Q. Wan, F Rao, S. Song, D.F. Cholico-Gonzalez, N.L. Ortiz, Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand, Cement and Concrete Composites, 80 (2017) 115-122.

[29] C.K. Yip, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J Van Deventer, Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymer, Cement and Concrete Composites, 30 (2008) 979-985.
[30] S. Selmani, Formulation de liants aluminosilicates à partir de différentes argiles tunisiennes, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2015).
[31] N. Essaidi, P. Leybros, E. Joussein, S. Rossignol, The role of alkaline earth ions in geopolymer binder formation, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 37 (2017) 83-92.
[32] Y.J.N. Djobo, A. Elimbi, J.D. Manga, I.B.D.L. Ndjock, Partial replacement of volcanic ash by bauxite and calcined oyster shell in the synthesis of volcanic ash-based geopolymers, Construction and Building Materials, 113(2016) 673-681.
[33] M.F. Zawrah, R.A. Gado, R.M. Khattab, Optimization of slag content and properties improvement of metakaolin-slag geopolymer mixes, The Open Materials Science Journal, 12 (2018) 40-57.
[34] J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer, Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers, International Journal of Mineral Processing, 66 (2002) 121-143.
[35] C.K. Yip, G.C. Luckey, J.S.J Van Deventer, The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicatehydrate at the early stage of alkaline activation, Cement and Concrete Research, 35 (2005) 1688-1697.
[36] J. Peyne, J. Gautron, J. Doudeau, E. Joussein, S. Rossignol, Influence of calcium addition on calcined brick clay based geopolymers: a thermal and FTIR spectroscopy study, Construction and Building Materials, 152 (2017) 794-803.
[37] A. Gharzouni, L .Ouamara, I. Sobrados, S. Rossignol, Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: effect of aluminum and calcium availability, Journal of Non-Crystalline Solids, 484 (2018) 14-25.
[38] J. Peyne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol, Feasibility of producing geopolymer bonder based on a brick clay mixture, Ceramics International, 43 (2017) 9860-9871.
[39] C.K. Yip, G.C. Luckey, J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Effect of calcium silicate sources on geopolymerization, Cement and Concrete Research, 38 (2008) 554-564.
[40] G.M. Canfield, J. Eichler, K. Griffith, J.D. Hearn, The role of calcium in blended fly ash geopolymers, Journal of Material Science, 49 (2014) 5922-5933.
[41] A.O. Purdon, The action of alkali on blast furnace slag, Journal of the Society of Chemical Industry, 59 (1949) 191-202.
[42] V.D. Glukhovsky, Soil silicate based product and structures. Gosstroiizdat Publish, Kiev, URSS, (1957).
[43] J. Davidovits, Geopolymer, Inorganic polymeric new materials, Journal of Thermal Analysis, 37 (191) 1633-1656.
[44] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, Journal of Materials Science, 42 (2007) 2917-2933.
[45] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerization of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing, 59 (2000) 247-266.
[46] J. Davidovits, Geopolymers and geopolymeric materials, Journal of Thermal Analysis, 35 (1989) 429-441.
[47] T. Bakharev, Thermal behaviour of geopolymers prepared using class-F fly ash and elevated temperature curing, Cement and Concrete Research, 36 (2006) 1134-1147.
[48] I. Capasso, I. Lirer, A. Flora, C. Ferone, R. Cioffi, D. Caputo, B. Liguori, Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers, Journal of Cleaner Production, 220 (2019) 65-73.
[49] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Colas, J. Sanz, I. Sobrados, J.L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling, the reactivity of silicate solutions: a FTIR, Raman and NMR study, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 503 (2016) 101-109.
[50] X. Ya, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry, Thermochemica Acta, 493 (2009) 49-54.
[51] J.L. Provis, J.S.J. Van Deventer, Geopolymers, structure, processing, and industrial applications, CRC Press, Washington, USA, (2009).
[52] V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers, Materials Letters, 57 (2003) 1477-1482.
[53] E. Prud'Homme, P. Michaud, E. Joussein, A. Smith, C. Peyratout, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Geomaterial foams: role assignment of raw materials in the network formation, Journal of Sol-Gel technology, 61 (2012) 436-448.
[54] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, Multinuclear solid-state NMR of Inorganic Materials, Pergamon Materials Series 6, Elsevier Science, Oxford, UK (2002).
[55] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossingol, Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 511 (2016) 212-221.
[56] G. Engelhardt, D. Michel, High-resolution solid state NMR of silicates and zeolites, John Wiley & Sons, New York (1987).

[57] G. Engelhardt, Solid-state NMR spectroscopy applied to zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis, 58 (1991) 285-315.
[58] P. Steins, Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2014).
[59] S.M. Chemtob, G.R. Rossman, J.F. Stebbins, Natural hydrous amorphous silica: quantitation of network speciation, and hydroxyl content by ^{29}Si MAS NMR and vibrational spectroscopy, American Mineralogist, 97 (2012) 203-211.
[60] M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, E. Srasra, Simplified synthesis of silicophosphate materials using an activated metakaolin as a natural source of active silica, Applied Clay Science, 158 (2018) 169-176.
[61] J.G. Vial, Soluble silicates: their properties and uses, ACS Monograph Series, New York, USA, (1952).
[62] A. Debihelova, E. Ruzinska, D. Spisiak, The sodium water glass in surface treatment of chordophones, Materials Science Forum, 818 (2015) 181-184.
[63] M. Stachowicz, K. Granat, D. Nowak, Application of microwaves for innovative hardening of environment-friendly water glass moulding sands used in manufacture of cast-steel casting, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 11 (2011) 209-219.
[64] R.K. Iler, The chemistry of silica, Wiley, New York, USA, (1979).
[65] A. Paul, Chemistry of Glasses, Chapman and Hall, New York, USA, (1982).
[66] A. Autef, Formulation géopolymère : influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2013).
[67] J.C. Swanepoel, C.A. Strydom, Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, Applied Geochemistry, 17 (2002) 1143-1148.
[68] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69 (2005) 5557-5566.
[69] H. Cho, A.R. Felmy, R. Craciun, J.P. Keenum, N. Shah, D.A. Dixon, Solution state structure determination of silicate oligomers by 29 Si NMR and molecular modeling, Journals of American Chemical Society, 128 (2006) 2324-2235.
[70] C.T.G Knight, R.J. Balec, S.D. Kinrade, The structure of silicate anion in aqueous alkaline solutions, Angewandte Chemie, 46 (2007) 8148-8152.
[71] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Absi, S. Rossignol, Determination of the polymerization degree of various alkaline solutions: Raman inverstigation, Journal of sol-gel Science and Technology, 83 (2017) 1-11.
[72] A. Depla, D. Lesthaeghe, T.S. Van Erp, A. Aerts, K. Houthoufd, F. Fan, C. Li, V. Van Speybroeck, M. Warquier, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, ^{29}Si NMR and UV-Raman investigation of initial oligomerization reaction pathways in acid-catalyzed silica sol-gel chemistry, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 3562-3571.
[73] L. Vidal, A. Gharzouni, S. Rossignol, Alkaline silicate solutions: an overview of their structure, reactivity and applications, Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Springer, Switzerland, (2016) 181-204.
[74] J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44 (2005) 8899-8908.
[75] M. Arnoult, M. Perronnet, A. Autef, S. Rossignol, How to control the geopolymer setting time with the alkaline silicate solution, Journal of Non-Crystalline Solids, 495 (2018) 56-66.
[76] L. Vidal, Contrôle de l'interaction entre des espèces siliceuses et des espèces aluminosilicatées en présence d'une solution alcaline, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2016).
[77] A. Bourlon, Physico-chimie et rhéologies des géopolymères frais pour la cimentation des puits pétroliers, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2010).
[78] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution, Journal of Non-Crystalline Solids, 352 (2006) 5541-5555.
[79] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel, J.B. d'Espinose de Lacaillerie, Flow properties of MK-based geopolymer paste. A comparative study with standard Portland cement pastes, Soft Matter, 10 (2014) 1134-1141.
[80] A. Poulesquen, F. Frizon, D. Lambertin, Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011) 3565-3571.
[81] C.B. Cheah, M.H. Samsudin, M. Ramli, W.K. Part, L.E. Tan, The use of high calcium wood ash in the preparation of ground granulated blast furnace slag and pulverized fly ash geopolymer: a complete microstructural and mechanical characterization, Journal of Cleaner Production, 156 (2017) 114-123.
[82] N. Michau, X. Bourbon, Coulis cimentaire pour remplissage d'un espace annulaire autour d'une alvéole de stockage de déchets radioactifs creusée dans un milieux argileux, Brevet d'invention, n°1463330 (2016).
[83] NF ISO 10390, Qualité du sol – détermination du pH.
[84] V. Rasanen, V. Penttala, The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension, Cement and Concrete Research, 34 (2004) 813-820.

[85] G. Ascensao, M.P. Seabra, J.B. Aguiar, J.A. Labrincha, Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability, Journal of Cleaner Production, 148 (2017) 23-30.
[86] M. Cyr, P. Rivard, F. Labrecque, A. Daidié, High-pressure device for fluid extraction from porous materials: application to cement-based materials, Journal of American Ceramic Society, 91 (2008) 2653-2658.
[87] N.K. Sharma, S.K. Swain, U.C. Sahoo, Stabilization of a clayey soil with fly ash and lime: a micro level investigation, Geotechnical and Geological Engineering, 30 (2012) 1197-1205.
[88] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, Journal of Non-Crystalline Solids, 410 (2015) 127-134.
[89] A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2016).
[90] H.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers, Industrial and Engineering Chemistry Research, 41 (2002) 4550-4558.
[91] M. Zajac, J. Skocek, F. Bullerjahn, M.B. Haha, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminosilicate (CSA) type cements, Cement and Concrete Research, 84 (2016) 62-75.
[92] R.P. William, A.V. Riessen, Development of alkali activated borosilicate inorganic polymers (AABSIP), Journal of European Ceamic Society, 31 (2011) 1513-1513.
[93] J. Wang, F. Li, P. Du, D. Xu, N. Xie, X. Cheng, Y. Liu, Effect of zeolite on waste based alkali-activated inorganic binder efflorescence, Construction and Building Materials, 158 (2018) 683-690.
[94] S. Sha, S. Li, R. Liu, Z. Li, Q. Zhang, Experimental study on performance of cement-based grouts admixed with fly ash, bentonite, superplasticizer and water glass, Construction and Building Materials, 161 (2018) 282-291.
[95] A. Aboulayt, R. Jaafry, H. Samouh, A.C. El-Idrissi, E. Roziere, R. Moussa, A. Loukili, Stability of a new geopolymer grout: rheological and mechanical performances of metakaolin-fly ash binary mixtures, Construction and Building Materials, 181 (2018) 420-436.
[96] Q.G. Hoang, Etude de la ségrégabilité des coulis cimentaires sous cisaillement, Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise, (2016)
[97] CIMbéton, Les bétons : formulation, fabrication et mise en œuvre, Collection Technique Cimbéton, Paris, France (2013)
[98] S. Perret, G. Ballivy, D. Palardy, R. Laporte, Formulation of high-performance cements grouts for the rehabilitation of heritage masonry structures, Geotechnical Special Publication, 72 (2003) 1243-1234.
[99] K.H. Khayat, Viscosity-enhancing admixtures for cement-based materials – an overview, Cement and Concrete Composites, 20 (1998) 171-188.
[100] Andra, Rapport d'activité R&D 2016, Andra, Châtenay-Malabry, France (2016).
[101] A.C. El-Idrissi, E. Rozière, A. Loukili, S. Darson, Design of geopolymer grouts : the effects of water content and mineral precursor, European Journal of Environmental and Civil Engineering, 22 (2016) 628-649.
[102] T. Tanupabrungsun, D. Young, B. Brown, S. Nesic, Construction and verification of Pourbaix diagram for CO_2 corrosion of mild steel valid up to 250 °C, NACE – International Corrosion Conference Series, 4 (2012) 3329-3344.
[103] C.Wolff, Viscosité, Techniques de l'ingénieur, R2350 (1982).
[104] B. Le Neindre, Viscosité, Définitions et dispositifs de mesure, Techniques de l'ingénieur, K478 (2004).
[105] Brookfield, Brookfield DV2T viscometer – Operating Instructions, Brookfield Manuals, Massachusetts, USA, (2016).
[106] A. Favier, G. Habert, N. Roussel, J.B. D'Espinose de Lacaillerie, A multinuclear static NMR study of geopolymerisation, Cement and Concrete Research, 75 (2015) 104-109.
[107] R. Trimurtiningrum, J.E. Januarti, Geopolymer Grout Material, Materials Science Forum, 841 (2016) 40-47.
[108] N. Li, Z. Zhang, C. Shi, J. Zhang, Some progresses in the challenges for geopolymer, Conference Series: Materials Science and Engineering, 431 (2018) 22003-22013.
[109] A. Aboulayt, M. Riahi, M.O. Touhami, H. Hannache, M. Gomina, R. Moussa, Properties of metakaolin based geopolymer incorporating calcium carbonate, Advanced Powder Technology, 28 (2017) 2393-2401.
[110] G.M. Tsaousi, I. Doumi, D. Panias, Characterization of the properties of perlite geopolymer pastes, Materiales de Construccion, 66 (2016) 1-8.
[111] D. Savoye, G. Mathieu, F. Rolando, Ouvrages en béton de réception, transfert, traitement ou stockage de l'eau ou des liquides – terminologie de base des bétons et revêtements applicables aux travaux neufs, Techniques de l'ingénieur, C3670 V2 (2018).
[112] M.B. Karakoc, I. Turkmen, M.M. Maras, F. Kantarci, R. Demirboga, M.U. Toprak, Mechanical properties and setting time of geopolymer paste and mortar produced from ferrochrome slag, Proceeding of International Conference on Renewable Energy Research and Application, (2013) 52-57.
[113] M. Chi, R. Huang, Y.C. Liu, Effect of alkali-activators on the setting time and compressive strength for alkali-activated fly ash mortar, Environment, Energy and Sustainable Development, (2013) 809-812.

[114] L. Vidal, E. Joussein, J. Absi, S. Rossignol, Coating of unreactive and reactive surfaces by aluminosilicate binder, Ceramics International, 43 (2017) 1819-1829.
[115] K. Vance, A. Dakhane, G. Sant, N. Neithalath, Observations on the rheological response of alkali-activated fly ash suspensions: the role of activator type and concentration, Rheological Acta, 53 (2014) 843-855.
[116] N.K. Lee, H.K. Lee, Setting and mechanical properties of alkali-activated fly ash/slag concrete manufactured at room temperature, Construction and Building Materials, 47 (2013) 1201-1209.
[117] M. Romagnoli, P. Sassatelli, M.L. Gualtieri, G. Tari, Rheological characterization of fly ash-based suspensions, Construction and Building Materials, 65 (2014) 526-534.
[118] A.A. Aliabdo, A.E.M.A. Elmaty, H.A. Salem, Effect of water addition, plasticizer and alkaline solution constitution on fly ash based geopolymer concrete performance, Construction and Building Materials, 121 (2016) 694-703.
[119] A.L. Wijaya, J.J. Ekaputri, T. Triwulan, Factors influencing strength and setting time of fly ash based-geopolymer paste, MATEC Web of Conferences, 138 (2017).
[120] K. Hemra, S. Yamaguchi, T. Kobayashi, P. Aungkavattana, S. Jiemsiriliers, Compressive strength and setting time modification of class C fly ash-based geopolymer partially replaced with kaolin and metakaolin, Key Engineering Materials, 766 (2017) 157-163.
[121] I. Perna, T. Hanzlicek, The setting time of a clay-slag geopolymer matrix: the influence of blast-furnace-slag addition and the mixing method, Journal of Cleaner Production, 112 (2015) 1150-1155.
[122] M.N.S. Hadi, H. Zhang, S. Parkinson, Optimum mix design of geopolymer pastes and concretes cured in ambient condition based on compressive strength, setting time and workability, Journal of Building Engineering, 23 (2019) 301-313.
[123] J. Xie, J. Wang, R. Rao, C. Wang, C. Fang, Effects of combined usage of GGBS and fly ash on workability and mechanical properties of alkali activated geopolymer concrete with recycled aggregate, Composites Part B, 164 (2019) 179-190.
[124] A.I. Laskar, R. Bhattacharjee, Effect of plasticizer and superplasticizer on rheology of fly-ash-based geopolymer concrete, ACI Materials journal, 110 (2013) 513-518.
[125] A. Antoni, S.W. Wijaya, J. Satria, A. Sugiarto, D. Hardjito, The use of borax in deterring flash setting of high calcium fly ash based geopolymer, Materials Science Forum, 857 (2016) 416-420.
[126] C.L. Nicholson, R.A. Flecher, Geopolymers and methods for their production, Brevet d'invention n°01130 A1 (2005).
[127] J.J. Chang, W. Yeih, C.C. Hung, Effects of gypsum and phosphoric acid on the properties of sodium silicate-based alkali-activated slag pastes, Cement and Concrete composites, 27 (2005) 85-91.
[128] H. Liu, J.G. Sanjayan, Y. Bu, The application of sodium hydroxide and anhydrous borax as composite activator of class F fly ash for extending setting time, Fuel, 206 (2017) 534-540.
[129] A. Wongkvanklom, V. Sata, J.G. Sanjayan, P. Chindaprasirt, Setting time, compressive strength and sulfuric acid resistance of a high calcium fly ash geopolymer containing borax, Engineering and Applied Science Research, 45 (2018) 89-94.
[130] C. Gong, N.Yang, Effect of phosphate on the hydration of alkali-activated red mud-slag cementitious material, Cement and Concrete Research, 30 (200) 1013-1016.
[131] L. Kalina, V. Bilek, R. Novotny, M. Moncekova, J. Masilko, J. Koplik, Effect of Na_3PO_4 on the hydration process of alkali-activated blast furnace slag, Materials, 9 (2016) 395-404.
[132] H.W. Nugteren, V.C.L. Butselaar-Orthlieb, M. Izquierdo, G.J. Witkamp, M.T. Kreutzer, High strength geopolymers from fractionated and pulverized fly ash, World of Coal Ash Conference (2009).
[133] G.N. Greaves, A. Fontaine, P. Largarde, D. Raoux, S.J. Gurman, Local structure of silicate glasses, Nature, 293 (1981) 611-616.
[134] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, Journal of American Chemical Society, 54 (1932) 3841-3851.
[135] W. Vogel, Glass Chemistry, Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1992).
[136] Z.H. Jiang, Q.Y. Zhang, The structure of glass: a phase equilibrium approach, Progress in Materials Science, 61 (2014) 144-215.
[137] J. Phalippou, Verres – aspects théoriques, Techniques de l'Ingénieur, AF3600 V1 (2017).
[138] D. Moncke, G. Tricot, A.Wintestein-Beckmann, L. Wondraczek, E.I. Kamitsos, On the connectivity of borate tetrahedral in borate and borosilicate glasses, Journal of Physical Chemistry B, 56 (2015) 203-211.
[139] M. Sitarz, Influence of modifying cations on the structure and texture of silicate-phosphate glasses, Journal of Molecular Structure, 887 (2008) 237-248.
[140] W.J. Dell, P.J. Bray, ^{11}B NMR studies and structural modelling of Na_2O-B_2O_3-SiO_2 glasses of high soda content, Journal of Non-Crystalline Solids, 58 (1983) 1-16.
[141] S. Kroeker, P. Aguiar, A. Cerquiera, J. Okoro, W. Clarida, J. Doerr, M. Olesiuk, G. Ongie, M. Affatigato, S.A. Feller, Alkali dependence of tetrahedral boron in alkali borate glasses, Physics and Chemistry of Glasses, 47 (2006) 393-396.

[142] M. Neyret, M. Lenoir, A. Granhean, N. Massoni, B. Penelon, M. Malki, Ionic transport of alkali in borosilicate glass. Role of alkali nature on glass structure and on ionic conductivity at the glassy state, Journal of Non-Crystalline Solids, 410 (2015) 74-81.

[143] J. Xie, H. Tang, J. Wang, M. Wu, J. Han, C. Liu, Network connectivity and properties of non-alkali aluminoborosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 481 (2018) 403-408.

[144] P. Sengupta, K.K. Dey, R. Halder, T.G. Ajithkumar, G. Abraham, R.K. Mishra, C.P. Kauski, G.K. Dey, Vanadium in borosilicate glass, Journal of the American Ceramic Society, 98 (2015) 88-96.

[145] S. Sen, Temperature induced structural changes and transport mechanisms in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high resolution and high temperature NMR results, Journal of Non-Crystalline Solids, 253 (1999) 84-94.

[146] L.S. Du, J.F. Stebbins, Nature of Silicon-Boron Mixing in Sodium Borosilicate Glasses, A High-Resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study, Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 100063-10076.

[147] L.S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 315 (2003) 239-255.

[148] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Florida (2008).

[149] H. Grussaute, Les dopants phosphates dans les verres silicatés, Thèse de Doctorat, Université de Lille I, (1998).

[150] P. Sengupta, A review on immobilization of phosphate containing high level nuclear wastes within glass matrix – present status and future challenges, Journal of Hazardous Materials, 235 (2012) 17-28.

[151] R.J. Kirkpatrick, R. Brow, Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate-containing glasses: a review, olid State Nuclear Magnetic Resonance, 5 (1995) 9-21.

[152] R. Dupree, D. Hollard, M.G. Mortuza, J.A. Collins, M.W.G. Lockyer, Magic Angle spinning NMR of alkali phospho-alumino-silicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 112 (1989) 111-119.

[153] G. Tricot, B. Doumert, B. Revel, M. Bria, J. Trebosc, H. Vezin, Non-homogeneous distribution of Al^{3+} in doped phosphate glasses revealed by $^{27}Al/^{31}P$ solid state NMR, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 84 (2017) 137-142.

[154] J.M. Egan, R.M. Wenslow, K.T. Mueller, Mapping aluminium/phosphorus connectivities in aluminophosphate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 261 (2000) 115-126.

[155] R.R. Deshpande, L. Zhang, H. Eckert, Sol-gel synthesis of sodium-modified $AlPO_4$-SiO_2 glasses and structural characterization by solid state NMR, Journal of Material Chemistry,19 (2009) 1151-1159.

[156] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, The short range structure of sodium phosphate glasses I. MAS NMR studies, Journal of Non-Crystalline Solids, 116 (1990) 39-45.

[157] Y. Yu, M. Eden, Structure-composition relationships of bioactive borophosphosilicate glasses probed by multinuclear ^{11}B, ^{29}Si and ^{31}P solid state NMR, RSC Advances, 6 (2016) 101288-101303.

[158] H. Gan, P.C. Hess, Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses, American Mineralogist, 77 (1992) 495-506.

[159] Y.S. Wang, J.L. Provis J.G. Dai, Role of soluble aluminium species in the activating solution for synthesis of silico-aluminophosphate geopolymers, Cement and Concrete Composites, 93 (2018) 186-195.

[160] H. Celerier, J. Jouin, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Influence of various metakaolin raw materials on the water and fire resistance of geopolymers prepared in phosphoric acid, Journal of Non-Crystalline Solids, 500 (2018) 493-501.

CHAPITRE II

MATIERES PREMIERES, PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

I. INTRODUCTION 49
II. MATIERES PREMIERES UTILISEES 49
1. Sources minérales 49
2. Solutions alcalines silicatées 51
III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX 51
1. Protocole de préparation des argilites 51
2. Protocole de synthèse des liants 52
3. Protocole de coulage d'échantillons au sein de bloc d'argilites 53
4. Protocoles de traitement thermique des échantillons consolidés 54
5. Nomenclature 54
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION 55
1. Caractérisations physico-chimiques 55
a. Mesure de la mouillabilité (demande en eau) 55
b. Analyse de la distribution granulométrique 56
c. Mesure de la surface spécifique (BET) 56
d. Mesure de la masse volumique par pycnométrie 57
e. Mesure des valeurs de pH 57
2. Analyses structurales 57
a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) 57
b. Spectroscopie Raman 59
c. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) 60
d. Diffraction des rayons-X 62
3. Analyse microstructurale 64
4. Comportement thermique 64
a. Analyse par dilatométrie 64
b. Analyses thermodifférentielle et thermogravimétrique (ATD-ATG) 65
5. Mesures de viscosités 67
6. Propriétés d'usage 68
7. Chimiométrie 68
V. REFERENCES 71

I. INTRODUCTION

Ce chapitre introduit les différentes matières premières utilisées, les protocoles expérimentaux associés à la fonctionnalisation de l'argilite, la synthèse des matériaux de type géopolymère ainsi que les traitements thermiques des échantillons consolidés. Il décrit aussi les techniques de caractérisation physico-chimiques, structurales, microstructurales et thermiques employées, ainsi que les méthodes d'évaluation des propriétés d'usage et d'analyse de données mises en œuvre.

II. MATIERES PREMIERES UTILISEES

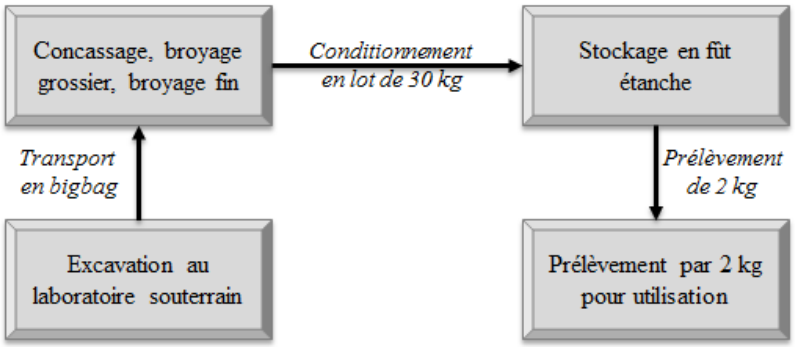
1. Sources minérales

Le **Tableau 1** regroupe les caractéristiques des différentes sources minérales utilisées au cours de ces travaux.

Les argilites du Callovo-Oxfordien et le métakaolin M1000 sont utilisés comme sources aluminosilicatées pour la synthèse des matériaux alcali-activés. Les argilites proviennent de la couche UA2 [1] du laboratoire souterrain[1] de l'Andra[2] et le **Schéma 1.** résume les différentes étapes de conditionnement et de préparation des argilites [2]. Par ailleurs, dans le but d'accroître leur réactivité, en vue d'une activation alcaline, ces argilites ont subi différents traitements thermiques détaillés en partie **III.1** (les évolutions résultantes de ces traitements seront développées dans le **Chapitre III**).

Le sablon et la chamotte sont employés comme renfort minéral inerte dans la formulation des matériaux alcalinement activés.

Schéma 1. Etapes du traitement et conditionnement de l'argilite.



[1] Commune de Bure, Meuse/Haute-Marne, France
[2] Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, 92298 Châtenay-Malabry, France.

Plusieurs additifs minéraux sont utilisés dans les différentes formulations et leurs caractéristiques sont regroupées dans le **Tableau 2.**

Tableau 1. Caractéristiques des sources minérales.

Nom	Abréviation	Fournisseur	d_{50} (µm)	S_{BET} (m^2/g)	Composition ($\%_{mass}$)
Argilites du Callovo-Oxfordien	A25	Andra[2]	17	38	SiO_2 : 57,1 Al_2O_3 : 15,7 CaO : 12,6
Métakaolin M1000	M1	Argical[3]	6	17	SiO_2 : 55,0 Al_2O_3 : 40,0
Sablon	Sd	Argeco[4]	190	6	SiO_2 : 95,6 $CaCO_3$: 4,6
Chamotte	Cc	Argical[3]	180	1	SiO_2 : 56,7 Al_2O_3 : 38,5

Tableau 2. Données relatives aux additifs minéraux utilisés.

Nom	Abréviation	Formule chimique	Fournisseur	Pureté ($\%_{mass}$)
Hydrogénophosphate de potassium	KP	K_2HPO_4	Acros-Organics[5]	99,0
Acide ortho phosphorique	P	H_3PO_4	VWR Chemicals[6]	85,0
Tétraborate de sodium	NaB	$Na_2B_4O_7$, 10 H_2O	Alfa Aesar[7]	99,0
Tétraborate de lithium amorphe	LiB	$Li_2B_4O_7$	Claisse[8]	99,5
Tétraborate de lithium cristallisé	LiB_{cr}	$Li_2B_4O_7$	Sigma-Aldrich[9]	98,0
Acide borique	B	H_3BO_3	Acros-Organics[5]	99,0
Colémanite	CaB	$Ca_2B_6O_{11}$, 5 H_2O	Ceradel[10]	76,2

[3] Imerys AGS, F-17270 Clérac, France.
[4] Argeco Développement, 47500 Fumel, France.
[5] Acros-Organics, Thermo Fisher Scientific, Geel, Belgique.
[6] VWR, F-94126, Fontenay sous-bois, France.
[7] Alfa Aesar, Haverhill, Massacchusetts, USA.
[8] Claisse, Malverne Panalytical, Malvern WR14 1XZ, United Kingdom.
[9] Sigma-Aldrich, Saint-Louis, Missouri, USA.
[10] Céradel, ZA du Prouet, Panazol, France.

2. Solutions alcalines silicatées

Les solutions alcalines silicatées employées sont préparées à partir de quatre solutions commerciales et de deux hydroxydes alcalins. Les données relatives à ces précurseurs sont regroupées dans le **Tableau 3**. Les solutions sont préparées par dissolution de l'hydroxyde alcalin (MOH, où M = Na ou K) dans la solution alcaline silicatée commerciale (S1, S2, S3 ou S4). Usuellement l'hydroxyde alcalin utilisé correspond à l'alcalin présent dans la solution. Dans le cas contraire, ou en présence de la solution mixte S4, il est nécessaire de préciser la nature de l'hydroxyde alcalin utilisé (voir partie **III.4**).

Tableau 3. Données relatives aux solutions de silicates et aux hydroxydes alcalins.

Nature	Abréviation	Fournisseur	Taux d'eau ($\%_{mass}$)	Masse volumique (g / cm^3)	Pureté ($\%_{mass}$)	Si/M (M = Na et/ou K)
Silicate de sodium	S2	Woellner[11]	64,2	1,36		1,70
Silicate de potassium	S1		76,0	1,18		1,70
	S3		59,4	1,51		0,67
Silicate mixte sodium-potassium	S4		62,0	1,38		1,79
Hydroxyde de potassium	KOH	Sigma-Aldrich[9]			97,0	
Hydroxyde de sodium	NaOH				85,2	

III. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1. Protocole de préparation des argilites

Les argilites du Callovo-Oxfordien sont tout d'abord préparées par une succession de trois traitements mécaniques : un concassage grossier (d_{50} < 5 cm), un broyage fin (d_{50} < 1 mm) et un broyage très fin (d_{50} < 100 µm). Ces trois traitements sont effectués sur l'intégralité du lot d'argilite sélectionné, sans fractionnement. Ceux-ci sont mis en œuvre après séchage à 40 °C du minerai, à l'aide d'un broyeur à mâchoires produit par Fritsch, puis d'un broyeur à pâles produit par Retsch et enfin d'un broyeur à billes (Φ = 4 cm).

[11] Woellner GmbH, Wöllnerstraße 26, D-67065 Ludwigshafen, Germany

Les argilites sont ensuite calcinées à des températures comprises entre 600 et 800 °C selon trois procédés différents dont les cycles thermiques sont présentés dans la **Figure 1.**

- La calcination en four statique s'effectue sous air par lot de 110 grammes dans une gazette réfractaire (lit de poudre de moins de 10 mm) (**Figure 1**).
- Le traitement en four rotatif est réalisé par lot de 700 grammes dans une cuve cylindrique, remplie à 25-30 %, maintenue en rotation (**Figure 1**).
- Le procédé flash[4] correspond à une calcination en continu, où la poudre est mise en mouvement par flux d'air et n'est exposée à la température cible (de 600 à 750 °C) qu'une fraction de seconde, conduisant à un cycle thermique très court (**Figure 1**).

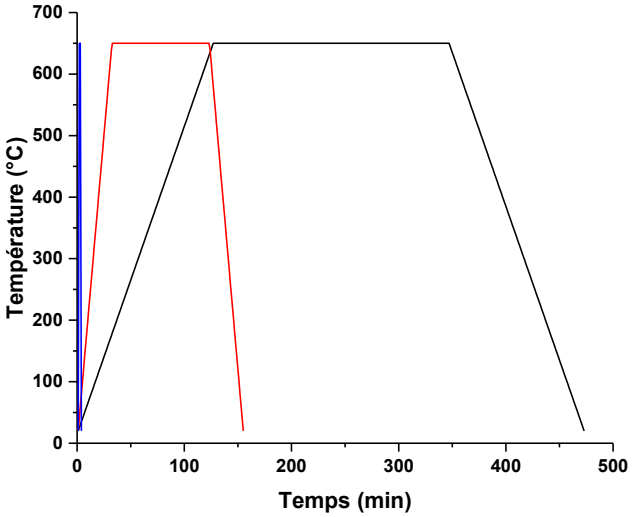


Figure 1. Cycles thermiques utilisés lors des calcinations à 650 °C en (—) four statique, (—) four rotatif et (—) four flash.

2. Protocole de synthèse des liants

Le protocole d'activation alcaline est présenté dans la **Figure 2.** Il consiste à malaxer la solution alcaline silicatée et la source aluminosilicatée (composée d'une ou d'un mélange de plusieurs sources) afin d'obtenir le mélange réactif. Si nécessaire, le ou les additifs sont incorporés dans le mélange réactif au cours du malaxage. Il est ensuite possible de couler le mélange réactif qui est conservé à température ambiante jusqu'à consolidation.

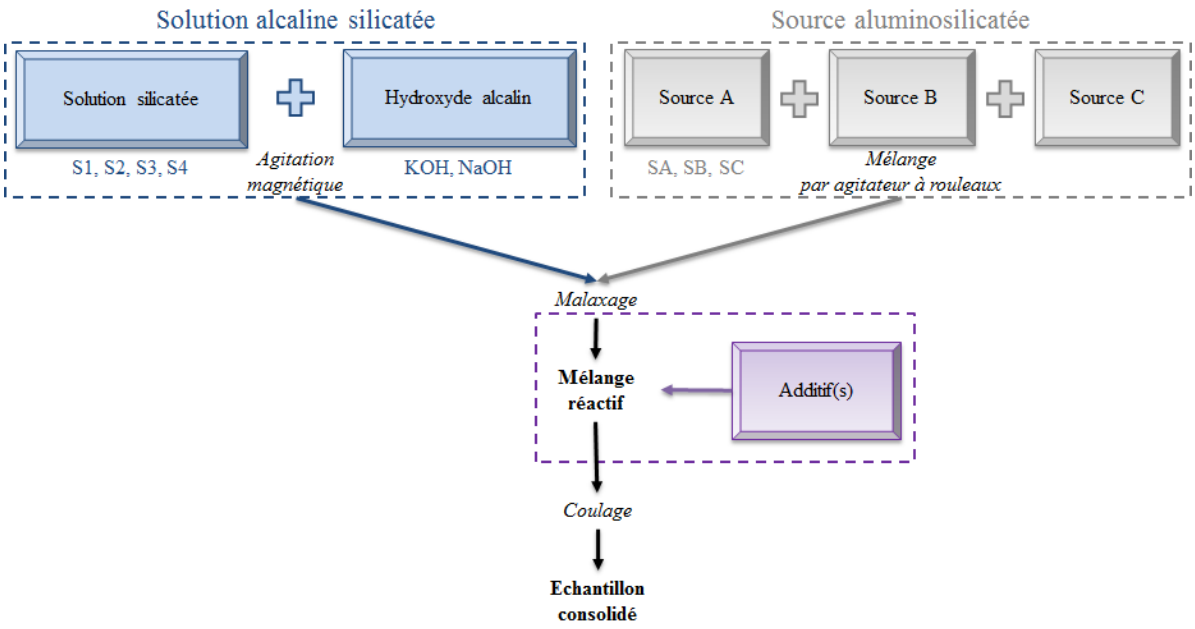


Figure 2. Protocole de préparation des différents échantillons.

3. Protocole de coulage d'échantillons au sein de bloc d'argilites

Afin de caractériser les interactions entre ces nouveaux liants et le milieu argileux, des essais de coulage dans des blocs d'argilites de Bure ont été réalisés.

Le **schéma 2** représente les différentes étapes de préparation des échantillons de liants coulés dans de l'argilite massive. Pour cela, des blocs d'argilites (Φ = 300 mm et H = 150 mm) fournis par l'Andra sont carottés (Φ = 30 mm et H = 80 mm). Les liants sont ensuite injectés à l'aide d'une pompe péristaltique au fond de ces réservations afin de les combler intégralement (a), ou d'enrober un cylindre (en géopolymère) symbolisant un élément qui serait mis en place *in situ* (b). Les échantillons sont ensuite conservés durant une durée variable (95 % HR et 20 °C).

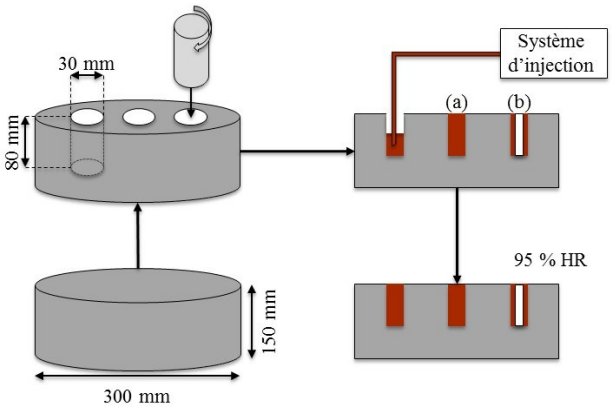


Schéma 2. Protocole de coulage de liants alcalinement activés dans un bloc d'argilites.

4. Protocoles de traitement thermique des échantillons consolidés

Des traitements thermiques à 800 °C sont effectués sur une partie des échantillons consolidés (après sept jours de consolidation à 20 °C et 95 % HR) afin d'étudier leur résistance thermique et les évolutions structurales induites par un flux thermique. Pour cela deux types de test sont mis en œuvre : une augmentation progressive de la température (1 °C/min) (**Figure 3**) et une exposition immédiate à 800 °C à l'aide d'un four ascenseur (**Figure 3**).

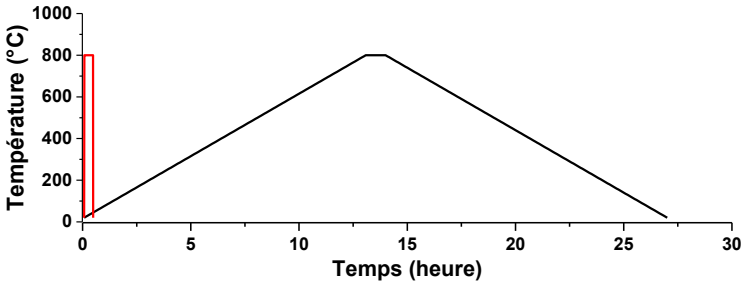


Figure 3. Protocoles de traitement thermique d'échantillons consolidés par (—) calcination classique et (—) choc thermique.

5. Nomenclature

Au cours de ce travail deux nomenclatures ont été utilisées et décrites dans le **Tableau 4.** La première décrit les solutions de silicates alcalins et la seconde la composition des différents mélanges réactifs. Dans le **Chapitre III**, pour plus de lisibilité, les nomenclatures utilisées pourront être simplifiées, dans ce cas les modifications seront précisées en en-tête de partie.

Tableau 4. Nomenclature décrivant les principaux échantillons.

Echantillonnage	Nomenclature
Solutions alcalines silicatées	S_M^r
Mélanges réactifs	$S_L SA_{1-x-y} SB_x SC_y^r Ad^{\%}$

Les codes utilisés correspondent à :

S : la solution alcaline silicatée commerciale (S1, S2, S3 et S4).

M : le cation alcalin (K, Na) ajouté sous forme d'hydroxyde.

r : le *ratio* Si/M, caractéristique de la quantité d'hydroxyde alcalin ajoutée.

L : le rapport solide sur liquide du mélange réactif.

SA, SB, SC : les sources aluminosilicatées.

x, y : respectivement, les taux d'insertion de source B et C.

Ad : le ou les additifs introduits dans le mélange.

% : le pourcentage massique d'additif inséré.

Par exemple, l'échantillon $S1_{1,02}M1_{0,5}A650_{0,5}^{0,7}$ + B^2 correspond à un mélange réactif mis en forme à partir d'une solution S1 (dont le rapport Si/K a été fixé à 0,7 par ajout d'hydroxyde de potassium) mélangée à une source minérale (composé de 50 $\%_{mass}$ de métakaolin M1 et de 50 $\%_{mass}$ d'argilite A650) dans un rapport liquide sur solide de 1,02. A ce mélange est ensuite ajouté 2 $\%_{mass}$ d'acide borique.

Afin d'illustrer les matériaux alcalinement activés, le **Tableau 5** regroupe des photos d'échantillons mis en forme à partir des différentes argilites calcinées à 650 °C et de la solution $S1_K^{0,58}$.

Tableau 5. Photographies des échantillons $S1_{1,17}A650^{0,58}$, $S1_{1,17}AR650^{0,58}$ et $S1_{1,17}AF650^{0,58}$.

Echantillon	**$S1_{1,17}A650^{0,58}$**	**$S1_{1,17}AR650^{0,58}$**	**$S1_{1,17}AF650^{0,58}$**
Photographie			

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Caractérisations physico-chimiques

a. Mesure de la mouillabilité (demande en eau)

La mouillabilité d'un solide pulvérulent s'exprime en µL / g et correspond au volume d'eau nécessaire pour saturer en eau une masse de poudre. A cet équilibre, le système peut être assimilé à une association de particules dont l'ensemble des pores (intrinsèques et interparticulaires) est comblé par le liquide. Cette grandeur est ainsi directement liée à la granulométrie, la surface spécifique et la morphologie des particules composant la poudre. Il est ainsi possible de caractériser la réactivité de la poudre étudiée vis-à-vis du liquide utilisé.

La mesure de la mouillabilité est effectuée par la pesée d'un gramme de poudre dans une coupelle de verre, puis par l'ajout progressif de l'eau (par pallier de 10 µL) à l'aide d'une micropipette. Une fois la saturation en eau atteinte (observation visuelle illustrée par la **Figure 4**), la valeur de mouillabilité peut être calculée. Chaque mesure est réitérée trois fois et les variations observées ne sont pas supérieures à 20 µL/g.

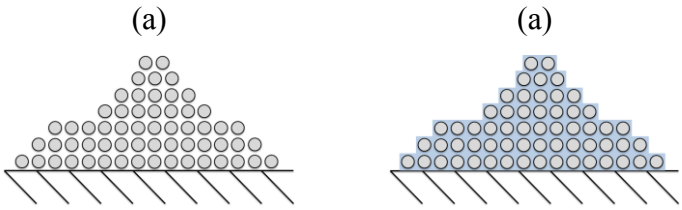


Figure 4. Observation d'une masse de poudre **(a)** avant et **(b)** après sa saturation en eau.

b. Analyse de la distribution granulométrique

Les analyses granulométriques sont utilisées afin d'évaluer la distribution en tailles des particules constituant un échantillon pulvérulent. Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser de type Mastersizer 2000 (société Malvern), équipé d'un module de mesure en voie sèche. La poudre est ainsi portée par un flux d'air d'une pression de trois Bars à travers le faisceau laser. L'étude de la diffraction du faisceau permet ensuite de déterminer la distribution granulométrique de l'échantillon. Pour chaque analyse, une série de trois acquisitions est effectuée puis moyennée.

c. Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique d'une poudre, ou d'un solide poreux, correspond à la surface totale d'un échantillon rapportée à sa masse, et s'exprime en m² / g. Elle peut être mesurée à l'aide de la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller [3, 4]) qui consiste à déterminer le volume de gaz (usuellement de l'azote) nécessaire pour former une monocouche de molécules de gaz en surface de l'échantillon. A partir du volume de gaz adsorbé à la surface de l'échantillon, il est possible de calculer la surface de la monocouche formée et de calculer la surface spécifique de l'échantillon (**Eq. 1**).

$$S = \frac{\mathrm{Vm} * \mathrm{Na} * \mathrm{s}}{\mathrm{VM} * \mathrm{m}} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

Avec S : la surface spécifique en m²/g., V_m : le volume d'azote adsorbé (correspondant au volume de la monocouche) en cm³/mol, Na : le nombre d'Avogadro en mol^{-1}, s : la surface occupée par une molécule du gaz adsorbée (soit 16,2 10^{-20}m² pour l'azote) en m², V_M : le volume molaire du gaz adsorbé en cm³ et m : la masse de l'échantillon en g.

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un dispositif Tristar II 3020 produit par Micrometrics et fonctionnant par adsorption d'azote à très basse température (-196 °C). Préalablement, les échantillons subissent une étape de dégazage (15 heures à 200 °C).

d. Mesure de la masse volumique par pycnométrie

Les masses volumiques des matériaux pulvérulents sont mesurées à l'aide d'un pycnomètre à hélium AccuPyc 1340 (Micrometrics). Il permet de mesurer le volume d'un échantillon, de masse connue, en comblant la totalité de l'espace (porosité interne et externe comprises) à l'aide d'hélium gazeux. Pour cela, une masse connue d'échantillon est introduite sous forme pulvérulente dans une cellule de volume de 3,5 cm^3, qui est ensuite remplie d'une quantité d'hélium. La pression d'hélium résultante permet de remonter au volume disponible dans la cellule, puis au volume de poudre et enfin à la masse volumique de la poudre. Pour chaque échantillon, la masse volumique mesurée correspond à la moyenne de cinq cycles de mesure. Les déviations constatées sont inférieures à 0,005 g/cm^3.

e. Mesure des valeurs de pH

Les valeurs de pH des échantillons sont mesurées après sept jours de consolidation, par immersion des échantillons durant sept jours dans une masse d'eau deux fois supérieure à celle de l'échantillon utilisé. Un pH mètre 3310 fabriqué par WTW est ensuite utilisé avec une sonde spécifique pour les valeurs de pH alcalin (produite par Fisher Scientific, référence U402 S7 A120), afin de mesurer la valeur de pH de l'eau dans laquelle l'échantillon a été immergé. Le pH mètre est préalablement calibré à l'aide de solutions tampons certifiées de valeurs de pH de dix et treize.

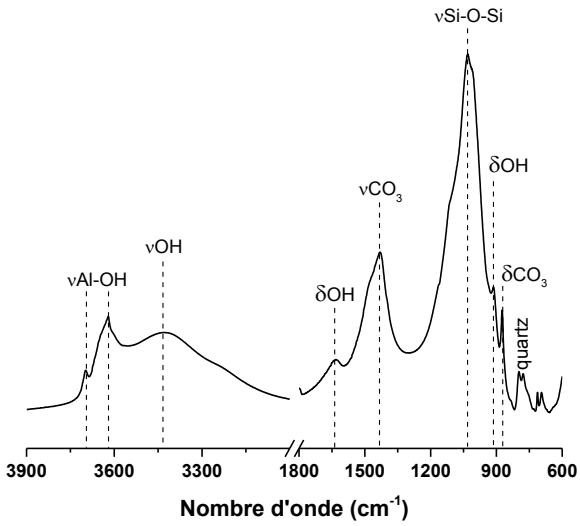
Afin de simuler les conditions d'utilisation du liant dans les alvéoles HA de Cigéo, des mesures sont aussi faites sur des échantillons ayant été exposés à une température de 90 °C. Pour cela, les échantillons sont stockés quinze heures en étuve, puis immergés durant sept jours avant que l'alcalinité de l'eau d'immersion soit mesurée.

2. Analyses structurales

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF)

La spectroscopie IRTF étudie le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse un matériau, qu'il soit liquide ou solide. Celui-ci est alors absorbé sélectivement selon les vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule présente un niveau de vibration associé à une énergie spécifique. Le spectre d'absorption ainsi obtenu permet donc d'identifier les différents groupements moléculaires présents dans le matériau.

(A)



(B)

(a) (b)

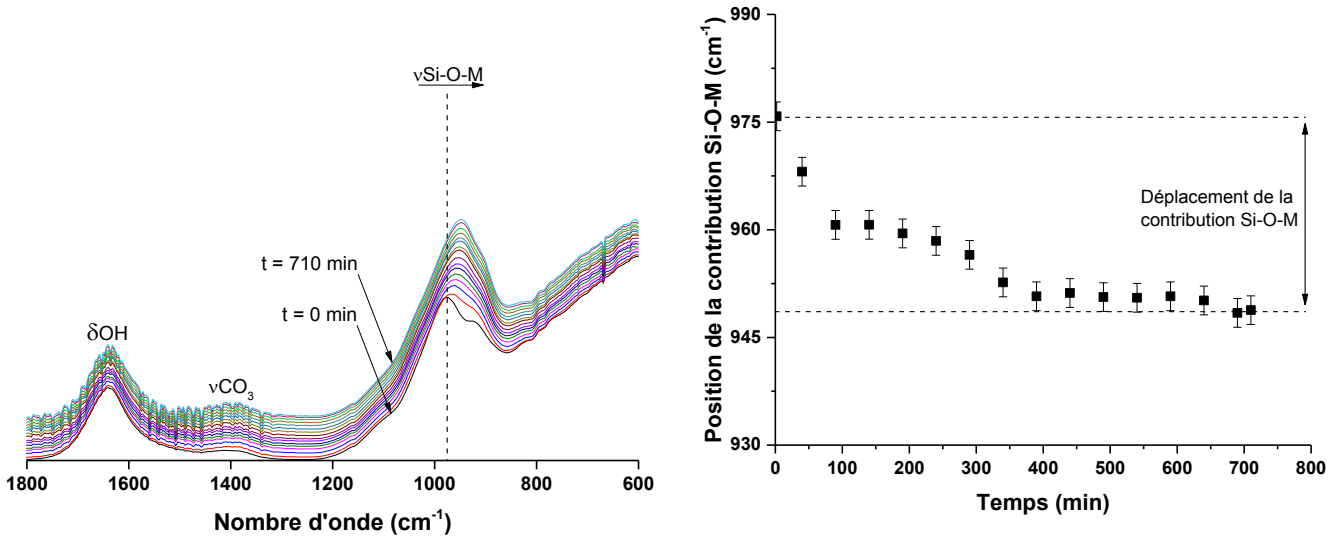


Figure 5. Données IRTF de **(A)** l'argilite crue A25 et **(B)** du suivi cinétique de la consolidation du mélange réactif $S1_{1,17}A750^{0,58}$ **(a)** spectres et **(b)** récapitulatif de l'évolution de la position de la contribution Si-O-M au cours du temps.

Les analyses sont effectuées avec un spectromètre Nicolet 380 (ThermoFicher Scientific) entre 4000 et 600 cm^{-1}, avec une résolution 4 cm^{-1}. Le spectre obtenu correspond à la moyenne de 64 acquisitions corrigé par le bruit de fond. Pour l'analyse des matériaux argileux, le spectromètre est utilisé en mode transmission au travers de pastille de bromure de potassium

(pressage de 100 mg de KBr et de 5 mg d'échantillon). Le traitement des spectres est ensuite effectué avec le logiciel OMNIC. La zone du spectre comprise entre 2400 et 2280 cm^{-1} présentant des perturbations dues au dioxyde de carbone atmosphérique, est corrigée par une ligne droite.

Les sources aluminosilicatées, telle que l'argilite crue (**Figure 5.A**), présentent principalement des vibrations associées aux liaisons Si-O-Si, ainsi qu'aux groupements hydroxydes et carbonates. La liste des principales contributions étudiées est disponible en **Annexe II – A.**

La spectroscopie infrarouge peut aussi être utilisée afin d'effectuer des analyses cinétiques *in-situ* lors de la formation des liants. Pour cela le spectromètre est utilisé en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) et quelques gouttes de mélange réactif sont déposées sur le diamant de l'appareil. Les acquisitions sont ensuite effectuées toutes les 10 minutes durant 13 heures et l'évolution du liant est décrite par un ensemble de 72 spectres (**Figure 5.B,a**). La transformation de la liaison Si-O-Si en Si-O-M (où M= Si ou Al), correspondant à la formation du réseau géopolymère, est ainsi étudiée [5]. Le tracé de la position de la contribution Si-O-M en fonction du temps (**Figure 5.B,b**) permet d'obtenir la pente de la courbe au cours des premières minutes de réaction, et d'en évaluer la cinétique. Ce suivi permet aussi d'observer le phénomène de géopolymérisation mis en évidence par le déplacement de la bande Si-O-M.

b. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman se focalise sur les phénomènes de diffusions résultant de l'excitation d'un matériau (liquide ou solide) par un puissant rayonnement monochromatique de type laser. La diffusion Raman correspond à une fraction très minoritaire du signal qui est associée à la diffusion inélastique d'un photon. Les acquisitions sont effectuées à l'aide d'un spectromètre In Via Reflex, produit par Renishaw, équipé d'une source laser d'une longueur d'onde de 532 nm avec une puissance de 40 mW. Le rayonnement diffusé est détecté à l'aide d'un triple monochromateur (grilles de 2400 lignes/mm), sur la gamme spectrale de 200 à 1400 cm^{-1}. La **Figure 6.a** regroupe les spectres bruts de deux solutions alcalines silicatées, présentant des signatures spectrales caractéristiques de différentes réactivités (détail des contributions en **Annexe II – B)**.

Afin de quantifier la réactivité des solutions alcalines silicatées, les spectres peuvent être traités et décomposés à l'aide du logiciel Wire (Renishaw), **Figure 6.b** [6]. Pour cela, les spectres sont étudiés sur la zone spectrale 300-800 cm^{-1}, après soustraction d'une ligne de base

(simulée par un polynôme d'ordre 5), et décomposés en six contributions décrites dans le **Tableau 6.**

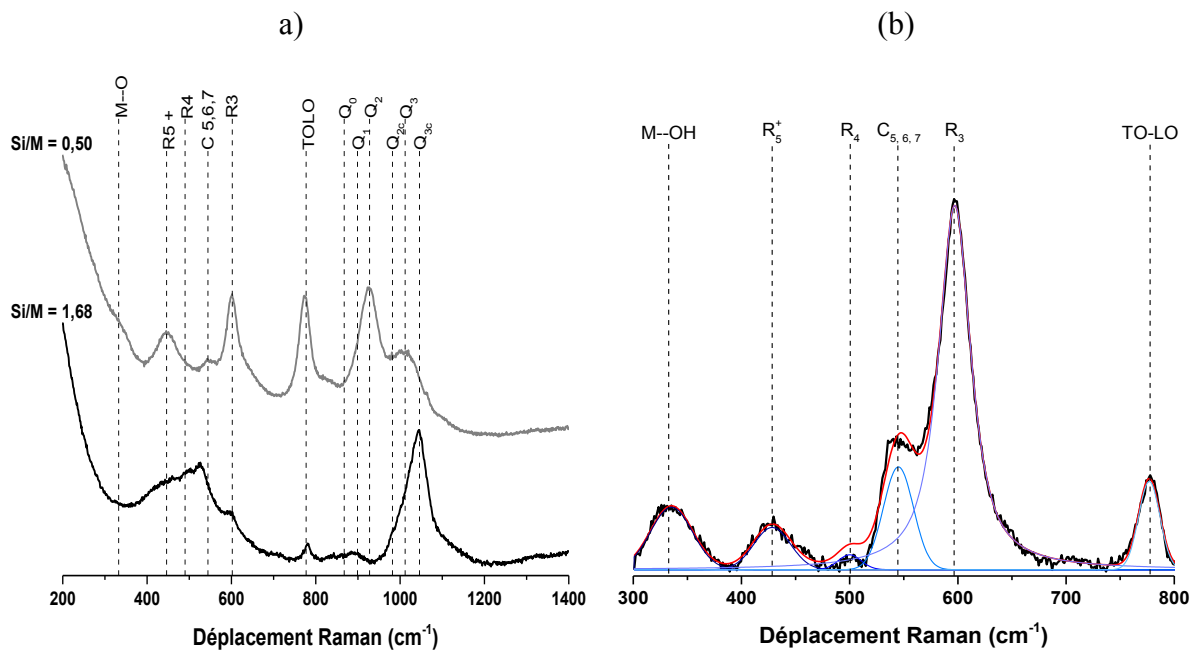


Figure 6. Exemple de spectres Raman illustrant **(a)** l'évolution du spectre de la solution potassique S1 avec l'augmentation du rapport Si/M et **(b)** un exemple de décomposition sur la solution sodique S2.

Tableau 6. Contributions Raman des solutions alcalines silicatées entre 300 et 800 cm^{-1}.

Contributions	Position (cm^{-1})	Références
M-O	340–360	[7]
$\delta[R_{5\ et\ plus}]$	400–490	[8]
D_1 ($\delta[R_4]$)	453–550	[8]
υ_s (Si-O-Si) $C_{5,6,7}$	515–535	[9]
D_2 ($\delta[R_3]$)	587–606	[10, 11]
υ Si-O-Si (TO-LO)	650–850	[12]

c. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire étudie les phénomènes de résonnances induits par l'exposition des noyaux atomiques à un champ magnétique. En effet, lors de l'application d'un champ magnétique, les spins des noyaux atomiques peuvent changer de niveau énergétique, conduisant à l'émission ou à l'absorption d'un photon résonnant à une

fréquence précise [13]. L'étude de cette fréquence permet de tracer le spectre RMN et de caractériser l'environnement électronique du noyau. Cependant cette caractérisation ne peut s'effectuer que sur des atomes présentant un spin nucléaire non nul. Au cours de ce travail les environnements des noyaux du bore (^{11}B), de l'aluminium (^{27}Al), du silicium (^{29}Si) et du phosphore (P^{31}) ont été analysés et les informations relatives à leur noyau sont regroupées dans le **Tableau 7.**

Tableau 7. Données relatives aux noyaux étudiés.

Noyau	**Spin**	**Abondance (%)**	**Fréquence de résonnance (Hz) pour un champ de 9,4 T**
^{11}B	3/2	80,1	128,38
^{27}Al	5/2	100,0	104,26
^{29}Si	1/2	4,7	79,50
^{31}P	1/2	100,0	161,98

Les matières premières et les échantillons alcali-activés ont été analysés par un spectromètre AVANCE 400 (Brucker) de type MAS (Magic Angle Spinning) sous un champ magnétique de 9,4 T. Les échantillons sont préalablement broyés et séchés à 40 °C, puis placés dans un rotor en zircone sous une vitesse de rotation de 10 kHz au cours de l'analyse. Les spectres ainsi obtenus sont traités à l'aide du logiciel Winfit (Brucker) puis décomposés à l'aide du logiciel dmfit (CNRS) [14]. La **Figure 7** présente des exemples de décomposition (associés aux noyaux ^{27}Al - ^{29}Si et ^{11}B - ^{31}P) pour l'échantillon $S1_{1,01}M1^{0,7}$, seul et en présence de tétraborate de sodium ou d'hydrogénophosphate de potassium. Les données relatives à l'indexation de ces spectres sont regroupées dans l'**Annexe II – C**.

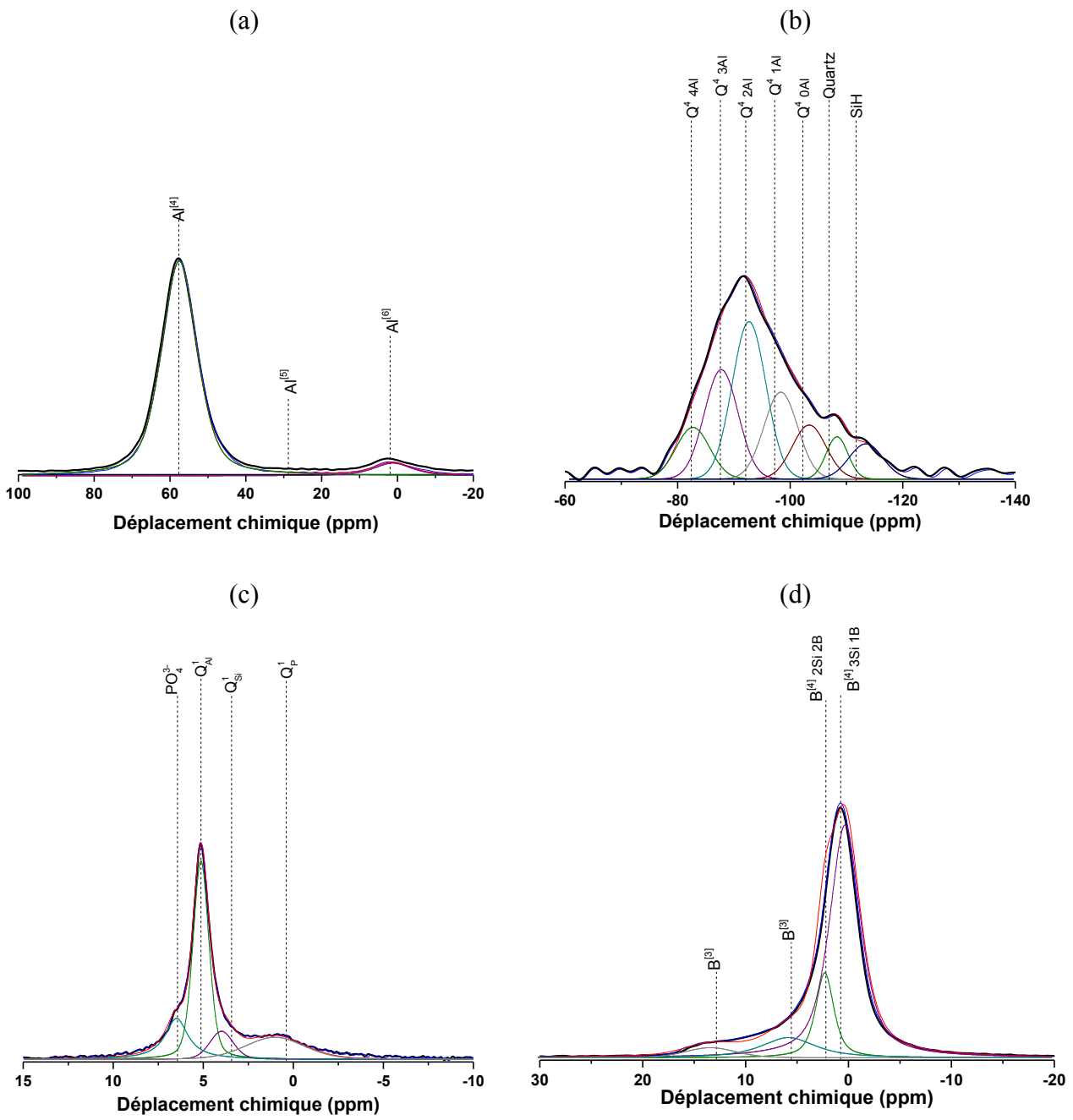


Figure 7. Spectres RMN MAS du **(a, b)** ^{27}Al - ^{29}Si de l'échantillon $S1_{1,01}M1^{0,7}$, **(c)** ^{31}P de l'échantillon $S1_{1,01}M1^{0,7}$ $KP^{9,3}$ et **(d)** ^{11}B de l'échantillon $S1_{1,01}M1^{0,7}$ NaB^{10}.

d. Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation structurale basée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et un matériau. Cette technique se focalise sur un rayonnement monochromatique X en contact avec les plans atomiques constituant le matériau. Cette diffraction est possible si la longueur d'onde du rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. La loi de Bragg (**Eq. 2**) permet alors

de calculer la distance inter-réticulaire entre deux plans atomiques (hkl) grâce à l'angle de diffraction (θ) et la longueur d'onde du rayonnement X (λ). Il est ainsi possible d'identifier des phases cristallines, de déterminer les paramètres de mailles d'une structure connue, de quantifier la cristallinité d'un composé et même de quantifier les phases présentes dans un échantillon.

$$2d_{hkl} * \sin\theta = \lambda \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre D8 (Brucker) équipé d'un montage Bragg-Brentano. La source de rayons X est composée d'une anode en cuivre (λK_α= 1,54056 Å) et d'un détecteur composé de 192 cellules. Les échantillons sont préalablement broyés au mortier en agate puis analysés sur la plage 10-50 ° (2 θ). L'utilisation d'un temps de palier de 1,5 s et d'une résolution angulaire de 0,019 ° (2 θ), a permis d'obtenir des résultats exploitables. L'identification des phases cristallines est effectuée avec le logiciel EVA (Brucker) à l'aide des fiches de référence PDF (Powder Diffraction File) du ICDD (International Center for Diffraction Data). La **Figure 8.a,b** présente les diffractogrammes de l'argilite crue (A25) et du géopolymère $S1_{1,01}M1^{0,7}$décomposé. L'**Annexe II – D** regroupe la liste des différentes fiches PDF utilisées lors de ce travail.

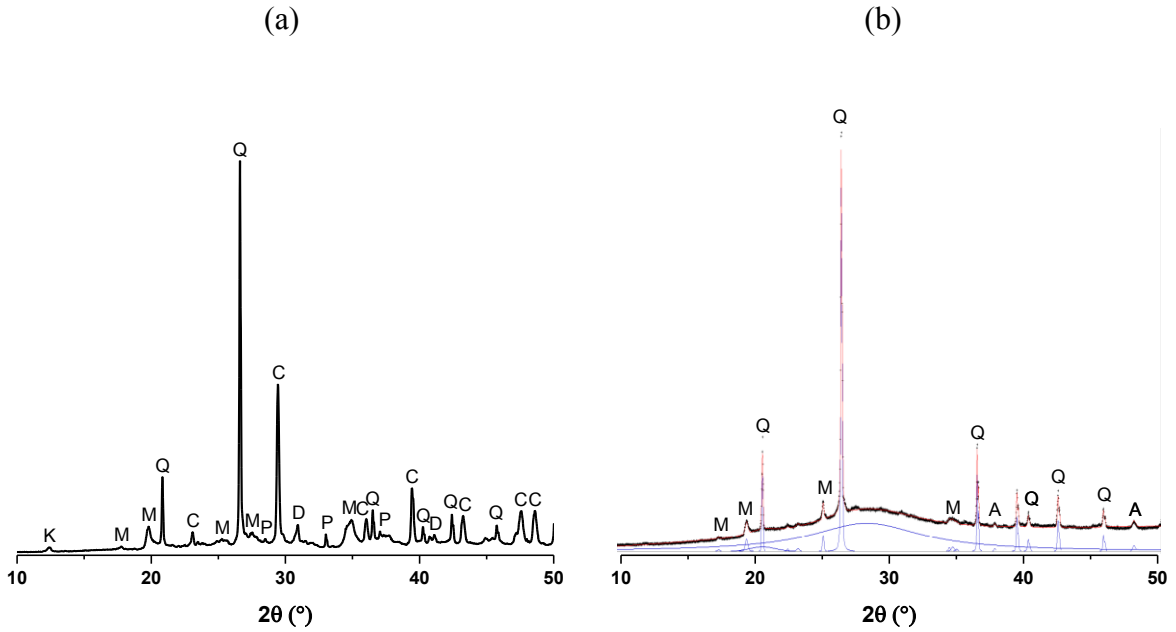


Figure 8. (a) Diffractogramme de l'argilite crue A25 et **(b)** décomposition du diffractogramme de l'échantillon $S1_{1,01}M1^{0,7}$ (avec K – kaolinite, M – illite/muscovite, Q – quartz, C – calcite, P – pyrite, D – dolomite et A – anatase).

La fraction amorphe des échantillons alcali-activés occasionne une déformation de la ligne de base, entre 20 et 35 ° (2 θ). Cette fraction d'amorphe est étudiée à l'aide de décompositions de diffractogrammes, qui sont effectués à l'aide du logiciel Peakoc (IRCER) et d'une fonction de Voigt tenant compte des rayonnements $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ [15].

3. Analyse microstructurale

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse microstructurale permettant l'observation d'échantillon jusqu'à une résolution de l'ordre de quelques nanomètres. Celle-ci s'effectue par l'exposition de l'échantillon à un faisceau électronique conduisant, grâce aux interactions rayonnement-matière, à l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés. L'étude de ces derniers donne des informations sur le contraste morphologique (électron secondaire) ou élémentaire (électron rétrodiffusé).

Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope IT300 (JEOL) équipé d'une source en tungstène et d'une sonde chimique X. Les échantillons sont préalablement métallisés à l'aide de platine (ou de carbone pour les analyses chimiques X) et fixés sur les porte échantillons à l'aide de pastilles et/ou pâte carbone. Cela permet de faciliter la conduction électronique et de limiter les effets de charge en surface. Les analyses chimiques X permettent d'identifier et d'évaluer les éléments chimiques présents au sein de l'échantillon. L'**Annexe II – E** regroupe les énergies associées aux différents éléments.

4. Comportement thermique

a. Analyse par dilatométrie

Les analyses de dilatométrie permettent de déterminer les variations dimensionnelles d'un échantillon en fonction de la température. Les essais sont effectués sur des cylindres de géopolymère (Φ = 5 mm / H = 6 mm), disposés dans le sens de la hauteur dans un dilatomètre vertical Setsys (Setaram Instrumentation). Les cylindres sont positionnés entre deux cales de platine de façon à limiter les phénomènes de diffusion entre l'échantillon et les cales d'alumine. Les essais sont ensuite effectués sous air avec un cycle thermique composé d'une rampe de chauffe à 5 °C/min jusqu'à 1000 °C, puis d'un refroidissement à 20 °C/min jusqu'à 20 °C. Les essais sont ensuite corrigés par un « blanc » (manipulation sans l'échantillon) afin de soustraire les variations dimensionnelles dues à l'équipement et aux cales.

La **Figure 9** présente une courbe de dilatométrie, associée à l'échantillon $S1_{1,23}AF750^{0,58}$.

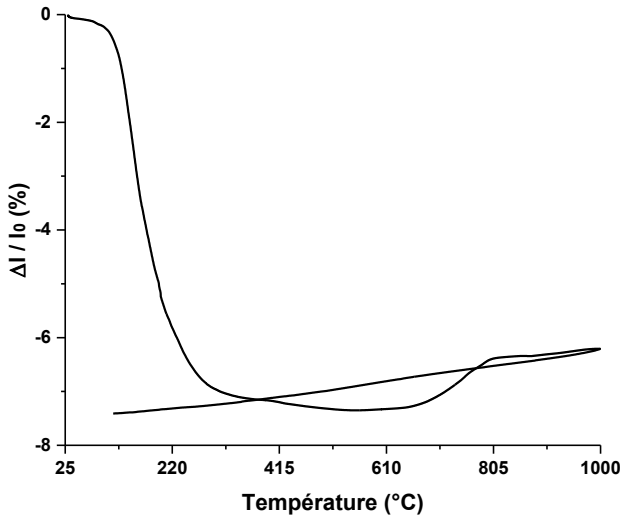


Figure 9. Variation dimensionnelle en fonction de la température pour l'échantillon $S1_{1,23}AF750^{0,58}$.

b. Analyses thermodifférentielle et thermogravimétrique (ATD-ATG)

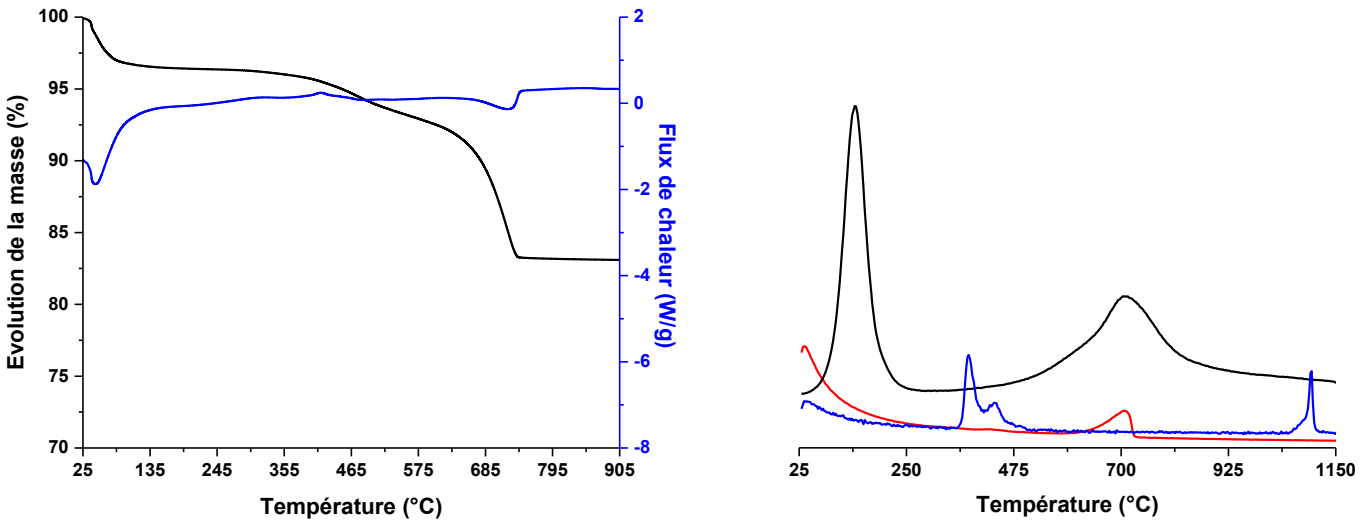
L'analyse thermique, thermodifférentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG), est une technique permettant d'évaluer le comportement d'un matériau en fonction de la température. Le couplage des deux analyses permet de mettre en évidence les changement d'états physicochimiques des composés analysés. Les changements d'états ou transformations polymorphiques sont caractérisés par des phénomènes exothermique ou endothermique (ATD). La différence de température entre les deux creusets (mesure et référence) permet de mesurer le flux de chaleur lié aux évolutions de l'échantillon par différence. Les pertes de masses mesurées permettent d'identifier et de quantifier des pertes d'eau ou des décompositions d'échantillons. La technique d'ATD-ATG peut aussi être couplée à un spectromètre de masse permettant d'analyser les gaz issus des décompositions, ou réactions, intervenant dans un échantillon lors de l'augmentation de température.

Les analyses d'ATD-ATG ont été effectuées à l'aide d'un équipement SDT Q600 produit par TA Instrument. Les analyses sont effectuées sous un balayage d'air (100 cm^3/min) dans des creusets en platine contenant de 20 à 70 mg d'échantillon. Les analyses ATD-ATG couplées à un spectromètre de masse sont effectuées avec un dispositif STA 449F produit par Netzsch, dans des conditions opératoires identiques. Trois contributions de m/z ont été identifiées pour les composés H_2O (m/z = 18), CO_2 (m/z = 44) et SO_2 (m/z = 64).

La **Figure 10.A.a,b** présente ainsi les courbes d'analyses thermiques de l'argilite crue ainsi que les résultats de spectrométrie de masse associés (m/z = 18, 44 et 64). Cela permet d'identifier les températures de déhydroxylation (H_2O, m/z = 18) et de décomposition des espèces carbonatées (CO_2, m/z = 44) et sulfatées (SO_4, m/z = 64) [16]. La **Figure 10.B** présente le thermogramme d'un échantillon alcali-activé à base d'argilite, $S1_{1,17}A750^{0,58}$.

(A)

(a) (b)



(B)

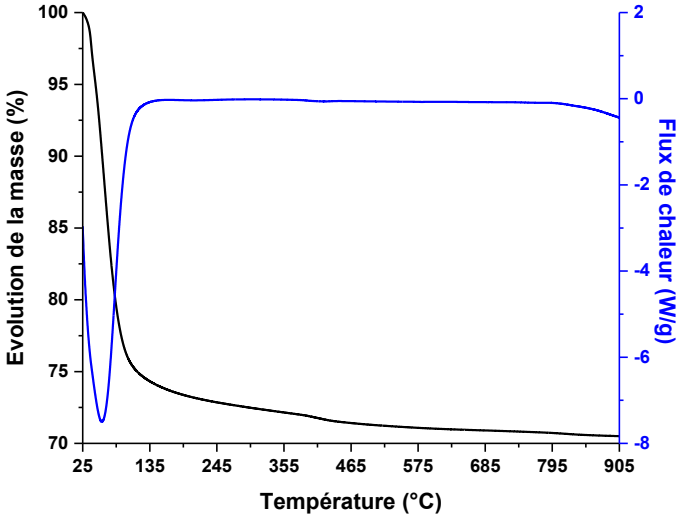


Figure 10. (A,a) Thermogramme de l'argilite crue (A25) et **(A,b)** courbes d'intensités relatives à (—) H_2O (m/z = 18), (—) CO_2 (m/z = 44) et (—) SO_2 *10^3(m/z = 64) obtenues par spectrométrie de masse couplée à l'analyse thermique de A25 et **(B)** thermogramme de l'échantillon $S1_{1,17}A750^{0,58}$.

5. Mesures de viscosités

Les mesures de viscosités sont effectuées sur les mélanges réactifs afin d'évaluer leur caractéristique d'écoulement et leur évolution en fonction du temps. Pour cela, un viscosimètre DV2T (Brookfield), fonctionnant par mesure de la contrainte de cisaillement entrainée par la rotation d'un mobile immergé dans le mélange réactif, est utilisé. Le mobile est entrainé à une vitesse de 100 tr/min dans un flacon de 65 mL. Pour la mesure de viscosité élevée (> 6 Pa.s), il est nécessaire de diminuer la vitesse de rotation, afin de ne pas dépasser la contrainte maximale mesurable. Les mesures sont alors possibles jusqu'à 600 Pa.s. Les mesures de viscosités étant effectuées sur des mélanges réactifs, qui par définition évoluent au cours du temps, la viscosité n'est significative que si elle est associée à une durée de vieillissement. Dans ce but, des suivis de viscosités dans le temps sont effectués, à l'aide de mesures ponctuelles (usuellement toutes les trente minutes). Entre chaque mesure, les mélanges sont maintenus sous agitation par un mélangeur à rouleau (60 tr/min) et à une température de 20 °C. La **Figure 11** montre deux exemples de courbes de viscosités pour des liants $S1_{1,01}M1^{0,58}$ avec une solution $S1_{Na}^{0,58}$ et $S1_{K}^{0,58}$. L'utilisation de la solution sodique conduit à un accroissement constant de la viscosité au cours du temps et ne sera donc pas étudiée au cours de ce travail. Cependant l'utilisation de la solution potassique permet de définir une zone de viscosité constante (η_c), associée à la durée pratique d'utilisation (DPU), puis une zone d'augmentation de la viscosité, correspondant à la consolidation du mélange. Il est ainsi possible d'estimer la valeur de DPU à l'aide des courbes de viscosité et de la méthode des tangentes, l'erreur résultante est de l'ordre de 30-60 minutes.

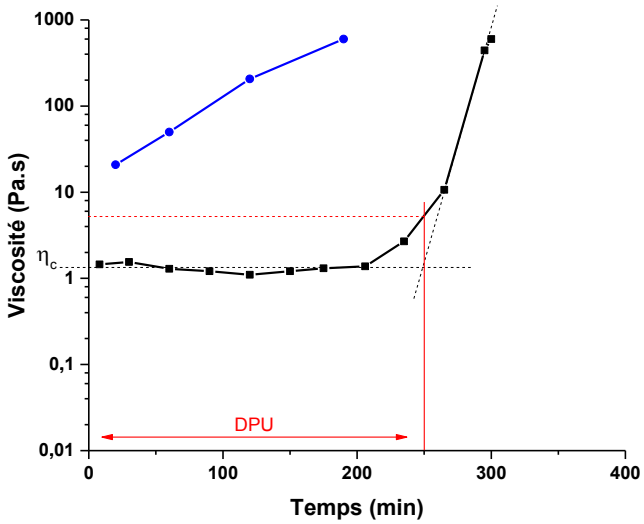


Figure 11. Valeurs de viscosité en fonction du temps pour des mélanges $S1_{1,01}M1^{0,58}$ à base de solutions (■) $S1_{K}^{0,58}$ et (●) $S1_{Na}^{0,58}$.

6. Propriétés d'usage

Les propriétés d'usage sont estimées à l'aide d'essais de résistance mécanique en compression simple. Ils consistent à appliquer une charge croissante, de manière normale par rapport à la surface de l'échantillon (cylindrique ou cubique). L'essai est mené jusqu'à la rupture de celui-ci. Il est alors possible d'obtenir la contrainte à la rupture, σ_{max}, de l'échantillon dans la direction de sollicitation.

Pour chaque échantillon, les essais sont effectués sur au minimum cinq éprouvettes cylindriques qui sont démoulées, rectifiées (Φ/H = 2) et testées après 7 ou 28 jours de consolidation endogène. L'appareillage de mesure utilisé est un bâti universel 5969 (Instron), équipé d'un capteur de force d'une portée de 50 kN et opérant à une vitesse de 0,5 mm/min. La **Figure 12** présente les courbes associées à l'analyse de l'échantillon $S1_{1,17}A750^{0,58}$ après 7 et 28 jours de consolidation. Une légère augmentation de la contrainte à la rupture est observée entre 7 et 28 jours, les essais à 28 jours sont donc privilégiés. L'erreur sur la contrainte à rupture est comprise entre 2 et 4 MPa.

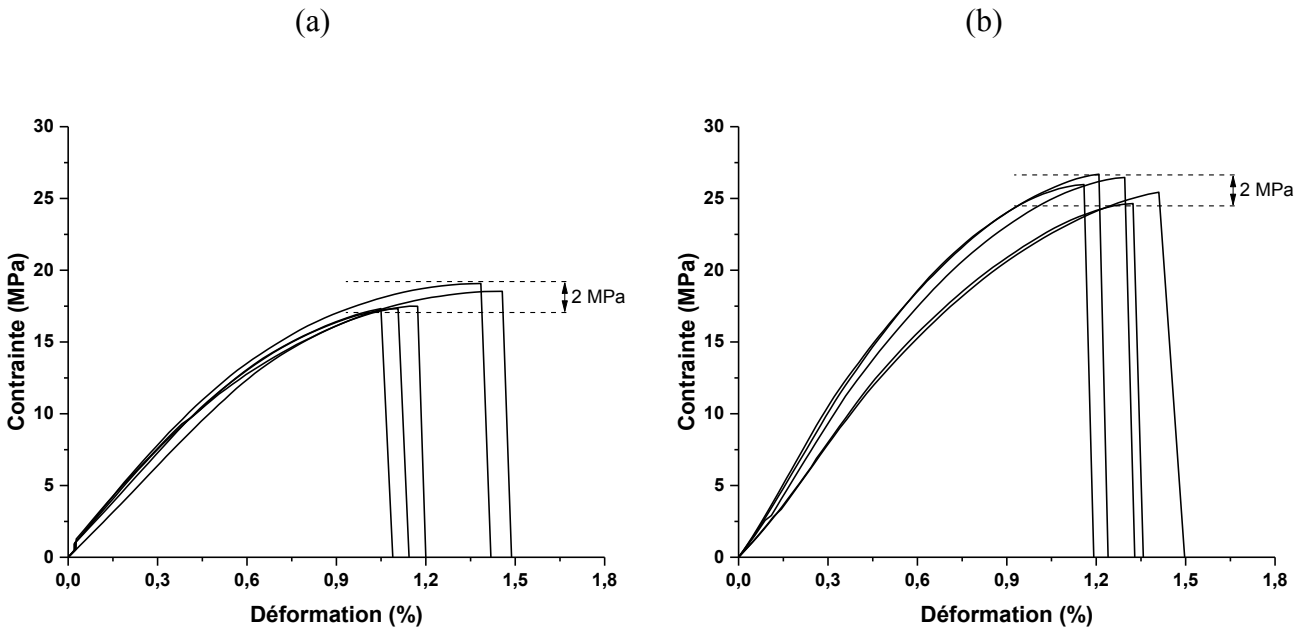


Figure 12. Valeurs de contrainte en fonction de la déformation pour l'échantillon $S1_{1,17}A750^{0,58}$ après **(a)** 7 et **(b)** 28 jours de consolidation.

7. Chimiométrie

Afin d'interpréter de nombreux et complexes jeux de données, la chimiométrie peut être utilisée. Elle consiste à appliquer des outils mathématiques permettant d'analyser des données

multivariées, telles que les données spectroscopiques, à l'aide de calculs statistiques [17]. En effet, un spectre d'analyse spectroscopique, par exemple Raman (**Figure 13.A**), peut être assimilé à un ensemble de variables « X » correspondant à l'ensemble des intensités mesurées à chaque valeur de déplacement Raman. L'utilisation d'outils mathématiques adaptés permet de créer un modèle à partir de cette série de variables, qu'il peut être possible d'associer à un paramètre de sortie « Y ». Dans le cadre des solutions alcalines silicatées, ce paramètre Y peut être le rapport Si/M, la valeur de pH, la réactivité de la solution… Selon les jeux de données et les outils mathématiques utilisés, les modèles élaborés peuvent permettre de discriminer les valeurs de X (domaines spectraux) lors des évolutions des valeurs de Y (données de sorties) ou même de prédire cette valeur de Y.

Lors de ce travail, la chimiométrie a été appliquée sur des spectres Raman afin d'étudier la réactivité des solutions alcaline silicatées. Les spectres Raman des solutions de silicates sont complexes et difficilement interprétables (**Figure 6.a**). L. Vidal *et al.* a mis en place un modèle de décomposition afin d'identifier et de quantifier les espèces siliceuses présentes en solution [6]. Un exemple de ces décompositions est présenté en **Figure 6.b**. Ce procédé est cependant chronophage et nécessite l'utilisation d'une ligne de base, ce qui induit une erreur non négligeable. La chimiométrie est donc utilisée afin d'analyser les solutions alcalines silicatées (pour déterminer leur réactivité) en s'affranchissant de l'étape de décomposition spectrale. Pour cela, deux outils d'analyses ont été utilisés :

(i) des analyses par composantes principales (ACP), qui regroupent les variables par « composantes principales », afin d'expliquer le maximum de la variance du jeu de données [17]. Cela conduit à un nombre limité de variables (usuellement moins d'une dizaine), très discriminantes, avec lesquelles il est plus aisée de décrire le jeu de données. La chimiométrie peut effectivement discriminer une valeur Y en fonction des données X.

(ii) des analyses correspondant à des « régressions des moindres carrés partiels » (PLSR – Partial Least Squares Regression) [18]. Elles consistent en « l'apprentissage » d'un jeu de données complet (X-Y), afin de pouvoir à terme prédire la valeur de Y d'un échantillon (**Figure 13.B**).

Ces outils ont été appliqués sur un jeu de données comportant 65 solutions alcalines silicatées (chacune préparée trois fois), combinant les quatre solutions de base (S1, S2, S3 et S4) mélangées avec de l'hydroxyde de potassium et/ou de sodium (voir **Annexe II – F**). Les solutions sont ensuite analysées par spectroscopie Raman (partie **II.2.b**) et l'analyse est effectuée sous le logiciel SOLO (Eigenvector) [19].

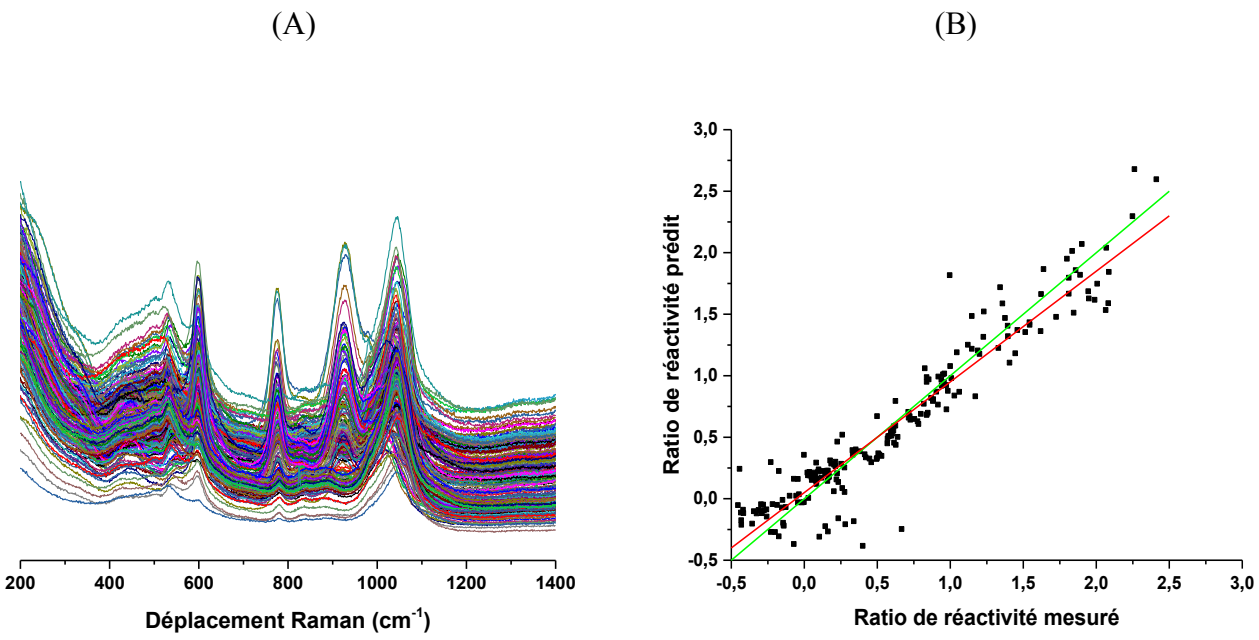


Figure 13. (A) Spectres Raman d'un lot de solutions alcalines silicatées et **(B)** résultat de l'analyse en régression linéaire associée à ce lot de solutions.

V. REFERENCES

[1] M. Belmokhtar, Contributions à l'étude du comportement thermos-hydro-mécanique de l'argilite du Callovo-Oxfordien (France) et de l'argile à Opalinus (Suisse), Thèse de doctorat, Université Paris-Est (2017).
[2] B. Yven, S. Sammartino, Y. Geraud, F. Homand, S. Villieras, Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin), Mémoires de la Société Géologique de France, 178 (2007) 73-90.
[3] S. Brunauer, P.H. Emmett, The use of low temperature Van Der Waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents, Journal of American Chemical Society, 59 (1937) 2682-2689.
[4] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the Van Der Waals adsorption of gases, Journal of the American Chemical Society, 62 (1940) 1723-1732.
[5] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011) 1270-1278.
[6] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J.L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions: A FTIR, Raman and NMR study, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 503 (2016) 101-109.
[7] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel, H. Keppler, Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: comparison between SiO_2 glasses, Physical Review B, 60 (1999) 6383-6397.
[8] J. Mähler, I. Persson, A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solutions, Inorganic Chemistry, 51 (2012) 425-438.
[9] J.L. Souquet, M.L.F. Nascimento, A.C.M. Rodrigues, Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates, The Journal Chemical Physics, 132 (2010) 34704-34712.
[10] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 475-480.
[11] C. Le Losq, D.R. Neuville, Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology, 346 (2013) 57-71.
[12] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69 (2005) 5557-5566.
[13] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, Multinuclear solid-state NMR of Inorganic Materials, Pergamon Materials Series 6, Elsevier Science, Oxford, UK (2002) 434-435.
[14] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Arii-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol, Structural characterization of geomaterials foams - Thermal behaviour, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011) 3637-3647.
[15] H. Celerier, J. Jouin, A. Gharzouni, V. Mathivet, I. Sobrados, N. Tessier-Doyen, S. Rossignol, Relation between working properties and structural properties from ^{27}Al, ^{29}Si and ^{31}P NMR and XRD of acid-based geopolymer from 25 to 1000 °C, Materials Chemistry and Physics, 228 (2019) 293-302.
[16] C. Dupuy, A. Gharzouni, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, Alkali-Activated Materials Based on Callovo-Oxfordian Argillite: Formation, Structure and Mechanical Properties, Journal of Ceramic Science and Technology, 9 (2018) 127-140.
[17] J.V. Kresta, J.F. MacGregor, T.E. Marlin, Multivariate Statistical Monitoring of Process Operating Performance, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 69 (1991) 35-47.
[18] I. S. Helland, Some theoretical aspects of partial least squares regression, Chemometric and Intelligent Laboratory Systems, 58 (2001) 97-107.
[19] S.R. Karunathilaka, B.J. Yakes, K. He, L Bruckner, M.M. Mossoba, First use of handheld Raman spectroscopic devices and on-board chemometric analysis for the detection of milk powder adulteration, Food Control, 92 (2018) 137-146.

CHAPITRE III

SYNTHESE DES DIFFERENTS RESULTATS

I. INTRODUCTION 75
II. DE L'ARGILITE AU MATERIAU ALCALI-ACTIVE 75
1. Traitement de l'argilite 75
a. Modes de calcination 75
b. Evolutions structurales 77
c. Influence du type de four 80
2. Activation alcaline 82
a. Essais de faisabilité 82
b. Etude de la géopolymérisation 84
c. Evolution en température 90
III. FORMULATION D'UN COULIS GEOPOLYMERE 96
1. Contrôle des valeurs de pH et de DPU 96
a. Définition d'un mélange de base 96
b. Utilisation d'additifs 98
2. Compréhension des évolutions structurales 101
a. Etude de l'environnement du ^{11}B, ^{27}Al, ^{29}Si et ^{31}P par RMN 101
b. Influence des additifs sur la durée pratique d'utilisation 105
c. Impact des additifs sur les valeurs de pH 106
3. Proposition d'un modèle d'interactions additif – réseau géopolymère 107
IV. INTERACTIONS EN PRESENCE DES ARGILITES 110
1. Coulis à base d'argilite 110
a. Choix de la source minérale 110
b. Développement du liant 113
c. Impact des additifs 114
d. Données relatives à l'évolution du réseau géopolymère 116
2. Interaction liant/argilites 119
a. Echantillons de géopolymère au contact des argilites 119
b. Etude de la diffusion 121
3. Résumé de la formulation du coulis 123
V. REFERENCES 126

I. INTRODUCTION

Ce chapitre synthétise les études liées à la valorisation de l'argilite du Callovo-Oxfordien, sous forme de liant alcali-activé. La première partie regroupe les informations liées à l'activation alcaline de l'argilite. Dans un premier temps, les données relatives aux traitements thermiques de l'argilite et à la caractérisation des évolutions structurales induites sont présentées. Les essais associés à la faisabilité d'échantillons à base d'argilite sont ensuite détaillés, ainsi que la caractérisation de ces matériaux. La seconde partie traite d'un géopolymère « de référence », à base de métakaolin, pour le développement d'un coulis. Les informations relatives à la formulation du liant et à l'usage d'additifs, mais aussi à la caractérisation des différents mélanges réactifs sont développées. Ces caractérisations portent sur les propriétés d'usage ainsi que sur les évolutions structurales, afin de pouvoir décrire l'action des additifs sur les réactions de géopolymérisation. Enfin, la dernière partie décrit la formulation du coulis à base d'argilite et ses interactions avec de l'argilite massive.

II. DE L'ARGILITE AU MATERIAU ALCALI-ACTIVE

1. Traitement de l'argilite

Afin d'activer alcalinement l'argilite, il est nécessaire de la fonctionnaliser afin de modifier sa structure ainsi que ses caractéristiques physico-chimiques. L'argilite est ainsi préalablement broyée puis différents types de traitements thermiques sont appliqués.

a. Modes de calcination

Le thermogramme de l'argilite (**Figure 1.a)** révèle cinq zones de perte de masse. Jusqu'à 350 °C (zone **I**), les pertes de masse sont associées à la déshydratation des différents minéraux. Entre 350 et 620 °C (zones **II** et **III**) plusieurs pertes de masse sont dues aux déhydroxylations des différents minéraux argileux (kaolinite, chlorite, illite et interstratifié illite/smectite) [1]. Enfin au-delà de 620 °C, deux pertes de masse sont dues à la décomposition des espèces carbonatées (décarboxylation). La perte de masse à la température la plus basse dans ce domaine (< 750 °C), zone **IV**, est principalement due à la décomposition de la dolomite en $CaCO_3$ et en oxyde de magnésium (**Eq. 1**). Pour des températures croissantes, en zone **V**, la décomposition de la calcite, plus réfractaire, est observée (**Eq. 2**) [2] (**Chapitre IV, ACL 1 et ACL 2**).

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CaCO_3 + \overrightarrow{CO_2} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + \overrightarrow{CO_2} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Suite à cette analyse, trois procédés de calcination, en four statique (A), rotatif (AR) et flash (AF), ont été appliqués à des températures comprises entre 600 et 800 °C. Dans cette partie, seules les températures de 650 et 750 °C seront détaillées. Ainsi les thermogrammes des argilites calcinées en four statique à 650 et 750 °C sont reportés sur les **Figures 1.b,c**.

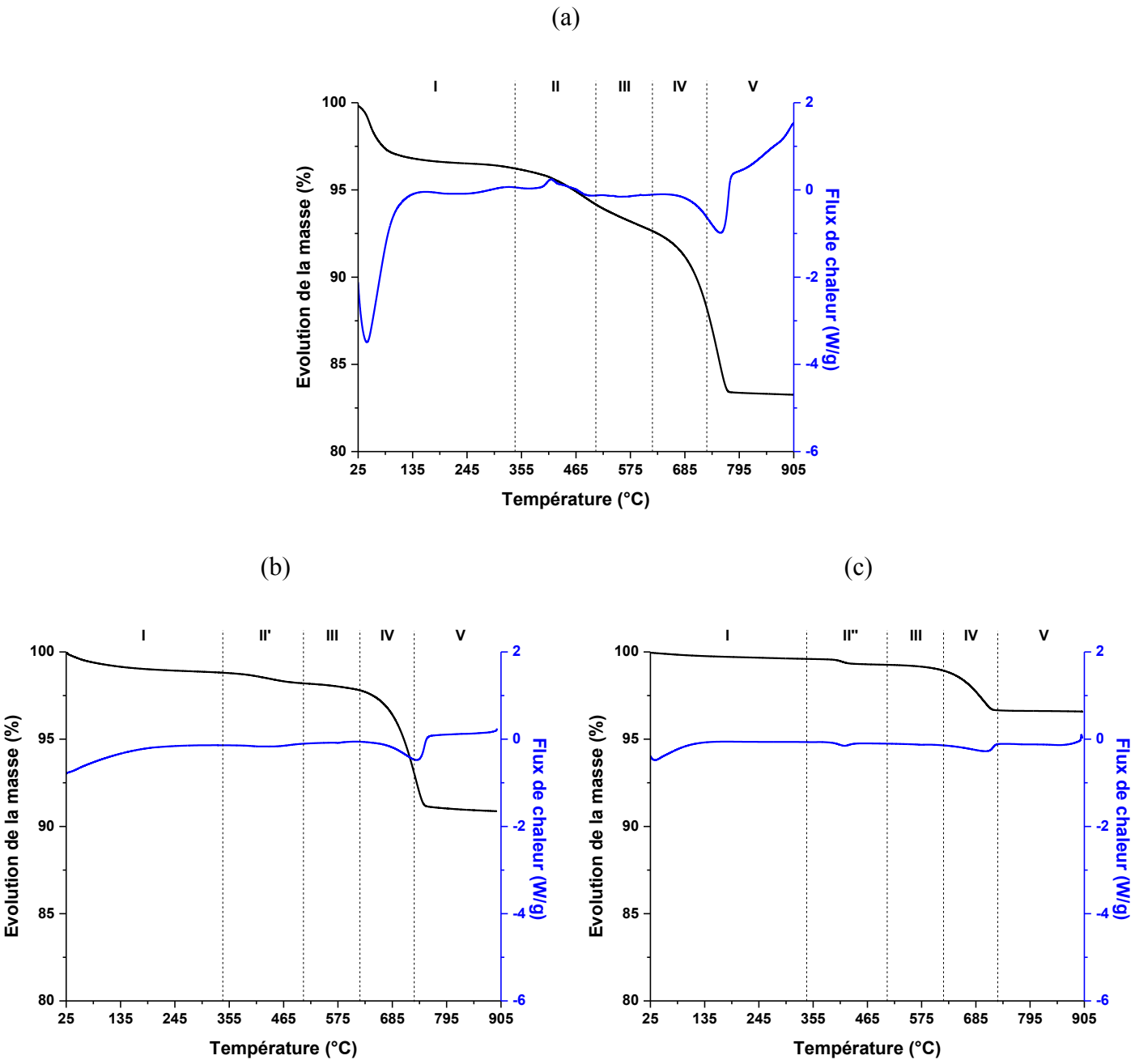


Figure 1. Thermogrammes de **(a)** l'argilite crue (A25) et des argilites calcinées en four statique à **(b)** 650 et **(c)** 750 °C.

L'analyse des échantillons calcinés à 650 °C montre une importante diminution des pertes de masse en dessous de 600 °C (zones **I**, **II** et **III**). Par ailleurs, une nouvelle perte (**II'**) est visible vers 400 °C, et correspond à la déhydroxylation du $Mg(OH)_2$ formé à partir du cation alcalino-terreux (Mg^{2+}), libéré lors de la décomposition de la dolomite (**Eq. 3**) [3]. Au-delà de 600 °C, la perte **IV**, liée à la décomposition des espèces carbonatées, est plus faible. La calcination à 750 °C (A750), entraîne uniquement deux pertes de masse. La perte **II''** est associée à la déhydroxylation du $Mg(OH)_2$ mais aussi du à celle du $Ca(OH)_2$ (**Eq. 4**), formé à la suite de la décomposition de $CaCO_3$. La perte de masse **IV** correspond à la fin de la décomposition de la calcite, mais aussi à la décomposition d'espèces pouvant s'être re-carbonatées à l'issue de la calcination [4].

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + \overrightarrow{H_2O} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + \overrightarrow{H_2O} \qquad \textbf{Eq. 4}$$

Les valeurs des différentes pertes de masse observées lors de l'analyse thermique des argilites calcinées en four statique, rotatif et flash sont regroupées en **Annexe III – A**. Il ressort que l'usage du four flash conduit aux pertes de masse les plus importantes, et donc aux décompositions les plus faibles. Le four rotatif conduit à des décompositions plus importantes, qui sont maximales dans le four statique.

La calcination de l'argilite conduit principalement à la déhydroxylation des minéraux argileux (< 650 °C) et à la décomposition des espèces carbonatées (> 650 °C). Ces évolutions sont maximales en four statique, plus limitées en four rotatif et faibles en four flash.

b. Evolutions structurales

Les différents types d'argilites calcinées sont analysés par diffraction des rayons X et par spectroscopie IRTF (**Figure 2**).

Initialement l'argilite crue, A25, présente des raies de diffraction associées à des phases de kaolinite, d'illite/muscovite, de quartz, de calcite, de pyrite et de dolomite (**Figure 2.A**). Quel que soit le procédé de calcination, à 650 °C la pyrite est décomposée (en fer réactif et oxyde de soufre). La kaolinite est décomposée lors des traitements en fours statique et rotatif mais reste présente après le traitement flash. Les contributions des espèces carbonatées, calcite et dolomite, évoluent peu. Après calcination à 750 °C, la kaolinite est décomposée dans toutes les argilites et les contributions d'illite/muscovite s'affinent, à cause de leur déhydroxylation [5].

Ces différentes déhydroxylations ont pu être étudiées par RMN de l'aluminium 27 dont les spectres sont disponibles en **Annexe III – B**. Lors de ces transformations, les atomes d'aluminium en coordinence VI passent en coordinence IV (**Chapitre IV, ACL 1**). Le taux de transformation est plus élevé lors des calcinations en fours statique et rotatif (passage de 30 à plus de 80 % d'$Al^{[4]}$) et très limité en four flash (seulement 43 % d'$Al^{[4]}$). Les principales différences identifiables sur les diffractogrammes des argilites calcinées à 750 °C sont liées aux espèces carbonatées. La dolomite est presque intégralement décomposée lors des traitements en fours statique et rotatif, mais reste présente dans l'argilite calcinée en four flash. La calcite est aussi quasi-totalement décomposée dans le four statique. Cependant le four rotatif ne permet qu'une décomposition partielle et le four flash n'induit pas d'évolutions significatives des contributions de la calcite. Ces résultats sont corroborés par la formation d'une phase d'oxyde de calcium, qui n'est détectée que dans l'argilite calcinée en four statique (A750).

Le spectre IRTF de l'argilite crue (**Figure 2.B**), présente différentes contributions associées aux groupements hydroxyles des minéraux argileux (3700-3400 cm^{-1}) [6, 7], aux espèces carbonatées (1550-1400, 870 et 710 cm^{-1}) [8], aux liaisons silicatées (1050-650 cm^{-1}) [9] et aux sulfates (1160 cm^{-1}) [10] (**Annexe II – A**).

Les calcinations à 650 °C conduisent principalement à la perte des groupements hydroxyles, notamment dans les fours statique et rotatif, comme noté précédemment. Les contributions associées aux espèces carbonatées n'évoluent que sur l'argilite calcinée en four statique (A650). À 750 °C, les évolutions les plus significatives sont centrées sur les espèces carbonatées. La contribution à 1450 cm^{-1}, associée à la dolomite, diminue significativement pour tous les échantillons. Les contributions des espèces carbonatées CO_3^{2-} à 1510, 1430 et 870 cm^{-1}, associées au cation Ca^{2+}, diminuent. Cependant, quel que soit l'échantillon, une contribution de calcite est toujours visible à 1430 cm^{-1}. Pour les échantillons A750 et AR750, présentant les contributions de carbonates les moins intenses, une nouvelle contribution centrée autour de 1550-1500 cm^{-1} apparaît. Celle-ci peut être due à des groupements carbonates adsorbés à la surface de l'argilite, par des réactions d'état solide avec les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} libérés lors de la décomposition des espèces carbonatées [4].

Les évolutions structurales, liées à la déstructuration des minéraux argileux et à la décomposition des espèces carbonatées, sont maximisées lors du traitement en four statique.

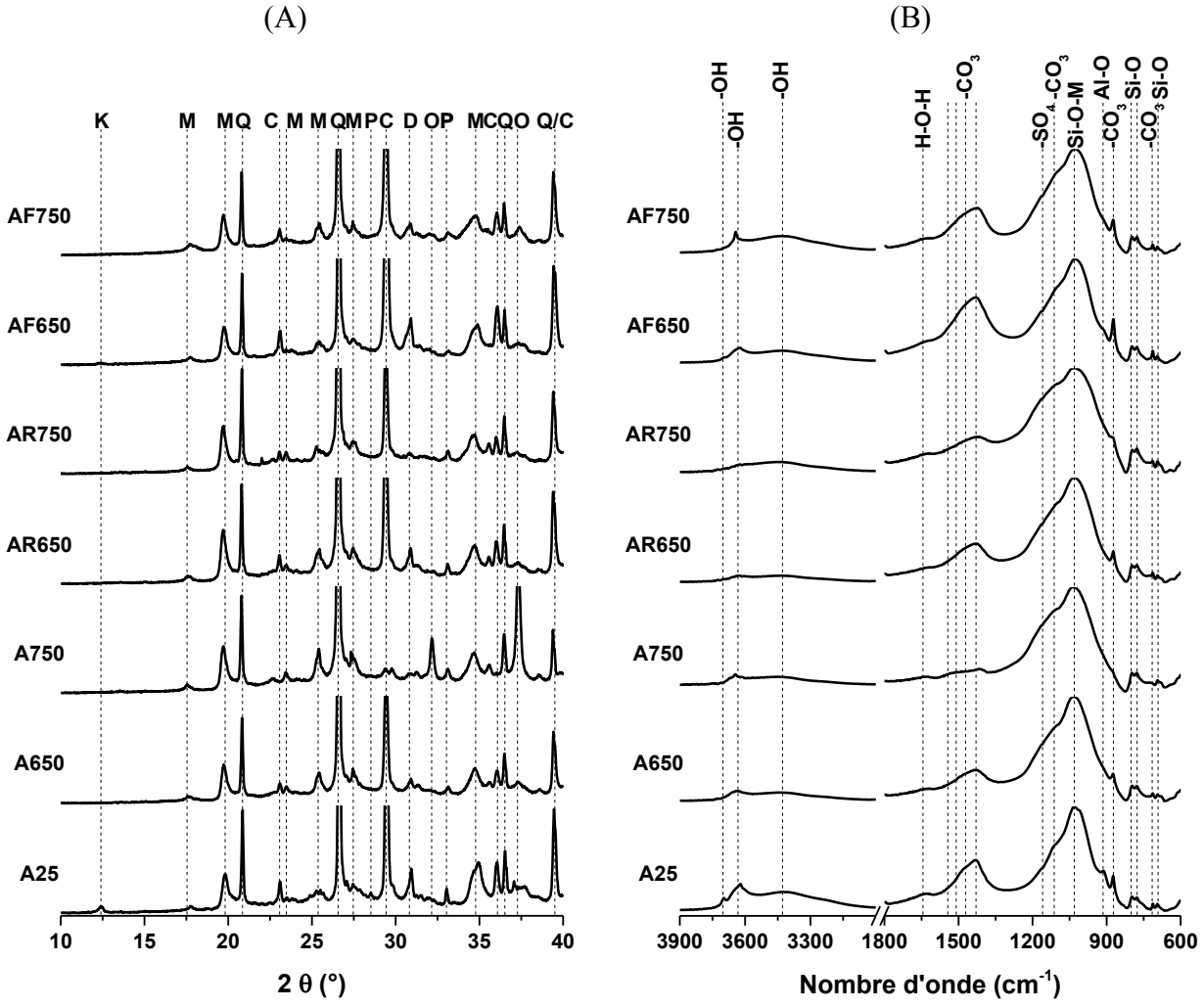


Figure 2. (A) Diffractogrammes et **(B)** spectres IRTF des différents types d'argilites crue et calcinées (K : kaolinite, M : illite/muscovite, Q : quartz, C : calcite, P : pyrite, D : dolomite et O : oxyde de calcium).

Les différents traitements thermiques entraînent aussi des variations physico-chimiques (d_{50}, mouillabilité, masse volumique et S_{BET}) de l'argilite (**Annexe III – C**.) Les valeurs de d_{50} et de S_{BET} en fonction des différents traitements thermiques sont présentées dans la **Figure 3.**

Les valeurs de granulométrie (d_{50}) après une calcination à 650 °C évoluent faiblement et sont de 21, 27 et 28 µm, respectivement pour argilites calcinées AF650, AR650 et A650. L'augmentation de la température de calcination à 750 °C, n'entraîne pas de modification pour les argilites AF650 et AR650. En revanche, pour l'échantillon A750, il est noté une très forte augmentation de la granulométrie, de 28 à 161 µm. Cet accroissement granulaire observé en four statique est lié à des phénomènes de coalescence de grains intervenant dans le lit de poudre à 750 °C.

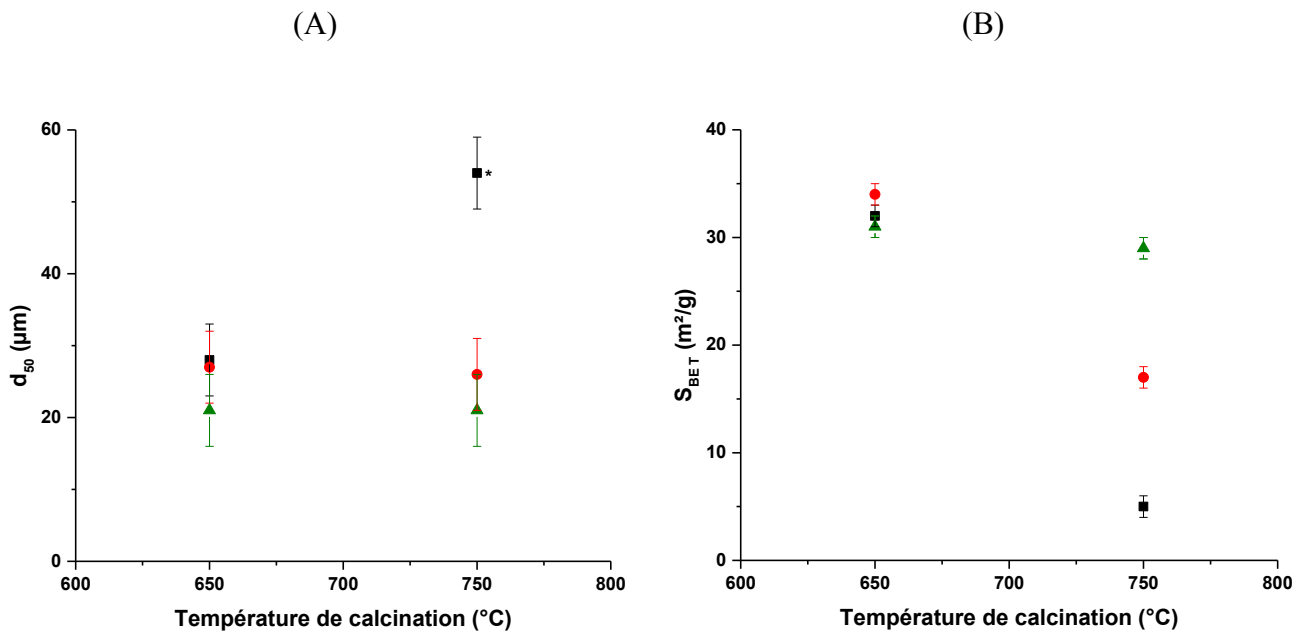


Figure 3. Valeurs de **(A)** granulométrie (d_{50}) et **(B)** de surface spécifique BET des argilites calcinées en (■) four statique, (●) four rotatif et (▲) four flash, en fonction de la température de calcination (* valeur divisée par 3 pour plus de lisibilité) .

Quel que soit le procédé utilisé, à 650 °C les valeurs de surface spécifique sont de l'ordre de 30 m²/g. La calcination à 750°C induit une très faible diminution pour l'échantillon AF750. Pour les deux autres échantillons, la valeur de S_{BET} diminue jusqu'à 17 et 5 m²/g, respectivement pour les argilites AR750 et A750. Les variations observées à 750 °C sont liées aux différents régimes de calcination induits par l'utilisation des différents procédés.

Les évolutions des propriétés physico-chimiques soulignent ainsi que l'argilite subit une densification associée à un accroissement granulaire, principalement en four statique. Dans le cas des réactions de géopolymérisation envisagées, cet accroissement pourrait limiter la dissolution de l'argilite dans la solution alcaline silicatée [11].

Les calcinations en fours flash et rotatif induisent des évolutions limitées des caractéristiques physico-chimiques de l'argilite, alors que celles en four statique entraîne une importante densification et agrégation des particules d'argilite.

c. Influence du type de four

Les variations structurales et physico-chimiques sont directement liées au type de four utilisé et au régime associé. En effet, les caractéristiques physico-chimiques de l'argilite A750

(four statique) sont caractéristiques d'un accroissement granulaire. Celui-ci est lié à un régime cinétique chimique, dû à la présence d'un lit de poudre favorisant la coalescence. Le four rotatif, dynamique, limite cet effet, qui disparaît complètement dans le four flash.

Ces différences de régime induisent des transformations structurales et physico-chimiques distinctes. En effet, le four statique conduit à des décompositions totales, favorisées par le régime cinétique chimique [12]. A l'inverse, lors de l'utilisation des fours rotatif et flash, le régime prédominant est de type diffusionnel. Les différences observées entre ces deux modes sont liées au temps de séjour. En effet, le four rotatif, effectuant un pallier d'une heure et demie, permet aussi la présence d'un régime chimique, alors que le four flash ne permet qu'un régime cinétique diffusionnel [13]. Ce changement de régime peut expliquer les degrés d'avancement des différentes décompositions au cours des traitements.

Afin de résumer l'influence des différentes calcinations de l'argilite sur les évolutions structurales, le taux d'atomes d'aluminium en coordinence IV en fonction du taux d'amorphe (estimé par quantification Rietveld, [14]) est reporté sur la **Figure 4**. En effet, le taux d'atomes d'$Al^{[4]}$ et le taux d'amorphe permettent d'estimer la réactivité de l'argilite [15]. Le taux d'atomes d'aluminium en coordinence IV augmente proportionnellement avec le taux d'amorphe. Cette augmentation de la réactivité est principalement liée à l'augmentation de la température de calcination mais aussi au procédé. Ainsi les argilites calcinées en four flash présentent les réactivités les plus faibles.

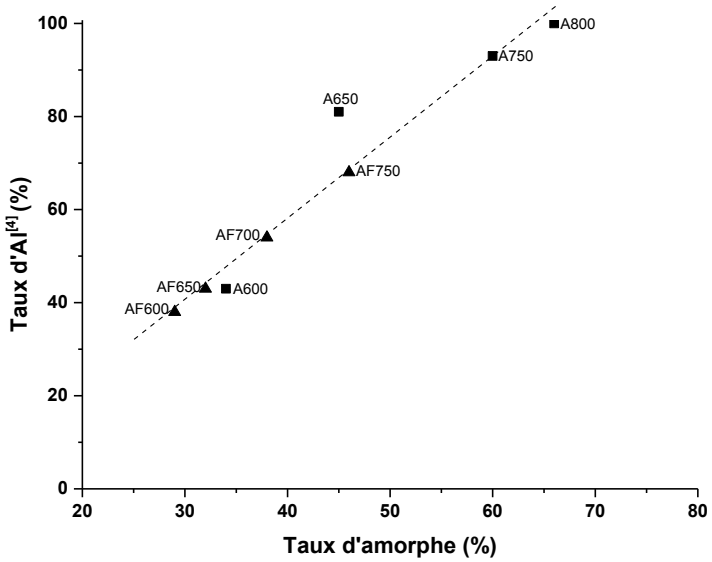


Figure 4. Evolution du taux d'$Al^{[4]}$ en fonction de la quantité d'amorphe des différentes calcinations d'argilite.

Afin de faciliter l'activation alcaline, les argilites les plus réactives, calcinées à haute température, sont sélectionnées. La température de 750 °C est retenue pour les fours statique et flash.

2. Activation alcaline

Afin d'étudier l'effet des différents traitements thermiques de l'argilite (A750 et AF750) en présence de solutions alcalines de réactivité variable ($S1_K^{0,58}$, $S2_{Na}^{0,70}$ et $S3_K^{0,50}$), différents mélanges ont été testés (incluant l'argilite crue), en conservant un rapport solide sur liquide s/l = 1,17. La nomenclature ne reprend que le nom de la solution et des argilites utilisées ; ainsi l'échantillon S1A25A750 correspond au mélange $S1_{1,17}A25_{0,5}A750_{0,5}^{0,58}$ (**Chapitre II, III.5**).

a. Essais de faisabilité

La faisabilité d'échantillons à base d'argilite a été évaluée par la détermination des différentes zones (absence de consolidation, consolidation en moins de deux minutes ou consolidation optimale) au sein du ternaire de faisabilité A25-A750-AF750 (**Figure 5.a,b,c** et **Tableau 1**) établi à l'aide de différentes solutions. En effet, l'incorporation d'argilite crue, A25, permet de s'affranchir de la consommation énergétique nécessaire à la calcination, et doit donc être étudiée. Pour favoriser la consolidation, l'utilisation d'argilites très réactives doit être privilégiée, comme celles calcinées à une température de 750 °C (partie **I.1.b**). Ainsi, l'argilite issue de calcination en four statique, A750, est retenue pour sa très forte réactivité et celle issue de calcination flash, AF750, pour sa similitude avec un produit industriel (four pilote industriel).

L'utilisation d'une solution silicatée sodique, S2 ([Na]~8,3 mol/L) (**Figure 5.a),** ne permet une consolidation optimale qu'en présence d'une majorité d'argilite A750. L'utilisation d'argilite AF750 et de la majorité des mélanges d'argilites (tel que l'échantillon S2A25AF750A750) permet une consolidation très rapide, voir immédiate, limitant la mise en forme et donc la faisabilité (**Tableau 1**). De plus, l'utilisation d'une majorité d'argilite crue (tel que l'échantillon S1A25) inhibe la consolidation du liant. L'emploi d'une solution potassique concentrée, S3 ([K]~8,7 mol/L), conduit à des résultats similaires (**Figure 5.b**). A l'inverse, une solution potassique de plus faible concentration, S1 ([K]~5,2 mol/L), permet d'obtenir une faisabilité optimale (**Figure 5.c**) [16, 17]. En effet, les solutions moins réactives présentent un nombre d'atomes d'oxygène non-pontants limité, conduisant à une dissolution plus faible de la source aluminosilicatée (**Chapitre I, III.2**) [18].

La consolidation de l'argilite est donc seulement possible en utilisant une majorité d'argilite calcinée. L'argilite A750 permet une consolidation optimale quelle que soit la solution alcaline. En effet, les mélanges contenant de l'argilite crue ou flashée présentent une granulométrie plus faible (**Figure 3.A**), accélérant la cinétique de consolidation [11], déjà très rapide en présence d'argilite (**Chapitre IV, ACL 3**).

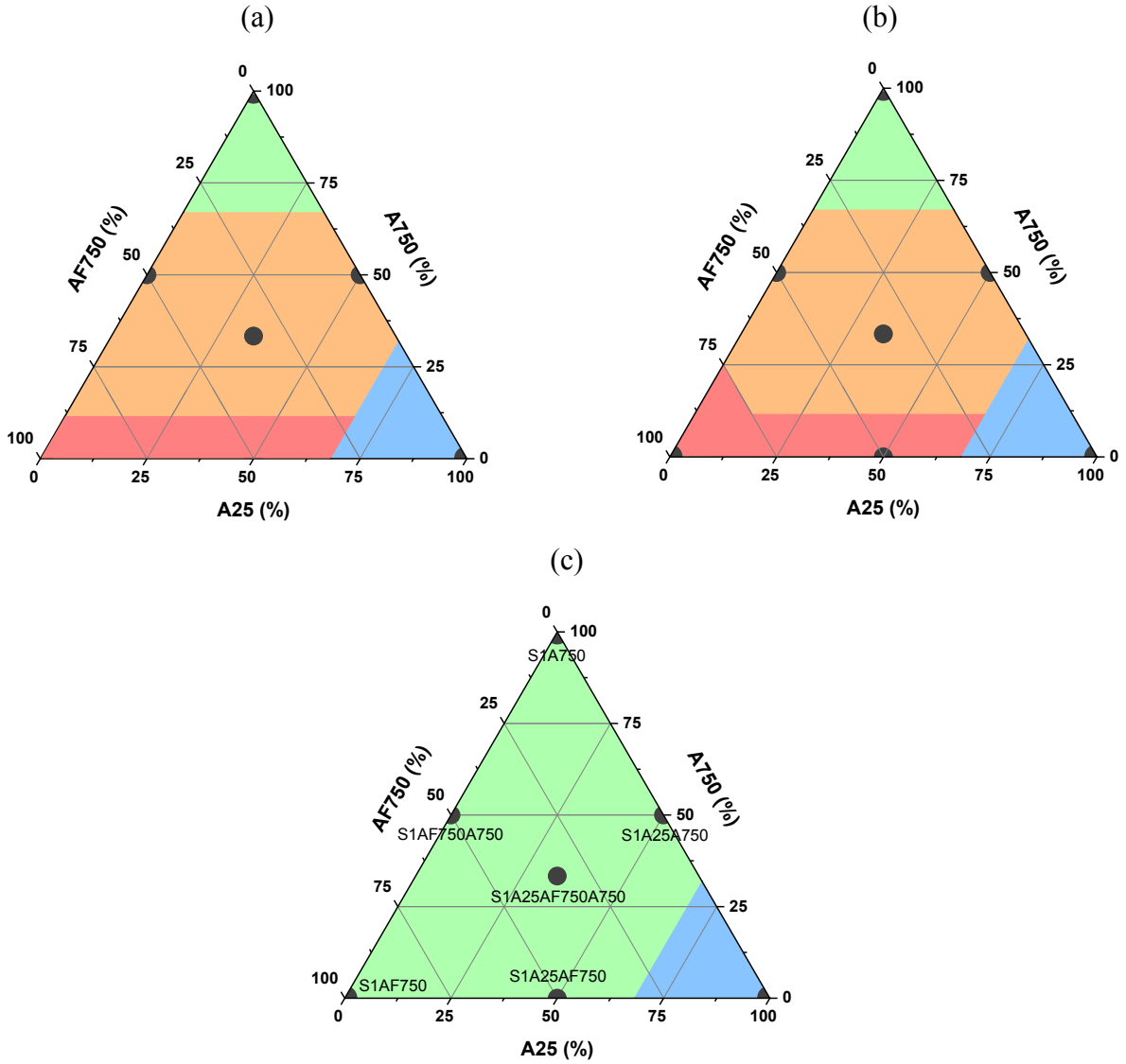


Figure 5. Ternaire de faisabilité d'échantillons consolidés à partir des argilites A25 - A750 - AF750 en présence des solutions de silicates **(a)** $S2_{Na}^{0,70}$, **(b)** $S3_{K}^{0,50}$ et **(c)** $S1_{K}^{0,58}$. (consolidation (■) optimale, (■) immédiate, (■) très rapide et (■) impossible).

Il faudra donc privilégier une solution potassique de concentration modérée (~5 mol/L) afin d'obtenir une consolidation optimale et de meilleures propriétés.

Tableau 1. Exemples de photographies d'échantillons en fonction du niveau de consolidation.

Echantillon	S1A25	S2A25AF750A750	S3AF750A750	S1A750
Photographie				
Type de consolidation	Impossible	Très rapide	Immédiate	Optimale

b. Etude de la géopolymérisation

La consolidation des échantillons à base d'argilite a pu être mise en évidence par des essais de faisabilité. Cependant, il est nécessaire de déterminer la nature des réactions mises en jeu.

Formation du réseau géopolymère

Parmi les techniques permettant la détermination des environnements locaux, la résonnance magnétique nucléaire a été sélectionnée pour différents échantillons (**Figure 6)**. Les décompositions de ces spectres sont disponibles en **Annexe III – C**.

Le spectre associé à l'argilite crue, A25, présente deux contributions d'atomes d'aluminium en coordinence VI, $Al^{[6]}$, et deux contributions d'atomes d'aluminium en coordinence IV, $Al^{[4]}$ (l'identification du spectre est détaillée en **Annexe III – B**). L'échantillon S1A25AF750 présente deux contributions associées aux atomes $Al^{[6]}$, identiques à celles observées sur l'argilite crue, localisées à 2,4 et -6,0 ppm (respectivement associées aux illites/smectites et à la kaolinite) [19, 20]. Deux autres contributions, associées aux atomes d'$Al^{[4]}$, sont aussi notables. La plus intense, à 66,0 ppm, correspond à des atomes d'aluminium insérés dans un réseau géopolymère alors que l'épaulement détecté à 72,6 ppm correspond à des liaisons Al-O-Ca [19, 21]. Celle-ci met en évidence la réactivité du calcium au sein des liants à base d'argilite. En effet, les atomes de calcium peuvent réagir avec les espèces présentes en solution (principalement à base d'aluminium ou de silice) afin de former des phases amorphes ou des composés cristallisés [22]. L'échantillon ne contenant que de l'argilite calcinée, S1AF750, présente des contributions similaires, mais la quantité d'$Al^{[4]}$ est plus élevée.

La décomposition de ces spectres (**Annexe III – D)** permet de quantifier la quantité d'aluminium associée au réseau. L'échantillon S1A25AF750 présente ~39 % d'$Al^{[4]}$ attribués au réseau géopolymère alors que l'échantillon S1AF750 en présente jusqu'à ~62 %. L'utilisation d'une source minérale composée intégralement d'argilite calcinée, permet donc

d'obtenir un réseau géopolymère plus important qu'en présence d'une source comportant de l'argilite crue, A25.

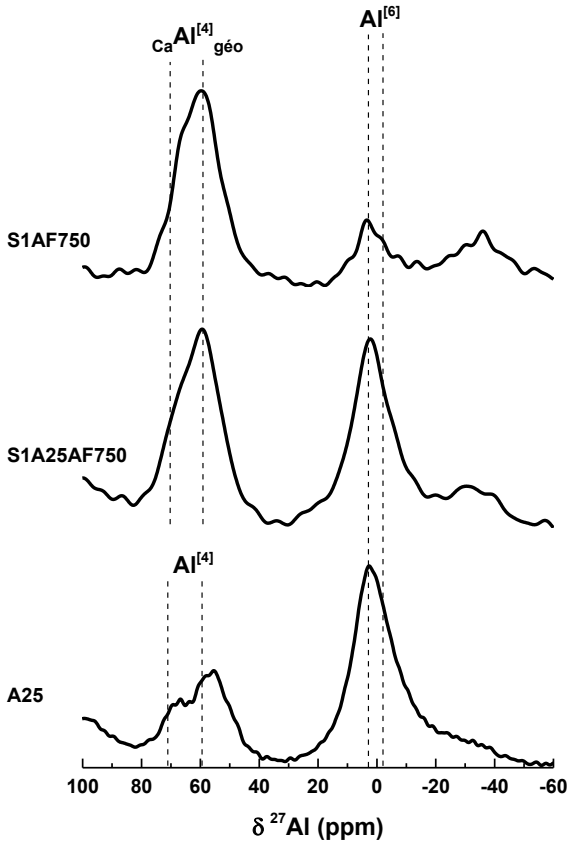


Figure 6. Spectre RMN MAS du ^{27}Al de l'argilite crue, A25, et des échantillons S1A25AF750 et S1AF750.

Il vient d'être démontré que certains échantillons présentent des atomes d'aluminium de degrés de coordinence IV différents, dont l'un d'entre eux correspond aux atomes d'aluminium dans le réseau géopolymère. Afin de conclure sur la formation du réseau géopolymère, les données telles que les valeurs de contrainte à la rupture, de déplacement de la bande Si-O-M (IRTF) en relation avec la formulation ([Al]) sont reportées sur la **Figure 7** (**Chapitre IV, ACL 2**). En effet, ces différentes grandeurs ont souvent été confrontées pour valider les réactions de polycondensation au sein de ces matériaux [23, 24].

La comparaison de ces grandeurs permet de distinguer deux groupes.

(i) Les échantillons contenant une fraction d'argilite crue (50 ou 33 $\%_{mass}$) présentent une valeur de déplacement proche de 10 cm^{-1} associée à des réactions de silicatage entraînant des valeurs de résistance mécanique inférieures à 10 MPa [25, 26].

(ii) Les échantillons contenant uniquement de l'argilite calcinée (A750 ou AF750) présentent un déplacement de l'ordre de 20 cm^{-1}, associé à une contrainte à la rupture d'environ 15 MPa et à une concentration en aluminium supérieure à 7 mol/L. Ces données sont en faveur des réactions de polycondensation conduisant à un réseau géopolymère [22].

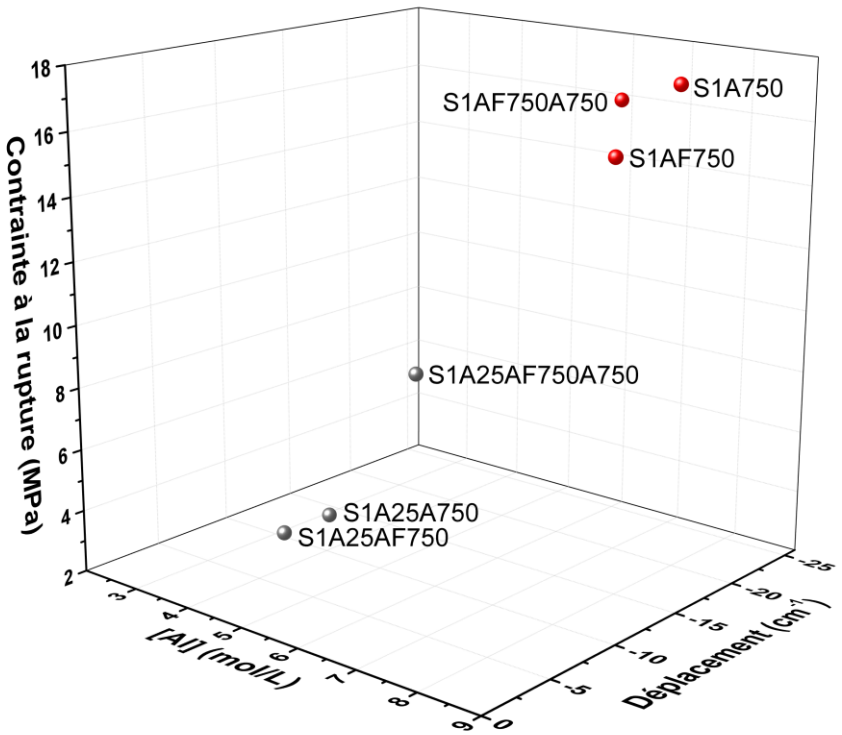


Figure 7. Valeurs de contrainte à la rupture et du déplacement de la liaison Si-O-M (IRTF) en fonction de la concentration en aluminium pour les échantillons du ternaire A25-AF750-A750 en présence de la solution S1.

L'activation alcaline de l'argilite permet donc d'obtenir des matériaux consolidés présentant un réseau géopolymère, dont le développement est supérieur en présence d'argilite calcinée.

Influence du calcium dans les liants

La partie **I.1.b** a mis évidence l'importance des modifications structurales liées aux espèces carbonatées, calcite et dolomite, lors du traitement thermique. Il en résulte la formation d'oxydes de calcium et de magnésium (quantifiée dans le **chapitre IV, ACL 2**), qualifiés de

réactifs en présence d'une solution d'activation. Il est donc nécessaire d'identifier et de comprendre l'évolution de ces espèces dans les échantillons alcali-activés.

La **Figure 8** présente ainsi les pertes de masse observées par analyse thermique sur une sélection d'échantillons (S1A750, S1AF750 et S1A25AF750A750). Ces pertes de masse peuvent être divisées en trois domaines de température.

(i) Le premier, entre 25 et 600 °C, correspond principalement aux pertes d'eau contenue dans l'échantillon, mais aussi aux décompositions d'hydroxydes ($Ca(OH)_2$ / $Mg(OH)_2$), de composés sulfures (pyrite) et à la déshydratation des minéraux argileux (A25) [1].

(ii) Le second, entre 600 et 750 °C, est associé à la décomposition du $CaCO_3$ et de la dolomite résiduels présents dans les argilites A25 et AF750 [1, 2].

(iii) Le dernier, au-delà de 750 °C, correspond à la décomposition de la calcite la plus réfractaire.

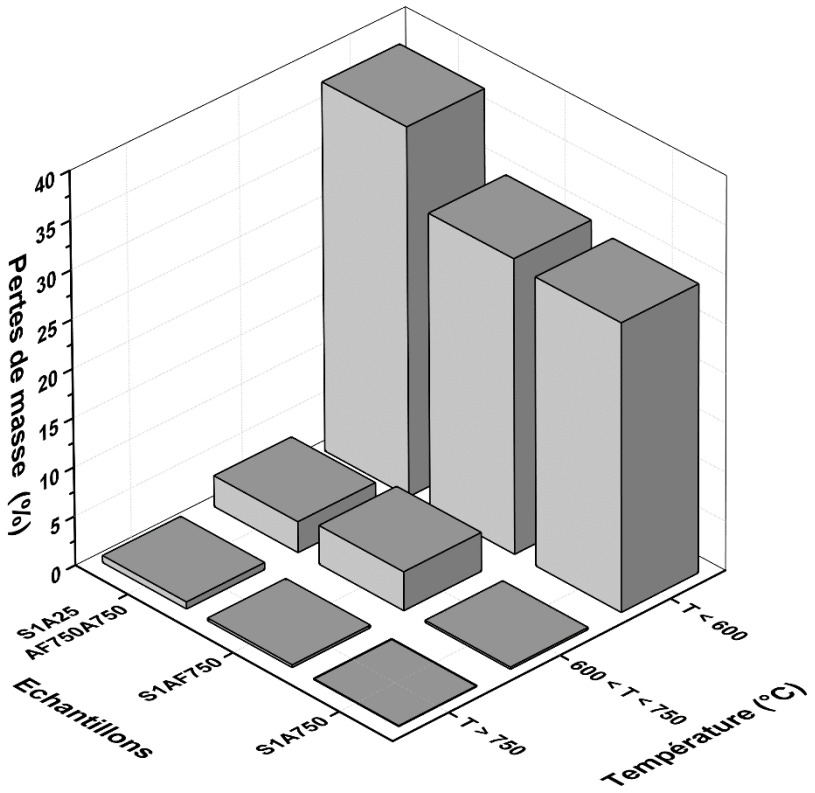


Figure 8. Valeurs des pertes de masse déterminées par analyse thermique, inférieures à 600 °C, comprises entre 600 et 750 °C et supérieures à 750 °C, pour les échantillons S1A25AF750, S1AF750 et S1A750.

Les pertes de masse pour une température inférieure à 600 °C, sont de l'ordre de 35 % pour l'échantillon S1A25AF750A750 (contenant de l'argilite crue) et de 30 % pour les échantillons S1AF750 et S1A750 (ne contenant que de l'argilite calcinée). Les pertes les plus faibles, relatives aux échantillons à base d'argilite calcinée, s'expliquent par la présence d'un réseau géopolymère plus conséquent [22]. La perte de masse observée entre 600 et 750 °C est presque nulle (< 0,5 %) pour l'échantillon S1A750, alors qu'elle est respectivement de 3,0 et 4,0 % pour les autres échantillons. Cela s'explique par la présence de composés carbonatés non décomposés au sein des argilites A25 et AF750. Au-delà de 750 °C les pertes sont très faibles, seul l'échantillon contenant de l'argilite crue, S1A25AF750A750, présente une perte de masse significative.

Afin d'identifier les composés carbonatés, des caractérisations ont été réalisées par spectroscopie infrarouge (IRTF) et par diffraction des rayons X (**Figure 9**). Celles-ci se focalisent sur la sélection d'échantillons précédemment étudiés et sont comparées aux données de l'argilite AF750 (contenant de la dolomite et de la calcite).

Le spectre IRTF de l'argilite AF750, **Figure 9.A**, présente trois contributions d'espèces carbonatées, à 1510, 1455 et 1430 cm^{-1}, respectivement associées à de la calcite, de la dolomite et de la calcite (**Annexe II – B**). L'activation alcaline des échantillons S1A25AF750A750 et S1AF750 conduit à la diminution des deux premières contributions (1510 et 1455 cm^{-1}) au profit d'une unique contribution. Cette large contribution est localisée entre 1415 et 1380 cm^{-1}, entre la position de la contribution de la calcite et celle du carbonate de potassium. Cela souligne la présence de réactions entre les différents cations alcalins et alcalino-terreux. Le spectre de l'échantillon S1A750 présente la même contribution, de moindre intensité due à la faible quantité d'espèces carbonatées présentes dans l'argilite A750. Il est ainsi supposé que lors de l'activation alcaline, les espèces carbonatées réagissent avec un excès d'élément potassium apporté par la solution S1, formant ainsi des carbonates mixtes calcium-magnésium-potassium [27].

Le diffractogramme de l'argilite AF750 (**Figure 9.B**) présente une large raie associée à la calcite (29,4 ° 2θ). Après activation alcaline, les échantillons S1A25AF750A750 et S1AF750 présentent un léger décalage de ce pic, vers la position de la butschliite à 29,5 ° 2θ ($K_2Ca(CO_3)_2$). De même, l'échantillon S1A750 présente aussi ce décalage, faiblement discernable de par la très faible intensité du pic, ainsi qu'une contribution de l'arcanite (K_2SO_4). Le décalage du pic de calcite à une position intermédiaire entre la calcite et la butschliite

confirme les observations faites en IRTF sur la formation d'un carbonate mixte au sein de l'échantillon. La formation d'arcanite dans l'échantillon A750, est issue d'une réaction entre les atomes de potassium (solution alcaline silicatée) et les atomes de soufre issus de la décomposition de la pyrite. Cela souligne à nouveau que l'élément potassium est capable de diffuser au sein du mélange réactif. Les carbonates mixtes sont donc également formés par les atomes de potassium présents dans le mélange réactif.

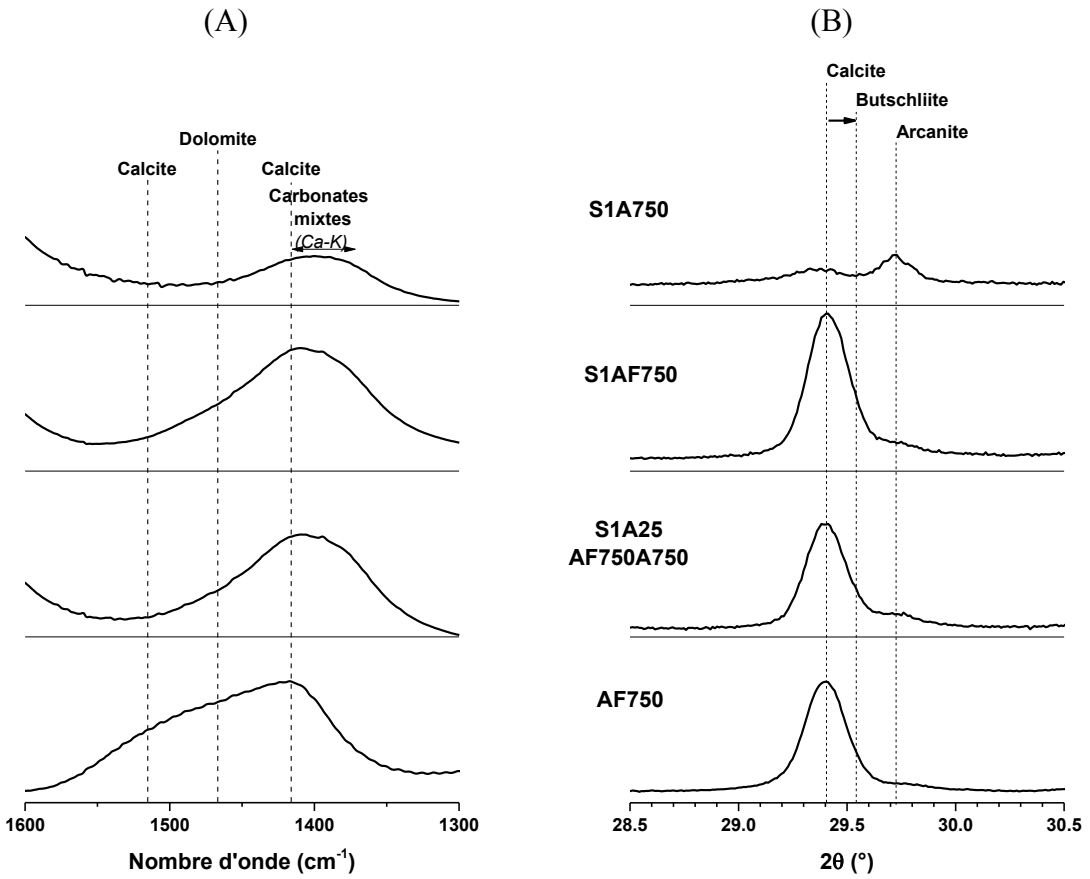


Figure 9. (A) Spectres IRTF et **(B)** diffractogrammes centrés sur le domaine angulaire (28,5-30,5 ° 2θ) relatifs aux espèces carbonatées des échantillons AF750, S1A25AF750A750, S1AF750 et S1A750.

La **Figure 10** résume les différentes réactions ayant lieu lors de la calcination de l'argilite et de son activation alcaline.

(i) Les minéraux argileux contenus dans l'argilite sont déstructurés lors de la calcination, ce qui conduit respectivement à la formation de 94 et 68 % d'Al[4] pour les argilite A750 et AF750. La pyrite est décomposée lors du traitement thermique, conduisant à l'apparition d'oxyde de fer et de diffèrents sulfates qui s'associent aux cations calcium et magnésium « libres ». Les

espèces carbonatées sont partiellement décomposées lors du traitement thermique, respectivement de 68 et 13 % pour l'argilite A750 et AF750 (**Chapitre IV, ACL 2**).

(ii) L'activation alcaline de ces minéraux conduit à la formation du réseau géopolymère, mais quel que soit le type d'argilite utilisée une fraction d'illites/smectites ne réagit pas. Les cations alcalino-terreux réactifs forment des hydroxydes ou réagissent avec les sulfates. Lors de l'activation alcaline, ceux-ci réagissent avec le potassium afin de former un carbonate mixte potassium-alcalino-terreux. Le calcium en excès peut aussi réagir avec les espèces siliceuses afin de former des liaisons Si-O-Ca (**Chapitre IV, ACL 2**).

(iii) Enfin, les tectosilicates ne présentent pas d'évolutions significatives lors de la calcination et de l'activation alcaline.

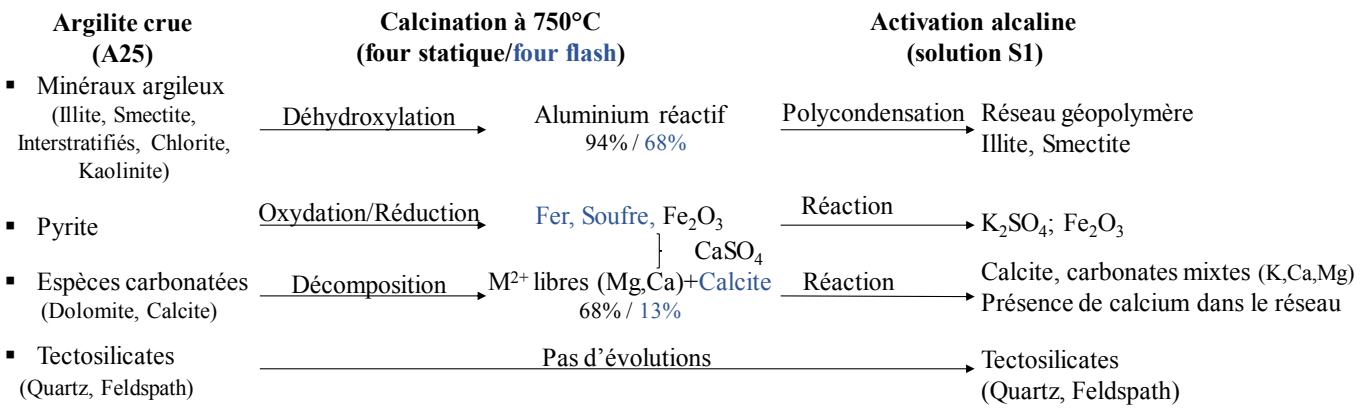


Figure 10. Bilan des évolutions structurales observées sur l'argilite lors de la calcination puis de l'activation alcaline.

L'activation alcaline des argilites conduit à la formation d'un réseau géopolymère mais aussi de différents composés cristallisés (carbonates, sulfates). Il est ainsi nécessaire d'identifier l'évolution de ces composés au cours de leur vieillissement, ou de la simuler en température.

c. Evolution en température

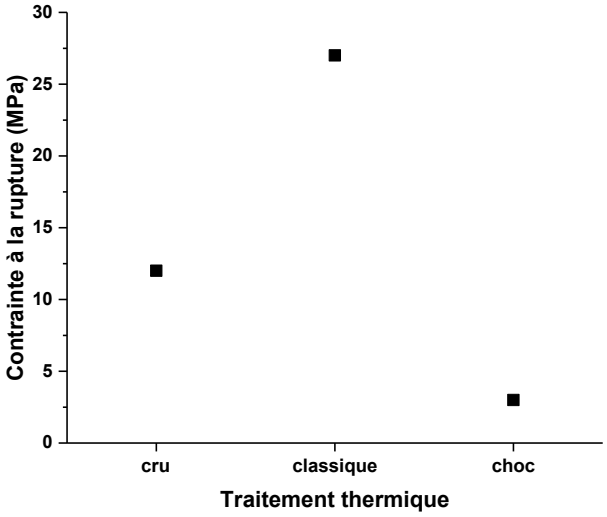
De manière à étudier les évolutions des phases secondaires au sein des échantillons, des traitements en température sont effectués sur les échantillons $S1_{1,49}AF750^{0,58}$ et $S1_{1,28}A750^{0,58}$. Ceux-ci sont respectivement nommés S1AF750 et S1A750 dans la partie **II.2.c** pour plus de lisibilité. Ces échantillons ont été traités à 800 °C, par un traitement en four classique et par un

choc thermique réalisé dans un four ascenseur (**Chapitre II, III.4**). Ces deux traitements seront respectivement notés « classique » et « choc », et les échantillons non traités en température seront notés « brut ».

Évolutions structurales suite au traitement thermique

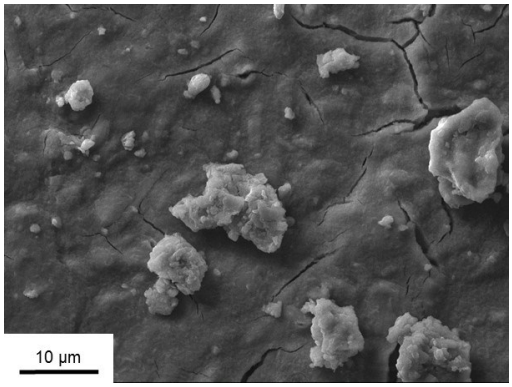
Des essais de résistance mécanique en compression ont été effectués sur l'échantillon S1AF750 avant et après traitement thermique classique et choc (**Figure 11.A**). L'échantillon de référence présente une contrainte à la rupture de 12 MPa qui augmente de plus de 100 % lors du traitement thermique classique, et s'effondre à ~3 MPa après le choc thermique. Cette dernière valeur est essentiellement due à la fissuration généralisée de l'échantillon. Les micrographies de l'échantillon S1AF750 brut et après traitement classique à 800°C (**Figure 11.B.a,b)** sont caractéristiques d'un échantillon géopolymère et d'un composé présentant des renforts créés in situ (**Chapitre IV, ACL 3**).

(A)



(B)

(a)



(b)

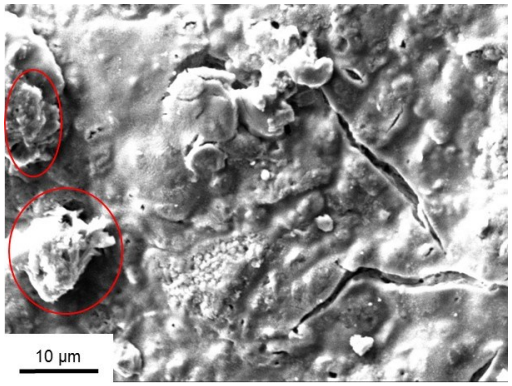


Figure 11. (A) Valeurs de la résistance mécanique en compression pour l'échantillon S1AF750 brut et après différents traitements thermiques et **(B)** micrographies de l'échantillon S1AF750 **(a)** avant et **(b)** après traitement thermique en four (les phases cristallisées formées sont entourées de rouge).

Le diffractogramme de l'échantillon S1AF750 brut (**Figure 12.A)** présente des phases argileuses (illite/muscovite et muscovite déhydroxylée), du quartz, de la calcite/carbonate mixte et de l'arcanite. Après un traitement thermique classique, la calcite est intégralement décomposée et la muscovite déhydroxylée est partiellement décomposée. Ceci entraîne la formation de nouvelles phases comme la wollastonite $CaSiO_3$ (particules aciculaires correspondant aux observations de la **Figure 11.B.b**) et une phase de type zéolite, $KAlSiO_4$. Le traitement en choc thermique conduit à des évolutions similaires. La formation de wollastonite est cependant plus faible et d'autres phases silico-calciques apparaissent, comme la kilchoanite, $Ca_6Si_3(SiO_4)O_{10}$, et la diopside, $CaMgSi_2O_6$ (**Chapitre IV, ACL 4**).

Les évolutions en température présentent des variations qui pourraient être similaires à celles observées lors du vieillissement. Afin de le vérifier, la **Figure 12.B** présente les diffractogrammes de l'échantillon S1A750 à 7 jours, dix-huit mois et après traitement thermique classique. Initialement l'échantillon S1A750 présente des phases similaires à celles de l'échantillon S1AF750 (**Figure 12**), sans présence de calcite. Après un an et demi de vieillissement, le diffractogramme de l'échantillon S1A750 présente une nouvelle phase, associée à un large dôme vers 29 ° 2θ. Cette contribution peut être attribuée à la kilchoanite, mais aussi à différents types de silicates dus au large dôme. Le traitement thermique classique sur cet échantillon, conduit à la cristallisation de la pseudo-kilchoanite formée au cours du temps ainsi qu'à la formation de wollastonite. Cela confirme donc la métastabilité de la phase de kilchoanite. L'échantillon S1A750 traité en four classique présente les mêmes évolutions que l'échantillon S1AF750 traité en température.

Le vieillissement de l'échantillon entraîne la présence de phases similaires à celles observées lors d'un traitement thermique. Les phases en présence sont légèrement différentes, plus proches du traitement choc que du four, soulignant des évolutions très lentes. Les études en température peuvent donc être la signature du comportement lors du vieillissement.

Proposition d'un modèle de réactions

L'évolution structurale des échantillons au cours du temps étant un paramètre très important dans le cadre du projet Cigéo, il a été décidé d'approfondir l'étude des variations structurales en température. Un modèle des réactions pouvant avoir lieu a été établi à partir des données d'analyses thermiques et de diffraction des rayons X (**Figure 13**).

Les premières pertes de masse (déterminées par ATD-TG) sont associées à la décomposition des hydroxydes (respectivement à 380 et 430 °C), conduisant à des cations Mg^{2+}

et Ca^{2+}réactifs. A partir de 600 °C les minéraux argileux s'amorphisent et les cations Al^{3+}, Si^{4+} et K^{+} deviennent réactifs. Les composés carbonatés se décomposent au-delà de 700 °C (**Chapitre IV, ACL 4**).

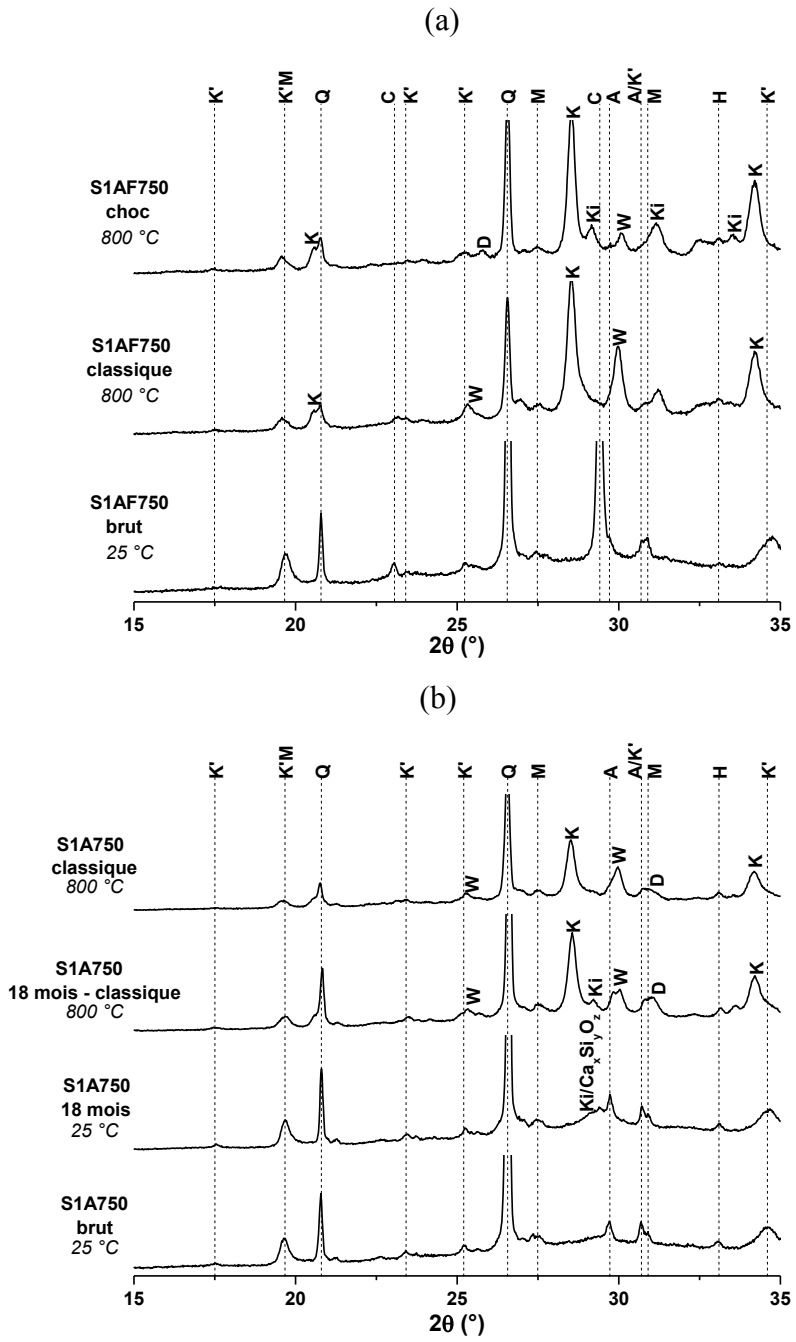


Figure 12. Diffractogrammes de **(a)** l'échantillon S1AF750 brut, après traitement thermique classique et après choc thermique et **(b)** l'échantillon S1A750 brut, après 18 mois de vieillissement et après traitement thermique classique pour les deux échantillons (K' : muscovite déhydroxylée, M : illite/muscovite, K : zéolite, Q : quartz, C : calcite/carbonates mixtes, D : diopside, W : wollastonite, Ki : kilchoanite et H : hématite).

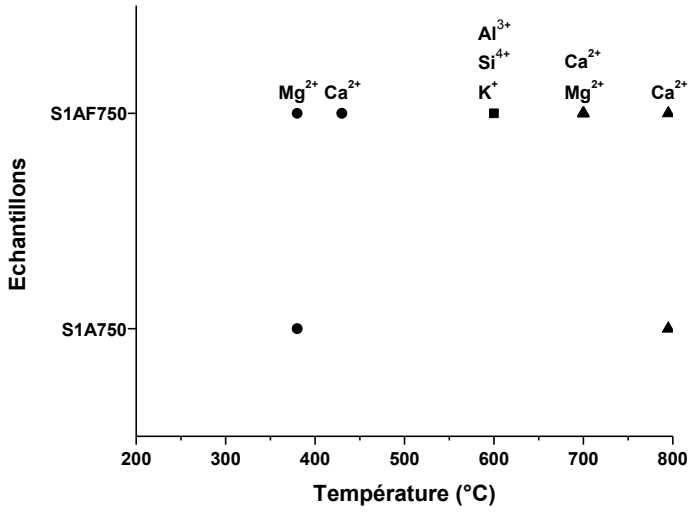


Figure 13. Valeurs des températures de décomposition et nature des espèces identifiées lors de la décomposition des (●) hydroxydes, (■) minéraux argileux et (▲) espèces carbonatées.

Les produits formés lors de ces décompositions conduisent à la formation de deux principales phases.

(i) Les produits de décomposition issus de la déhydroxylation des minéraux argileux, non incorporés dans le réseau géopolymère, réagissent pour former la phase zéolitique $KAlSiO_4$ (**Eq. 5**). Cette phase se forme par insertion des atomes de potassium, provenant du réseau géopolymère et/ou des carbonates mixtes, entre un feuillet de tétraèdres d'aluminium (AlO_4) et un feuillet de tétraèdres de silicium (SiO_4) [28]. Cette phase usuellement formée à 1200 °C peut se former à plus basse température du fait de la présence de cations alcalins [29, 30].

$$KAl_3Si_3O_{11} + K_2O \rightarrow 3\,KAlSiO_4 \qquad \textbf{Eq. 5}$$

(ii) Les produits de décomposition des hydroxydes (**Eq. 6** et **Eq. 7**) et des espèces carbonatées (**Eq. 8** et **Eq. 9**) réagissent avec la silice afin de former la wollastonite (**Eq. 10**). En effet, cette phase cristallise à 780 °C et sa formation a déjà été observée dans des matériaux alcali-activés [31, 32]. Les atomes de magnésium contenus dans l'échantillon, très minoritaires vis-à-vis du calcium, réagissent pour former la diopside (**Eq. 11**) [33].

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + \overrightarrow{H_2O} \qquad \textbf{Eq. 6}$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + \overrightarrow{H_2O} \qquad \textbf{Eq. 7}$$

$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CaCO_3 + \overrightarrow{CO_2}$ **Eq. 8**

$CaCO_3 \rightarrow CaO + \overrightarrow{CO_2}$ **Eq. 9**

$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3$ **Eq. 10**

$CaO + MgO + 2\,SiO_2 \rightarrow CaMgSi_2O_6$ **Eq. 11**

Les transformations observées lors du traitement choc sont similaires, seule la phase à base de calcium diffère. Ce traitement très rapide ne permet pas la formation de la wollastonite, mais celle d'un silicate de calcium métastable, la kilchoanite (**Eq. 12**) [34, 35]. Par ailleurs cette phase, qui n'apparaît que pour des raisons cinétiques, est également détectée lors du vieillissement de l'échantillon S1A750 (dix-huit mois). Cela conforte l'hypothèse que les évolutions structurales induites par le traitement thermique et par le vieillissement présentent des similitudes.

$6\,CaO + 4\,SiO_2 \rightarrow Ca_6Si_3(SiO_4)O_{10}$ **Eq. 12**

L'argilite a ainsi pu être activée thermiquement et alcalinement, ce qui a conduit à des matériaux consolidés présentant un réseau géopolymère et des phases secondaires, dont l'évolution en température permet de prévoir le vieillissement.

Il est donc nécessaire d'optimiser les propriétés des liants développés, afin d'atteindre le cahier des charges (viscosité, durée pratique d'utilisation et valeur de pH).

III. FORMULATION D'UN COULIS GEOPOLYMERE

L'activation alcaline de l'argilite conduit à des échantillons consolidant très rapidement, en moins de dix minutes avec de l'argilite calciné à 750 °C. La formulation du coulis visé nécessite un liant présentant une viscosité de l'ordre de 0,5-5,0 Pa.s, une durée pratique d'utilisation (DPU) supérieure à 24 heures et une valeur de pH, après consolidation, comprise entre 10 et 11. Au vu de la très faible valeur de DPU des liants à base d'argilite, le développement d'un coulis à base de métakaolin a été envisagé, afin de faire une étude « modèle » sur un mélange de référence. Ceci a été fait afin de développer le coulis répondant au cahier des charges, et de comprendre les évolutions structurales induites par les additifs utilisés.

1. Contrôle des valeurs de pH et de DPU

a. Définition d'un mélange de base

Afin de développer le coulis, il est nécessaire de définir la formulation du liant de référence. Compte tenu de la faible réactivité de l'argilite calcinée, le métakaolin sélectionné est un métakaolin peu réactif, nommé M1, utilisé depuis près de onze ans au laboratoire [36]. La solution alcaline silicatée S1, ayant permis l'activation alcaline optimale de l'argilite, a été privilégiée. Par conséquent, la formulation S1M1, dont les caractéristiques (rapport s/l, Si/M et cation alcalin) restent à déterminer, est choisie.

Les courbes de viscosité en fonction du temps de mélanges $S1M1^{0,58}$ présentant des rapports s/l de 0,64 à 1,17 sont regroupées sur la **Figure 14**. Les valeurs de viscosité initiale des échantillons de rapport l/s compris entre 0,85 et 1,07 sont dans la gamme requise. De plus, la valeur de DPU augmente de manière significative lorsque le rapport s/l diminue. L'utilisation d'une faible valeur (0,85 ou 0,90) devrait être choisie. Néanmoins les études antérieures au laboratoire, axées sur la valeur s/l = 1,01, sont nombreuses et c'est cette valeur qui est retenue.

Le second paramètre ajustable est le rapport Si/M de la solution, qui définit la concentration en espèces alcalines. Différents essais ont été effectués sur le mélange $S1_{1,01}M1$ avec des solutions $S1_K$ de rapport Si/M compris entre 0,50 et 1,00 (**Tableau 2**). Tous les échantillons présentent une consolidation. Au-delà d'un rapport Si/M de 0,80 la consolidation est lente et conduit à des échantillons ne présentant pas l'aspect d'un géopolymère (pas de brillance ni de surface lisse/homogène). Ces résultats sont en accord avec les différents travaux effectués au sein du laboratoire, qui préconisent une valeur du rapport Si/M comprise entre 0,50 et 0,80,

quel que soit le cation M [37]. Il est donc choisi de travailler avec un rapport Si/M compris entre 0,60-0,80 pour préserver une durée de consolidation faible.

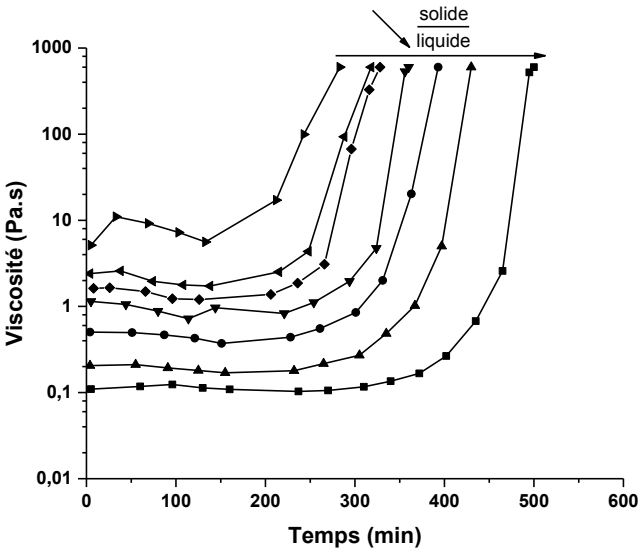


Figure 14. Courbes de viscosité en fonction du temps des mélanges $S1M1^{0,58}$ présentant des rapports s/l de (■) 0,64, (▲) 0,75, (●) 0,85, (▼) 0,90, (◆) 1,01, (◀) 1,07 et (▶) 1,17.

Tableau 2. Caractéristiques des mélanges $S1_{1,01}M1$ synthétisés avec différentes valeurs de rapport Si/M.

Si/M	**0,5**	**0,6**	**0,7**	**0,8**	**0,9**	**1,0**
Valeur de pH de S1	14,00	13,95	13,90	13,65	13,35	13,05
Temps de consolidation (heures)	< 24				< 40	< 100
Photo (Φ ~35 mm)						

L'impact du rapport Si/M de la solution sur la durée pratique d'utilisation a donc été quantifié, afin de sélectionner le rapport optimal pour atteindre la DPU ciblée. La nature du cation alcalin (K ou Na) a également été étudiée (**Figure 15**). L'utilisation d'un hydroxyde sodique, lors de la préparation de la solution S1, conduit systématiquement à des valeurs de viscosité supérieures à 10 Pa.s, bien supérieures à la valeur requise. La valeur de la DPU

diminue fortement avec l'utilisation de la solution $S1_{Na,}$ imposant l'utilisation d'une solution potassique [38]. Les deux solutions potassiques $S1_K^{0,70}$ et $S1_K^{0,80}$ présentent une valeur de DPU similaire. L'utilisation de la solution $\underline{S1_K^{0,70}}$, de viscosité initiale plus faible, est privilégiée.

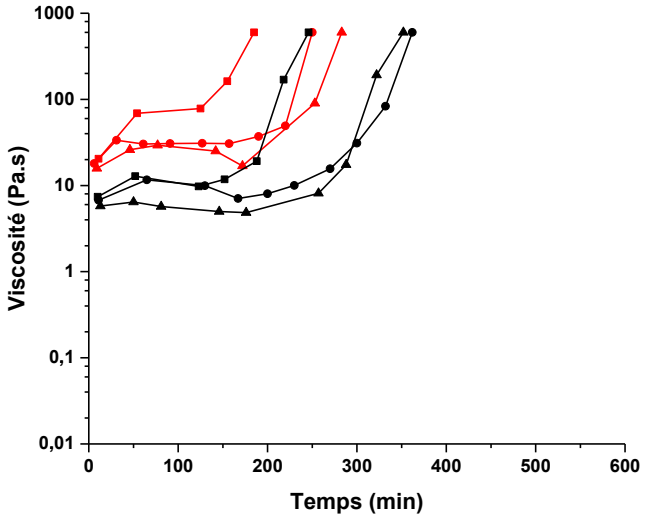


Figure 15. Evolution de la viscosité en fonction du temps des mélanges S1M1 à base de solution $S1_K$ (noir) et $S1_{Na}$ (rouge) pour des rapport Si/M de (■) 0,58, (●) 0,70 et (▲) 0,80.

Le mélange de référence utilisé est donc potassique, de rapports Si/K = 0,70 et s/l = 1,01, correspondant au liant $S1_{1,01}M1^{0,70}$.

b. Utilisation d'additifs

Afin d'atteindre les valeurs ciblées par le liant, l'utilisation d'additifs est indispensable. Ces additifs, minéraux, sont tous à base de cations formateurs de verres (B ou P) sous forme acide ou associés à un cation alcalin/alcalino-terreux. En effet, les atomes de bore ou de phosphore, pouvant être en coordinence IV, peuvent potentiellement participer au réseau géopolymère et les cations alcalin/alcalino-terreux peuvent compenser les chaînes ainsi formées [39, 40].
Le mélange de référence utilisé, $S1_{1,01}M1^{0,70}$, sera nommé S1M1 jusqu'à la fin de la partie **III**. L'ajout d'additif s'effectuant uniquement sur ce liant, les mélanges à base d'additif seront uniquement nommés par le nom de l'additif et son pourcentage d'insertion. NaB^{10} correspondra donc à l'échantillon $S1_{1,01}M1^{0,70}$ NaB^{10}.

L'influence de l'ajout de différentes quantités d'hydrogénophosphate de potassium ($KHPO_4$), d'acide orthophosphorique (H_3PO_4), d'acide borique (H_3BO_3), de tétraborate de

sodium ($Na_2B_4O_7$, 10 H_2O), de tétraborate de lithium ($Li_2B_4O_7$) et de colémanite ($Ca_2B_6O_{11}$, 5 H_2O) sur les valeurs de DPU et pH est donnée sur la **Figure 16**.

Afin d'augmenter la DPU des mélanges réactifs, **Figure 16.A**, l'utilisation de bore ou de phosphore, sous forme acide, conduit aux variations les plus importantes. L'augmentation de la quantité d'additif permet d'augmenter la valeur de DPU au-delà de 1400 min, pour des quantités d'additifs introduits très limitées (< 3 $\%_{mass}$). En présence de composés à base de cations alcalins ou alcalino-terreux, des quantités supérieures (5-15 $\%_{mass}$) conduisent à des évolutions plus contrastées. Pour le tétraborate de lithium et la colémanite, quelle que soit la quantité, la valeur de DPU n'est pas affectée. A l'inverse, l'insertion d'hydrogénophosphate de potassium permet une augmentation continue de la DPU, jusqu'à la doubler. Seul le tétraborate de sodium permet une importante augmentation de DPU, jusqu'à plus de 500 %.

(A) (B)

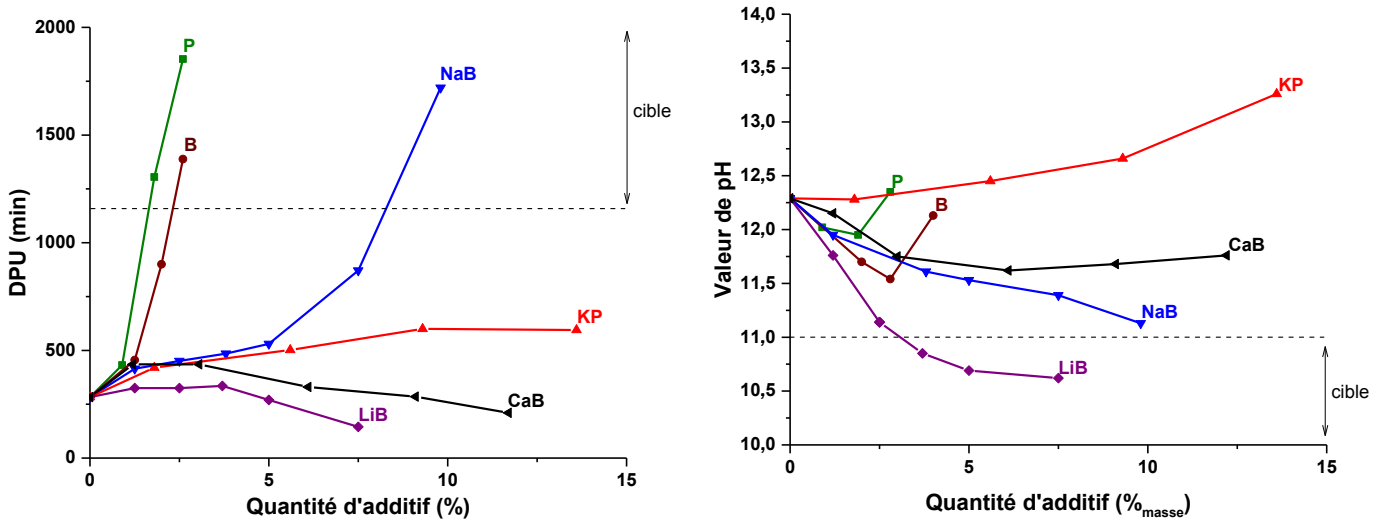


Figure 16. Valeurs de **(A)** DPU et **(B)** pH de l'échantillon S1M1 en fonction de l'introduction de différentes quantités de (▲) KP, (■) P, (●) B, (▼) NaB, (◆) LiB et (◀) CaB.

Les évolutions de la valeur de pH des liants (**Figure 16.B)**, ne présentent pas les mêmes variations. L'ajout d'acide induit des évolutions très dépendantes de la quantité d'additif introduit. Les valeurs de pH passent par un minimum de 12,0 (P) et 11,5 (B). L'augmentation observée peut être due à une quantité d'acide excédentaire, inhibant les réactions de polycondensation (**Chapitre 4, ACL 4**). Les composés à base d'alcalins/alcalino-terreux présentent des comportements différents de ceux observés sur la DPU. L'hydrogénophosphate de potassium conduit à une augmentation de la valeur de pH. Pour les autres additifs, il y a une

diminution de la valeur de pH en fonction du taux d'additif. Les deux tétraborates, de lithium et de sodium, sont les seuls à conduire à une valeur de pH proche des valeurs ciblées (respectivement 10,8 et 11,2).

Les variations des valeurs de DPU et de pH sont divergentes en fonction du type d'additif introduit. Cela est dû à la nature des cations formateurs, des contre-cations et de la quantité introduite. Cependant, un additif permet d'atteindre des caractéristiques ciblées par l'Andra, à savoir le tétraborate de sodium. Pour chaque additif, une composition optimale a été sélectionnée, en tenant en compte des valeurs de DPU et de pH. Les mélanges ainsi retenus ($KP^{9,3}$, $P^{2,8}$, $B^{2,8}$, $NaB^{10,0}$, $LiB^{3,7}$ et $CaB^{6,1}$) vont être maintenant analysés.

Les valeurs de résistance mécanique en compression ainsi que la quantité d'eau (perte de masse < 300 °C), déterminée par analyse thermique de chacun de ces échantillons, ont été reportées sur la **Figure 17** [41]. Des observations microstructurales sont aussi disponibles en **Annexe III – E**.

Le géopolymère de référence, S1M1, présente une valeur de résistance mécanique de l'ordre de 42 MPa associée à une perte de masse de l'ordre de 15 %, ce qui est en accord avec les travaux antérieurs [42].

L'ajout d'additifs à base de phosphate, P et KP, conduit à la présence d'une très grande quantité d'eau, supérieure à 20 $\%_{mass}$, induisant une diminution de la résistance mécanique, jusqu'à 5 MPa (**Chapitre 4, ACN 2**). Il en est de même lors de l'introduction d'acide borique et de tétraborate de lithium, mais la valeur de résistance en compression observée, ~12 MPa, reste acceptable. Cette diminution, non linéaire avec la quantité d'eau présente dans l'échantillon, ne correspond pas au comportement général des géopolymères [42, 43]. Ceci peut s'expliquer par le pouvoir polarisant des atomes d'hydrogène et de lithium, supérieur à celui des éléments potassium, sodium ou calcium [11]. En effet, cela induit de plus fortes interactions entre les cations et l'eau présente au sein du réseau géopolymère, limitant la perte d'eau. Il en résulte une dégradation des propriétés mécaniques des échantillons.

L'utilisation de la colémanite et du tétraborate de sodium entraîne une faible diminution de la résistance mécanique, jusqu'à environ 32 MPa, s'accompagnant d'une diminution linéaire de la teneur en eau.

Par conséquent, afin de préserver une tenue mécanique minimale des échantillons, les additifs à base de phosphate sont à exclure.

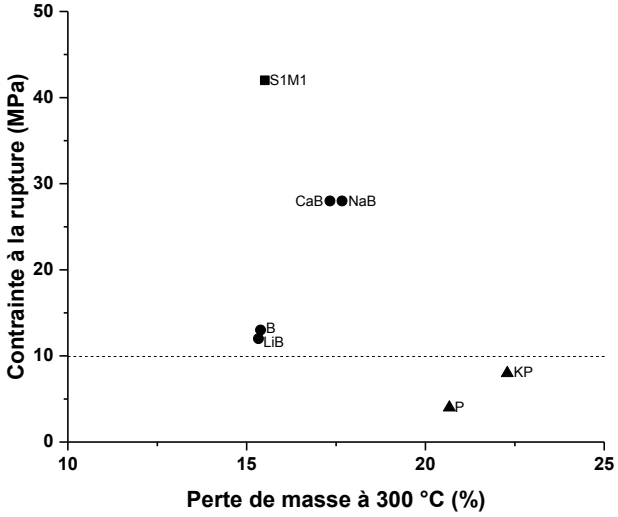


Figure 17. Valeurs de résistance mécanique en compression en fonction de la perte de masse à 300 °C pour les échantillons S1M1 en présence de $KP^{9,3}$, $P^{2,8}$, $B^{2,8}$, $NaB^{10,0}$, $LiB^{3,7}$ et $CaB^{6,1}$.

Le contrôle des valeurs de DPU et de pH des échantillons S1M1 est réalisable par l'ajout de tétraborate de sodium. Afin d'établir un modèle des évolutions des valeurs de DPU/pH en fonction de la nature et de la quantité d'additifs introduits, des études structurales doivent être réalisées.

2. Compréhension des évolutions structurales

Afin d'étudier les évolutions structurales induites par l'ajout d'additifs, il est nécessaire de se focaliser sur le réseau aluminosilicaté amorphe composant le géopolymère de référence, S1M1. Les additifs sont à base de bore ou de phosphore, atomes qui ont la particularité d'être des cations formateur de verres [44]. Ces derniers peuvent donc interagir au sein du réseau géopolymère en coordinence tétraédrique. Pour vérifier ces hypothèses, des études structurales par spectroscopie RMN ont été réalisées.

a. Etude de l'environnement du ^{11}B, ^{27}Al, ^{29}Si et ^{31}P par RMN

La **Figure 18** regroupe les évolutions des différentes contributions des noyaux ^{27}Al et ^{29}Si pour les échantillons S1M1 en présence des différents additifs. Pour chaque échantillon, les différentes contributions sont associées au rapport de l'intensité de l'échantillon sur la référence, S1M1 (intensités obtenues par décomposition des spectres, **Chapitre II, IV.2.c**). Le

détail des différentes contributions indexées et décomposées est disponible en **Annexe II – D** et au **Chapitre IV, ACL 6**.

Les différents environnements de l'atome d'aluminium, ^{27}Al, (**Figure 18.A**) sont l'aluminium en coordinence VI ($Al^{[6]}$), associé à des atomes d'aluminium n'ayant pas réagi, et l'aluminium en coordinence IV ($Al^{[4]}$) caractéristique du réseau géopolymère (**Chapitre II, IV.2.c**). L'ajout d'additif à base de phosphates (**Figure 18.A.a**) conduit à une augmentation de la quantité d'aluminium en coordinence VI. Celle-ci est très importante avec l'ajout d'acide orthophosphorique (-50 % d'$Al^{[4]}$) mais reste limitée avec l'utilisation de l'hydrogénophosphate de potassium (-4 % d'$Al^{[4]}$). L'introduction d'additif à base de bore (**Figure 18.A.b**) induit aussi une faible augmentation de la quantité d'$Al^{[6]}$. Que ce soit en présence d'additif à base de bore ou de phosphore, l'augmentation de la quantité d'$Al^{[6]}$ signifie qu'une quantité inférieure d'espèces alumineuses est présente au sein du réseau géopolymère [45].

Les spectres de l'atome de silicium, ^{29}Si, des différents échantillons ont pu être décomposés en sept contributions (**Figure 18.B**) : le silicium en coordinence IV (Q^4) associé à 4, 3, 2, 1 et 0 atomes d'aluminium, le silicium provenant du quartz (Q^4 0Al) et l'acide silicique (**Chapitre II, IV.2.c**) [46, 47, 48]. L'ajout d'additif à base de phosphate, **Figure 18.B.a**, dans le géopolymère S1M1 conduit à une diminution de l'intensité des contributions associées aux atomes de silicium liés à de nombreux atomes d'aluminium (Q^4 4Al, Q^4 3Al et Q^4 2Al). Cette diminution s'effectue au bénéfice des contributions des atomes de silicium liés à peu d'atomes d'aluminium (Q^4 1Al et Q^4 0Al). L'utilisation d'acide orthophosphorique conduit aux variations les plus importantes. L'ajout d'additif à base de bore, **Figure 18.B.b**, entraîne des évolutions similaires, minimales en présence de colémanite et de tétraborate de sodium. Ces variations mettent en évidence que l'ajout d'additif, quel qu'il soit, conduit à un réseau géopolymère présentant une plus faible connectivité des atomes de silicium avec les atomes d'aluminium. Cette tendance confirme celle observée lors de l'étude du ^{27}Al : la présence d'additif limite légèrement la formation du réseau géopolymère (fortement lors de l'ajout d'acide orthophosphorique) (**Chapitre IV, ACL 6**).

Afin de pouvoir identifier les phénomènes à l'origine de la diminution de la quantité de réseau géopolymère en présence d'additif, l'étude des noyaux ^{11}B et ^{31}P a été initiée. Les spectres RMN ^{11}B (**Chapitre IV, ACL 6** et **Figure 19.a**) sont constitués d'atomes de bore en coordinence IV ($B^{[4]}$ liés à deux ou trois atomes de silicium) et d'atomes de bore en coordinence III ($B^{[3]}$ symétrique ou asymétrique) [49, 50]. Les contributions majoritaires sont celles des atomes de $B^{[4]}$ connectés à deux atomes de silicium (pour la colémanite et le tétraborate de

lithium) ou à trois atomes de silicium (pour l'acide borique et le tétraborate de sodium). La présence d'atomes de $B^{[3]}$ résiduels est aussi détectée, principalement sous forme symétrique. Pour les deux tétraborates (échantillon $NaB^{10,0}$ et $LiB^{3,7}$) une quantité significative de $B^{[3]}$ asymétrique (disposant d'un atome oxygène non pontant, NBO) est observée [51]. Les atomes de bore sont donc principalement en coordinence IV, intégrés au réseau géopolymère, avec une connectivité bore-oxygène-silicium majoritaire (**Chapitre IV, ACL 6**).

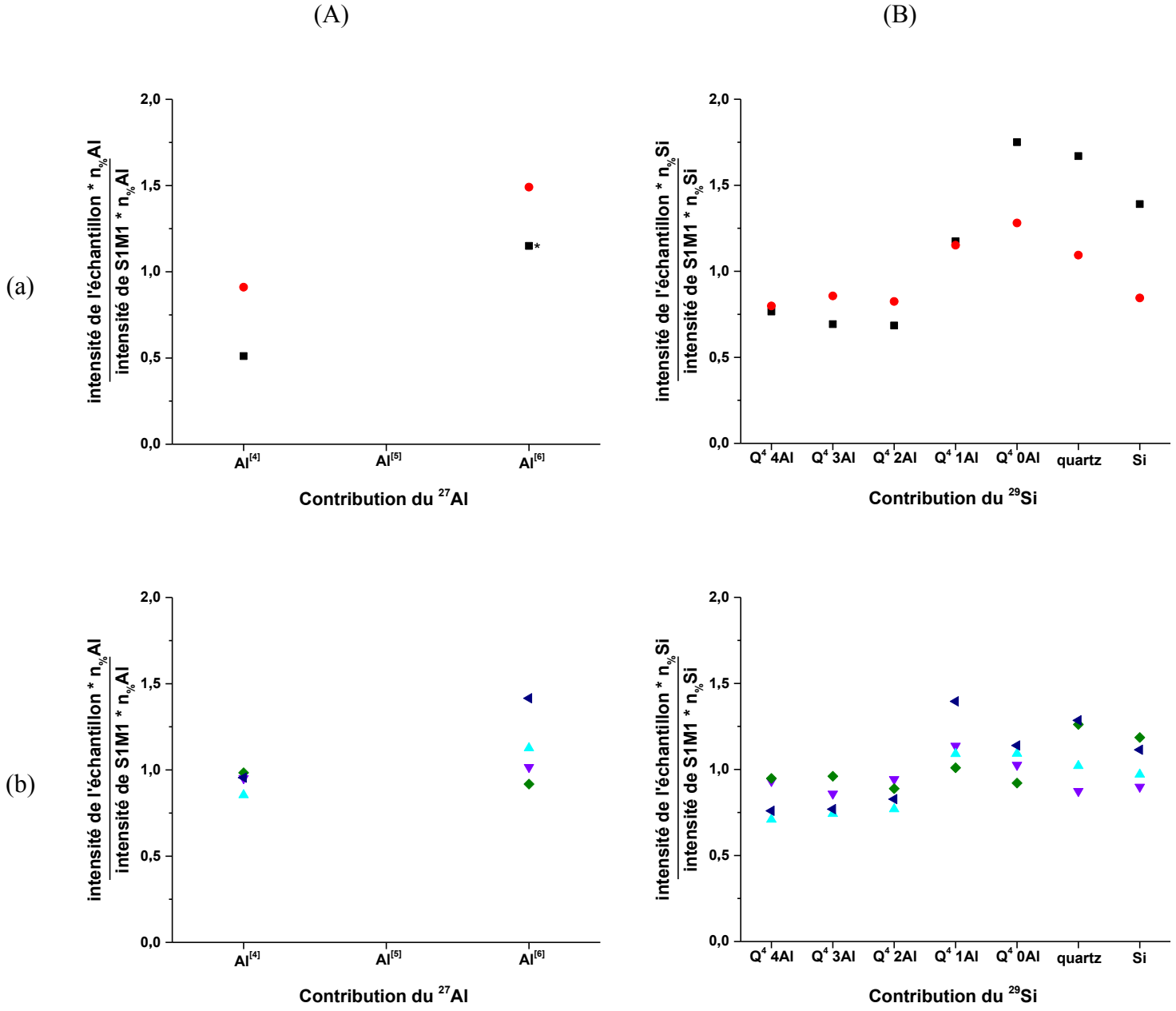
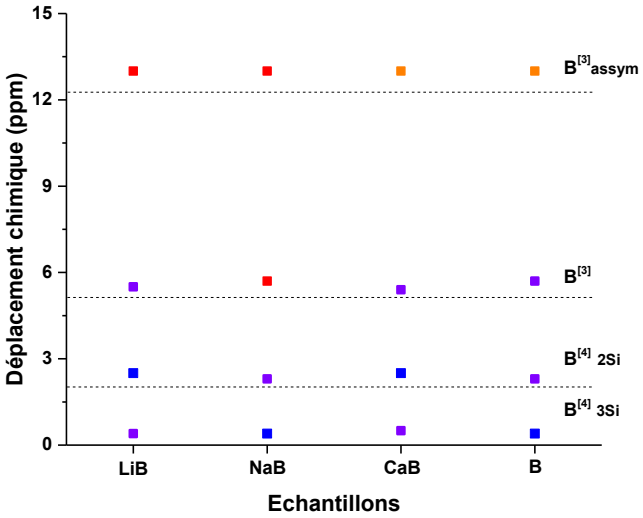


Figure 18. Rapport d'intensité des contributions RMN du **(A)** ^{27}Al et **(B)** ^{29}Si pour les échantillons S1M1 en présence d'additif à base de **(a)** phosphate et **(b)** bore : ● $KP^{9,3}$, ■ $P^{2,8}$, ◀ $B^{2,8}$, ▲ $NaB^{10,0}$, ▼ $LiB^{3,7}$, ◆ $CaB^{6,1}$ (* rapport d'intensité divisé par quatre)

(a)



(b)

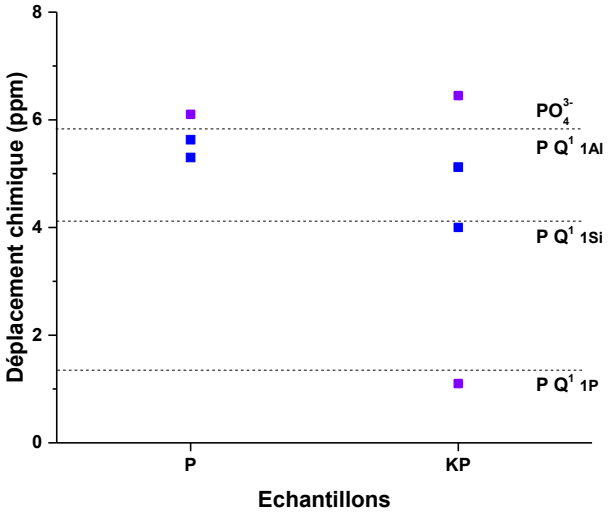


Figure 19. Valeurs du déplacement chimique et des intensités associées des différentes contributions RMN du **(a)** ^{11}B pour les échantillons $LiB^{3,7}$, $NaB^{10,0}$, $CaB^{6,1}$ et $B^{2,8}$ et **(b)** du ^{31}P pour les échantillons $P^{2,8}$ et $KP^{9,3}$ (■ intensité forte, ■ intensité moyenne, ■ intensité faible et ■ intensité très faible).

L'étude des spectres RMN du ^{31}P permet l'identification de quatre contributions (**Chapitre IV, ACL 6** et **Figure 19.b**). La plus intense, quel que soit l'additif introduit, est associée à des atomes de phosphore liés à un atome oxygène pontant à un atome d'aluminium [52]. La seconde contribution, la plus intense, correspond aux groupements phosphates, PO_4^{3-}, présents dans l'échantillon [53]. Deux faibles contributions de ^{31}P, présentant respectivement un oxygène

pontant à du silicium et du potassium, peuvent être observées sur l'échantillon contenant de l'hydrogénophosphate de potassium (**Chapitre II, IV.2.b**). L'utilisation d'additifs à base de phosphate, conduit principalement à la présence d'atomes de phosphore faiblement connectés à des atomes d'aluminium et à des groupements phosphates (**Chapitre IV, ACL 6**).

L'incorporation d'additif conduit à un réseau géopolymère dépolymérisé en atomes d'aluminium. Les atomes de B [4] sont dans le réseau et ceux de B [3] induisent des atomes d'oxygène non-pontants. Les additifs à base de phosphore forment des groupements phosphates connectés (Q^1) ou isolés.

b. Influence des additifs sur la durée pratique d'utilisation

Ces données structurales ont été comparées aux valeurs de DPU et de pH. La **Figure 20** représente l'évolution de la valeur de DPU en fonction de la quantité relative de réseau géopolymère. Celle-ci est calculée à partir de la quantité de réseau géopolymère (déterminée à partir de la quantité de Si Q^4 4Al, Si Q^4 3Al, Si Q^4 2Al et $Al^{[4]}$) à laquelle est soustraite la quantité de réseau liée aux cations formateurs introduits (déterminée à l'aide des quantités de P Q^1 1Al et $B^{[4]}$) (**Annexe III – F**).

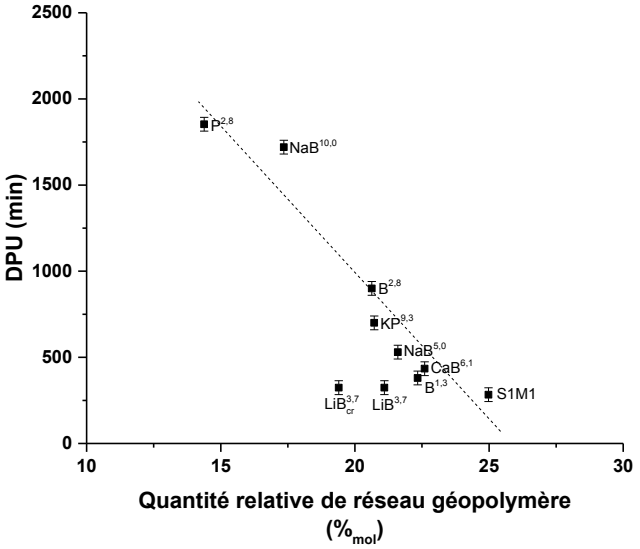


Figure 20. Valeurs de DPU des différents liants S1M1 en présence d'additifs en fonction de la différence entre la quantité de réseau géopolymère et la quantité de réseau secondaire à base de cations formateurs (P et B).

La diminution de cette quantité relative de réseau géopolymère est directement liée à l'augmentation de la valeur de DPU des liants. La formation d'un réseau secondaire, à base des cations formateurs de verres introduits par l'intermédiaire des additifs, diminue les réactions de géopolymérisation et retarde donc la consolidation. Seuls les échantillons à base de tétraborate de lithium, LiB et LiB_{cr}, ne suivent pas cette tendance. En effet, les deux tétraborates de lithium, dont les spectres Raman sont décrits en **Annexe III – G**, présentent des différences. Effectivement, les spectres Raman de solutions de silicates $S1_k^{0,70}$ en présence d'additif (**Chapitre IV, ACL 6**), montrent que l'introduction de tétraborate de lithium modifie très faiblement la quantité d'espèces siliceuses réactives présentes, contrairement aux autres additifs. Cette évolution limitée des espèces réactives en solution explique l'absence de variation de DPU en présence de tétraborate de lithium.

La durée pratique d'utilisation des liants est contrôlable par la détermination du réseau secondaire, à base de cations formateurs de verres, formé au détriment du réseau géopolymère.

c. Impact des additifs sur les valeurs de pH

La quantité d'atomes de bore ($B^{[3]}$) asymétriques présents dans les échantillons a été tracée en fonction de leur valeur de pH (**Figure 21)**.

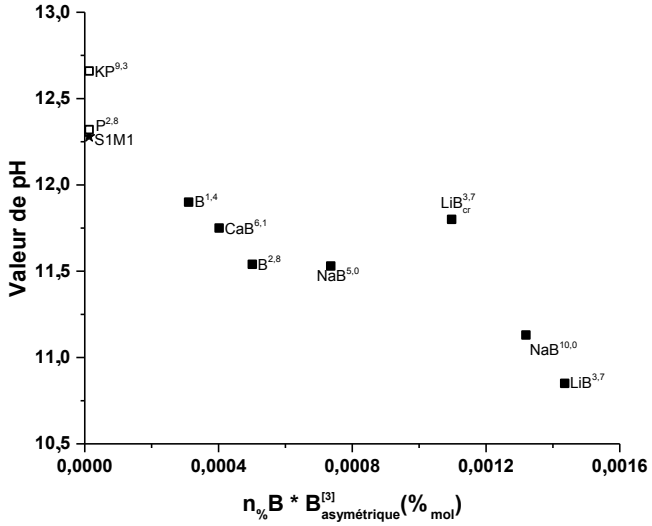


Figure 21. Evolution des valeurs de pH des différents liants S1M1 en présence d'additifs en fonction de la quantité de $B^{[3]}$ asymétrique.

Les échantillons à base de bore, conduisent à une diminution linéaire de la valeur de pH. En effet, les espèces $B^{[3]}$ asymétriques ont pour particularité de présenter un atome d'oxygène non-pontant (NBO), qui est compensé par un cation alcalin au sein du réseau [51]. Cela conduit à une diminution des cations alcalins disponibles dans l'échantillon et donc à une diminution de la valeur de pH du liant (**Chapitre IV, ACL 6**). Cette tendance n'est pas observée avec le tétraborate de lithium cristallisé (LiB_{cr}), qui présente une dissolution limitée dans les mélanges réactifs (**Annexe III – G**).

La présence d'atomes de bore ($B^{[3]}$) asymétriques, dont l'un des atomes d'oxygène est non-pontant (NBO), permet de contrôler la valeur de pH.

3. Proposition d'un modèle d'interactions additif – réseau géopolymère

Les environnements des atomes de bore, aluminium, silicium et phosphore identifiés par RMN peuvent permettre de proposer un modèle décrivant l'action des additifs sur les réactions de polycondensation. La **Figure 22** illustre ainsi le modèle proposé sur une chaîne d'aluminosilicate (les anions O^{2-} y sont représentés avec une faible taille pour plus de lisibilité). Initialement le système de référence présente deux chaines aluminosilicatées liées et compensées par les cations potassium (**Figure 22.a**).

L'introduction de bore conduit à la formation d'atomes de $B^{[4]}$ liés à deux ou trois atomes de silicium, ce qui correspond à l'insertion du bore dans le réseau géopolymère. Les atomes $B^{[3]}$ asymétriques, présentant un atome d'oxygène non pontant, nécessitent la présence de cations alcalins pour équilibrer les charges. Ces entités sont isolées des chaînes aluminosilicatées (**Chapitre IV, ACL 6**).

(i) L'ajout d'acide borique (**Figure 22.b)**, présente comme principale modification l'introduction d'atomes de $B^{[4]}$ (majoritairement liés à trois atomes de silicium) dans le réseau géopolymère.

(ii) L'addition de tétraborate de lithium (**Figure 22.c)**, conduit aussi à l'insertion d'atomes de $B^{[4]}$ (principalement connectés à deux atomes de silicium) mais également à la formation d'atomes $B^{[3]}$ asymétriques. Ils sont compensés par les alcalins présents dans le mélange, parmi lesquels se trouve le lithium introduit avec l'additif.

(iii) L'ajout de tétraborate de sodium (**Figure 22.d**) conduit à des évolutions similaires, avec cependant une connectivité des atomes de $B^{[4]}$ plus élevée (majoritairement connectés à 3 atomes de silicium).

L'incorporation d'additif à base de phosphore dans les mélanges réactifs conduit à la formation d'entités phosphates isolées (compensées par des cations alcalins) ou présentant une connectivité faible (Q^1, en très grande majorité liées avec un atome d'aluminium). Pour que ces entités présentent une si faible connectivité, il est supposé que les atomes de phosphore se positionnent aux extrémités des chaînes aluminosilicatées, limitant ainsi la polycondensation (**Chapitre IV, ACL 6**).

(i) L'ajout d'acide orthophosphorique (**Figure 22.e**) induit la formation d'une importante quantité d'entités phosphatées se positionnant en terminaison de chaîne, coupant ainsi une partie de la chaîne aluminosilicatée. La présence de phosphates isolés, et compensés par des cations potassium, est aussi notable.

(ii) L'introduction d'hydrogénophosphate de potassium (**Figure 22.f**) conduit à des évolutions similaires, avec une quantité supérieure de phosphates isolés et de cations potassium.

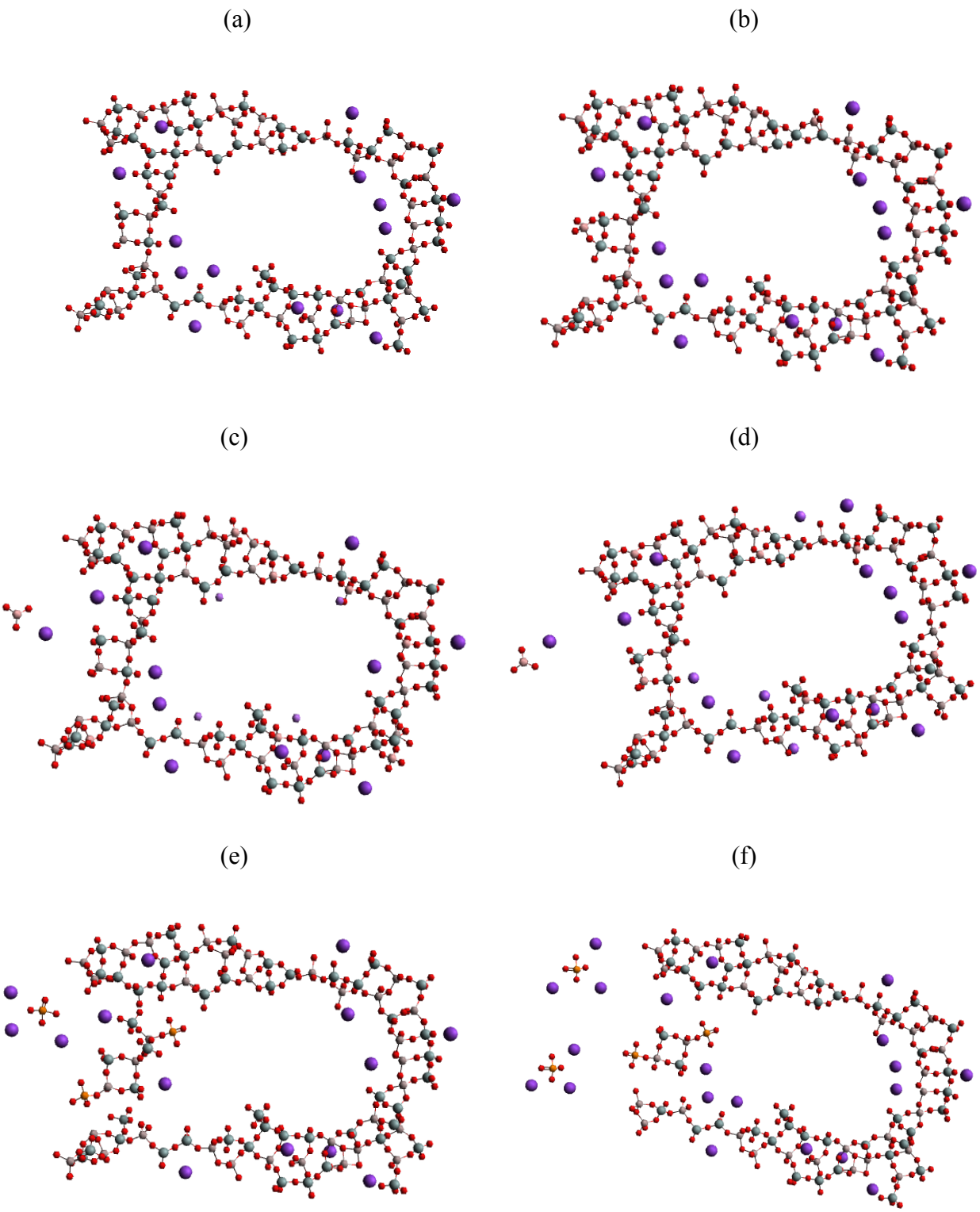


Figure 22. Schéma des échantillons **(a)** S1M1, **(b)** $B^{2,8}$, **(c)** $LiB^{3,7}$, **(d)** $NaB^{10,0}$, **(e)** $P^{2,8}$ et **(f)** $KP^{9,3}$ (● Si^{4+}, ● Al^{3+}, ● B^{3+}, ● P^{5+}, ● K^{+}, ● Na^{+}, ● Li^{+} et ● O^{2-}).

IV. INTERACTIONS EN PRESENCE DES ARGILITES

Il a ainsi été démontré qu'il était possible de développer un coulis géopolymère présentant les caractéristiques visées (viscosité, DPU et valeur de pH). Dans le but de valoriser les argilites, il est nécessaire d'incorporer celles-ci au sein du coulis géopolymère précédemment développé. Pour cela, le géopolymère de référence $S1_{1,01}M1^{0,70}$ a été utilisé en présence d'additifs (principalement des tétraborates de lithium ou de sodium et de l'acide borique).

1. Coulis à base d'argilite

Afin de développer le coulis répondant au cahier des charges (DPU > 24 heures et valeur de pH de 10-11) et contenant de l'argilite, il est nécessaire d'adapter la formulation. Pour cela, il faut tout d'abord sélectionner la source minérale optimale, optimiser la solution alcaline silicatée puis le rapport s/l, et enfin incorporer les additifs, afin d'atteindre les objectifs visés.

a. Choix de la source minérale

Pour déterminer la source minérale optimale pour l'application visée, de multiples essais de faisabilité ont été menés sur des échantillons synthétisés à partir de solutions $S1_K$ et $S1_{Na}$ (de rapport Si/M compris entre 0,5 et 1,0) et de sources minérales M1, A750, AF750, A650, A600, M1A25, M1A25A650, M1A25A600, A25A650 et A25A600 (les mélanges sont tous préparés dans des proportions équimassiques). Leur faisabilité est ensuite déterminée par une observation visuelle (**Tableau 3**). A titre d'exemple, l'échantillon $S1_{Na}A750^{0,5}$ correspond à une consolidation optimale. Il présente un aspect lisse et brillant ainsi qu'une parfaite consolidation (et tenue mécanique). Le remplacement de l'argilite A750 par A600 ($S1_{Na}A600^{0,5}$) induit aussi une consolidation, mais le temps de prise est plus long. L'augmentation du rapport Si/M de cette composition ($S1_{Na}A600^{1,0}$) ne permet pas d'obtenir une consolidation complète. De même, la consolidation insuffisante de l'échantillon $S1_{Na}A25A600^{0,7}$ souligne l'impact de l'utilisation d'un mélange de source aluminosilicatée moins réactive, qui traduit un phénomène de « collage » et non de géopolymérisation [25, 26].

Tableau 3. Exemple des différents types de consolidation observés.

Echantillon	**$S1_{Na}^{0,5}A750$**	**$S1_{Na}^{0,5}A600$**	**$S1_{Na}^{1,0}A600$**	**$S1_{Na}^{0,7}A25_{0,5}A600_{0,5}$**
Aspect				
Consolidation	optimale	correcte	faible	insuffisante

La **Figure 23** regroupe tous les résultats des différents essais effectués : à savoir une variation du cation alcalin (solutions $S1_k$ et $S1_{Na}$), du rapport Si/M (de 0,5 à 1,0) et des sources aluminosilicatées utilisées.

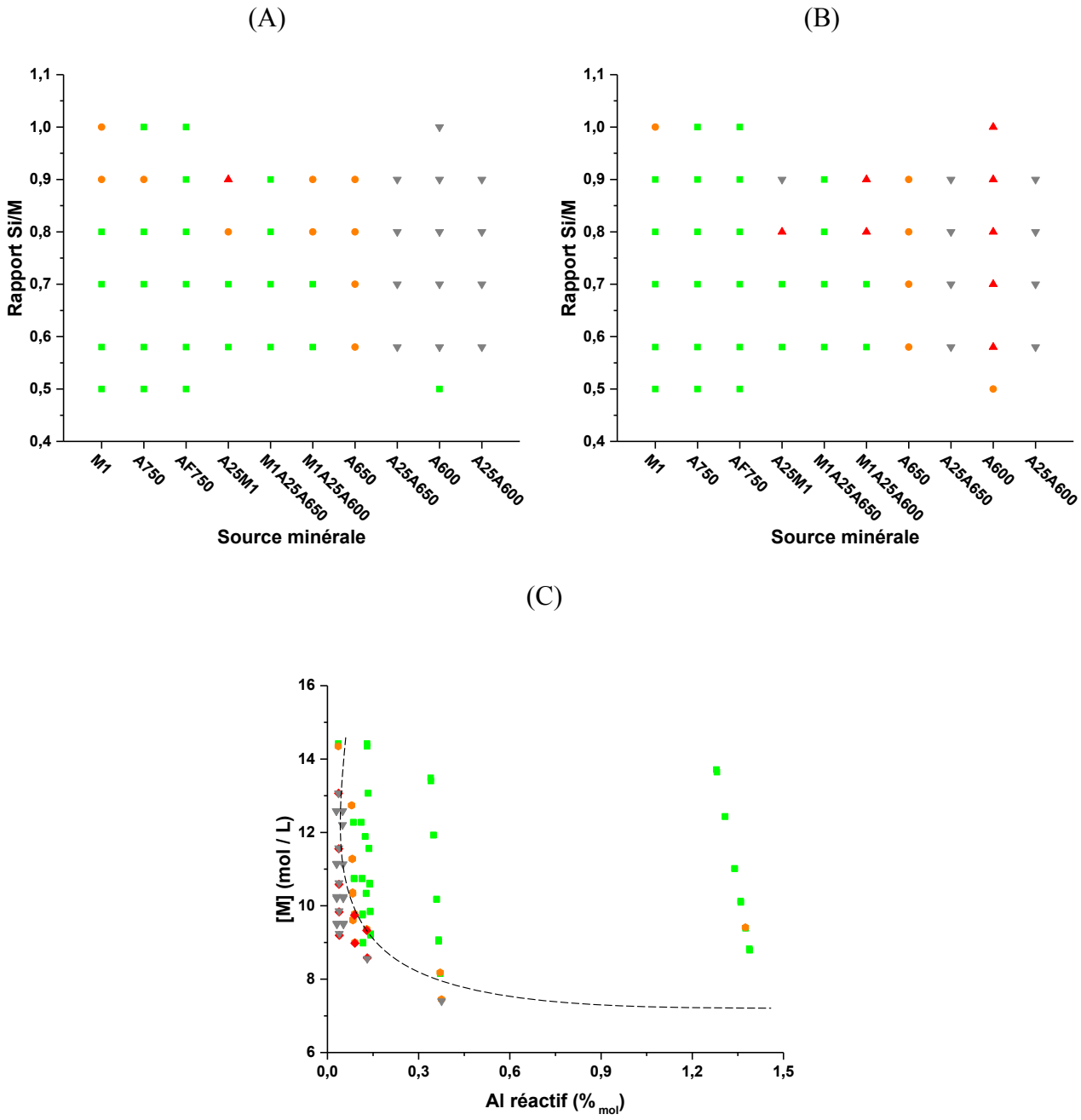


Figure 23. Faisabilité des échantillons synthétisés à partir de différents mélanges de sources minérales et de solutions **(A)** $S1_K$ et **(B)** $S1_{Na}$; **(C)** tracé de la concentration en cations M du mélange réactif en fonction de la quantité d'aluminium réactif, pour une consolidation (■) optimale, (●) correcte, (▲) faible et (▼) limitée.

L'utilisation de la solution $S1_K$ (**Figure 23.A)** permet d'obtenir une large gamme de consolidation optimale pour les sources minérales les plus réactives (contenant de l'argilite calcinée à 750 °C et/ou du métakaolin M1). L'utilisation d'un rapport Si/M modéré (≤ 0,8) permet d'élargir la zone de consolidation optimale. Il en est de même pour une solution mixte potassium-sodium, $S1_{Na}$ (**Figure 23.B**). Cependant, les échantillons de rapport Si/M plus élevé (0,9 ou 1,0) présentent une faisabilité supérieure. Cela est du à la réactivité du silicate de sodium, optimale pour des rapports Si/M supérieurs [54]. Peu de variations sont observées pour les sources minérales peu réactives (principalement celles à base d'argilite A25 ou A600). La faisabilité est donc optimale avec une solution alcaline silicatée de rapport Si/M < 0,8 (quel que soit le cation alcalin) et un mélange de source aluminosilicatée à base d'argilite calcinée (au minimum à 650 °C) ou de métakaolin.
Un domaine de faisabilité est défini en traçant l'évolution de la concentration en cation alcalin ([M]) en fonction de la quantité d'aluminium réactif (quantité d'aluminium corrigée par le rapport des intensités $(Al^{[4]} + Al^{[5]})/Al^{[6]}$ obtenues en RMN) (**Figure 23.C**). Une consolidation correcte nécessite une concentration en cation alcalin d'au moins 8,5 mol/L. La fraction molaire d'aluminium réactif minimale pour obtenir une consolidation correcte est comprise entre 0,10 et 0,15 (selon la concentration en alcalin).

La faisabilité optimale des échantillons est obtenue pour des concentrations en alcalin supérieures à 9 mol/L et un pourcentage molaire d'aluminium réactif supérieur à 0,10.

Afin de développer le coulis et d'obtenir une DPU optimale, la source minérale la moins réactive, M1A25A650, est sélectionnée car elle présente le meilleur compromis entre une consolidation optimale et une réactivité limitée. Il a donc été établi des ternaires décrivant l'évolution des valeurs de pH et de DPU dans le système $S1_kM1_xA25_yA650_z^{0,70}$ (**Figure 24**).
La valeur de pH des liants (**Figure 24.A**) est minimale (12,5) pour les échantillons contenant une majorité de métakaolin M1. L'utilisation d'argilite calcinée, A650, permet d'obtenir des valeurs de pH légèrement plus faibles (-0,1 unité de pH) que l'argilite crue (A25).
La durée pratique d'utilisation (**Figure 24.B**) est maximale (1500-2000 min) pour les échantillons synthétisés à partir d'environ 75 $\%_{mass}$ d'argilite crue (A25), ce qui représente la limite au-delà de laquelle les échantillons ne peuvent plus consolider. Cependant l'utilisation d'une telle quantité d'argilite crue conduit à une consolidation insuffisante, son incorporation doit donc être limitée à 50 $\%_{mass}$. L'utilisation d'argilite calcinée, A650, induit une

consolidation rapide (environ 60 min) et doit donc également être limitée à 50 $\%_{mass}$. La source minérale doit ainsi comporter une importante fraction de métakaolin M1.

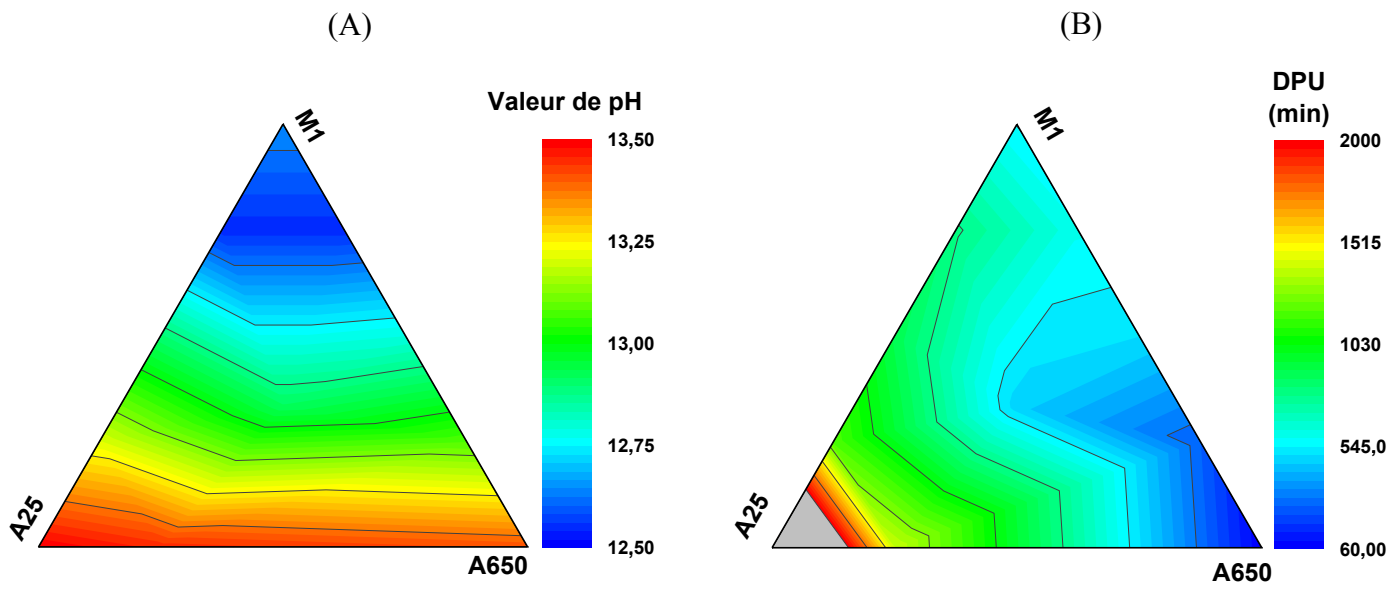


Figure 24. Valeurs de **(A)** pH et **(B)** DPU au sein du ternaire (M1 - A650 - A25) pour les échantillons $S1_kM1_xA25_yA650_z^{0,70}$.

La valeur de pH élevée (caractéristique critique) en présence d'argilite crue (A25) limite son utilisation. Le binaire $M1_xA650_y$ est donc sélectionné pour ses plus faibles valeurs de pH.

b. Développement du liant

Une fois la source minérale $M1_xA650_y$ sélectionnée, il est nécessaire d'optimiser le taux de métakaolin. Une solution alcaline silicatée potassique est choisie, pour sa viscosité faible et sa valeur de DPU élevée, mais le rapport Si/M doit être optimisé. Tous les mélanges sont préparés de façon à avoir une mouillabilité optimale. De plus, afin de se rapprocher des conditions industrielles, l'argilite A650 (four statique, difficile à produire industriellement) est remplacée par l'argilite AR650 (four rotatif).

Les évolutions des valeurs de pH et de DPU en fonction du taux de métakaolin et du rapport Si/M de la solution sont regroupées sur la **Figure 25**.

Pour le mélange $S1M1_{0,5}A650_{0,5}$, l'augmentation du rapport Si/M (de 0,58 à 0,70) permet de diminuer la valeur de pH de l'ordre de 0,2 unité de pH et d'augmenter la valeur de DPU d'environ 60 min. Le rapport Si/M le plus élevé, 0,70, doit ainsi être privilégié. L'augmentation du taux de métakaolin, M1, permet de diminuer la valeur de pH. Une variation maximale de

l'ordre de 0,2 unité de pH est observée avec une quantité de métakaolin supérieure à 60 $\%_{mass}$. Concernant la valeur de DPU, elle augmente (550 à 660 min) avec la quantité de métakaolin introduite.

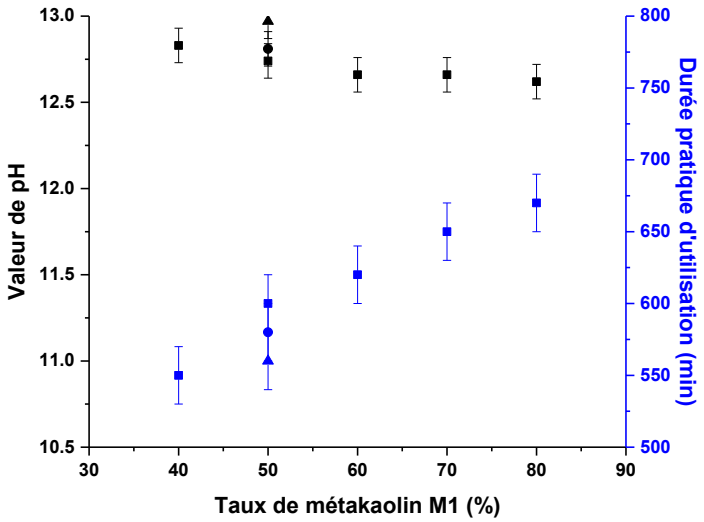


Figure 25. Valeurs de pH et de DPU de liants $S1M1A650^{0,7}$ présentant différents taux de métakaolin et mis en forme avec des solutions $S1_K$ de rapport Si/M (▲) 0,58, (●) 0,64 et (■) 0,70.

Afin d'optimiser les valeurs de pH et de DPU, les deux liants $S1_{0,88}M1_{0,7}A650_{0,3}^{0,7}$ et $S1_{0,98}M1_{0,5}A650_{0,5}^{0,7}$ sont retenus pour obtenir une valeur de pH faible et valoriser une quantité maximale d'argilite.

c. Impact des additifs

Dans la partie **III.2**, il a été montré que l'addition d'acide borique, ou de tétraborate de sodium, conduit au meilleur compromis entre la diminution de la valeur de pH et l'augmentation de la DPU. Ainsi ces deux additifs vont être ajoutés au liant $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$. Afin de caractériser le liant dans des conditions les plus proches possibles de celles prévues lors de l'implantation de Cigéo, les valeurs de pH sont aussi mesurées sur des échantillons stockés à une température de 90 °C (température à laquelle le liant sera exposé après sa consolidation) et une humidité relative inférieure à 5%. La **Figure 26** regroupe les différentes valeurs de pH et de DPU du liant $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ sans additif et en présence d'acide borique, B (2,0-2,5 $\%_{mass}$), de tétraborate de sodium, NaB (5,5-8,5 $\%_{mass}$) et des deux additifs (1,2-2,0 et 7,0-8,5 $\%_{mass}$ de B et NaB respectivement).

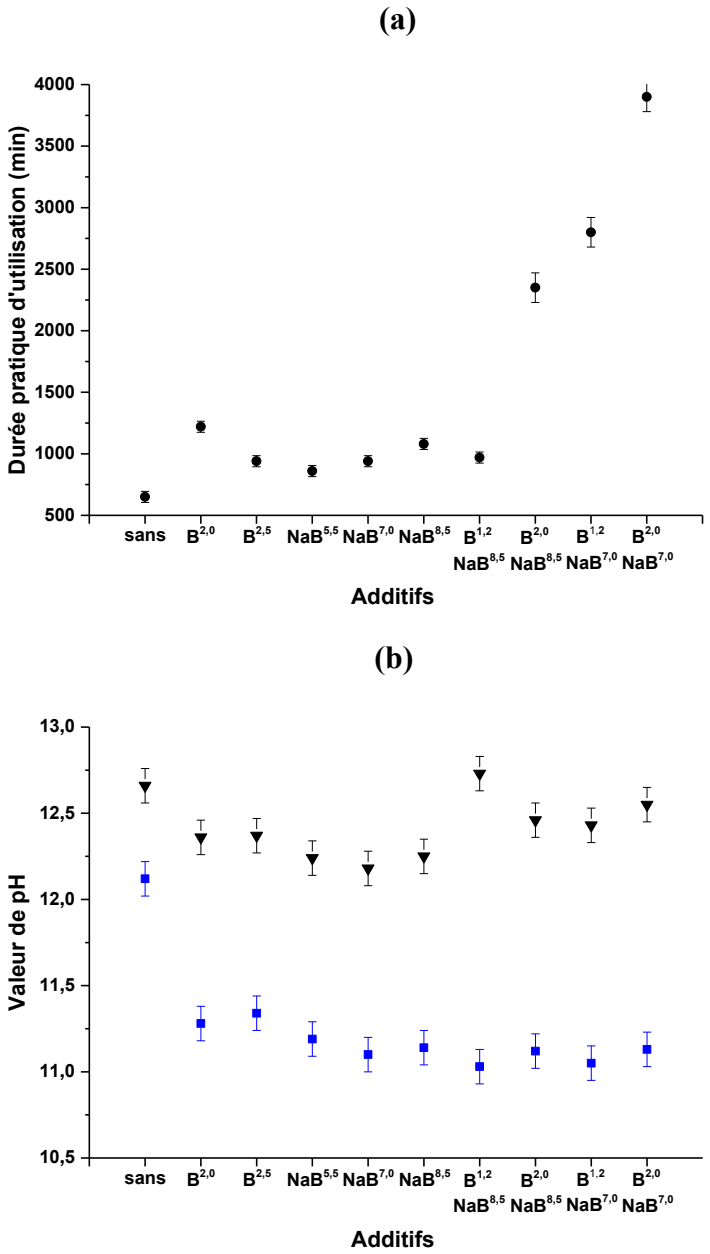


Figure 26. Evolution **(a)** des durées pratiques d'utilisation et **(b)** des valeurs de pH après exposition à (▼) 20 et (■) 90 °C des échantillons $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ en présence de différents additifs.

La durée pratique d'utilisation des différents liants, augmente en présence d'additifs (**Figure 26.a**). Pour les échantillons contenant un seul additif, l'ajout de 2,0 $\%_{mass}$ d'acide borique ou de 8,5 $\%_{mass}$ de tétraborate de sodium permet ainsi d'atteindre des valeurs supérieures à 1000 min, proches des valeurs visées. La combinaison de deux additifs permet d'atteindre des valeurs de DPU très élevées, supérieures à 2000 min. Seul l'échantillon $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $B^{1,2}$ $NaB^{8,5}$, présente une variation de DPU limitée, probablement liée à des

interactions entre les deux additifs, présents en excès. L'insertion de 2,0 $\%_{mass}$ d'acide borique ou de 8,5 $\%_{mass}$ de tétraborate de sodium dans le liant $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$, permet d'atteindre les valeurs cibles. La combinaison des deux additifs présente uniquement un intérêt pour augmenter la DPU au-delà de 2000 min.

A température ambiante, 20°C, l'insertion d'additif conduit à une diminution limitée de la valeur de pH (-0,3 à -0,5 unité de pH), qui est optimale en présence de tétraborate de sodium (**Figure 26.b**). L'utilisation simultanée des deux additifs entraîne de faibles variations de la valeur de pH, supposant que ceux-ci puissent être en excès. Quels que soient les échantillons, les valeurs de pH des échantillons stockés à la température de 90 °C sont plus faibles que celles des échantillons conservés à température ambiante. L'échantillon $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ sans additif présente une diminution modérée de sa valeur de pH, de 12,6 à 12,1. En présence d'additifs cette diminution s'accroît, avec des écarts pouvant dépasser l'unité de pH, et des valeurs de 11,1-11,0 sont atteintes ($S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{7,0}$ et $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$). La combinaison de deux additifs ($S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $B^{1,2}$ $NaB^{7,0}$ par exemple) entraîne une meilleure diminution de la valeur de pH à 90 °C qu'à 20 °C, similaire à celle obtenue avec un seul additif. Il est ainsi supposé, qu'en présence de différents additifs, l'élévation de température entraîne une modification du réseau géopolymère, permettant d'augmenter le seuil de saturation observé lors de la combinaison d'additifs à 20 °C.

Les valeurs de pH et de DPU les plus proches du cahier des charges sont obtenues avec les échantillons $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$ et $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $B^{2,5}$.

d. Données relatives à l'évolution du réseau géopolymère

Afin d'identifier les différences observées, des études par échographie ultrasonore ont été réalisées (**Chapitre IV, ACL 8**). Cette technique permet de mesurer le module d'Young d'un matériau par des mesures de vitesse de propagation d'ondes ultrasonores transversale et longitudinale dans un échantillon (technique présentée dans l'**Annexe III – H**). Il est important de savoir que le rapport V_T/V_L permet de décrire le caractère isotrope ou anisotrope d'un matériau. Un matériau isotrope présente un rapport V_T/V_L de l'ordre de 0,6. Les différentes données obtenues pour différents échantillons de la série $S1M1_{1-x}A650_x$ sont regroupées dans le **Tableau 4**. L'échantillon S1M1 a aussi été étudié ici à titre de comparaison car il présente une très faible variation de valeur de pH à la suite du traitement thermique.

Tableau 4. Valeurs des masses volumiques et données relatives aux différentes échographies ultrasonores effectuées.

Echantillon	**$\rho_{apparente}$ (g/cm^3)**		**V_T (m/s)**		**V_L (m/s)**		**V_T / V_L**		**E (GPa)**	
Température (°C)	*20*	*90*	*20*	*90*	*20*	*90*	*20*	*90*	*20*	*90*
S1M1	1,72	1,24	1067	1229	1703	2179	0,63	0,56	4,6	4,7
$S1M1_{0,5}A650_{0,5}$	1,71	1,23	1049	1331	1746	2254	0,60	0,59	4,6	5,4
$S1M1_{0,7}A650_{0,3}$	1,68	1,20	1006	1342	1761	2300	0,57	0,58	4,3	5,4
$S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $B^{2,5}$	1,66	1,19	968	1556	2200	2726	0,44	0,57	4,3	7,3
$S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$	1,72	1,20	914	1466	1856	2544	0,49	0,58	3,9	6,5

Initialement, tous les échantillons présentent une masse volumique de l'ordre de 1,7 g/cm^3. Après traitement à 90 °C, une diminution de masse volumique jusqu'à ~1,2 g/cm^3 est notée pour les différents échantillons. Cette diminution de masse volumique est liée à l'évacuation de l'eau porale lors du traitement à 90 °C [55, 56].

A 20 °C, les valeurs des vitesses de propagation des ondes longitudinales sont de l'ordre de 1750 m/s pour les échantillons sans additif et peuvent atteindre 2200 m/s en présence d'additifs (échantillons $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $B^{2,5}$ et $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$). Les vitesses de propagation des ondes transversales sont inférieures, respectivement de 1050 et < 1000 m/s sans et avec additifs. Cela conduit à un rapport entre les vitesses transversales et longitudinales (V_T/V_L) de l'ordre de 0,6 sans additif et inférieur à 0,5 en présence d'additifs. L'incorporation d'additifs conduit donc à la présence d'une anisotropie au sein du matériau ($V_T/V_L < 0,6$) [57]. Après le traitement à la température de 90 °C, toutes les vitesses de propagation augmentent significativement, ce qui est du à la perte d'eau dans les échantillons lors du traitement [58]. Ces augmentations de vitesses sont encore plus importantes en présence d'additifs, ce qui conduit à des rapports V_T/V_L d'environ 0,6 pour tous les échantillons. Cela signifie qu'après un traitement à 90 °C, il y a perte de l'anisotropie dans les échantillons à base d'additifs. Ceci suppose que la structure du réseau géopolymère a été localement modifiée (**Chapitre IV, ACL 8**).

Les valeurs de module d'Young des différents échantillons sont initialement de l'ordre de 4,5 GPa et peuvent atteindre des valeurs maximales de 7,5 GPa après le traitement à 90 °C. Ce phénomène est significatif d'une rigidité plus forte du réseau géopolymère, apparaissant lors de l'incorporation d'argilite dans les mélanges réactifs (+ ~1 GPa) mais surtout lors de

l'incorporation d'additifs (+ ~3 GPa). Ces évolutions soulignent des modifications des réseaux géopolymères, qui subissent une réorganisation lors du traitement à 90 °C.

Les principales différences étant relatives aux vitesses de propagation des ondes transversales et aux valeurs de module d'Young, il a été tracé dans la **Figure 27** leur taux de variation en fonction des variations de valeur de pH. Pour chaque échantillon, la variation de la valeur de pH mesurée entre 20 et 90 °C semble évoluer linéairement avec les taux de variation de module d'Young et de vitesse transversale. L'évolution de la valeur de pH semble donc être la conséquence de modifications subies par le réseau géopolymère lors des variations de température.

Pour compléter ces données, des analyses de porosité mercure ont été réalisées sur les échantillons S1M1 et $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$ avant et après traitement à 90 °C (**Annexe III – I**). Les valeurs de porosité de l'échantillon S1M1 sont de 42 % à 20 °C et de 48 % après traitement à 90 °C. L'augmentation simultanée de la taille des pores, de 10 à 15 nm, peut être expliquée par l'évacuation de l'eau porale induisant une coalescence des pores [59, 60]. En effet, bien que les échantillons soient consolidés P.S. Mangat *et al.* et G. Ya-min *et al.* ont mis en évidence que les conditions de séchage et stockage peuvent fortement influer sur la porosité [61, 62]. Dans le cas de l'échantillon $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$, la taille des pores augmente légèrement (de 36 à 42 nm) et la porosité totale décroît de ~46 à ~40 %. L'augmentation de la taille des pores est aussi liée à l'évacuation de l'eau porale. En revanche, la diminution de la porosité totale est en opposition avec le comportement observé sur l'échantillon S1M1, supposant que d'autres phénomènes puissent intervenir. Afin d'expliquer cette variation, des analyses par spectroscopie IRTF ont été effectuées. Les spectres ont ainsi révélé la présence d'une contribution d'un groupement hydroxyle à 3735 cm^{-1}. Cette bande est attribuable à la liaison Si-OH d'une phase de zéolite (**Chapitre IV, ACL 8)** [63]. De plus, des bandes caractéristiques d'espèces carbonatées adsorbées sur ces mêmes matériaux ont pu être observées à 2245 et 1380 cm^{-1}**.** La formation de cette phase de zéolite peut être expliquée par la présence de pseudo-conditions hydrothermales lors du traitement à 90 °C [64]. Enfin, elle permet d'expliquer la diminution de porosité observée sur l'échantillons $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$. En effet, cette phase aurait la particularité de piéger les cations alcalins dans les cages de zéolite, justifiant les diminutions de valeur de pH [65].

Le changement de température induit une réorganisation du réseau géopolymère. En présence d'argilite la formation de phase de type zéolite est supposée.

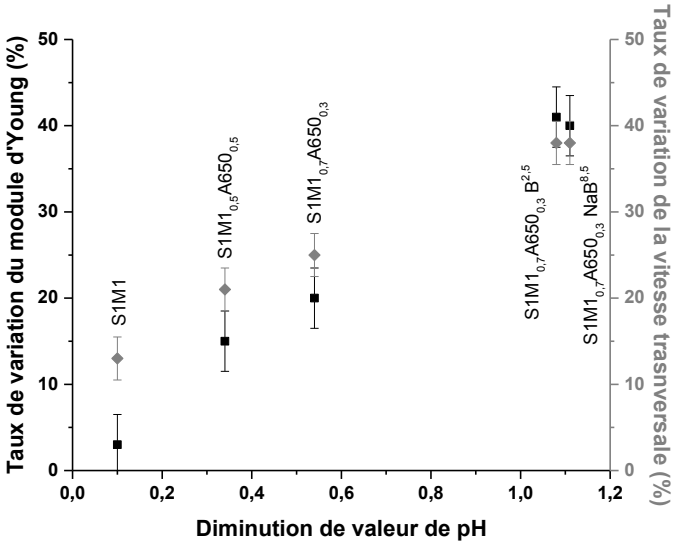


Figure 27. Taux de variation, entre 20 et 90 °C, du module d'Young et de la vitesse transversale observés en fonction de la diminution de la valeur de pH (de 20 à 90 °C) des échantillons S1M1, S1M1$_{0,5}$A650$_{0,5}$, S1M1$_{0,7}$A650$_{0,3}$, S1M1$_{0,7}$A650$_{0,3}$ B^{2,5} et S1M1$_{0,7}$A650$_{0,3}$ NaB^{8,5}.

2. Interaction liant/argilites

Il a été démontré qu'il était possible de formuler des liants (S1M1$_{0,7}$A650$_{0,3}$ NaB^{8,5} et S1M1$_{0,7}$A650$_{0,3}$ B^{2,5}) présentant des caractéristiques proches de celles requises pour le coulis. Ainsi le comportement de ces liants, injectés au contact de blocs d'argilites du Callovo-Oxfordien a été étudié. Pour cela, quatre liants ont été sélectionnés : S1$_{1,01}$M1^{0,70}, S1$_{0,88}$M1$_{0,3}$A650$_{0,7}$^{0,70}, S1$_{0,88}$M1$_{0,3}$A650$_{0,7}$^{0,70} B^{2,5} et S1$_{0,88}$M1$_{0,3}$A650$_{0,7}$^{0,70} NaB^{8,5}. Dans cette partie ces échantillons seront respectivement nommés S1M1, S1M1A650, S1M1A650 B et S1M1A650 NaB. Dans cette partie, le terme "argilites" réfère aux blocs d'argilites géologiques.

a. Echantillons de géopolymère au contact des argilites

Afin d'étudier les interactions liant/argilites du Callovo-Oxfordien, des échantillons ont été coulés dans des blocs d'argilites (**Chapitre II, III.3**). La **Figure 28** illustre l'interface obtenue entre les argilites et un liant alcali-activé. Lors du coulage du liant S1M1A650 au contact des argilites, deux phénomènes interviennent : une fissuration et un retrait en surface (**Figure 28.a**). Ce comportement peut être expliqué par des phénomènes de capillarité entre le liant et les argilites. En effet, en fonction des conditions de conservation après prélèvement *in situ*, les

argilites peuvent sécher. L'abaissement de la saturation en eau augmente les tensions capillaires au sein du matériau, permettant une absorption d'eau d'autant plus forte [66, 67]. Cet effet est renforcé lors de la présence de fractures (issues du prélèvement et de l'usinage, **Annexe III – J**) qui facilitent la perméation du mélange réactif au sein du bloc d'argilites. La **Figure 28.b** montre la base de l'échantillon. Cette photographie a pu être obtenue car le liant a pénétré dans une fracture du bloc d'argilites (zone d'étalement du liant sur la gauche de l'image). Cette propagation de liant dans la fracture, a facilité la rupture du bloc d'argilites, ce qui a permis d'observer la base de l'échantillon. L'échantillon S1M1A650 ne présente, lui, que des fissures millimétriques au niveau de l'interface liant/argilites du Callovo-Oxfordien. Le coulage des liants alcali-activés au contact des argilites semble donc n'occasionner que des dégradations au niveau de la surface, et des interfaces, en préservant l'intégrité globale du liant. Les dommages subis par les blocs d'argilites sont probablement davantage liés à la préparation des blocs (carottage, séchage et usinage) qu'à un impact direct du liant.

(a) (b)

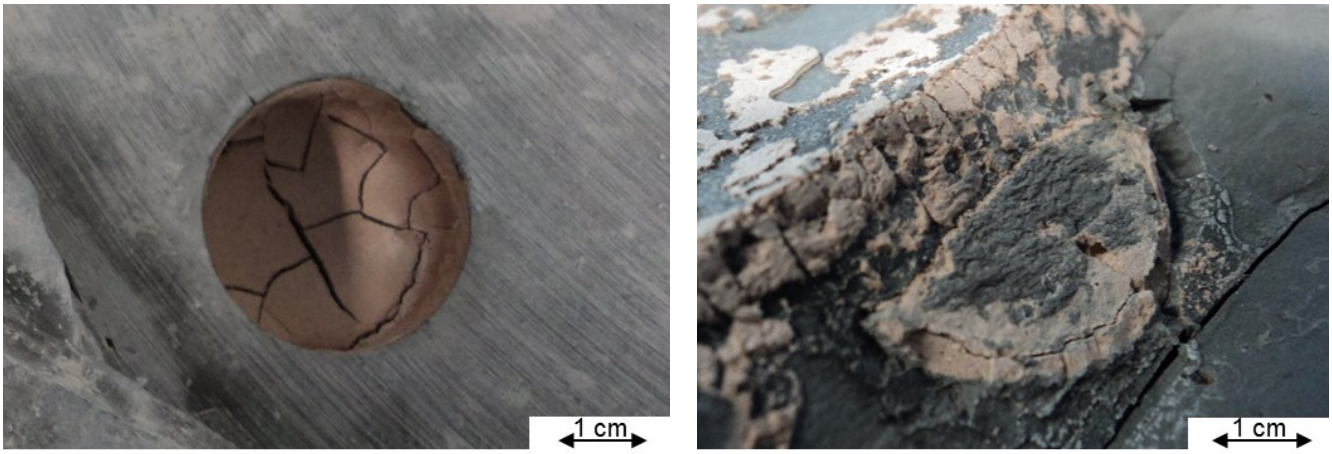


Figure 28. Photographies **(a)** en surface et **(b)** à cœur d'un échantillon S1M1A650 coulé dans un bloc d'argilites (coulage et stockage à 20 °C).

Après avoir caractérisé macroscopiquement l'interface liant/argilites du Callovo-Oxfordien, celle-ci a été étudiée par microscopie électronique et analyse chimique, afin d'identifier les différences de comportement à 20 et 90 °C. Ainsi, une cartographie X de la zone d'interface entre l'échantillon S1M1A650 et un bloc d'argilites est présentée en **Figure 29**. Les données relatives aux autres échantillons sont disponibles en **Annexe III – K**.

A la température de 20 °C, la cartographie élémentaire permet de distinguer quelques variations de composition chimique. L'étude de l'intensité des photons (K_{α}) du potassium (**Figure 29.A.b**)

permet de matérialiser l'interface entre le liant et les argilites. La quantité de potassium est largement supérieure dans le liant S1M1A650, mis en forme à partir d'une solution potassique. Les argilites présentent cependant une quantité de potassium significative et répartie uniformément. Cela est probablement lié à sa composition (minéraux argileux riches en potassium) et non à des phénomènes de transfert, du liant vers les argilites [68]. L'intensité K_α associée au calcium (**Figure 29.A.c**) est plus intense au niveau des argilites, ce qui s'explique par la présence de calcite et de dolomite [68]. Le liant, dont la source minérale est composée à 30 $\%_{mass}$ d'argilite, présente également du calcium, avec la même origine. Les intensités liées aux éléments silicium (K_α) et oxygène (K_α) sont assez homogènes sur toute la zone. De plus, l'intensité K_α de l'aluminium est légèrement plus importante au niveau du liant, du fait de la présence de métakaolin, riche en atomes d'aluminium. La cartographie des échantillons exposés à la température de 90 °C présente peu de modifications par rapport à celle obtenue à 20 °C, à l'exception de la répartition du potassium (**Figure 29.B.b**). Celui-ci apparaît réparti uniformément entre les deux matériaux.

b. Etude de la diffusion

Afin d'appréhender la diffusion de l'élément potassium au sein du milieu géologique, des profils de concentration en élément potassium ont été tracés sur les zones d'interfaces à 20 et 90 °C (**Figure 30**).

A la température de 20 °C, **Figure 30.a**, les profils de concentration en élément potassium des quatre échantillons étudiés présentent une zone de transition, d'une épaisseur de l'ordre de 50 µm, entre la zone associée aux argilites et au liant. La répartition de l'intensité totale mesurée sur l'échantillon est de l'ordre de 30-40 % sur la zone des argilites contre 60-70 % dans la zone du liant. Ces valeurs confirment la variation entre les deux zones. Cette variation disparaît après le traitement à 90 °C (**Figure 30.b**), traduisant une homogénéisation complète des teneurs en potassium dans les deux matériaux. L'interface n'est plus matérialisable avec cet indicateur. En effet, la répartition de l'intensité totale captée est de l'ordre de 50 % par zone (à 5 % près, variation peu significative). La diffusion de cations potassium dans le bloc d'argilites est donc observée, ce qui avait déjà été relevé dans des travaux antérieurs [69]. Cette diffusion est favorisée dans des milieux très humides, tels que les argilites, et par l'augmentation de la température [70, 71]. Il est ainsi supposé que l'augmentation de température permet de favoriser la diffusion de l'élément potassium au sein des argilites.

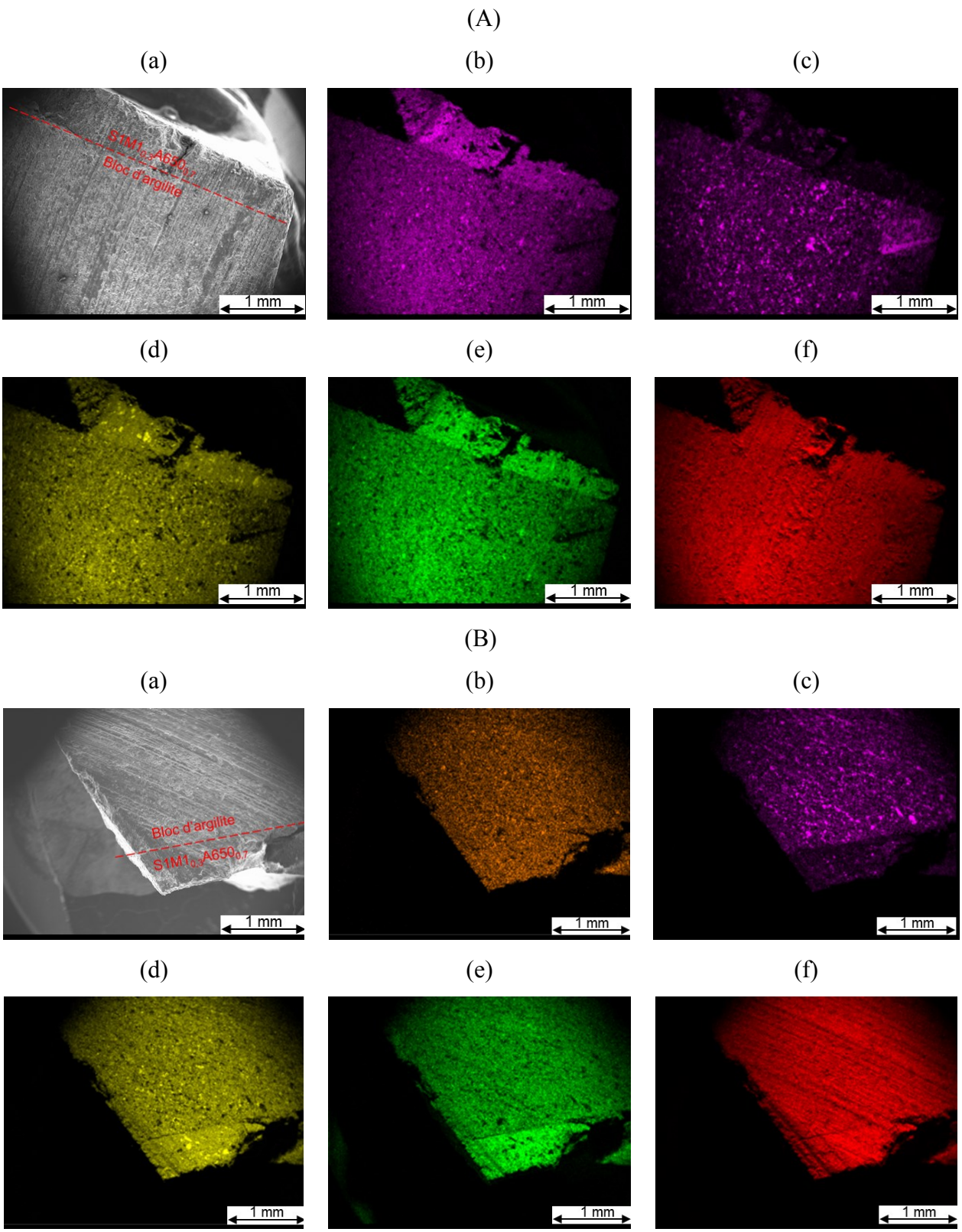


Figure 29. Cartographies X de l'échantillon S1M1A650 mis en contact avec un bloc d'argilites à **(A)** 20 et **(B)** 90 °C, avec **(a)** la photographie MEB, et l'intensité en pixel des raies **(b)** K (K_α = 3,312 keV), **(c)** Ca (K_α = 3,690 keV), **(d)** Si (K_α = 1,739 keV), **(e)** Al (K_α = 1,486 keV) et **(f)** O (K_α = 0,525 keV).

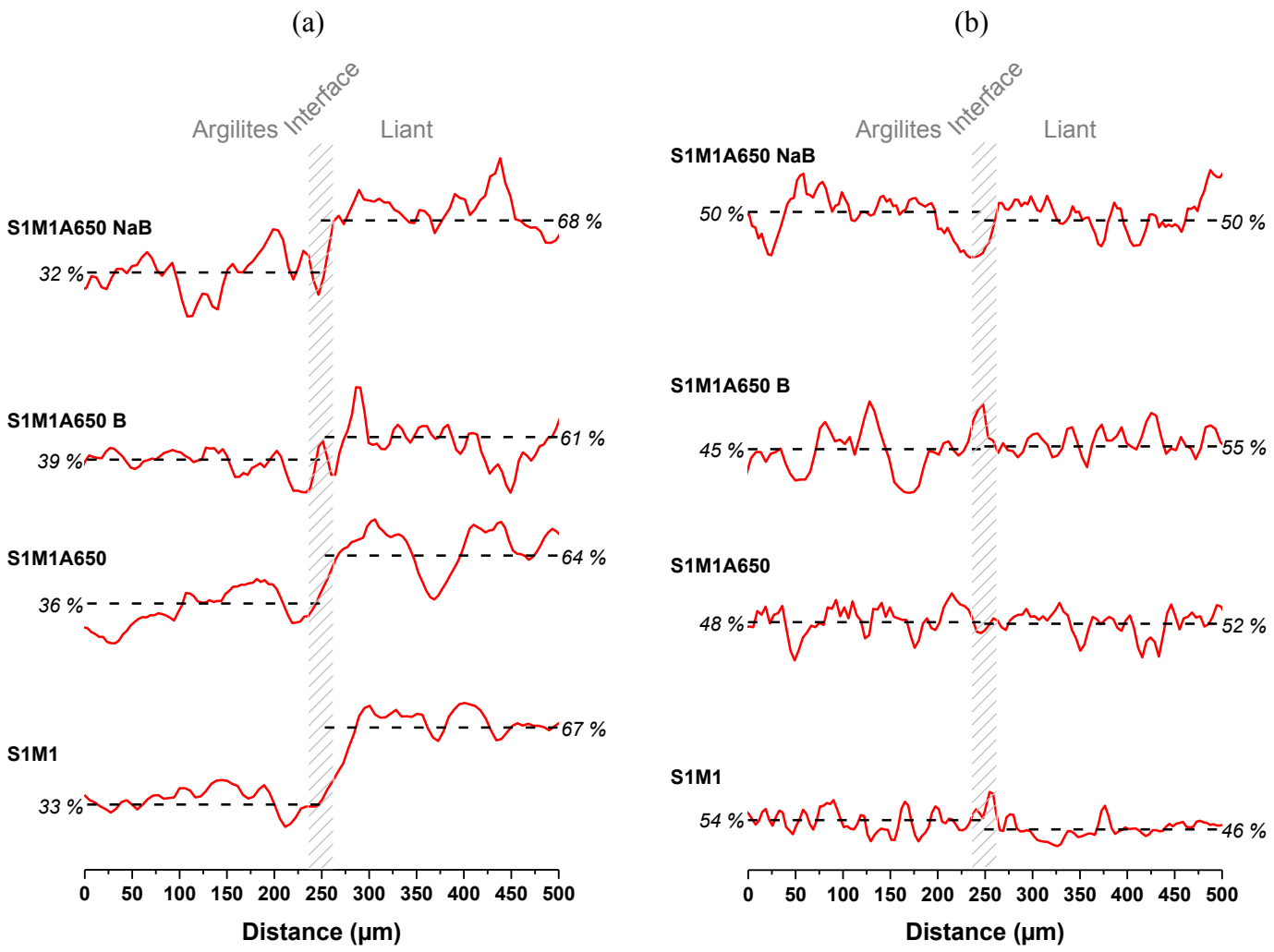


Figure 30. Profil de concentration de la raie K_α (3,312 keV) du potassium à **(a)** 20 °C et **(b)** après exposition à 90 °C, des interfaces argilites/liant en présence des différents liants S1M1, S1M1A650, S1M1A650 B et S1M1A650 NaB.

L'étude de l'interface argilites/liant révèle la formation d'une interface d'épaisseur très faible (~50 µm) et l'existence d'une diffusion de l'élément potassium après le traitement à 90 °C.

3. Résumé de la formulation du coulis

Afin de résumer les transformations des argilites permettant de les valoriser sous forme de coulis alcali-activé, les différentes étapes basées sur les évolutions des différents éléments sont regroupées sur la **Figure 31**.

(i) Tout d'abord, **Figure 31.A**, les argilites sont traitées à 650 °C en four rotatif, afin d'accroître la réactivité des espèces argileuses, tout en limitant la décarbonatation, pour éviter la présence de calcium réactif (décomposition des carbonates de calcium en oxyde de calcium). Les espèces carbonatées présentent peu de variation au cours de l'activation alcaline, mais la formation de carbonate de potassium, ou mixte potassium-calcium, est observée.

(ii) Puis un mélange de source aluminosilicatée contenant cette argilite et du métakaolin est activé alcalinement avec la solution $S1^{0,70}$, de manière à augmenter la DPU du coulis et à diminuer les valeurs de pH (**Figure 31.B**).

(iii) L'ajout d'un additif, tel que le tétraborate de sodium, permet de modifier la structure du géopolymère par l'intercalation d'atomes de bore en coordinence III ($B^{[3]}$) et IV ($B^{[4]}$) dans son réseau silicaté. La présence d'atomes de $B^{[3]}$, se liant aux cations potassium, permet la diminution de la valeur de pH (**Figure 31.B**).

(iv) La mise en contact des argilites avec un liant à 20 et 90 °C, a permis de montrer des transformations structurales avec l'accroissement de la quantité de bore en coordinence IV, la formation d'une zéolite ainsi que la diffusion du potassium dans les argilites (**Figure 31.C**).

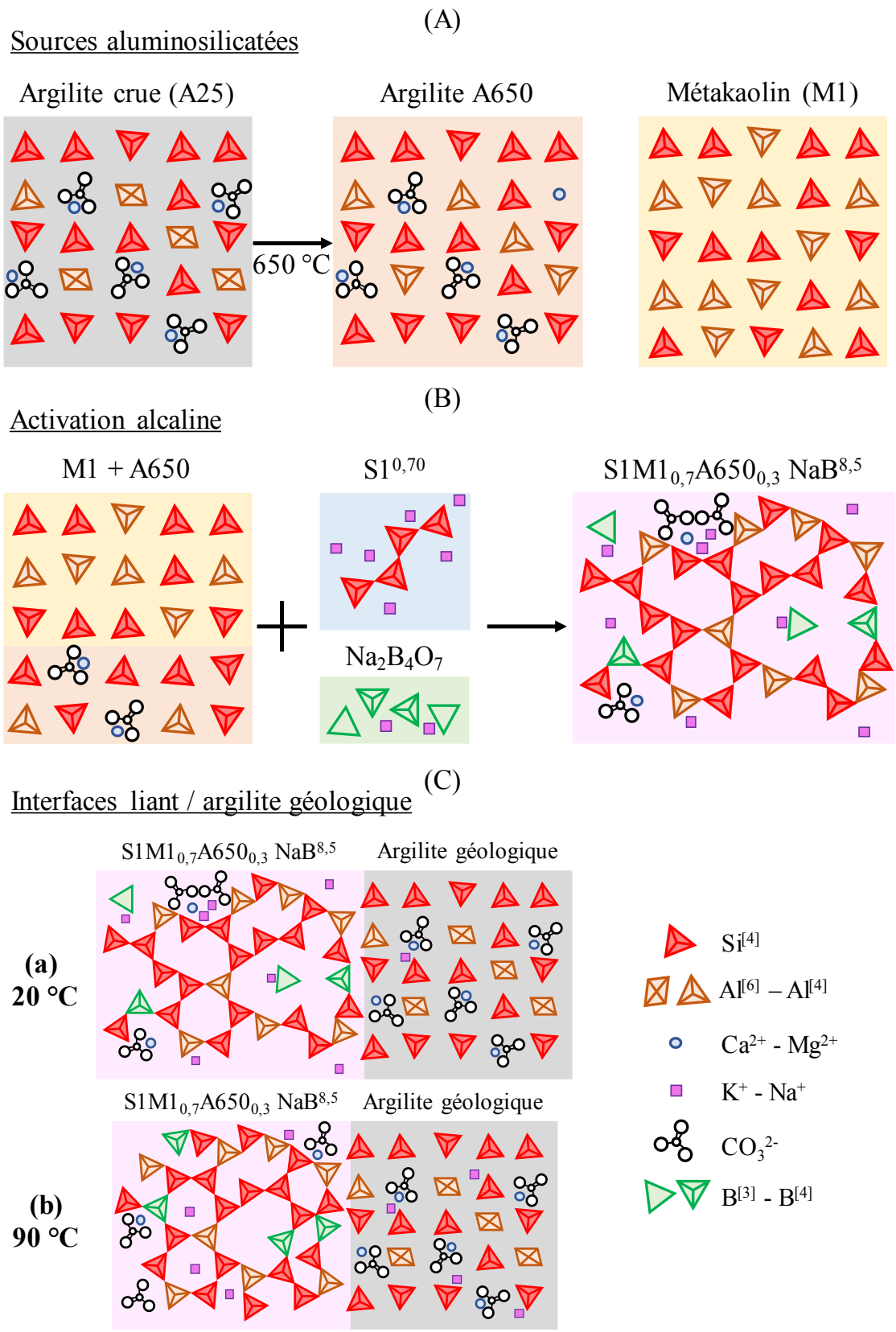


Figure 31. Schéma des différentes évolutions subies par les argilites au cours de la synthèse du liant S1M1$_{0,7}$A650$_{0,3}$ NaB^{8,5} avec **(A)** l'activation thermique de l'argilite, **(B)** la formation du réseau géopolymère et **(C)** l'étude de l'interface liant/argilite géologique à **(a)** 20 et **(b)** 90 °C.

V. REFERENCES

[1] M. Foldvari, Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary, Budapest, Hungary (2011).

[2] M. Olszak-Humienik, M. Jablonski, Thermal behavior of natural dolomite, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 119 (2015) 2239-2248.

[3] D.C. Engbrecht, D.A. Hirschfeld, Thermal analysis of calcium sulfate dihydrate sources used to manufacture gypsum wallboard, Thermochimica Acta, 639 (2016) 173-185.

[4] H. Du, C.T. Williams, A.D. Ebner, J.A. Ritter, *In situ* FTIR Spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO_2 in K-Promoted HTlc, Chemistry of Materials, 22 (2010) 3519-3526.

[5] T. Jiang, Z. Cui, G. Li, X. Fan, Z. Huang, G. Qui, Desilication from illite by thermochemical activation, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 14 (2004) 1000-1005.

[6] E. Joussein, S. Petit, A. Decarreau, A new method to determine the ratio of clays minerals in mixtures by IR spectroscopy, Earth and Planetary Sciences, 332 (2001) 83-89.

[7] A. Srasra, F. Bergaya, J.J. Fripiat, Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay, Clays and clay minerals, 42 (1994) 237-241.

[8] D.G. Henry, J.S. Watson, C.M. John, Assessing and calibrating the ATR-FTIR approach as a carbonate rock characterization tool, Sedimentary Geology, 347 (2017) 36-52.

[9] S. Kramar, J. Lux, Spectroscopic and porosimetric analyses of ramon pottery from an archaeological site near Mosnje, Slovenia, Materials and technology, 49 (2015) 503-508.

[10] M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific Tools for conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA (1999).

[11] H. Rahier, J.F. Denayer, B.V. Mele, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses, Journal of Materials science, 38 (2003) 3131-3136.

[12] M. Guisnet, C. Naccache, Catalyse hétérogène – Mode d'action des catalyseurs, Technique de l'ingénieur, J1250 (2004).

[13] F. Patisson, Contribution à la modélisation des réactions et des réacteurs gaz-solide, Mémoire d'Habilitation à diriger des recherche, Institut national polytechnique de Lorraine (2008).

[14] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Feasibility of aluminosilicate compounds from various raw materials: chemical reactivity and mechanical properties, Powder Technology, 301 (2016) 169-178.

[15] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Control of polycondensation reaction generated from different metakaolins and alkaline solutions, Journal of Ceramic Science and Technology, 8 (2017) 365-376.

[16] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel, J.B. D'Espinose, Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes, Soft Matter, 10 (2014) 1134-1141.

[17] K .Vance, A. Dakhane, G. Sant, N. Neithalath, Observations on the rheological response of alkali activated fly ash-based suspensions: the role of activator type and concentration, Rheologica Acta, 53 (2014) 843-855.

[18] J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lukey, F. Separovic, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Modeling speciation in highly concentrated alkaline silicate solutions, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44 (2005) 8899-8908.

[19] R.A. Fletcher, K.J.D. Mackenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers, Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005) 1471-1477.

[20] R.J. Kirkpatrick, R.A. Kinsey, K.A. Smith, D.M. Henderson, E. Oldfield, High-resolution solid-state ^{23}Na, ^{27}Al, and ^{29}Si Nuclear Magnetic-Resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. American Mineralogist, 70 (1985) 106-123.

[21] J. Davidovits, Properties of geopolymer cements, Proceeding First International Conferences on Alkaline Cements and Concretes, Kiew, Ukraine, (1994) 131-149.

[22] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 511 (2016) 212-221.

[23] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. Rossignol, Role ok alkaline cations and water content on geomaterial foams: Monitoring during formation, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011) 1270-1278.

[24] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, Journal of Non-Crystalline Solids, 410 (2015) 127-134.

[25] A. Gharzouni, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol, Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering aspects, 511 (2016) 212-221.
[26] Y.A. Owusu, Physical-chemical study of sodium silicate as a foundry sand binder. Advances in Colloid and Interface Science, 18 (1982) 57-91.
[27] W.W. Rudolph, G. Irmer, E. Koninsberger, Speciation studies in aqueous HCO_3-CO_3- solutions; A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study, Dalton Transactions, 8 (2008) 900-908.
[28] J.V. Smith, O.F. Tuttle, The nepheline-kalsilite system: I. X-ray data for the crystalline phases, American Journal of Science, 255 (1957) 282-305.
[29] A. Kremenovic, B.Lazic, H.Kruger, M.Tribus, P.Vulic, Monoclinic structure and non-stoichiometry of '$KAlSiO_4$-O1', Acta Crystallographica Section C, 69 (2013) 334-336.
[30] B.M. Steenari, A. Lundberg, H. Pettersson, M. Wilewska-Bien, D. Anderson, Investigation of Ash Sintering during Combustion of Agricultural Residues and the Effect of Additives, Energy Fuel, 23 (2009) 5655-5662.
[31] H. Ismail, R. Shamsudin, M.A.A. Hamid, Effect of autoclaving and sintering on the formation of B-wollastonite, Material Science Engineering, 58 (2016) 1007-1081.
[32] B. Walkley, A. Kashani, M.A Sani, T.D. Ngo, P. Mendis, Examination of alkali-activated materials nanostructure during thermal treatment, Journal of Material Science, 53 (2018) 9486-9503.
[33] L. Bozadjiev, L. Doncheva, Methods for diopside synthesis, Journal of the University of Chemical Technology Metallurgy, 41 (2006) 125-128.
[34] N. Meller, K. Kyritsis, C. Hall, The mineralogy of the CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O hydroceramic system from 200 to 350 °C, Cement and Concrete Research, 39 (2009) 45-53.
[35] G. Bell, J. Bensted, F.P. Glaser, Characterization of hydrothermally-treated calcium silicate and oilwell cement hydratation products, Advance on Cement Research, 2 (1989) 61-72.
[36] E. Prud'Homme, Rôles du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2013).
[37] L. Vidal, Contrôle de l'interaction entre des espèces siliceuses et des espèces aluminosilicatées en présence d'une solution alcaline, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2016).
[38] Z. Yunsheng, S. Wen, Semi-empirical AM1 calculations on 6-membered aluminosilicate ring model: implications for dissolution process of metakaolin in alkaline solutions, Journal of Materials Science, 42 (2007) 3015-3023.
[39] R. Martens, W. Muller-Warmuth, Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions – an NMR study, Journal of Non-Crystalline Solids, 265 (2000) 167-175.
[40] R. Dupree, D. Hollard, M.G. Mortuza, J.A. Collins, M.W.G. Lockyer, Magic angle spinning NMR of alkali phosphor-alumino-silicate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 112 (1989) 111-119.
[41] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S.A. Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol, Structural characterization of geomaterial foams – thermal behavior, Journal of Non-Crystalline Solids, 357 (2011) 3637-3647.
[42] M. Sahin, S.T. Erdogan, O. Bayer, Production of lightweight aerated alkali-activated slag pastes using hydrogen peroxide, Construction and Building materials, 181 (2018) 106-118
[43] R. Pouhet, M. Cyr, R. Bucher, Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer, Construction and Building Materials, 201 (2019) 421-429.
[44] J.L. George, R.K. Brow, In situ characterization of borate glass dissolution kinetics by µRaman spectroscopy, Journal of Non-Crystalline Solids, 426 (2015) 116-124.
[45] P. Duxson, G.C. Luckey, F. Separovic, J.S.J. Van Deventer, Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels, Industrial & Engineering chemistry Research, 44 (2005) 832-839.
[46] G. Engelhardt, D. Michel, High-resolution solid state NMR of silicates and zeolites, John Wiley & Sons, New York, USA (1987).
[47] M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, E. Srasra, Simplified synthesis of silicophosphate materials using an activated metakaolin as a natural source of active silica, Applied Clay Science, 158 (2018) 169-176.
[48] K. Spinde, K. Pachis, I. Antonakaki, S. Paasch, E. Brunner, K.D. Demadis, Influence of polyamines and related macromolecules on silicic acid polycondensation: relevance to soluble silicon pools, Chemistry of Materials, 23 (2011) 4676-7687.
[49] L.S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, J Journal of Non-Crystalline Solids, 315 (2003) 239-255.
[50] L.S. Du, J.F. Stebbins, Nature of Silicon-Boron Mixing in Sodium Borosilicate Glasses, A High-Resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study, Journal of Physical Chemistry B, 107 (2003) 100063-10076.
[51] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials, Pergamon Materials Series 6, Elsevier Science, Oxford, UK (2002).

[52] J.M. Egan, R.M. Wenslow, K.T. Mueller, Mapping aluminum/phosphorus connectivity in aluminophosphate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 261 (2000) 115-126.
[53] Y. Yu, M. Eden, Structure-composition relationships of bioactive borophosphosilicate glasses probed by multinuclear ^{11}B, ^{29}Si and ^{31}P solid state NMR, RSC Advances, 6 (2016) 101288-101303.
[54] P. Stein, Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères, Thèse de doctorat, Université de Limoges, France (2014).
[55] G. Samson, M. Cyr, Porous structure optimization of flash-calcined metakaolin/fly ash geopolymer foam concrete, European Journal of Environmental and Civil Engineering, 22 (2017) 1482-1498.
[56] R. Cioffi, L. Maffuci, L. Santoro, Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue, Resources Conservation and Recycling, 40 (2013) 27-38.
[57] D. Keunecke, W. Sonderegger, K. Pereteanu, T. Luthi, P. Niemz, Determination of Young's and shear moduli of common yew and Norwar spruce by means of ultrasonic waves, Wood Science and Technology, 41 (2007) 309-327.
[58] S. Souissi, K. Mezghanni, N. Bouhamed, P. Marechal, M. M. Benamar, O. Lenoir, Comparison between ultrasonic and mechanical Young's modulus of a bio-composite reinforced with olive wood floor, Proceedings of the second international conference on acoustics and vibration, (2018) 300-309.
[59] J. Ye, W. Zhang, D. Shi, Effect of elevated temperature on the properties of geopolymer synthesized from calcined ore-dressing tailing of bauxite and ground-granulated blast furnace slag, Construction and Building Materials, 69 (2014) 41-48.
[60] D.S. Perera, O. Uchida, E.R. Vance, K.S. Finnie, Influencing of curing schedule on the integrity of geopolymers, Journal of Materials Science, 42 (2007) 3099-3106.
[61] P.S. Mangat, O.O. Ojedokun, Influence of curing on pore properties and strength of alkali activated mortars, Construction and Building Materials, 188 (2018) 337-348.
[62] G. Ya-min, F. Yong-hao, Y. Duo, G. Yong-fan, Z. Chen-hui, Properties and microstructure of alkali-activated slag cement cured at below- and about-normal temperature, Construction and Building Materials, 79 (2015) 1-8.
[63] L. Lin, X. Zhang, N. He, J. Liu, Q. Xin, H. Guo, *Operando* dual beam FTIR study of hydroxyl groups and Zn species over defective HZSM-5 zeolite supported zinc catalysts, Catalysts, 9 (2019) 100-115.
[64] N. Murayama, H. Yamamoto, S. Shibata, Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal reaction using various alkali sources, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77 (2002) 280-286.
[65] J. Wang, F. Li, Z. Zhou, P. Du, D. Xu, N. Xie, X. Cheng, Y. Liu, Effect of zeolite on waste based alkali-activated inorganic binder efflorescence, Construction and Building Materials, 158 (2018) 683-690.
[66] S. Cariou, L. Dormieux, F. Skoczylas, An original constitutive law for Callovo-Oxfordian argillite, a two-scale double-porosity material, Applied Clay Science, 80 (2013) 18-30.
[67] P.F. Boulin, R. Angulo-Jaramillon, J.F. Daian, J. Talandier, P. Berne, Pore gas connectivity in Callovo-Oxfordian argillite, Applied Clay Science, 42 (2008) 276-283.
[68] B. Yven, S. Sammartino, Y. Geraud, F. Homand, S. Villieras, Mineralogy, texture and porosity of Callovo-Oxfordian argillites of the Meuse/Haute-Marne region (eastern Paris Basin), Mémoire de la Société Géologique de France, 178 (2007) 73-90.
[69] D. Ubersfeld, C. Leyval, P.O. Redon, C. Mustin, Antioxidant plant metabolites affect leaching of mineral elements from Callovo-Oxfordian clays, European Journal of Soil Science, 69 (2017) 348-359.
[70] F. Salles, J.M. Douillard, O. Bildstein, S. El Ghazi, B. Prelot, J. Zajac, H.V. Damme, Diffusion of interlayer cations in swelling clays as a function of water content: case of Montmorillonites saturated with alkali cations, The Journal of Physical Chemistry C, 120 (2016) 12429-12439.
[71] B.E. Schaff, E.O. Skogley, Diffusion of potassium, calcium, and magnesium in Bozeman silt loam as influenced by temperature and moisture, Soil Science Society of America Journal Abstract, 46 (1982) 521-525.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été effectué dans le but de développer un coulis injectable à base des argilites du Callovo-Oxfordien. Les spécificités du matériau visé étaient une viscosité modérée (0,5-5,0 Pa.s), une durée pratique d'utilisation importante (jusqu'à 24 heures) et une valeur de pH après consolidation comprise entre 10 et 11. Afin de répondre à cette problématique, l'activation alcaline de l'argilite puis la formulation d'un coulis ont été initiées. Cette étude a donc été réalisée en plusieurs étapes, débutant par le traitement thermique des argilites pour les rendre réactives, et la compréhension des transformations associées, jusqu'à l'activation alcaline des argilites. Pour comprendre ces différentes étapes, une étude systématique de la structure locale a été menée à l'aide de différentes techniques spectroscopiques. La corrélation de ces évolutions structurales, avec la composition des mélanges réactifs ainsi que leurs propriétés d'usage, a permis la réalisation d'un coulis ayant les spécificités requises.

Afin d'activer alcalinement l'argilite, il a tout d'abord été nécessaire de l'activer thermiquement, de comprendre les évolutions induites par ce traitement, puis d'étudier la faisabilité de matériaux alcali-activés à partir de différentes solutions alcalines silicatées. Dans le but de comprendre les transformations chimiques liées aux traitements thermiques, trois types de calcination ont été réalisés, à l'aide d'un four statique, d'un four rotatif et d'un procédé industriel de type flash. Quel que soit le type de calcination utilisé, la déshydroxylation des minéraux argileux et la décomposition des espèces carbonatées interviennent respectivement avant et après 650 °C. Ces transformations sont totales lors de l'utilisation d'un four statique, plus limitées avec un four rotatif et faibles dans un four flash, conséquence de la faible durée d'exposition. Les transformations totales identifiées lors de l'utilisation d'un four statique conduisent à une forte densification, et à la présence de particules de taille élevée (ce qui n'est pas observée avec les autres procédés).

Afin d'évaluer la faisabilité d'échantillons alcali-activés, des argilites calcinées à 750 °C dans des fours statique et flash ont été sélectionnées (ces échantillons présentent respectivement 68 et 94 % d'aluminium, dit réactif, en coordinence IV contre 30 % dans les argilites non calcinées). Les essais de faisabilité d'activation alcaline ont révélé que l'utilisation d'une solution potassique de réactivité modérée ([K] ~5 mol/L), permettait d'obtenir une consolidation optimale, la plus proche des spécificités visées. Les matériaux consolidés ainsi obtenus présentaient différents réseaux géopolymères ainsi que des phases secondaires. Le comportement de ces matériaux en température (800 °C) a également été étudié, et il a pu être mis en évidence la formation de phases cristallisées, telles que des silicates de calcium. La formation de ces silicates de calcium a aussi été observée lors du vieillissement des échantillons,

supposant une relation entre les évolutions temps/température. Il a ainsi été possible de synthétiser des échantillons à base d'argilite présentant un réseau géopolymère et une tenue mécanique correcte ($\sigma_{compression}$ ~15 MPa), répondant à l'application visée (coulis d'injection). En revanche, ces premiers liants ont présenté des valeurs de durée pratique d'utilisation trop faibles (< 30 min) et des valeurs de pH trop élevées (> 13) vis-à-vis des valeurs ciblées.

L'optimisation des liants vis-à-vis de ces deux paramètres a, dans un premier temps, été effectuée sur un géopolymère de référence à base métakaolin, présentant des rapports Si/K = 0,70 et s/l = 1,01. Afin d'accroître la durée pratique d'utilisation et de diminuer la valeur de pH de ce liant, différents additifs minéraux à base de phosphore et de bore ont été sélectionnés. En fonction du type d'additif, les valeurs cibles ont pu être atteintes, notamment avec le tétraborate de sodium (durée pratique d'utilisation jusqu'à 27 h avec une valeur de pH de ~11,2). Des études structurales ont été menées, par spectroscopie RMN, afin de comprendre les réactions mises en jeu. Il a été démontré que l'incorporation d'additifs dans ce mélange réactif de référence, conduit à un réseau géopolymère présentant une plus faible connectivité des atomes de silicium avec les atomes d'aluminium. Lors de l'utilisation d'additifs à base de bore, il a été mis en évidence que les atomes de bore étaient majoritairement en coordinence IV ($B^{[4]}$), incorporés au réseau silicaté. La présence d'une fraction d'atomes de bore en coordinence III ($B^{[3]}$), introduisant des atomes d'oxygène non-pontants, a aussi été notée et associée à la baisse des valeurs de pH. L'utilisation d'additifs à base de phosphore, a conduit à la formation de groupements phosphates connectés (Q^1) ou isolés. Ces groupements ont fortement limité les réactions de polycondensation et conduit à des échantillons dont les propriétés mécaniques sont très limitées ($\sigma_{compression}$ ~5 MPa).

L'ajout d'additifs minéraux a ensuite été réalisé au sein des mélanges réactifs à base d'argilite. Afin d'optimiser les valeurs de pH et les durées pratiques d'utilisation, une source aluminosilicatée composée de 70 $\%_{mass}$ de métakaolin et de 30 $\%_{mass}$ d'argilite calcinée en four rotatif à 650 °C a été sélectionnée. Des valeurs de pH de l'ordre de 11,1 et des durées pratiques d'utilisation proches de 17 h, ont pu être atteintes avec l'incorporation de tétraborate de sodium ou d'acide borique. Ces échantillons ont aussi été étudiés dans des conditions proches des conditions de fonctionnement dans Cigéo (température de 90 °C et coulage en contact avec des argilites du Callovo-Oxfordien). Les premières données ont révélé une réorganisation du réseau géopolymère avec la formation supposée de phases de type zéolite. Enfin, l'étude d'interfaces coulis/argilites géologiques a mis en évidence qu'une diffusion de l'élément potassium, du coulis vers les argilites, pouvait avoir lieu.

Toutes ces caractérisations du réseau local permettent de dire que :

(i) La durée pratique d'utilisation des liants a pu être maitrisée grâce à la connaissance du réseau secondaire, à base de cations formateurs de verre (P ou B), se formant au détriment du réseau géopolymère.

(ii) La valeur de pH a été contrôlée par la présence d'atomes de bore en coordinence III asymétriques.

(iii) Un traitement à 90°C des échantillons consolidés à base d'argilite conduit à une diminution des valeurs de pH (0,3-0,8).

Les perspectives de ce travail pourraient être :

(i) D'optimiser la formulation du liant à base d'argilite et de métakaolin. Effectivement, il pourrait être envisagé de changer la nature du métakaolin, d'utiliser d'autres mélanges de sources minérales ou de modifier le mode de calcination (calcination des mélanges minéraux - mélangés ou co-broyés- et non des minéraux individuels). Cela compléterait le contrôle de la réactivité des cations alcalino-terreux ainsi que le taux de transformation en aluminium IV.

(ii) D'étudier le mode d'introduction des additifs minéraux. En effet, afin de réduire le taux d'incorporation ou d'augmenter leur effet, un co-broyage des additifs et de la source minérale pourrait être investigué. De même, l'étude de l'impact de la dissolution des additifs au sein des solutions alcalines silicatées, permettrait de comprendre l'attaque des sources aluminosilicatées. Cela pourrait permettre d'identifier la formation de germes métastables comme par exemple une zéolite.

(iii) De comprendre les mécanismes de diffusion entre les argilites géologiques et le liant dans les conditions de stockage (90 °C). Pour cela, il serait nécessaire d'identifier les différentes évolutions intervenant lors de l'augmentation de température jusqu'à 90°C. De même, il faudrait mener des études modèles avec un métakaolin pur et différents cations alcalins afin d'expliquer les mécanismes de diffusion intervenant à l'interface liant/argilites géologiques.

ANNEXES

CHAPITRE II

Annexe II - A 275
Annexe II - B 276
Annexe II - C 277
Annexe II - D 278
Annexe II - E 279
Annexe II - F 280
Annexe II - G 281
Références 282

Annexe II – A. Liste des différentes contributions détectées sur les spectres IRTF.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Phase/minéral associé	Références
3696	ν O-H	Kaolinite	[1]
3640-3620	ν O-H	Illite, smectite, interstratifié	[2]
3400	ν H-O-H	H- liée à l'eau	[3]
2977, 2939	ν C-H	bandes C-H	[4]
1630	δ OH	Eau de cristallisation	[3]
1550	ν CO_3	-CO_3 lié à du MgO ou CaO	[5]
1510	ν CO_3	Calcite	[6]
1454	ν CO_3	Dolomite	[7]
1432	ν CO_3	Calcite	[7]
1378	ν CO_3	K_2CO_3	[8]
1160	ν SO_4	Sulfites	[9]
1033	ν Si-O-Si	Minéraux argileux	[10]
930	ν Si-O-Ca	Silicate de calcium	[11]
910	δ Al-O	Kaolinite	[12]
870	δ CO_3	Calcite	[4]
796, 774	δ Si-O	Quartz	[10]
710	δ CO_3	Calcite	[4]
691	δ Si-O	Quartz	[10]
613	δ -SO_4	Sulfate de calcium	[9]

Annexe II – B. Liste des contributions détectées par spectroscopie Raman.

Contribution	Position (cm^{-1})	Références
M-O	340–360	[13]
$\delta[R_{5\ et\ plus}]$	400–490	[14]
D_1 ($\delta[R_4]$)	453–550	[14]
υ_s (Si-O-Si) $C_{5,6,7}$	515–535	[15]
D_2 ($\delta[R_3]$)	587–606	[16, 17]
υ_s (Si-O) Monomères	639–649	[15]
υ Si-O-Si (TO-LO)	650–850	[18]
υ_s Si Q^0	800–875	[19]
υ_s Si Q^1	850–900	[18]
υ_s Si Q^{2c}	900–950	[20]
υ_s Si Q^2	950–1000	[20]
υ_s Si Q^{3c}	1000–1050	[17]
υ_s Si Q^3	1050–1100	[17]
υ_s Si Q^4	1120–1130	[21]

Annexe II – C. Liste des contributions détectées par RMN MAS (^{11}B, ^{27}Al, ^{29}Si et ^{31}P).

Noyau	Zone de déplacement chimique (ppm)	Identification de la contribution	Références
^{27}Al	68 — 52	$Al^{[4]}$	[22]
	38 — 28	$Al^{[5]}$	[22]
	15 — -5	$Al^{[6]}$	[22]
	49 –45	$Al^{[4]}$ – P	[23, 24]
	18 – 15	$Al^{[5]}$ – P	[23, 24]
	-11 – -14	$Al^{[6]}$ – P	[23, 24]
^{29}Si	-82 – -90	Q^4 – 4Al	[25]
	-85 – -94	Q^4 – 3Al	[25]
	-92 – -98	Q^4 – 2Al	[25]
	-96 – -107	Q^4 – 1Al	[25]
	-102 – -115	Q^4 – 0Al	[25]
	-107.0	Quartz	[27]
	-110 – -112	Silice amorphe	[26, 27]
	-112,0	Acide silicique	[28, 29]
^{31}P	6,5	PO_4 en présence d'alcalins	[30]
	5,5	Q^1 – Al	[31]
	4,0	Q^1 – Si	[30]
	1,1	Q^1 – P ($K_2P_2O_7$)	[22, 32]
^{11}B	13,0	$B^{[3]}$ – asymétrique (non anneaux)	[33]
	6,0	$B^{[3]}$ – en milieu alcalin	[22, 34]
	2,5	$B^{[4]}$ – 2Si	[33, 35]
	0,5	$B^{[4]}$ – 3Si	[33, 35]

Annexe II – D. Liste des fiches PDF associées aux différents composés analysés sur les diffractogrammes.

Nom du composé	Formule élémentaire	Fiche JCPDS
Anatase	TiO_2	00-021-1272
Arcanite	K_2SO_4	04-006-8317
Aphthitalite	$K_3Na(SO_4)_2$	00-020-0928
Arcanite	K_2SO_4	04-006-8317
Borate de lithium hydraté	$LiBO_2$, 8 H_2O	00-051-0514
Butschliite	$K_2Ca(CO_3)_2$	00-025-0626
Calcite	$CaCO_3$	04-012-0489
Chaux	CaO	04-002-6758
Combeite	$Na_{4,8}Ca_3Si_6O_{18}$	04-007-5453
Diopside	$CaMgSi_2O_6$	00-041-1370
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	04-011-9833
Hématite	Fe_2O_3	00-033-0664
Hydroxyde de borate de potassium hydraté	$K_2B_5O_8(OH)$, $2H_2O$	00-048-0106
Illite/muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	04-019-1573
Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	00-001-0527
Kalsilite	$KAlSiO_4$	00-011-0579
Kilchoanite	$Ca_6Si_3(SiO_4)O_{10}$	04-009-7055
Leucite	$KAlSi_2O_6$	01-071-1147
Muscovite déhydroxylée	$KAl_3Si_3O_{11}$	00-046-0741
Néphéline	$Na_{2,8}K_{0,6}Ca_{0,2}Al_{3,8}Si_{4,2}O_{16}$	00-052-0320
Orthoclase	$KAl_{0,98}Si_{3,02}O_8$	01-076-0742
Phosphate de potassium hydraté	$K_4P_2O_7$, 3 H_2O	00-026-1457
Pyrite	FeS_2	04-011-7328
Quartz	SiO_2	00-046-1045
Wollastonite	$CaSiO_3$	00-027-0088
Zéolite	$KAlSiO_4$	00-048-1028

Annexe II – E. Energie des rayons X associée aux éléments chimiques étudiés par analyse chimique.

Elément chimique	Energie de la raie K_α (keV)
B	0,183
O	0,525
Na	1,041
Mg	1,253
Al	1,486
Si	1,739
P	2,013
S	2,307
K	3,312
Ca	3,960
Fe	0,705

Annexe II – F. Détails des différentes solutions alcalines silicatées utilisées dans le modèle de chimiomètrie.

Le jeu de données utilisé pour la chimiométrie est basé sur quatre solutions alcalines silicatées commerciales (**Tableau 1**). Lors de leur préparation, elles sont associées à un hydroxyde alcalin (KOH ou NaOH). Deux des quatre solutions commerciales, S1 et S4, sont étudiées avec l'ajout de KOH et de NaOH, ce qui conduit à l'étude de six solutions. Pour chacune des solutions, plusieurs échantillons (entre 3 et 13), présentant des réactivités différentes, sont préparés. La réactivité est modifiée par variation de la quantité d'hydroxyde introduite dans la solution commerciale, ce qui induit une évolution du rapport Si/M, de la solution.

Le lot de solution ainsi défini comporte 65 solutions alcalines silicatées différentes. Celles-ci ont été préparées quatre fois, afin d'obtenir trois spectres par solution pour la construction du modèle et un spectre pour tester le modèle.

Tableau 1. Détail du jeu de données utilisé pour la chimiométrie.

Solution de base	Solution commerciale	Hydroxyde alcalin	Nombre de solutions	Gamme de Si/M
$S1_K$	S1	KOH	13	0,50 – 1,68
$S1_{Na}$	S1	NaOH	13	0,50 – 1,68
$S2_K$	S2	KOH	12	0,58 – 1,71
$S3_K$	S3	KOH	3	0,50 – 0,66
$S4_K$	S4	KOH	12	0,58 – 1,68
$S4_{Na}$	S4	NaOH	12	0,58 – 1,68

REFERENCES

[1] E. Joussein, S. Petit, A. Decarreau, A new method to determine the ratio of clays minerals in mixtures by IR spectroscopy, Earth and Planetary Sciences, 332 (2001) 83-89.
[2] A. Srasra, F. Bergaya, J.J. Fripiat, Infrared spectroscopy study of tetrahedral and octahedral substitutions in an interstratified illite-smectite clay, Clays and clay minerals, 42 (1994) 237-241.
[3] G. Socrates, Infrared and Raman Characteristic group Frequencies, Tables and Charts, 3rd edition, John Wiley & Sons, Inc, New York, USA (2004).
[4] T. Schäfer, P. Michel, F. Claret, S. Wirick, C. Jacobsen, Radiation sensitivity of natural organic matter: clay mineral association effects in the Callovo-Oxfordian argillite, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 170 (2009) 49-56.
[5] H. Du, C.T. Williams, A.D. Ebner, J.A. Ritter, *In situ* FTIR spectroscopic analysis of carbonate transformations during adsorption and desorption of CO_2 in K-promoted HTlc, Chemistry of Materials, 22 (2010) 3519-3526.
[6] D.G. Henry, J.S. Watson, C.M. John, Assessing and calibrating the ATR-FTIR approach as a carbonate rock characterization tool, Sedimentary Geology, 347 (2017) 36-52.
[7] C.K. Huang, P.F. Kerr, Infrared study of the carbonate minerals, The American mineralogist, 45 (1960) 311-323.
[8] W.W Rudolph, G. Irmer, E. Köninsberger, Speciation studies in aqueous HCO_3-CO_3- solutions. A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study, Dalton Transactions, 8 (2008) 900-908.
[9] M.R. Derrick, D. Stulik, J.M. Landry, Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Scientific Tools for conservation, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA (1999).
[10] S. Kramar, J. Lux, Spectroscopic and porosimetric analyses of ramon pottery from an archaeological site near Mosnje, Slovenia, Materials and technology, 49 (2015) 503-508.
[11] J. Peyne, J. Gautron, J. Doudeau, E. Joussein, S. Rossignol, Influence of calcium addition on calcined brick clay based geopolymers: a thermal and FTIR spectroscopy study, Construction and Building Materials, 152 (2017) 794-803.
[12] A. Gharzouni, C. Dupuy, I. Sobrados, E. Joussein, N. Texier-Mandoki, X. Bourbon, S. Rossignol, The effect of furnace and flash heating on COx argillite for the synthesis of alkali-activated binders, Journal of Cleaner Production, 156 (2017) 670-678.
[13] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel, H. Keppler, Calculation of Raman spectra and vibrational properties of silicate glasses: comparison between $Na_2Si_4O_4$ and SiO_2 glasses, Physical Review B, 60 (1999) 6383-6397.
[14] J. Mähler, I. Persson, A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solutions, Inorganic Chemica, 51 (2012) 425-438.
[15] J.L. Souquet, M.L.F. Nascimento, A.C.M. Rodrigues, Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates, Journal of Chemical Physics, 132 (2010) 34704-34711.
[16] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, Journal of Non-Crystalline Solids, 355 (2009) 475-480.
[17] C. Le Losq, D.R. Neuville, Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica-rich melts, Chemical Geology, 346 (2013) 57-71.
[18] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69 (2005) 5557-5566.
[19] B.O. Mysen, L.W. Finger, D. Virgo, F.A. Seifert, Curve fitting of Raman spectra of silicate glasses, Journal of American Mineralogist, 667 (2982) 868-695.
[20] M. Muroya, Correlation between the formation of silica skeleton and Fourier transform reflection infrared absorption spectroscopy spectra, Colloid Surface Acta, 157 (1999) 147-155.
[21] A.V. McCormick, T. Bell, The solution chemistry of zeolite precursors, Catalysis Reviews Science and Engineering, 31 (1989) 31-97.
[22] K.J.D. Mackenzie, M.E. Smith, Multinuclear solid-state NMR of Inorganic Materials, Pergamon Materials Series 6, Elsevier Science, Oxford, UK (2002) 434-435.
[23] G. Tricot, B. Doumert, B. Revel, M. Bria J. Trebosc, H. Vezin, Non homogeneous distribution of Al^{3+} in doped phosphate glasses revealed by $^{27}Al/^{31}P$ solid state NMR, Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 84 (2017) 137-142.
[24] L.V. Wullen, An advanced NMR protocol for the structural characterization of aluminophosphate glasses, Solid state Nuclear Magnetic Resonance, 32 (2007) 44-52.
[25] G. Engelhardt, D. Michel, High-resolution solid state NMR of silicates and zeolites, John Wiley & Sons, New York, USA (1987).

[26] V. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, International Journal of Inorganic Materials, 2 (2000) 309-317.
[27] M. Khabbouchi, K. Hosni, M. Mezni, E. Srasra, Simplified synthesis of silicophosphate materials using an activated metakaolin as a natural source of active silica, Applied Clay Science, 158 (2018) 169-176.
[28] S.M. Chemtob, G.R. Rossman, J.F. Stebbins, Natural hydrous amorphous silica: Quantitation of Network speciation and hydroxyl content by ^{29}Si MAS NMR and vibrational spectroscopy, American Mineralogist, 97 (2012) 203-211.
[29] K. Spinde, K. Pachis, I. Antonakaki, S. Paasch, E. Brunner, K.D. Demadis, Influence of Polyamines and related macromolecules on Silicic Acid Polycondensation: Relevance to Soluble Silicon Pools, Chemistry of Materials, 23 (2011) 4676-7687.
[30] Y. Yu, M. Eden, Structure-composition relationships of bioactive borophosphosilicate glasses probed by multinuclear ^{11}B, ^{29}Si and ^{31}P solid state NMR, RSC Advances, 6 (2016) 101288-101303.
[31] J.M. Egan, R.M. Wenslow, K.T. Mueller, Mapping aluminum/phosphorus connectivity in aluminophosphate glasses, Journal of Non-Crystalline Solids, 261 (2000) 115-126.
[32] H. Gan, P.C. Hess, Phosphate speciation in potassium aluminosilicate glasses, American Mineralogist, 77 (1992) 495-506.
[33] L.S. Du, J.F. Stebbins, Solid-state NMR study of metastable immiscibility in alkali borosilicate glasses, Journal of Non-crystalline Solids, 315 (2003) 239-255.
[34] J.E. Dickinson, B.H.W.S Jong, Hydrogen-containing glass and gas ceramic microfoams: Raman, XPS and MAS-NMR results on the structure of precursor SiO_2-B_2O_3-P_2O_5 glasses, Journal of Non-Crystalline Solid, 102 (1988) 196-204.
[35] L.S. Du, J.F. Stebbins, Nature of Silicon-Boron Mixing in Sodium Borosilicate Glasses, A High-Resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study, Journal of Physic Chemistry B, 107 (2003) 10063-10076.

ANNEXES

CHAPITRE III

Annexe III - A 287
Annexe III - B 288
Annexe III - C 290
Annexe III - D 291
Annexe III - E 292
Annexe III - F 293
Annexe III - G 294
Annexe III - H 295
Annexe III - I 296
Annexe III - J 297
Annexe III - K 298
Références 302

Annexe III – A. Tableau récapitulatif des pertes de masse mesurées lors du traitement thermique des différents types d'argilites.

Échantillon	Perte de masse (%) dans les gammes :				
	25-350 °C	350-500 °C	500-620 °C	620-750 °C	750-900 °C
A25	3,82	1,92	1,64	6,89	2,48
A650	1,20	0,58	0,42	6,57	0,39
A750	0,40	0,33	0,34	2,29	0,05
AR650	1,07	0,23	0,34	8,27	0,66
AR750	0,71	0,10	0,29	4,97	0,21
AF650	1,23	0,50	1,18	12,26	0,98
AF750	0,94	0,34	1,14	8,37	0,23

Annexe III – B. Données relatives à l'étude des spectres de RMN MAS de l'aluminium 27 des différents types d'argilites.

La **Figure 1** présente les spectres RMN de l'Al^{27} des différents types d'argilite et le **Tableau 1** les résultats de décomposition associés.

Initialement l'argilite crue, A25, présente majoritairement (70 %) deux contributions associées aux atomes d'aluminium en coordinence VI, à 2 et -6 ppm (respectivement associées aux illites/smectites et à la kaolinite [1, 2]). Les 30 % d'atomes d'aluminium restant sont en coordinence IV, identifiables par deux contributions, à 67 et 56 ppm, correspondant à des contributions d'illite et d'illites/smectites [3, 4]. Les différents traitements thermiques conduisent à une augmentation de la fraction des atomes d'aluminium en coordinence IV, au détriment des atomes d'aluminium en coordinence VI. Cette augmentation s'accompagne d'une nouvelle contribution d'aluminium en coordinence IV, à 61 ppm, associée à la kaolinite déhydroxylée [5].

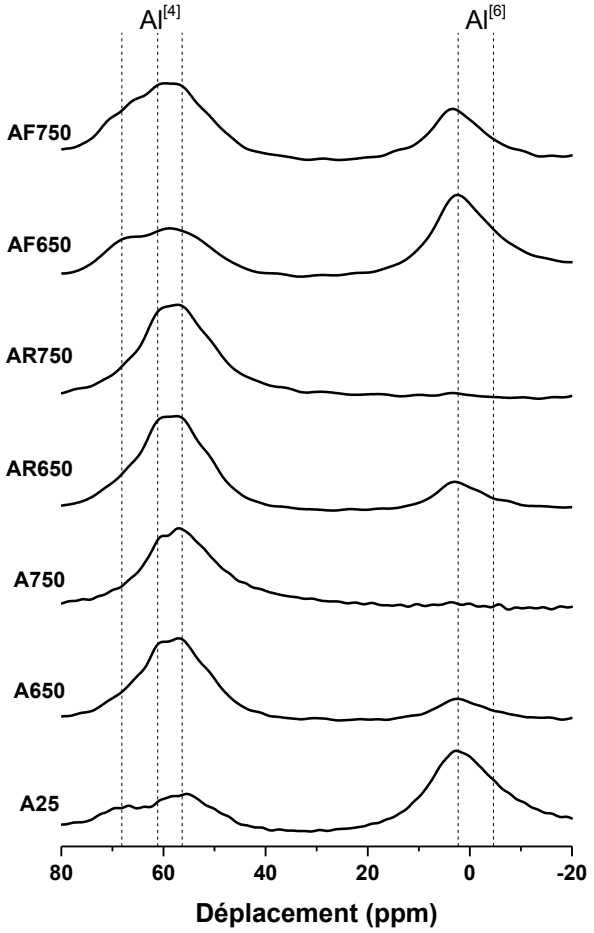


Figure 1. Spectres RMN MAS de l'Al^{27} des différents types d'argilites crue et calcinées.

Tableau 1. Résultats des décompositions des spectres RMN MAS de l'Al^{27} des différents types d'argilites crue et calcinées.

Échantillon	**Quantité d'aire associée à chaque contribution par décomposition du spectre (%)**	
	$Al^{[4]}$	**$Al^{[6]}$**
A25	30,3	69,7
A650	81,3	18,7
A750	93,6	6,4
AR650	80,6	19,4
AR750	95,3	4,7
AF650	43,2	56,8
AF750	67,9	32,1

Annexe III – C. Tableau récapitulatif des caractéristiques des différents types d'argilites et du métakaolin M1.

Source minérale	S_{BET} (± 1 m²)	Masse volumique (± 0,01 g / cm³)	Mouillabilité (± 30 µL / g)	d_{50} (± 5 µm)	Couleur
M1	17	2,40	905	10	Blanc
A25	38	2,61	665	17	Gris
A600	30	2,65	505	41	Ocre
A650	32	2,67	485	28	Ocre
A700	25	2,72	495	176	Ocre
A750	5	2,72	535	161	Ocre
A800	6	2,72	700	139	Ocre
AR600	35	2.65	425	19	Ocre
AR650	34	2.64	485	27	Ocre
AR700	25	2.66	510	26	Ocre
AR750	17	2.67	535	26	Ocre
AF600	33	2.66	465	15	Gris
AF650	31	2.65	420	21	Gris
AF700	30	2.64	480	17	Gris
AF750	29	2.62	530	21	Gris

Annexe III – D. Données relatives aux décompositions des spectres RMN MAS du ^{27}Al de l'argilite crue A25, du mélange S1A25AF750 et S1AF750.

Echantillon	Position (ppm)	Largeur (ppm)	Aire (%)	Attribution	Références
S1AF750	72,6	6	3,4	$Al^{[4]}$ – $Ca_3Al_4O_7$	4
S1AF750	66,0	8	13,0	$Al^{[4]}$ – illite/plagioclase	3
S1AF750	58,2	12	62,1	$Al^{[4]}$ – réseau géopolymère	1, 4
S1AF750	50,0	5	2,4	$Al^{[4]}$ – nepheline	2
S1AF750	2,5	10	14,1	$Al^{[6]}$ – smectite illite	1
S1AF750	-6,0	10	4,0	$Al^{[6]}$ – kaolinite	6
S1A25AF750	72,6	6	2,9	$Al^{[4]}$ – $Ca_3Al_4O_7$	4
S1A25AF750	66,0	11	13,1	$Al^{[4]}$ – illite/plagioclase	3
S1A25AF750	58,2	12	39,1	$Al^{[4]}$ – réseau géopolymère	1, 4
S1A25AF750	2,5	12	36,8	$Al^{[6]}$ – smectite illite	1
S1A25AF750	-6,0	10	8,1	$Al^{[6]}$ – kaolinite	6
A25	67,0	12	17,2	$Al^{[4]}$ – illite/ plagioclase	1
A25	56,0	12	13,1	$Al^{[4]}$ – smectite illite	7
A25	2,4	12	54,5	$Al^{[6]}$ – smectite illite	3
A25	-6,0	12	15,2	$Al^{[6]}$ – kaolinite	6

Annexe III – E. Micrographies des échantillons $S1_{1,01}M1^{0,70}$ $KP^{9,3}$, $S1_{1,01}M1^{0,70}$ $P^{2,8}$, $S1_{1,01}M1^{0,70}$ $B^{2,8}$, $S1_{1,01}M1^{0,70}$ $NaB^{10,0}$, $S1_{1,01}M1^{0,70}$ $LiB^{3,7}$ et $S1_{1,01}M1^{0,70}$ $CaB^{6,1}$.

Les microstructures des échantillons $S1_{1,01}M1^{0,70}$ en présence des différents additifs sont présentées dans la **Figure 2**. L'ajout de composés phosphatés entraîne l'apparition de particules traduisant que la géopolymérisation n'est pas totale, vis-à-vis de l'échantillon de référence. Un comportement similaire est observé lors de l'addition d'acide borique. L'ajout de borates alcalins entraîne des modifications microstructurales. Plus particulièrement, les échantillons $S1_{1,01}M1^{0,70}$ $NaB^{10,0}$ et $S1_{1,01}M1^{0,70}$ $CaB^{6,1}$ présentent des particules probablement associées, respectivement à du tétraborate de sodium et à de la colémanite n'ayant pas réagi. L'ajout de tétraborate de lithium, LiB, induit la formation de zones de fracture ponctuelles à la surface de l'échantillon. Cela peut être lié à la nature du cation alcalin utilisé.

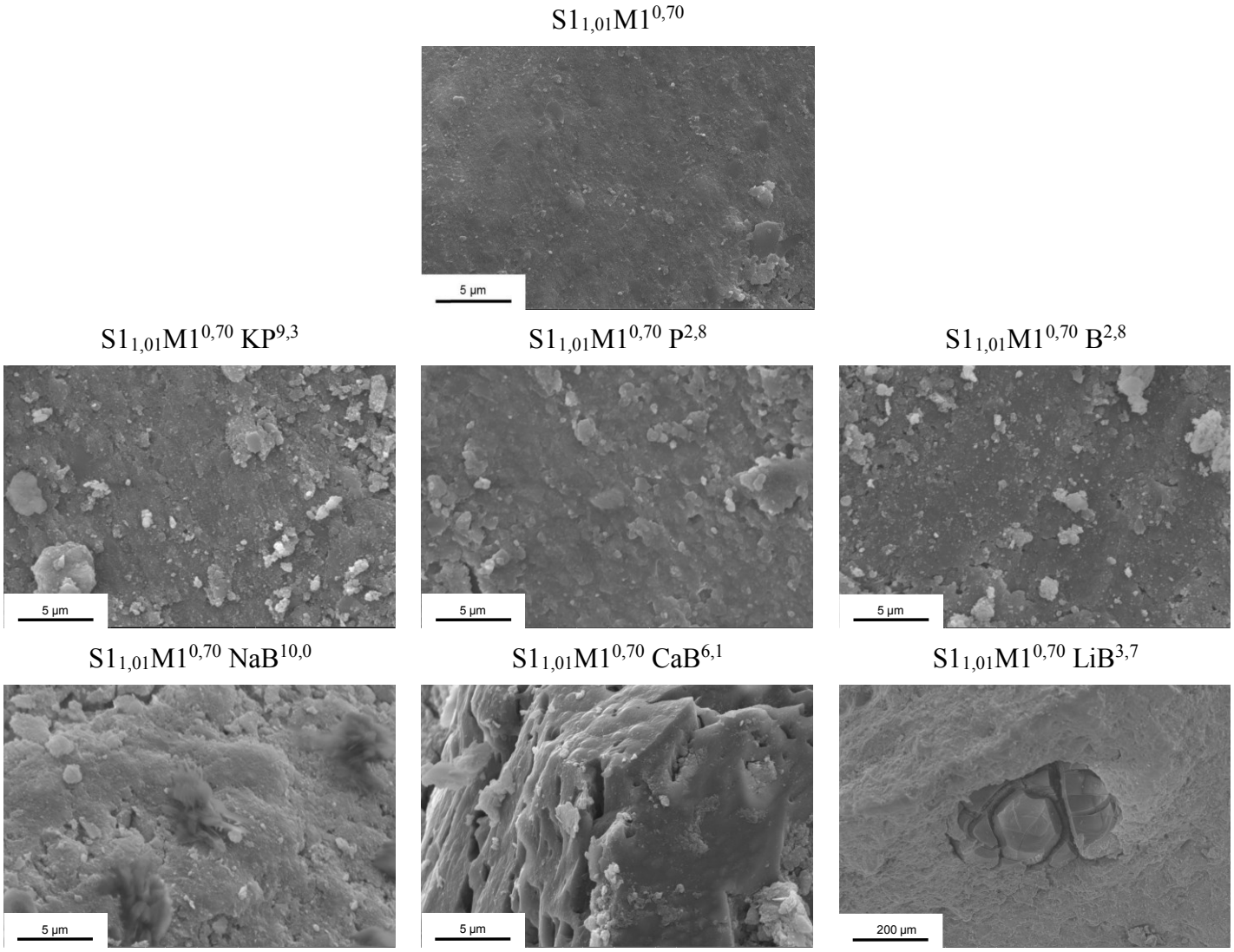


Figure 2. Micrographies MEB de l'échantillon $S1_{1,01}M1^{0,70}$ avec et sans additifs.

Annexe III – F. Détail du calcul de la quantité relative de réseau géopolymères pour les échantillons à base d'additifs.

La quantité relative de réseau géopolymère est obtenue par la différence de deux quantités de réseau. Le premier correspond au réseau géopolymère (**Eq. 1**) auquel est soustrait la quantité de réseau secondaire formé à base des cations formateurs de verres introduits par l'intermédiaire des additifs (**Eq. 2**).

$$n_{géo} = \frac{nSi\left(Si\ Q^4\ 4Al + Si\ Q^4\ 3Al + Si\ Q^4\ 2Al\right) + nAl\ (Al^4)}{ntot} \qquad \textbf{Eq. 1}$$

$$n_{sec} = \frac{nP\left(P\ Q^1\ 1Al + P\ Q^1\ 1Si + P\ Q^1\ 1P\right) + nB\ (B^4)}{ntot} \qquad \textbf{Eq. 2}$$

Avec : $n_{géo}$ la quantité de réseau géopolymère (%$_{mol}$), n_{sec} la quantité de réseau secondaire (%$_{mol}$), nSi, nAl, nP et nB les nombres de mol respectifs de Si, Al, P et B (mol), ntot le nombre de moles contenu dans l'échantillon (mol) et Si Q^4 xAl, Al^4, P Q^1 1y et B^4 les intensités des différentes contributions RMN issues de la décomposition des spectres RMN (%).

Annexe III – G. Etude des différences entre le tétraborate de lithium amorphe et cristallisé.

Deux références de tétraborates ont été utilisées au cours de la thèse : LiB et LiB_{cr}. Une étude par diffraction des rayons X (**Figure 3.A**) a mis en évidence la nature cristallisée ($Li_2B_4O_7$) du LiB_{cr} et le caractère très majoritairement amorphe du LiB.

Afin d'expliquer les différences observées lors de la synthèse de géopolymères à base de ces deux tétraborates de lithium, des analyses en spectroscopie Raman ont été menées. Les solutions $S1_K^{0,70}$ utilisées pour la synthèse des échantillons S1M1 (avec et sans additifs) ont ainsi été étudiées (**Figure 3.B**). Le spectre de la solution $S1_K^{0,70}$ présente deux dômes intenses associés respectivement aux espèces siliceuses réactives (Q^0, Q^1 et Q^2) et peu réactives (Q^{2c}, Q^3, Q^{3c} et Q^4) [8, 9, 10, 11]. L'ajout de LiB_{cr} dans la solution conduit à un liquide trouble, dû à l'absence de dissolution du tétraborate cristallisé, qui ne permet pas l'obtention d'un spectre Raman correct. Le tétraborate amorphe se dissout et conduit à une faible diminution de la contribution des espèces réactives (Q^0, Q^1 et Q^2), contrairement au tétraborate de sodium qui conduit à une très forte diminution de la quantité d'espèces siliceuses réactives.

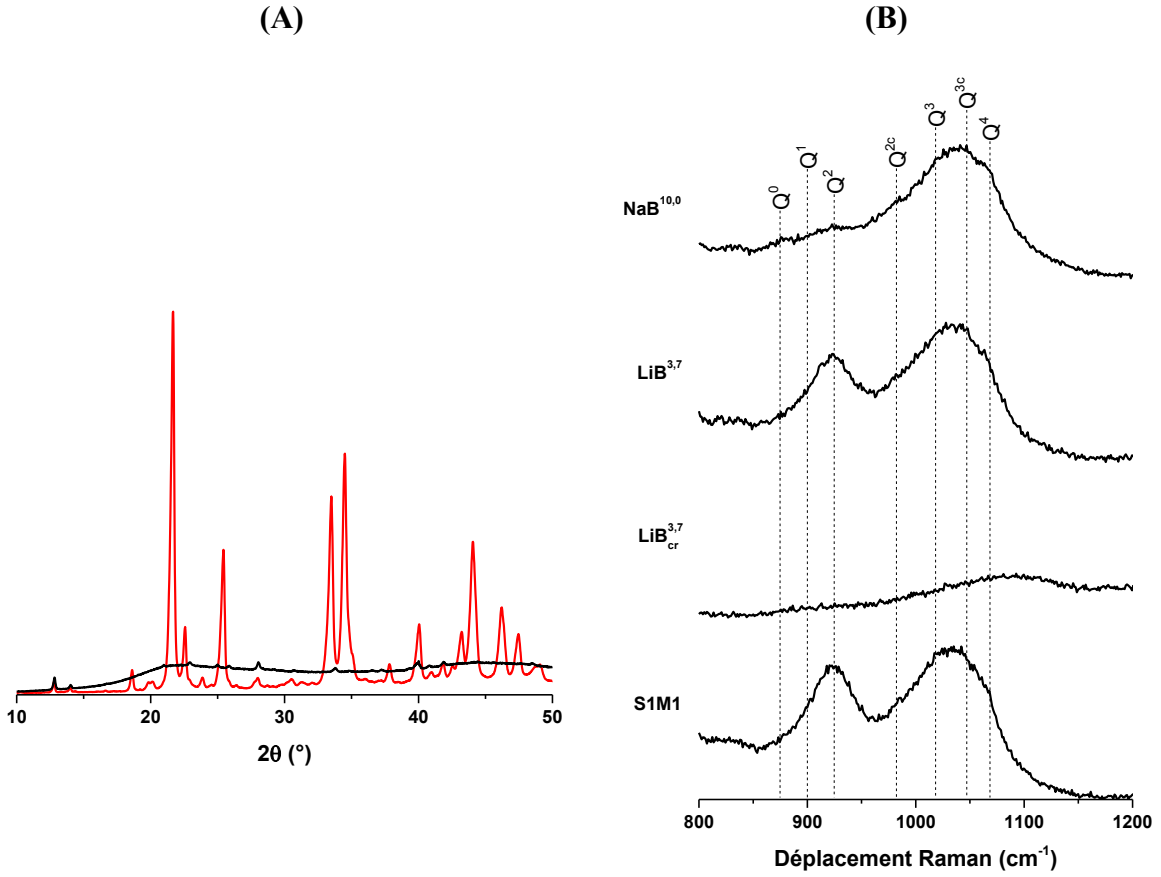


Figure 3. (A) diffractogrammes de (—) LiB et (—) LiB_{cr} et **(B)** spectres Raman des solutions alcalines silicatées associées aux échantillons S1M1, $LiB_{cr}^{3,7}$, $LiB^{3,7}$ et $NaB^{10,0}$.

Annexe III – H. Présentation des mesures de module d'Young par échographie ultrasonore.

La technique d'échographie ultrasonore est une méthode non-destructive qui permet de mesurer les vitesses des ondes longitudinale et transversale se propageant dans un matériau, afin d'en déduire la valeur du module d'Young. C'est un dispositif opérant en mode milieu infini en transmission, doté de deux paires de transducteurs basse fréquence (600 KHz) à contact, qui a été employé en raison de la forte atténuation des ondes dans les matériaux étudiés. Le principe de la mesure est illustré sur la **Figure 4**. Préalablement rectifié pour présenter deux faces parfaitement parallèles, l'échantillon possède une épaisseur de l'ordre de 5-8 mm. Un générateur de signaux relié au transducteur émetteur génère le signal qui traverse l'épaisseur de l'échantillon jusqu'au transducteur récepteur. Le couplage entre les transducteurs et le matériau est assuré par un agent de couplage commercial visqueux. Pour déterminer le temps de propagation (relevé à partir d'un oscilloscope), il faut soustraire le temps correspondant au pic maximal de l'écho obtenu en présence de l'échantillon, à celui pour lequel les deux transducteurs sont directement couplés sans matériau. En divisant l'épaisseur par cette valeur de temps pour les deux modes de propagation, il est possible de déduire les valeurs de vitesses de propagation des ondes longitudinale (V_L) et transversale (V_T). Les valeurs du module d'Young sont enfin calculées d'après l'**Eq. 3**.

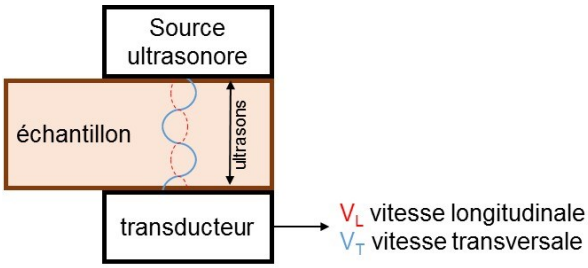


Figure 4. Schéma de principe de la mesure ultrasonore.

$$E = \rho \frac{3*V_L^2 - 4*V_T^2}{\left(\frac{V_L}{V_T}\right)^2 - 1} \qquad \textbf{Eq. 3}$$

Avec E : le module d'Young (GPa), ρ : la masse volumique apparente (g/cm³), V_L : la vitesse longitudinale (m/s) et V_T : la vitesse transversale (m/s).

Annexe III – I. Données issues d'analyses par porosité mercure sur les échantillons S1M1 et $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$ avant et après traitement à 90 °C.

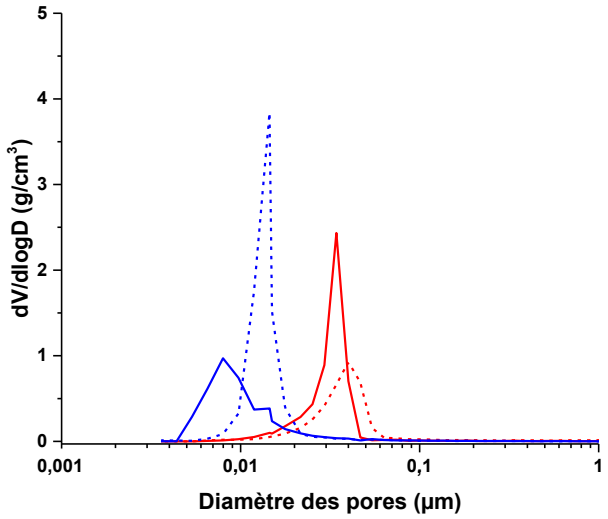


Figure 5. Distribution porosimétrique des échantillons (—) S1M1 20 °C, (- - -) S1M1 90 °C, (—) $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$ 20 °C et (- - -) $S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$ 90 °C.

Tableau 2. Données relatives aux analyses de porosité mercure.

Echantillon	**S1M1**		**$S1M1_{0,7}A650_{0,3}$ $NaB^{8,5}$**	
Température (°C)	*20*	*90*	*20*	*90*
Porosité (%)	42,2	48,1	46,5	40,5
Taille moyenne (nm)	10	15	36	42

Annexe III – J. Exemple de fissures et de fractures apparaissant dans les blocs d'argilites suite à leur préparation.

(a)

(b)

Figure 6. Photographies de bloc d'argilites **(a)** fissuré en surface et **(b)** fracturé sur une zone de carottage (les lignes rouges sont des guides de lecture pour visualiser les zones de rupture).

Annexe III – K. Cartographies X des échantillons S1M1, S1M1A650 B et S1M1A650 NaB.

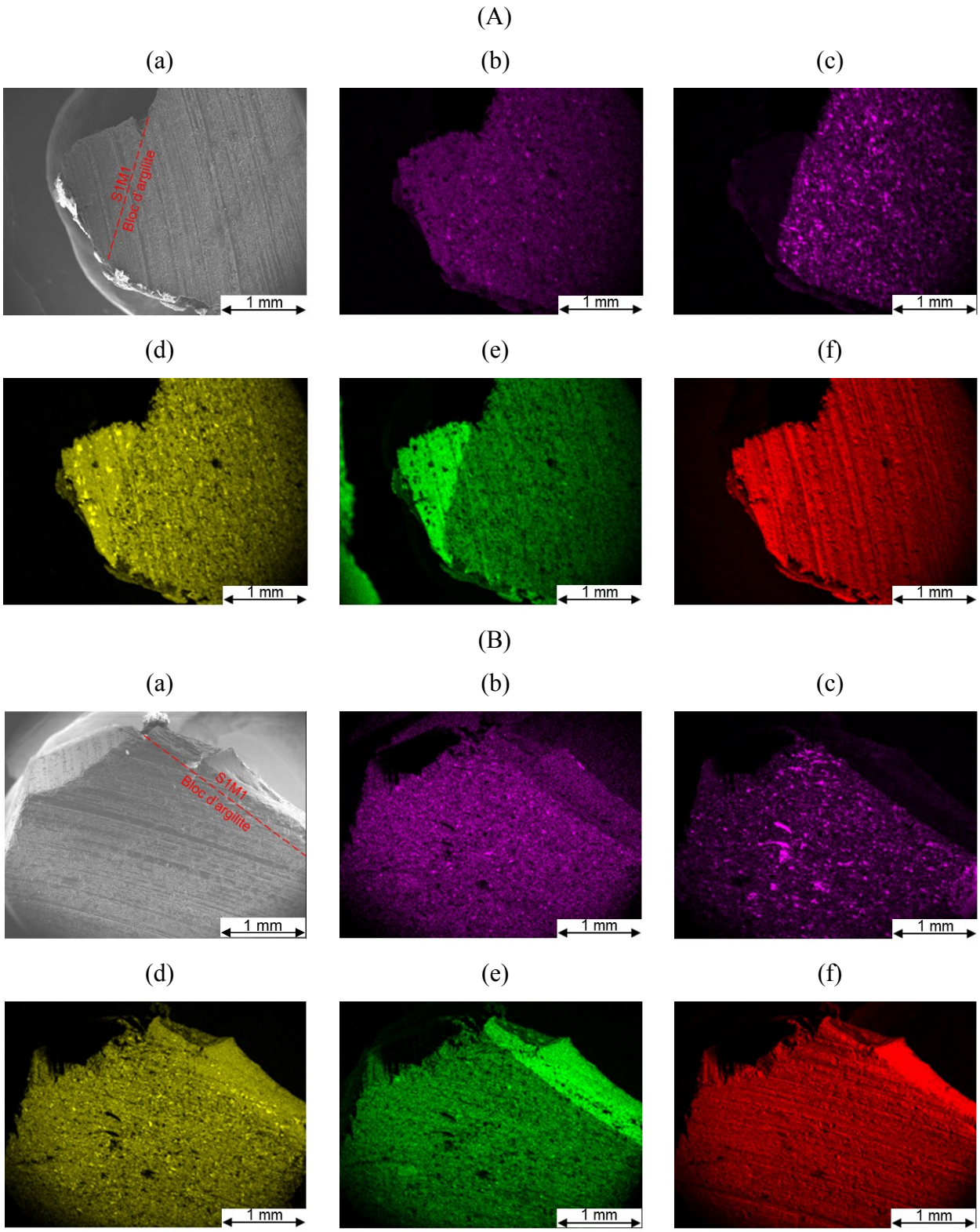


Figure 7. Cartographies X de l'échantillon S1M1 mis en contact avec un bloc d'argilites à **(A)** 20 et **(B)** 90 °C, avec **(a)** la photographie MEB, et l'intensité en pixel des raies **(b)** K (K_α = 3,312 keV), **(c)** Ca (K_α = 3,690 keV), **(d)** Si (K_α = 1,739 keV), **(e)** Al (K_α = 1,486 keV) et **(f)** O (K_α = 0,525 keV).

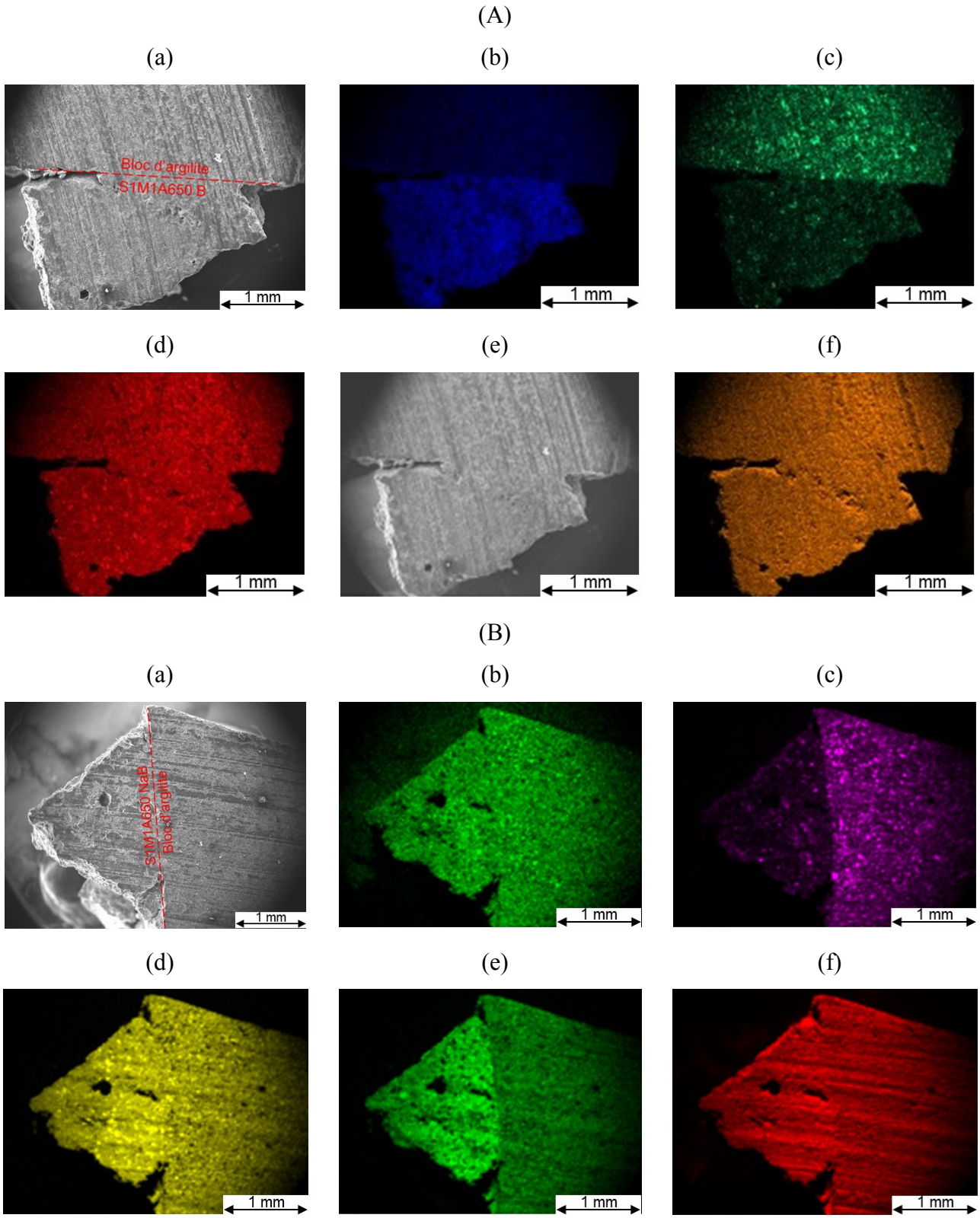


Figure 8. Cartographies X de l'échantillon S1M1A650 B mis en contact avec un bloc d'argilites à **(A)** 20 et **(B)** 90 °C, avec **(a)** la photographie MEB, et l'intensité en pixel des raies **(b)** K (K_α = 3,312 keV), **(c)** Ca (K_α = 3,690 keV), **(d)** Si (K_α = 1,739 keV), **(e)** Al (K_α = 1,486 keV) et **(f)** O (K_α = 0,525 keV).

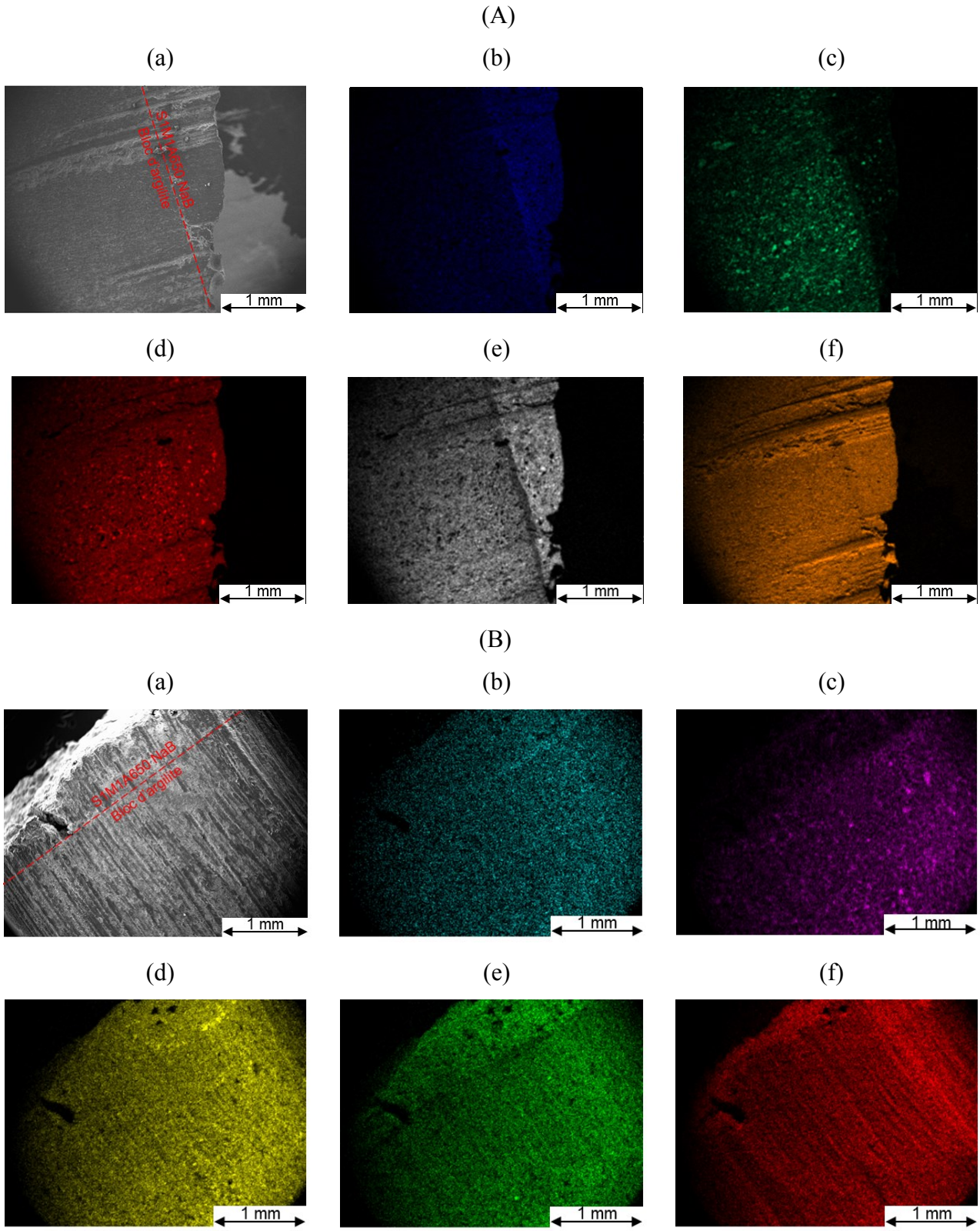


Figure 9. Cartographies X de l'échantillon S1M1A650 NaB mis en contact avec un bloc d'argilite à **(A)** 20 et **(B)** 90 °C, avec **(a)** la photographie MEB, et l'intensité en pixel des raies **(b)** K (K_α = 3,312 keV), **(c)** Ca (K_α = 3,690 keV), **(d)** Si (K_α = 1,739 keV), **(e)** Al (K_α = 1,486 keV) et **(f)** O (K_α = 0,525 keV).

REFERENCES

[1] R.A. Fletcher, K.J.D. Mackenzie, C.L. Nicholson, S. Shimada, The composition range of aluminosilicate geopolymers, Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005) 1471-1477.
[2] A. Gharzouni, L .Ouamara, I. Sobrados, S. Rossignol, Alkali-activated materials from different aluminosilicate sources: Effect of aluminum and calcium availability, Journal of Non-Crystalline Solids, 484 (2018) 14-25.
[3] J. Sanz, J.M. Serratosa, ^{29}Si and ^{27}Al High-resolution MAS-NMR Spectra of phyllosilicates, Journal of the American Chemical Society, 106 (1984) 4790-4793.
[4] J. Davidovits, Properties of geopolymer cements, Proceeding First International Conferences on Alkaline Cements and Concretes, Kiew, Ukraine, (1994) 131-149.
[5] J. Sanz, A. Madani, J.M. Serratosa, J.S. Moya, S. Aza, Aluminium-27 and silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation, Communication of the American Ceramic Society, 71 (1988) 418-421.
[6] R.J. Kirkpatrick, R.A. Kinsey, K.A. Smith, D.M. Henderson, E Oldfield, High-resolution solid-state ^{23}Na, ^{27}Al, and ^{29}Si Nuclear Magnetic-Resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars. American Mineralogist, 70 (1985) 106-123.
[7] K.J.D. Mackenzie, I.W.M. Brown, C.M. Cardile, R.H. Meinhold, The thermal reaction of muscovite studied by high-resolution solid-state ^{29}Si and ^{27}Al NMR, Journal of Material Science, 22 (1987) 2645-2654.
[8] E.V. Belova, Y.A. Kolyagin, I.A. Uspensakaya, Structure and glass transition temperature of sodium-silicate glasses doped with iron, Journal of Non-Crystalline Solids, 423 (2015) 50-57.
[9] J. Tan, S. Zhao, W. Wang, G. Davies, X. Mo, The effect of cooling rate on the structure of sodium silicate glass, Materials Science and Engineering: B, 106 (2004) 295-299.
[10] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanisms of H_2O in depolymerized peralkaline melts, Geochimica et Cosmochimica Acta, 69 (2005) 5557-5566.
[11] L. Vidal, A. Gharzouni, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Absi, S. Rossignol, Determination of the polymerization degree of various alkaline solutions: Raman investigation, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 83 (2017) 1-11.

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique de déchets radioactifs) et a porté sur la valorisation des argilites du Callovo-Oxfordien sous forme de coulis d'injection activé alcalinement. Cette utilisation requiert un liant présentant une importante durée pratique d'utilisation (~24 heures) et une valeur de pH modérée (10-11). Ainsi l'activation thermique de l'argilite a dû être maitrisée afin d'accroitre la réactivité des espèces argileuses tout en limitant la décarbonatation, pour éviter la présence de calcium réactif. Une solution alcaline silicatée potassique, de réactivité modérée (Si/K = 0,70), a été utilisée pour l'activation alcaline des argilites calcinées. Afin de développer le coulis, il a été nécessaire de favoriser la réactivité de l'argilite par addition de métakaolin et d'incorporer des additifs à base de bore. Un coulis dont les caractéristiques correspondent à celles visées a ainsi été obtenu. Enfin, une étude du liant dans des conditions proches de celles de l'utilisation finale (injection entre la couche géologique d'argilites et le chemisage de déchets radioactifs) a été menée. Pour cela, le liant a été mis en contact avec un bloc d'argilites du Callovo-Oxfordien, à une température de 90 °C (température maximale en condition d'usage). Il a ainsi été mis en évidence qu'à 90 °C le réseau géopolymère se réorganise (intégration du bore dans le réseau et formation éventuelle de zéolite). La mise en contact du liant avec l'argilite géologique a aussi permis d'identifier une diffusion du potassium dans les argilites du Callovo-Oxfordien.

Mots-clés : Cigéo, argilites du Callovo-Oxfordien, géopolymère, coulis, durée pratique d'utilisation, valeur de pH, viscosité, bore, phosphore, spectroscopie IRTF et Raman, structure.

Abstract

In the context of Cigéo project (geological industrial disposal for radioactive wastes), this work focuses on the valorization of Callovo-Oxfordian argillite by the formulation of an alkali-activated grout. This application required a high setting time (close to 24 hours) and a moderate pH value (10-11). Thus, the argillite thermal treatment has been adapted to alter clays minerals without decomposing carbonate species (to avoid the presence of reactive calcium). A potassium-based silicate solution, with moderated reactivity (Si/K = 0.70), has been used for the alkali-activation step. Concerning the grout formulation, it has been necessary to enhance the argillite reactivity by the insertion of metakaolin and to add boron-based compounds. The resulting grout was in accordance with the specification. Finally, a study of the binder in an environment close to the using conditions (injection between geological layer and a radioactive waste lining) has been investigated. In this aim, the binder has been casted in contact with the geological argillite at 90 °C. It was evidenced a network reorganization at 90 °C (boron integration in the network and possible formation of zeolite). Potassium diffusion from the binder to the argillite has also been observed.

Keywords: Cigéo, Callovo-Oxfordian argillite, geopolymer, grout, setting time, pH value, viscosity, boron, phosphor, FTIR and Raman spectroscopy, structure.