

Les réactions sulfatiques : conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaires sulfatés

André LE ROUX
Directeur de recherche
Division Mécanique des sols et géologie de l'ingénieur
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

Stéphane ORSETTI
Ingénieur
Centre d'essais du bâtiment et des travaux publics
(CEBTP)

RÉSUMÉ

Les désordres dus aux réactions sulfatiques sont suffisamment importants et coûteux pour qu'une attention particulière soit portée aux minéraux qui en sont la cause. Ces désordres affectent aussi bien les bétons d'ouvrages d'art que les couches de chaussées ou les remblais traités aux liants hydrauliques. Ils sont la principale cause de défiance envers la réutilisation des bétons de démolition.

Cette présentation met en évidence le rôle des minéraux primaires comme le gypse ou les sulfures (pyrite) qui sont, dans la majorité des cas, la source des désordres ultérieurs.

Les principaux minéraux secondaires sulfatés, ettringite et thaumasite, sont décrits.

Un rappel de leur structure permet de comprendre la filiation souvent évoquée entre ces deux espèces cristallines. Les réactions qui conduisent à leur formation et éventuellement au passage de l'une à l'autre des espèces sont présentées.

Les mécanismes d'expansion qui conduisent aux désordres sont regardés sous l'aspect des modifications de volumes engendrées par les transformations.

Enfin, l'article se termine par un rappel sommaire des très nombreuses autres espèces sulfatées, rares, mais susceptibles d'être identifiées à l'occasion de désordres sur chantier.

MOTS CLÉS : *Réaction (chim.) - Sulfate - Sulfure - Béton hydraulique - Remblai - Liant hydraulique - Gypse - Expansion (matér.) - Minéralogie - Altération (gén.) - Ouvrage d'art (gén.) - Assise traitée - Mortier.*

Introduction

Les ouvrages en béton, les mortiers de maçonnerie et les assises traitées sont autant de structure susceptibles d'être dégradées par des réactions sulfatiques.

En construction routière, la mise en œuvre de matériaux issus directement du chantier (marnes, argiles, limons ou graves argileux) est devenue de pratique courante. Les traitements à la chaux ou aux liants hydrauliques (ciments ou liants routiers) y sont sans doute pour beaucoup. Ces traitements confèrent à ces matériaux des caractéristiques mécaniques et une insensibilité à l'eau satisfaisantes ; cependant il arrive que le résultat espéré ne soit pas obtenu voire que, le chantier terminé, les premiers désordres apparaissent et obligent à une reprise de l'ensemble. Les désordres trouvent le plus souvent leur origine dans la cristallisation d'espèces sulfatées secondaires comme l'ettringite ou la thaumasite,

Leur cristallisation n'est pas fortuite, elle est le résultat d'une chaîne de réaction qui met en œuvre le plus souvent du gypse ou des sulfures naturellement présents dans de nombreux sols.

Après une présentation des minéraux primaires, l'article s'intéresse à la structure des minéraux sulfatés secondaires et aux causes d'apparition des désordres.

Les précurseurs des réactions sulfatiques

Les minéraux qui sont à l'origine des problèmes dans les ouvrages, ne se rencontrent qu'exceptionnellement dans les formations naturelles. Pour simplifier, on considère que leur domaine est celui des sols traités ou encore des bétons et mortiers.

L'apparition de ces minéraux secondaires sulfatés nécessite la présence :

- d'un liant, ciment ou chaux,
- de minéraux sulfatés primaires qui peuvent avoir diverses origines. Ces minéraux, que l'on peut considérer comme des précurseurs, sont le gypse ou encore les sulfures susceptibles de s'oxyder ou plus simplement des migrations d'eau chargée d'ions. SO_4^- .

En présence d'aluminates et/ou de silicates de calcium hydratés provenant des liants, ces précurseurs que sont le gypse ou la pyrite vont être à l'origine de l'apparition des espèces sulfatées secondaires comme l'ettringite ou la thaumasite, qui provoqueront gonflements et fissuration.

Dans un souci de prévention des risques de désordres, il est indispensable de procéder à une recherche systématique de ces précurseurs.

Leur identification est facile, elle met en œuvre la diffractométrie des rayons X, la microscopie électronique à balayage associées à l'analyse chimique.

Les réactions peuvent être schématisées de la façon suivante (fig. 1).

La pyrite

C'est un sulfure de fer de formule FeS_2 . Très banale, la pyrite cristallise dans le système cubique.

Dans une argilite, une marne et plus généralement un sol, les sulfures se présentent le plus souvent sous l'aspect de framboïdes plus ou moins nombreux de dimension voisines de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Chaque framboïde est lui-même constitué de cristaux élémentaires voisins du micron.

Ces sulfures sont assez souvent associés à des fossiles ou des microfossiles qu'ils épigénisent*. Leur présence traduit en général un milieu réducteur. Elle s'accompagne quelques fois de matières organiques et d'argiles de type smectites.

* Épigénie : remplacement d'un minéral par un autre, ici la pyrite remplace le carbonate de calcium.

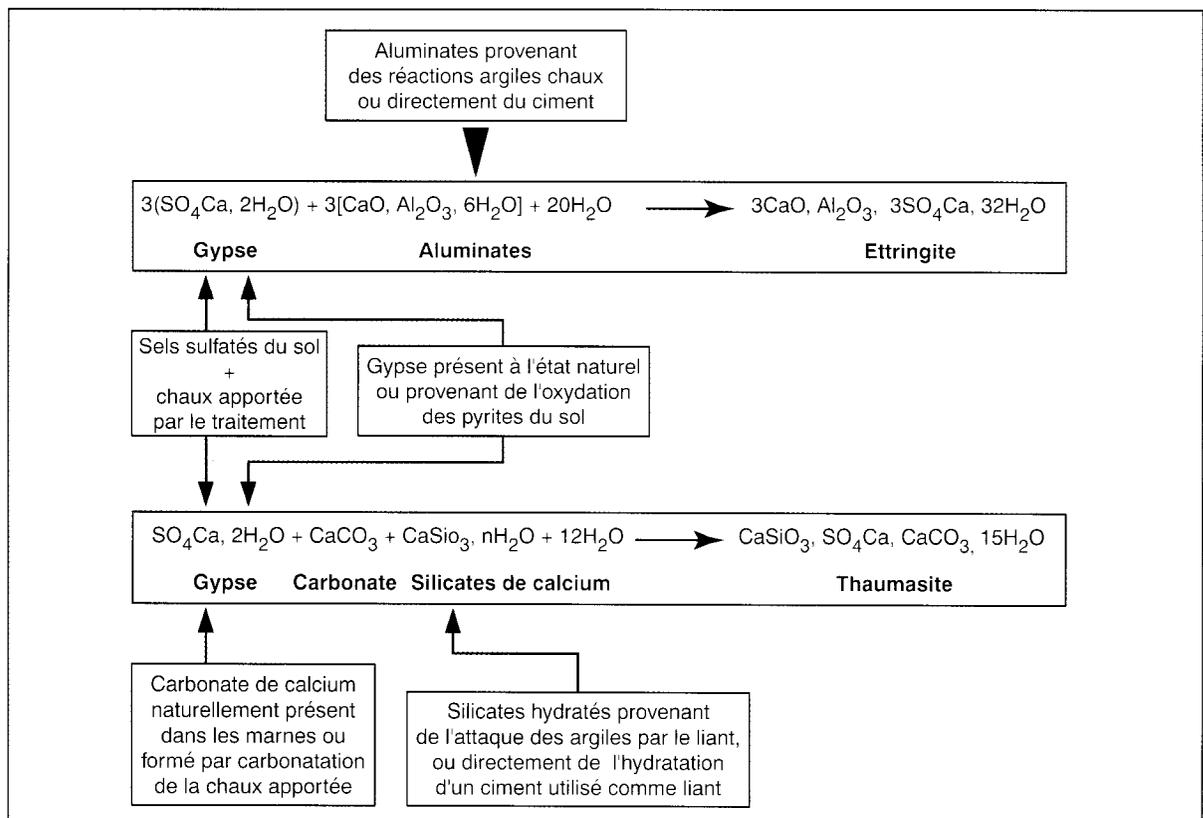
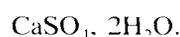


Fig. 1 - Schéma des réactions conduisant aux minéraux sulfatés expansifs.

Dans un sol tel que celui illustré par les figures 2 et 3, les framboïdes d'une dizaine de micromètres de diamètre se recouvrent à l'air de petits cristaux de gypse qui augmentent sensiblement le diamètre du cristal initial et lui donnent un aspect de bogue de châtaigne. Cette transformation très facile à partir d'un sulfure souvent imparfait se réalise en quelques jours. Elle sera à l'origine de la formation ultérieure d'ettringite dans le sol traité (Le Roux A. et Toubeau P., 1987), (Divet L., 1995).

Le gypse

C'est un minéral très banal, souvent associé aux marnes. Sa formule est :



Le gypse naturel se présente sous plusieurs faciès, il est souvent concentré en masses à grains plus ou moins grossiers, et a alors l'aspect « saccharoïde » : c'est le gypse exploité comme pierre à plâtre en région parisienne. Il est aussi fréquent de le trouver en petits cristaux bien formés, souvent maclés en fer de lance dans de nombreux niveaux argileux. Enfin, on le rencontre aussi en masses fibreuses à l'aspect soyeux.

Sa solubilité dans l'eau est de 2,48 g/l. C'est cette solubilité importante qui, en libérant des ions SO_4^{2-} , va être à l'origine des désordres qui affectent les sols traités ou les bétons.

Par chauffage à une température légèrement supérieure à 100 °C, le gypse se déshydrate partiellement pour donner l'hémihydrate $\text{SO}_4\text{Ca}, 1/2 \text{H}_2\text{O}$, suivant la réaction :



Par simple réhydratation, l'hémihydrate redonnera le gypse.

L'utilisation de gypse (surtout dans le passé) comme liant dans les mortiers de jointoiment des maçonneries ou comme enduit des cloisons de bâtiment peut expliquer les dégradations survenues lors de la mise en œuvre des matériaux de démolition comme matériaux de remblais ou comme support de plate-forme.

La présence du gypse comme minéral d'altération des sulfures des sols (fig. 3 et 4), est à l'origine de déboires sur les chantiers de traitement.

Outre les analyses minéralogiques déjà citées, des méthodes de dépistage du risque associé aux sulfures existent depuis de nombreuses années en technique routière. Elles ont été mises au point pour mesurer le gonflement et apprécier le seuil au delà duquel il y a danger à mettre en œuvre des matériaux argileux en couche traitée. Ces méthodes sont efficaces à condition que les prélèvements réalisés et étudiés soient représentatifs des niveaux à risques.

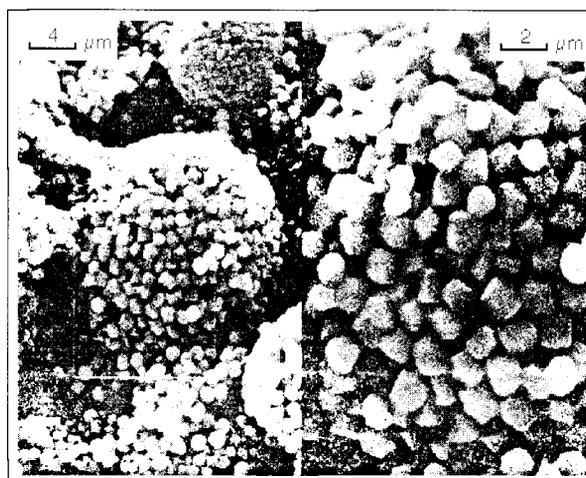


Fig. 2 - Framboïdes dans une argilite juste après l'extraction.

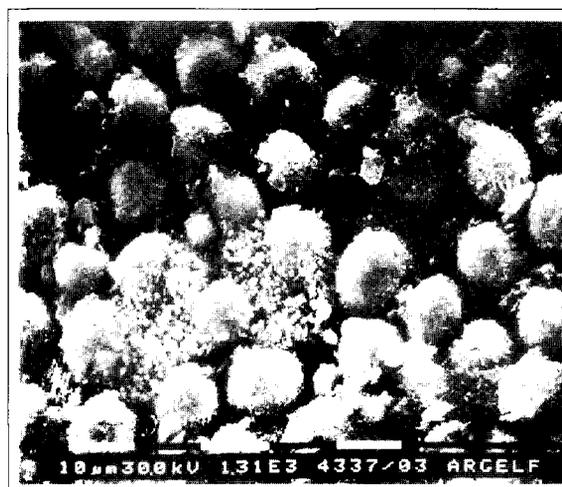


Fig. 3 - Transformation des pyrites en gypse par oxydation.

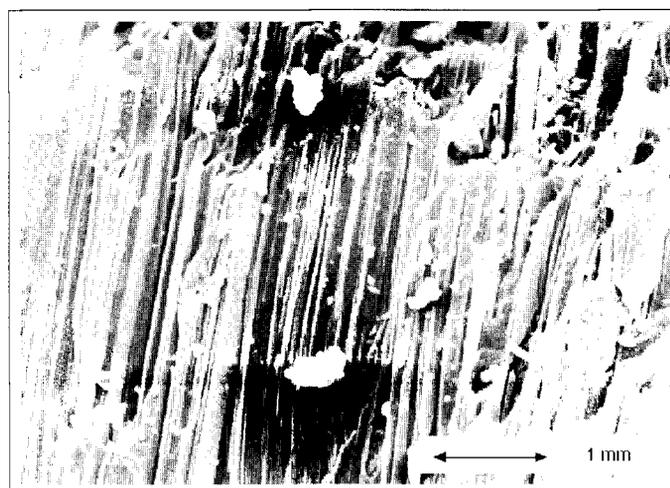


Fig. 4 - Les cristaux de gypse peuvent atteindre plusieurs millimètres.

Les minéraux secondaires sulfatés

L'ettringite

Son nom lui vient de la localité allemande d'**Ettringen** où Lehmann, signale pour la première fois sa présence en 1874. Plus tard, elle a été retrouvée en France à Boisséjour et en Irlande à Scwat Hill.

Minéral rare à l'état naturel, elle est le plus souvent associée à la calcite CaCO_3 , au gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et à l'afwillite $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3, \text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans des filons.

Elle est parfois présente en très faibles quantités dans certains basaltes et autres roches éruptives basiques.

Candlot l'obtint pour la première fois en laboratoire à partir d'un mélange saturé de sulfate et d'aluminate de calcium. Il observa ainsi des sphérolites cristallins de 2 à 3 mm de diamètre.

L'ettringite est un « trisulfoaluminate de calcium hydraté ». Sa formule chimique exprimée en oxyde est :



Elle est constituée de chaux, d'alumine, de sulfate de calcium et d'eau.

On lui attribue en général 32 molécules d'eau. Ce nombre dépend en fait de l'hygrométrie et de la température ambiante.

Pour l'ingénieur, il existe deux « ettringites », qui sont à l'origine d'effets différents sur la matrice liante.

L'une dite primaire n'a pas d'effet destructeur. L'autre dite secondaire, est formée plus tardivement, et sera à l'origine des désordres.

Dans les bétons il est naturel d'observer la forme primaire seule ou les deux formes associées. Dans les sols traités par contre, seule la forme secondaire existera.

L'ettringite primaire

Ettringite primaire et ettringite secondaire ne se différencient ni par leur composition chimique ni par leur minéralogie mais par le moment de leur cristallisation. L'ettringite primaire est fréquemment reconnue dans les bétons. Elle ne constitue alors aucun danger pour la structure, car elle apparaît et se développe dans une matrice non durcie. Elle se forme en effet lors des premières phases de l'hydratation d'un ciment par action du gypse sur le C3A. Le gypse ou l'anhydrite font partie intégrante du liant, et ils sont indispensables comme régulateur de prise.

L'ettringite secondaire

L'autre forme, celle à laquelle est associé un effet nocif, est l'ettringite secondaire. Elle prend naissance dans les ouvrages quand la matrice, grave, sol traité, mortier ou béton est déjà induite.

■ Dans un béton, la teneur en gypse ou en anhydrite du ciment, est généralement insuffisante pour transformer tous les aluminates en ettringite primaire. Dans ce cas, l'ettringite réagit pour former le monosulfoaluminate. Mais, si des sulfates viennent à être disponibles, quelle que soit leur source, ils réagiront avec les aluminates en excès pour former une nouvelle génération d'ettringite.

■ Dans le cas des sols traités, on doit distinguer le traitement à la chaux du traitement au seul ciment ou du traitement mixte.

• Lors d'un traitement à la chaux, cette dernière a pour action première, après l'élévation du pH, une attaque des argiles et la formation d'aluminates et/ou de silicates de calcium hydratés. Cette destruction des argiles assure l'amélioration des qualités mécaniques et l'insensibilité à l'eau du sol traité. En présence de sulfates ou de sulfures en voie d'oxydation, il y aura réaction entre ces aluminates et les ions SO_4^- , et formation d'ettringite ou/et de thaumasite.

• Dans le cas d'un traitement au ciment ou d'un traitement mixte chaux-ciment, si le ciment est riche en aluminates, la réaction pourra être très rapide et conduira à la formation d'ettringite.

Si le milieu est alimenté en ions SO_4^- , les aluminates et silicates issus de l'hydratation du ciment ainsi que ceux provenant de l'attaque des argiles par la portlandite libérée par l'hydratation du ciment, seront progressivement transformés en ettringite.

Les conséquences de l'attaque des aluminates et silicates seront multiples. On note en particulier :

➤ un affaiblissement des propriétés liantes par consommation des espèces liantes et une chute des résistances mécaniques ;

➤ la formation d'un hydrate sulfaté non liant mais gonflant ;

➤ une baisse du pH, autorisant l'attaque des armatures dans le cas de bétons armés.

L'ettringite secondaire ainsi formée provoque un gonflement et conduit à une déstructuration du matériau pouvant aller jusqu'à la ruine de l'ouvrage.

Minéralogie et structure de l'ettringite

L'ettringite cristallise dans le système hexagonal (Mc Connell, 1962) ou rhomboédrique (Moore et Taylor, 1970). Son faciès, lorsqu'elle est individualisée et lorsqu'elle dispose d'un espace suffisant, est un faciès aciculaire. En l'absence d'espace suffisant, elle montre des formes tassées dites aussi comprimées. Les figures 5 et 6 prises au Microscopie Electronique à Balayage [MEB] montrent ces deux faciès du minéral.

La structure de l'ettringite représentée sur la figure 7 montre qu'elle est composée de quatre colonnes $(Ca_6[Al(OH)_6]_2, 24 H_2O)^{6+}$ orientées parallèlement à l'axe « c », alors que les « chenaux intra-ettringite » entre les colonnes sont constitués de $[(SO_4)_3, 2H_2O]^{6-}$ pour que la structure soit électriquement neutre.

Les colonnes sont en fait quasi cylindriques et composées d'octaèdres $Al(OH)_6^{3-}$, liés par des groupes de $3Ca^{2+}$. Chaque calcium est octocoordonné avec 4 molécules d'eau et 4 ions $(OH)^-$.

Ce que traduit la formule structurale $Ca_6[Al(OH)_6]_2, 24H_2O (SO_4)_3, 2H_2O$.

Mc Connell (1962) a donné les valeurs des paramètres de la maille en mettant en évidence une série isomorphique dont les compositions extrêmes, exprimées en oxydes seraient :

$6CaO, Al_2O_3, 3SO_3, 3SiO_2, 24H_2O$ et $3CaO, Al_2O_3, 3CaSO_4, 32H_2O$.

rappelant ainsi la similitude dans les compositions **ettringite-thaumasite**.

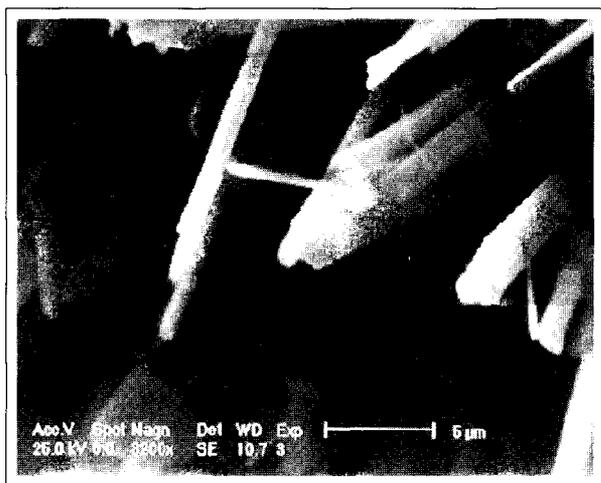


Fig. 5 - Aiguilles d'ettringite primaire.

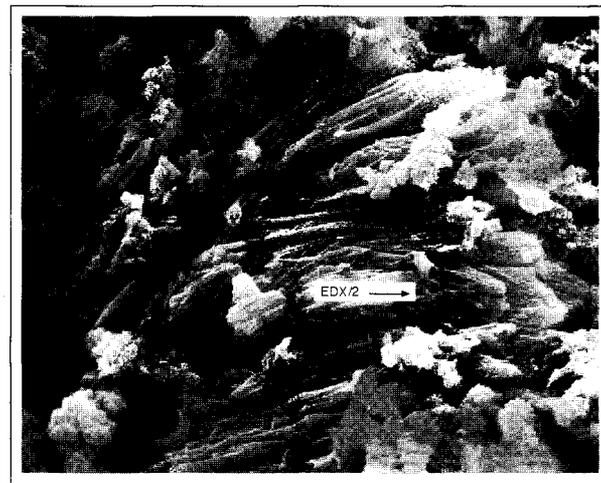


Fig. 6 - Ettringite secondaire dite comprimée.

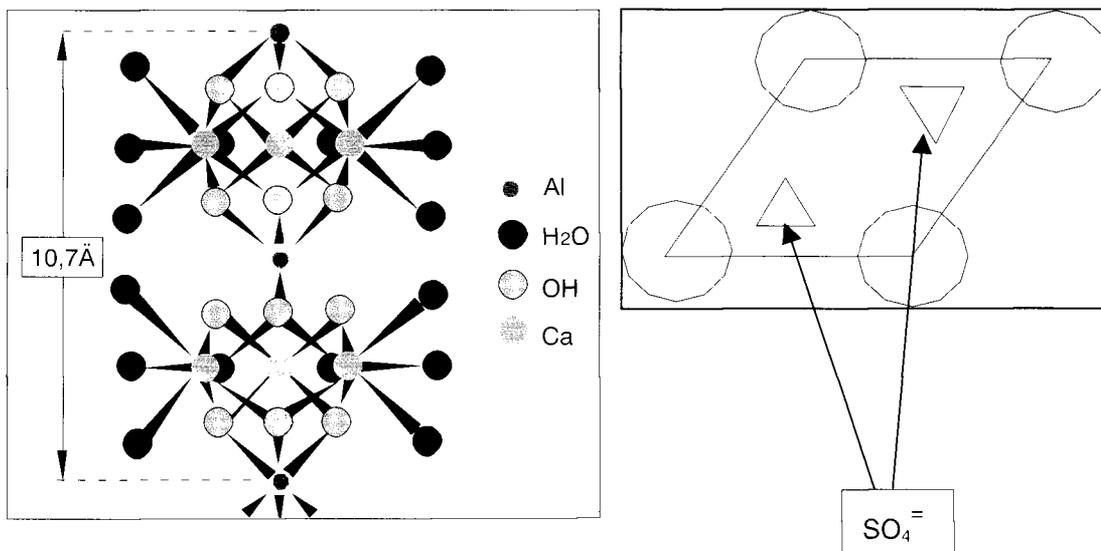


Fig. 7 - Structure de l'ettringite (reprise de Morre et Taylor).

La thaumasite

Minéralogie et structure

La thaumasite est un carbo-sulfo-silicate et/ou silico-aluminate de calcium hydraté. Elle apparaît naturellement sous forme d'aiguilles de 0,5 à 1,5 mm de longueur.

Elle est de couleur blanche à incolore dans les matériaux naturels ou dans les matériaux dégradés, bétons, sols traités.

À l'état naturel on la rencontre exceptionnellement dans les dolérites, les basaltes altérés, les calcaires dégradés. On trouve aussi des associations avec la chlorite, la calcite, l'aragonite et le gypse. Lorsqu'elle préexiste dans le sol, elle n'aura pas d'effets destructeurs sur le matériau (fig. 8).

Dans les matériaux dégradés, elle se présente comme l'ettringite en pelotes d'aiguilles ou en aiguilles individualisées. L'alumine entre pour une faible part (0,4 à 1 %) dans sa composition chimique mais, pour certains auteurs, elle est indispensable à sa formation. Le système cristallin de la thaumasite est hexagonal.

La distinction entre ettringite et thaumasite n'est pas toujours aisée, que ce soit par diffractométrie des rayons X (Lachaud, 1979) ou par observation au MEB. Dans quelques cas, on trouve la présence concomitante de thaumasite et d'ettringite (Regourd, 1978 ; Louarn, 1993).

Conditions de formation de la thaumasite

La formation de la thaumasite nécessite un apport de silice réactive (libre ou pouvant facilement être libérée par des minéraux en voie d'altération), de carbonates, en plus des sulfates.

Dans le milieu béton, le calcium et la silice viennent préférentiellement du C-S-H, le CO₂ venant de l'air aide à l'amorphisation (formation de vatérite) par carbonatation du C-S-H qui libère la silice.

Dans un sol traité, les réactifs proviennent des minéraux argileux dégradés par action de la chaux et, éventuellement, des silicates hydratés issus d'un traitement mixte chaux - ciment.

Le CO₂ nécessaire à la formation de la thaumasite peut aussi provenir d'ions CO₃²⁻ contenus dans l'eau ou encore de carbonates présents dans le matériau traité.

Enfin, des conditions hygrométriques et thermiques favorables sont indispensables, c'est-à-dire une humidité importante, d'une part, et, si possible, une température basse de l'ordre de 4 °C à 5 °C, d'autre part. Ces températures relativement basses correspondent aux conditions de solubilité

maximum des carbonates. Cette dernière condition n'est toutefois pas impérative.

L'ettringite et la thaumasite ont une composition proche et une structure voisine qui se traduit par une morphologie semblable, les deux minéraux sont dits isostructuraux. Cette similitude fait qu'on évoque souvent la filiation ettringite-thaumasite, le passage d'une forme à l'autre se réalisant progressivement à partir de l'ettringite.

Mécanisme des dégradations dues aux minéraux secondaires sulfatés

Considérons pour simplifier le cas de l'ettringite.

Le phénomène de gonflement ne saurait être expliqué par la variation volumique « du solide Vs » de la réaction qui est négative (contraction de Le Chatelier).

Par contre, la variation volumique « globale » (enveloppe) qui accompagne la cristallisation de l'ettringite ou de la thaumasite est toujours considérée comme positive, c'est à dire que le volume total occupé par l'hydrate est toujours plus grand que le volume des réactifs initiaux (fig. 9).

La morphologie en aiguille de ces minéraux secondaires sulfatés explique ainsi que peu de matière suffise à provoquer un gonflement en milieu confiné.

Autres minéraux sulfatés secondaires

Pour être complet, il nous reste à citer sans les décrire les autres minéraux sulfatés secondaires.

Le monosulfoaluminate

Il apparaît comme le résultat de la réaction de l'ettringite primaire sur le C₃A. Il cristallise en plaquettes hexagonales stratifiées. Il a été suspecté longtemps par certains d'être un minéral expansif. Negro (1982) a démontré qu'il n'en était rien.

Il est admis que, sous certaines conditions (et notamment en présence de SO₄²⁻), le monosulfoaluminate soit instable et conduise à la formation d'ettringite (Dron 1989 ; Jones, 1987) jouant ainsi le rôle de précurseur.

La jouravskite

Sa structure est proche de celle de l'ettringite. Elle incorpore des atomes de manganèse (Courtois, 1968). Sa morphologie est le plus souvent aciculaire. C'est un minéral rare.



Fig. 8 - Aiguilles aplaties de thaumasite $\times 2\ 500$.

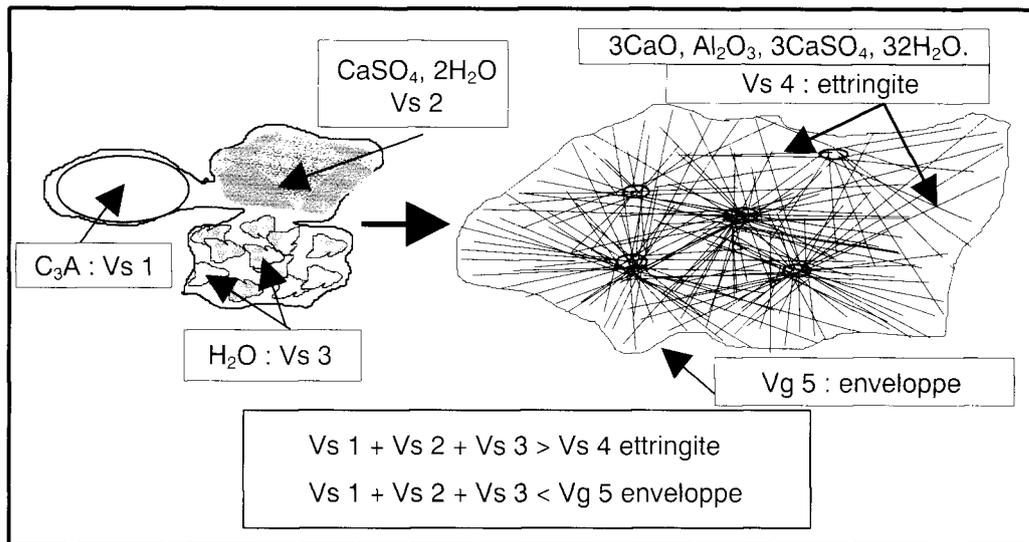


Fig. 9 - Variation volumique lors de la formation de l'ettringite (Orsetti, 1997).

La woodfordite

Selon Murdoch (1958), elle apparaît naturellement en prismes hexagonaux formant des couches épaisses. Elle contient une faible quantité de carbonate et de silice. Ce qui en fait un intermédiaire entre l'ettringite et la thaumasite. Elle est aujourd'hui plus ou moins assimilée à l'ettringite dans les fiches ASTM.

Les sels sulfatés

Ce sont souvent des produits issus de l'oxydation de la pyrite ou de la marcassite ou encore de la

dissolution du gypse, que l'on rencontre dans les ouvrages dégradés. On distingue :

- la glaubérite : $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ et l'Hydroglaubérite (avec $6\text{H}_2\text{O}$),
- l'halotrichite : $(\text{Fe}, \text{Mg}) \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ appelée souvent sulfate double,
- la jarosite : $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$,
- l'alunite : $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$,
- la tamarugite : $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
- l'aphitalite : $\text{NaK}(\text{SO}_4)$,
- la thénardite : Na_2SO_4 et mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

- la birunite : $8,5(\text{CaSiO}_3)$, $9,5(\text{CaCO}_3)$, $\text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$,
- la darapskite : $\text{Na}_2(\text{NO}_3)(\text{SO}_4)$, H_2O ,
- l'epsomite : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Ces minéraux sont visibles dans les mortiers de maçonnerie, dans le béton et aussi dans des couches de chaussées traitées aux liants hydrauliques. Ils forment des efflorescences en surface ou en sub-surface. Ces efflorescences associent sulfates et carbonates de sodium, et possèdent souvent des morphologies aciculaires identiques à celle de l'ettringite, d'où le risque de confusions. En fonction de l'hygrométrie, ces minéraux peuvent être plus ou moins hydratés et peuvent passer in situ de la phase anhydre à la phase hydratée.

Conclusion

Les minéraux sulfatés susceptibles d'être à l'origine de désordres dans les ouvrages de génie civil sont nombreux. Leur composition chimique peut être sensiblement différente mais elle se rapproche le plus souvent de celle de l'ettringite.

Les caractéristiques minéralogiques de ces espèces sont aujourd'hui bien déterminées. Il en est de même des processus réactionnels qui sont à l'origine de leur apparition. En revanche, l'expansion qu'ils peuvent générer dans un matériau durci fait encore l'objet de travaux et d'hypothèses qui mériteraient d'être approfondis.

Quoi qu'il en soit, ces minéraux se forment grâce aux ions $\text{SO}_4^{=}$ présents dans l'eau d'imbibition du sol ou dans la solution interstitielle du milieu béton. Il est donc important, pour ne pas dire indispensable, de connaître la nature et la quantité de sulfates présents dans le matériau. Il existe pour cela des méthodes simples, dont certaines sont normalisées, qui, selon les cas :

- soit vont les doser, c'est ce qui est mis en œuvre avec les granulats pour béton,
- soit vont regarder à partir d'essais de performance le comportement du matériau traité, c'est ce qui est préféré dans le cas des traitements de sol.

Ces méthodes de diagnostic doivent impérativement être mises en œuvre dès qu'un risque est soupçonné car, lorsque les réactions sont enclenchées, il est impossible de les arrêter.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

DIVET L. (1995), *Durabilité des bétons : étude de l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats*, Diplôme d'Ingénieur CNAM, Paris.

DRON R., BRIVOT F. (1989), Le gonflement ettringitique, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **161**, pp. 25-32.

JONES N.T., POOLE B.A. (1987), *Alkali-silicate reaction in several UK concrete : the effect of the temperature and humidity on expansion and significance of ettringite development*, Proc of 7th ICAAR, Ed Grattam Bellew Noyes N.J USA, pp. 446-450.

LACHAUD R. (1979), *Thaumasite et ettringite dans les matériaux de construction*, annales ITBTP, **370**, pp. 1-7.

LE ROUX A., TOUBEAU P. (1987), Importance des minéraux accessoires dans la terre stabilisée, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **149**.

LOUARN N., LARIVE C. (1993), Alkali-réaction et réaction sulfatique : Synthèse des études microscopiques d'expertises de ponts dégradés, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **184**, pp. 57-69.

ORSETTI S. (1997), *Influence des sulfates sur l'apparition et le développement de pathologies dans les matériaux de génie civil traités ou non aux liants*

hydrauliques. Cas du plâtre dans les granulats issus de bétons de démolition, thèse de l'université Pierre et Marie Curie, Paris, 1997.

Mc CONNELL D., MURDOCH J. (1962), Crystal chemistry of ettringite, *Mineral. Mag.* **vol. 33**, **256**, pp. 59-65.

MOORE A.E., TAYLOR H.F.W. (1970), *Crystal structure of Ettringite Acta Crystal B-26*, pp. 386-393.

MURDOCH J., CHALMERS R.A. (1958), Woodfordite, a new mineral from Crestmore, California, *Geological Soc. of America Bull.* **vol. 69**, **12**, pp. 1620-1621.

NEGRO A., ACHIORRINI A. (1982), Expansion associated with ettringite formation at different temperatures, *Cement and Concrete Research*, **vol. 12**, **6**, pp. 677-684.

REGOURD M. et al. (1978), *Ettringite et Thaumasite dans le mortier de la digue du large du port de Cherbourg*. Annales de l'ITBTP, **358**, pp. 1-14.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES COMPLÉMENTAIRES

AARDT V.J.H.P. (1975), Thaumasite formation : a cause of deterioration of portland cement and related substances in the presence of sulphates, *Cement and Concrete Research*, **vol. 5**, **3**.

- AMATHIEU L. (1991), Solubilité des sulfates de calcium semi-hydratés en fonction du PH de la température et du procédé de cuisson, *Ciments, bétons, plâtres, chaux*, **789**, pp. 101-106.
- BERRA M., BARONIO G. (1987), Thaumasite in deteriorated concretes in the presence of sulfates, *ACI special publication SP-100*, **vol. 2**, pp. 2073-2089.
- BRAGA-REIS M.O. (1981), Formation of expansive calcium sulphoaluminate by the action of the sulfate ion on weathered granites in a calcium hydroxydesaturated medium, *Cement and Concrete Research*, **vol. 11, 4**, pp. 541-547.
- COHEN M.D. (1982), *Microstructural analysis of ettringite formation : Scanning Electron Microscope*. C.R 4e Conf. Intern. Micros. Ciment, Las Vegas Texas, pp. 202-224.
- COLLEPARDI M. (1978), Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum, or sodium sulfate, *Cement and Concrete Research*, **vol. 8, 5**, pp. 571-580.
- COLLEPARDI M. (1990), Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings, *Materials and structures*, **vol. 23, 134**, pp. 81-102.
- CRAMMOND N.J. (1985), Quantitative X-Ray diffraction analysis of Ettringite, Thaumasite and Gypsum in concrete and mortars, *Cement and Concrete Research*, **vol. 15, 3**, pp. 431-441.
- DAY R.L. (1992), *The effect of secondary ettringite formation on the durability of concrete - A littérature analysis Rapport PCA - Research and development - bulletin R.D 108 T Shokie, Illinois USA 135 p.*
- DELOYE F.-X. (1989), Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions liant granulats au sein des bétons, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **161**.
- DIVET L. (1998), Existe-t-il un risque de développement d'une activité sulfatique d'origine endogène dans les pièces de béton de grande masse ? *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **213**.
- DIVET L., RANDRIAMBOLOLONA R. (1998), Delayed ettringite formation the effect of temperature and basicity on the interaction of sulfate and CSH phase, *Cement and Concrete Research*, **vol. 28, 3**.
- DRON R. (1993), A discussion of the paper Mechanism of sulphate expansion, by Xie Ping and JJ Beaudoin, *Cement and Concrete Research*, **vol. 23, 3**, pp. 745-746.
- JIGOREL A., ESTÉOULE J. (1990), *Désordres dans les chaussées, dûs aux sulfures des granulats*, 6e congrès international de AIGI, Rotterdam (1990), Balkema, pp. 3189- 3193.
- LAFFAILLE A., PROSTAS J. (1970), *Nouvelles données sur la structure de la thaumasite*. C.R. Acad. Sc. Paris, t 270, Serie D, pp. 2151-2154.
- LUDWIG U., MEHR S. (1986), *Destruction of historical buildings by the formation of ettringite and thaumasite*, 8th congrès international de chimie des ciments, Rio, pp. 181-188.
- MACLEOD G. (1991), Whisker crystals of the minéral Ettringite, *Mineralogy and Petrology*, **vol. 43, 3**, pp. 211-215.
- MEHTA P.K. (1973), Mechanism of expansion associated with ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, **vol. 3, 1**, pp. 1-6.
- MEHTA P.K. (1976), Scanning electron micrographic studies of ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, **vol. 6, 2**, pp. 169-182.
- MEHTA P.K. (1983), Mechanism of sulfate attack on portland concrete - another look, *Cement and Concrete Research*, **vol. 13, 3**, p 401-406.
- MIN D., MINGSHU T. (1994), Formation and expansion of ettringite crystals, *Cement and Concrete Research*, **vol. 24, 1**, pp. 99-126.
- MURAT M. (1982), *Structure, cristallographie et réactivité des sulfates de calcium*. *Sulfates de calcium et matériaux dérivés*, Colloques internationaux de la Rilem, pp. 59-75.
- NISHIKAWA T. et al (1992), Decomposition of synthesized ettringite by carbonation, *Cement and Concrete Research*, **vol. 22, 1**, pp. 6-14.
- OGAWA K., ROY D.M. (1981), C4A3S hydration, Ettringite formation, and its expansion mechanism : I. Expansion, Ettringite stability, *Cement and Concrete Research*, **vol. 11**, pp. 741-750.
- OGAWA K., ROY D.M. (1982), C4A3S hydration, Ettringite formation, and its expansion mechanism : II. Microstructural observation of expansion, *Cement and Concrete Research*, **vol. 12, 1**, pp. 101-109 et 2, pp. 247-256.
- PING-XIE, BEAUDOIN J.J. (1992), Mechanism of sulphate expansion. I, Thermodynamic Principle of Crystallisation Pressure. *Cement and Concrete Research*, **vol. 22, 4**, pp. 631-640.
- PING-XIE, BEAUDOIN J.J. (1992), Mechanism of sulphate expansion. II, Validation of thermodynamic theory, *Cement and Concrete Research*, **vol. 22, 5**, pp. 845-854.
- PING-XIE, BEAUDOIN J.J. (1993), A reply to a discussion by R. Dron, Mechanism of sulphate expansion, *Cement and Concrete Research*, **vol. 23, 3**, pp. 747-748.
- SARKAR S.L. (1992), Microstructural investigation of natural deterioration of building materials in Gothenburg, Sweden. *Materials and Structures*, **vol. 25, 151**, pp. 429-435.
- SHAYAN A., (1988), Deterioration of a concrete surface due to the oxydation of pyrite contained in pyritic aggregates, *Cement and Concrete Research*, **vol. 18, 5**, pp. 723-730
- THOMAS M.D.A et al (1989), The oxydation of pyrite in cement stabilized colliery shale. *Quarterly Journal of Engeneering*, **vol. 22**, London, pp. 207-218.

NORMES

- AFNOR Norme XP P 18-581 (octobre 1997), *Dosage rapide des sulfates solubles dans l'eau*. Tour Europe 92049 Paris la Défense Cedex.
- AFNOR Norme XP P 18-540 (1997), *Spécifications des granulats pour chaussées et bétons hydrauliques*. Tour Europe 92049 Paris la Défense Cedex.

AFNOR - Norme P 18-541 (1994), *Granulats naturels pour bétons hydrauliques*. Tour Europe 92049 Paris la Défense Cedex.

AFNOR - Fascicule de documentation P 18-542 (1994), *Granulats naturels courants pour bétons hydrauliques*. Tour Europe 92049 Paris la Défense Cedex.

AFNOR - Norme P 18-551 (déc. 1990), *Prélèvements de matériaux sur stocks*. Tour Europe 92049 Paris la Défense Cedex.

AFNOR Norme P 18-552 (Sept. 1990), *Prélèvements de matériaux en cours d'écoulement*. Tour Europe 92049 Paris la Défense Cedex.

AFNOR - Norme P 18-553 (Sept. 1990), *Préparation d'un échantillon pour essai*. Tour Europe 92049 Paris la Défense Cedex.

ABSTRACT

Sulphate reactions: formation conditions, structure and expansion of secondary minerals containing sulphates

A. LE ROUX, S. ORSETTI

The damage caused by sulphate reactions is sufficiently great and costly for special attention to be given to the minerals responsible for it. This damage affects reinforced concrete structures, concrete pavement layers and embankments which have been treated with hydraulic binders. It is the main cause of concern about the re-use of demolition concrete.

This paper emphasizes the role played by primary minerals such as gypsum and sulphides (pyrites) which are usually the source of later deterioration. The principal secondary sulphated minerals, ettringite and thaumasite, are described. A review of their structure explains the frequently mentioned relationship between these two types of crystals. An account is given of the reactions which lead to their formation and those which may lead to the transformation of one into the other.

The expansion mechanisms which result in damage are considered in terms of the volume changes resulting from the transformations.

Finally, the paper ends with a brief review of the large number of other types of sulphate compound which, although rare, can occasionally be identified when damage is observed in the field.

Les réactions sulfatiques : conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaires sulfatés