

# Caractérisation de la réactivité de granulats routiers vis-à-vis d'émulsions de bitume

## II. Échanges entre la phase aqueuse et la phase minérale

**Didier LESUEUR**

Eurovia Management  
Madrid (Espagne)

**André LE ROUX**

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

**Lionel ODIÉ**

Laboratoire régional des Ponts et Chaussées de  
Saint-Brieuc

**Célestin LEROUX**

Laboratoire régional des Ponts et Chaussées  
de Saint-Brieuc

**Christian SUCH**

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

**Michèle DRUON**

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

**Philippe TOUZÉ**

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

**Michel LEGRET**

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

**Frédéric DELFOSSE**

Eurovia Management  
Centre de recherche  
Dourdan (France)

**Juan José POTTI**

Eurovia Management  
Madrid (Espagne)

**José Fuente CASTILLA**

Escuela de Ingenieros Tecnicos de Obras Publicas  
(EUPITOP)  
Las Palmas (Gran Canaria) (Espagne)

### RÉSUMÉ

Les enrobés à froid sont obtenus en malaxant des granulats humides avec de l'eau d'apport et de l'émulsion de bitume. Les émulsions étant essentiellement cationiques en France, l'émulsion est acide et les premières interactions entre émulsion et granulats concernent les échanges ioniques entre le milieu liquide, constitué par l'eau d'apport et celle de l'émulsion, et la phase solide (granulats), qui engendrent notamment une remontée du pH.

Afin d'étudier ces phénomènes plus en détails, quatorze granulats d'origines pétrographiques différentes ont été étudiés dans le cadre du projet européen OPTTEL afin d'évaluer leur réactivité vis-à-vis d'émulsions de bitume.

Cet article, second d'une série de deux, présente les résultats obtenus sur la réactivité des granulats. Il apparaît ainsi que la réactivité peut-être quantifiée par la remontée de pH et la quantité de cations relargués. Des prélèvements d'eau réalisés directement à partir d'enrobés à froid permettent d'évaluer la pertinence de tels essais.

Il apparaît que la réactivité des granulats routiers vis-à-vis d'émulsions de bitume est un phénomène complexe qui est difficilement anticipé par l'analyse pétrographique et qu'une étude cinétique doit être réalisée afin d'optimiser les essais courants de caractérisation de la réactivité des granulats.

DOMAINE : Route.

### ABSTRACT

**CHARACTERIZATION OF THE REACTIVITY OF ROAD  
AGGREGATES WITH RESPECT TO BITUMINOUS EMULSIONS  
– 2: EXCHANGES BETWEEN THE AQUEOUS AND MINERAL  
PHASES**

*Cold asphalt mixes are obtained by means of mixing wetted aggregates with both filtered water and bituminous emulsion. Since emulsions remain for the most part cationic in France, the emulsion is acidic and the initial interactions between emulsion and aggregates involve ionic exchanges between the liquid phase composed of filtered water and the emulsion water, and the solid phase (aggregates), which give rise in particular to an increase in pH.*

*To study these phenomena in greater detail, 14 aggregates of varying petrographic origins were examined within the scope of the European OPTTEL project for the purpose of evaluating their reactivity with respect to bituminous emulsions.*

*This article, the second half of a series, presents the results obtained on aggregate reactivity and reveals that reactivity may be quantified by both the rise in pH and the quantity of cations being salted out. Water samples taken directly from cold asphalt mixes overlays serve to assess the relevance of such tests.*

*It would also appear that the reactivity of road aggregates as regards bituminous emulsions constitutes a complex phenomenon difficult to predict by means of petrographic analysis and that a kinetic study would need to be conducted in order to optimize the common aggregate reactivity characterization tests.*

FIELD: Roads.

## Introduction

Le premier article [1] traite de la caractérisation pétrographique fine d'un ensemble de granulats représentatifs de la diversité des carrières européennes. Les niveaux d'altération des roches ont ainsi été estimés. En effet, la mobilisation des alcalins dans les produits d'altération limite la réactivité des granulats en milieu basique, à l'origine de l'alcali-réaction [2]. Cet article applique ce concept à la réactivité en milieu acide.

Les échanges ioniques entre le filler, partie la plus réactive [3], ont été étudiés en milieu aqueux et les analyses d'eau résultantes ont pu être comparées à des prélèvements d'eau réalisés directement sur enrobés à froid, afin d'en évaluer la pertinence.

## Matériaux

### Granulats

Les quatorze granulats, représentatifs de la diversité européenne, sélectionnés pour l'étude sont présentés dans le tableau I [1, 4, 5]. Les codes de couleurs donnés dans les tableaux correspondent à la famille de roche, siliceuse ou calcaire, ou encore silicatée acide, basique ou intermédiaire au sens des pétrographes [1].

**TABLEAU I**  
**Caractéristiques pétrographiques des granulats étudiés : nature, origine, teneurs en certains oxydes et niveau d'altération exprimé par la porosité (d'après [1])**

Numéro OPTEL	Nature pétrographique	Carrière	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Porosité (%)
A001	Quartzite	Le Hinguer	94	0	0,1	0,1	0,8	1,3
A002	Calcaire siliceux	Tournaisis	22,9	40,3	0,8	0,2	0,4	0,51
A003	Microdiorite	St-Varent	47	9,4	8,3	0,3	0,3	0,37-0,72
A004	Basalte ancien	Raon l'Etape	51,9	7,4	4,3	3,4	1,3	0,07-0,21
A005	Basalte récent	Canaries	47,9	3,5	4,2	3,4	0,9	2,8
A006	Rhyolite	Picampoix	69,7	2,6	0,7	2,2	4,7	0,66-1,21
A007	Amphibolite	Bois La Roche	47,2	8,6	10,6	2,4	0,9	1,4
A008	Gneiss	Maraîchères	75,2	0,7	0,5	3,1	4,7	0,9
A009	Calcaire franc	Boulonnais	0	53,7	1,1	0	0	0,86
A010	Granite	Poulmarc'h	65,8	1,1	0,4	3,9	4,2	1,07
A011	Cornéenne	Les Vallons	55,5	0,2	3	0,9	4,8	0,76-1,93
A012	Aplite	Le Goask	70,3	2,9	0,7	2,6	5,7	0,95
A013	Tuf rhyolitique	Bransat	70,3	1,2	1,2	3,2	4,6	0,51
A014	Schiste siliceux	Roga	90,4		0,1	0,3	0,9	1,15-2,79

### Émulsions

Les essais ont été réalisés avec plusieurs émulsions cationiques à rupture lente contenant 60 % de bitume (ECL60), dont les caractéristiques principales sont décrites dans le tableau II. À l'exception d'ECL0, toutes les émulsions contiennent comme émulsifiant une polyamine grasse Polyram S fournie par CECA.

Exceptées les formulations ECL0 et ECL1 utilisées lors des essais préliminaires, les émulsions ne diffèrent que par leur teneur en tensioactif, les autres paramètres de formulation étant maintenus constants.

**TABLEAU II**  
**Caractéristiques principales des émulsions utilisées**

	Unité	ECL0	ECL1	ECL2	ECL3	ECL4	ECL5	ECL6
Nature liant	-		Nynas 70/100	Nynas 70/100	Nynas 70/100	Nynas 70/100	Nynas 70/100	Nynas 70/100
Teneur en eau	%	40	40	40,4	40,2	39,9	39,5	39,1
Teneur émulsifiant	kg/t		9	6	7	9	11	14
pH phase aqueuse				1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
pH émulsion		2,8	2,4					
Diamètre médian	µm	9,4	4,4	5,2	4,9	5	5,4	5,4
Surface spécifique	m <sup>2</sup> /g			1,26	1,35	1,31	1,28	1,23
Émulsifiant résiduel	%			13	15	19	24	32
Pseudoviscosité à 25 °C	°E	3	4					
IREC		124	156					

L'émulsifiant étant une polyamine grasse, les émulsions ont toutes été acidifiées par ajout d'acide chlorhydrique pour obtenir un pH voisin de 2, afin de « protoner » les groupements amines, ce qui leur confère un caractère tensioactif.

### Enrobés à froid

Des prélèvements d'eau ont été réalisés directement sur des enrobés à froid, et les eaux recueillies ont ensuite été analysées.

Les enrobés étudiés sont des graves-émulsion (GE) à forte teneur en liant résiduel, décrites dans le tableau III. Les squelettes granulaires correspondent à ceux qui seraient utilisés pour une application routière et sont donc optimisés vis-à-vis de la compacité, d'où des teneurs variables pour chacune des fractions et donc des teneurs en filler variables. Les émulsions décrites dans le tableau II ont été utilisées avec trois des granulats, choisis pour leurs réactivités différentes. Elles ont été fabriquées à l'aide d'un malaxeur de type 1 (NF P 98-250.1) en utilisant la séquence suivante : 30 s de malaxage à blanc, 30 s de malaxage en présence de l'eau d'ajout et 60 s de malaxage en présence

**TABLEAU III**  
**Graves-émulsion pour les prélèvements d'eau à la PCG : granulométrie, teneur en émulsion, en eau totale et en liant résiduel (l'indice t des mélanges GEget est omis pour plus de clarté)**  
(ppc : partie pour cent)

Nature pétrographique		Granulométrie Fractions	Granulométrie (%)	Filler (%)	Émulsion	Émulsion (ppc)	Eau totale (ppc)	Liant résiduel (ppc)
Microdiorite A003	GE10	0/2-2/4-4/6-6/10 10/14	36-10-9-17-28	6,5	ECL1	6,7	6,2	4
	GE11	0/2-2/4-4/6-6/10	38-14-14-34	6,8	ECL2	10	6,9	6
	GE12	0/2-2/4-4/6-6/10	38-14-14-34	6,8	ECL4	10	8,9	6
Gneiss A008	GE21	0/2-2/6-6/10	40-25-35	8	ECL5	10,3	5,9	6,2
	GE22	0/2-2/6-6/10	40-25-35	8	ECL6	10,3	7,9	6,2
Rhyolite A006	GE31	0/2-2/4-4/6-6/10	38-12-12-38	6,1	ECL3	10	6,8	6
	GE32	0/2-2/4-4/6-6/10	38-12-12-38	6,1	ECL5	10	8,8	6

de l'émulsion. L'eau d'ajout, qui sert à préhumidifier le granulat afin d'obtenir une bonne répartition de l'émulsion sur l'ensemble des fractions, était l'eau du réseau de la ville de Bouguenais, dont les caractéristiques physico-chimiques principales sont données dans le tableau VI.

Les GE ont alors été placées dans la presse à cisaillement giratoire (PCG) équipée du dispositif de succion d'eau [6, 7], afin d'en étudier le comportement au compactage et de prélever l'eau essorée de l'échantillon pendant son compactage (les résultats concernant le compactage sont présentés dans [7]). C'est cette eau qui a été analysée (cf. aussi [8]). Les échantillons PCG ont été réalisés à un diamètre de 160 mm avec une masse de l'ordre de 8 kg de GE, calculée précisément de manière à avoir une hauteur  $h_{\min} = 150$  mm.

La dénomination GEget (tableau III) obéit à la règle suivante : g est le granulat (A003 microdiorite de la Noubleau = 1, A008 gneiss des Maraîchères = 2 et A006 rhyolite de Picampoix = 3), e = 1 ou 2 selon que la teneur en eau totale est basse ou haute (et e = 0 pour les essais préliminaires) et t = 1 ou 2 selon que la teneur en tensioactif est basse ou haute.

## Protocoles expérimentaux

### Réactivité des fillers

Les fillers ont été caractérisés afin de déterminer leur réactivité, sur la base de leur comportement en milieu acide.

Les résultats des essais réalisés précédemment [1], concernant la teneur en argiles mesurée par l'essai au bleu de méthylène (NF P 18-592), l'essai d'équivalent de sable (NF P 15-588), la granulométrie et la surface spécifique mesurées par granulométrie laser et par la méthode BET, la masse volumique mesurée au pycnomètre suivant la norme NF P 18-568 et l'indice de vides Rigden (NF P 18-565) sont reportés dans le tableau I.

La mesure du pH des suspensions de fillers a été réalisée suivant la norme NF ISO 10 390 [9], en mélangeant un volume d'environ 5 ml de fillers inférieurs à 80  $\mu\text{m}$  à cinq volumes d'eau distillée. Les valeurs obtenues sont aussi reportées dans le tableau IV.

D'autres essais plus spécifiques non normalisés ont été réalisés afin de décrire et de quantifier les interactions entre les granulats et les acides de l'émulsion, en mesurant la remontée du pH et le potentiel basique suivant un protocole adapté de la norme NF T 90-008 [10].

### *Essais de remontée du pH et de potentiel basique*

Les essais d'attaque acide (pH = 2) permettent de suivre la remontée du pH et de doser les ions alcalins et alcalino-terreux relargués par le granulat après deux heures afin de quantifier la réactivité d'un matériau par son potentiel basique.

Dix grammes de filler passant sous eau au tamis de 80  $\mu\text{m}$ , pesés à 0,1 mg près, et préalablement séchés à 60 °C, sont introduits dans un bécher de 400 ml, 100 ml d'eau distillée sont également ajoutés puis la suspension est maintenue sous agitation pendant 3 min grâce à un barreau magnétique. L'électrode de verre est ensuite introduite et le chronomètre est déclenché. Une solution préparée dans une éprouvette graduée contenant 30 ml d'eau distillée et 40 ml d'HCl 0,1 N est aussitôt ajoutée, suivie de 30 ml d'eau distillée utilisée pour rincer l'éprouvette. Le pH est enregistré toutes les 3 min pendant 30 min, puis après 45, 60, 100 et 120 min à l'aide d'un pHmètre Méthrom 702 SM Titrimo à électrode de verre.

À l'issue de l'essai, le contenu du bécher est transféré sur un filtre à filtration rapide puis introduit dans une fiole jaugée de 500 ml ; de l'eau distillée est ajoutée en complément. Les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique afin d'obtenir le potentiel basique. Ce dernier est exprimé soit en proportion massique (mg d'ions par kg de filler), soit en équivalent molaire par kg (eqmol/kg, c'est-à-dire le nombre de moles de cations relargués multiplié par leur charge pour une masse de filler d'un kilogramme).

### *Essais de remontée du pH en présence d'émulsion*

La même manipulation que celle décrite au paragraphe précédent peut être réalisée en substituant la solution aqueuse acide par une émulsion.

**TABLEAU IV**

**Propriétés des fillers : pH dans l'eau déionisée, granulométrie et surface spécifique des fillers, indice des vides Rigden et valeur au bleu VB (d'après [1]), ainsi que pH de leur suspension**

Numéro OPTEL	Nature pétrographique	d50 (µm)	d84/d16	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Vides Rigden (%)	ES (%)	VB (%)	pH
A001	Quartzite	11,4	8,8	3,1	1,9	2,67	38,5	54	0,5	6,6
A002	Calcaire siliceux	8,4	10,6	4,7	-	2,65	34,7	84	< 0,2	8,5
A003	Microdiorite	16,8	13,9	3	4,4	2,90	39,9	62	1	9,1
A004	Basalte ancien	10,7	19,6	4,2	5,4	2,82	37,4	> 80	0,2	9,5
A005	Basalte récent	10,9	13,5	3,2	-	2,53	40	56	13,5	8
A006	Rhyolite	21,1	15,9	2,8	3,4	2,61	38	74	1	9,4
A007	Amphibolite	18,8	13,7	4,4	5,5	2,85	40,7	58	1,6	8,4
A008	Gneiss	14	12,4	3	9,5	2,62	37,6	24	2,9	5,5
A009	Calcaire franc	25,7	8	2,2	1,5	2,69	38,1	84	0,2	9,6
A010	Granite	22,8	12,4	2,4	2,1	2,62	39,8	70	0,8	8,9
A011	Cornéenne	14	9,7	2,8	6,3	2,75	42	76	1,1	5
A012	Aplite	21	14,3	2,7	2,8	2,62	38,8	60	0,6	9,6
A013	Tuf rhyolitique	12,2	14,9	3,4	4,2	2,66	39,6	-	-	9,1
A014	Schiste siliceux	15,6	13,8	3	4,2	2,60	36,1	32	0,3	6,2

L'essai consiste à mesurer, en fonction du temps, le pH de 100 g de l'émulsion ECL0 (tableau II), préalablement passée au tamis de 630 µm, à laquelle 20 g du filler à tester, préalablement séché à 50 °C puis réhumidifié avec 5 % d'eau déminéralisée, ont été ajoutés. Le pH est mesuré en continu dans un bécher en polyéthylène de 200 cm<sup>3</sup> toutes les 2 min pendant les 10 premières minutes, puis après 15, 30, 45, 60 et 120 min, à l'aide du pHmètre mentionné plus haut.

### Prélèvements d'eau d'enrobés à froid et analyses correspondantes

Les extrusions d'eau ont été réalisées avec une presse à cisaillement giratoire (PCG) de type 2 équipée d'un dispositif de succion d'eau [6]. Le montage expérimental, les réglages de l'essai ainsi que les résultats en terme de compacité sont décrits par ailleurs [7]. L'eau essorée de l'enrobé pendant l'essai a été recueillie pour analyses.

Les essais préliminaires ont été réalisés sur la GE10 uniquement. L'influence du temps de stockage a été étudiée en comparant l'eau prélevée juste après le malaxage (t = 0 h) ou après 4 h de stockage en fût de 10 l ouvert.

Les essais suivants ont été réalisés selon un plan d'expérience dans lequel variaient la teneur en eau totale et la teneur en tensioactif dans l'émulsion. La teneur en eau totale a été choisie en fonction de la quantité d'eau adsorbée par les granulats (essai CKE à l'eau) : le domaine de variation était compris entre CKE + 1,5 % et CKE + 3,5 %. La teneur en tensioactif varie entre une valeur minimale, pour avoir un enrobage convenable, et cette teneur plus 3 kg/t.

Pendant les essais préliminaires, des mesures de pH, conductivité, matières en suspensions (et la granulométrie correspondante), matières volatiles en suspension (c'est-à-dire la part de matière organique en suspension) ainsi que des dosages en anions et cations ont été réalisés (tableau III). Les dosages d'anions ont été effectués par chromatographie sur résine échangeuse d'ions (IEC - NF T 90-042) et les dosages de cations par spectrométrie d'émission avec une torche à plasma (ICP - EN ISO 11885). Les matières en suspensions ont été dosées suivant la norme NF X 11-666 et leur granulométrie, exprimée en terme de diamètre médian (d50), a été analysée à l'aide d'un diffractomètre laser Mastersizer Malvern. Les matières volatiles en suspension ont été mesu-

rées par différence de masse, après calcination à 550 °C pendant 2 h, et la conductivité selon la norme NF EN 27888.

Des mesures de pH, de matières en suspensions ainsi que des dosages en cations ont été réalisés dans la suite des essais. Les dosages de cations ont été réalisés par ICP. On notera que le dosage des cations en ICP nécessite de faire préalablement précipiter le tensioactif, d'où le développement d'un protocole spécifique fondé sur une précipitation à l'ammoniac, décrit plus amplement dans [11]. Les matières en suspensions ont été pesées après évaporation à 105 °C (extrait sec).

## Résultats

### Réactivité des fillers

Les essais présentés plus haut ont été réalisés sur l'ensemble des fillers provenant des granulats étudiés, et sont décrits dans les paragraphes suivants.

#### Échanges entre fillers et phase aqueuse : pH

La mesure du pH des suspensions de fillers (tableau IV) permet de mettre en évidence des granulats acides, dont le pH en suspension est inférieur ou égal à 6 (A008 et A011), deux granulats neutres, dont le pH en suspension est compris entre 6 et 8 (A001 et A014), et des granulats basiques, dont le pH en suspension est supérieur ou égal à 8 (les autres). Il est ainsi très clair que la notion d'acidité des suspensions de fillers n'a rien à voir avec l'acidité de la roche au sens des pétrographes. Ces essais de pH sont complémentaires des essais de remontée de pH décrits dans la figure 1. Il apparaît ainsi clairement que :

- certains granulats (A003, A004, A006, A009 et A012), dont le pH en suspension est basique, génèrent des remontées du pH autour de 5-6 après seulement 3 min, le pH évoluant ensuite vers 7-8 après 120 min (fig. 1) ;
- les granulats acides et neutres (A001, A008, A011 et A014) ne modifient pas le pH qui se maintient entre 1,8 et 2,0 ;
- les autres granulats, pourtant qualifiés de basiques d'après le pH de leur suspension, ne modifient que très faiblement le pH, qui se stabilise entre 2,1 et 2,4 (A005, A007, A010 et A013).

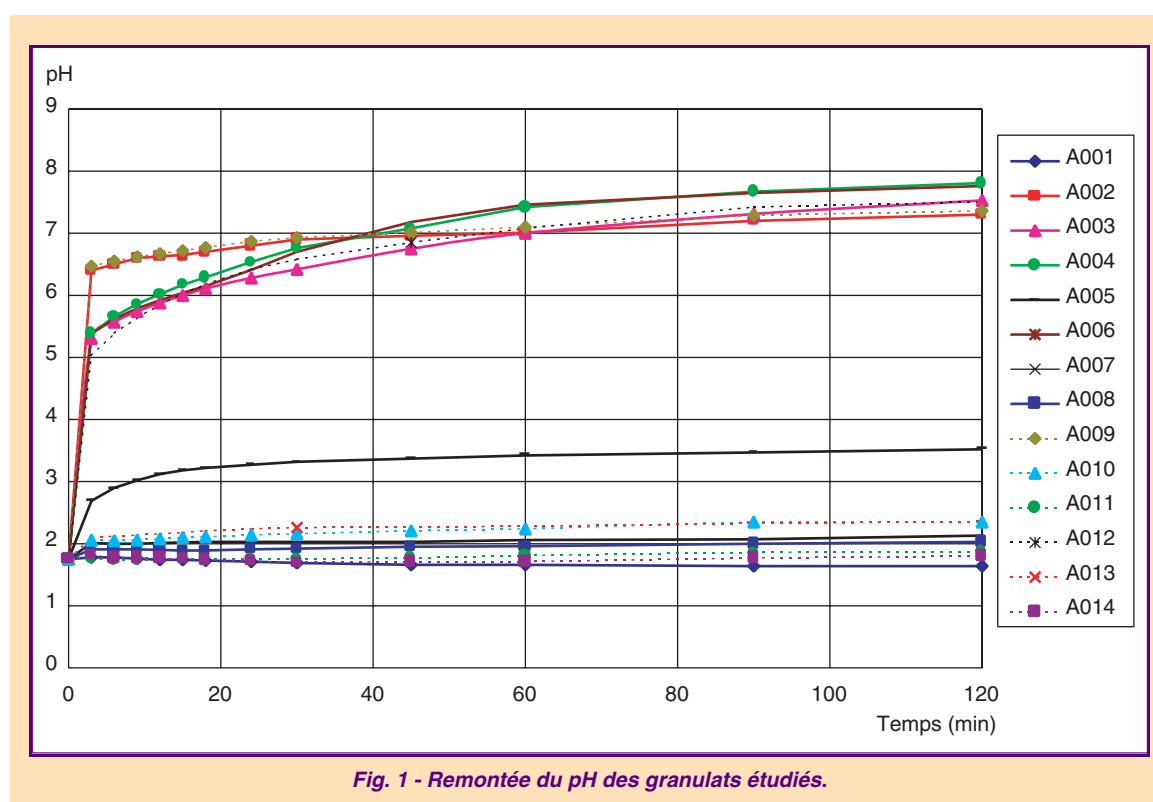


Fig. 1 - Remontée du pH des granulats étudiés.

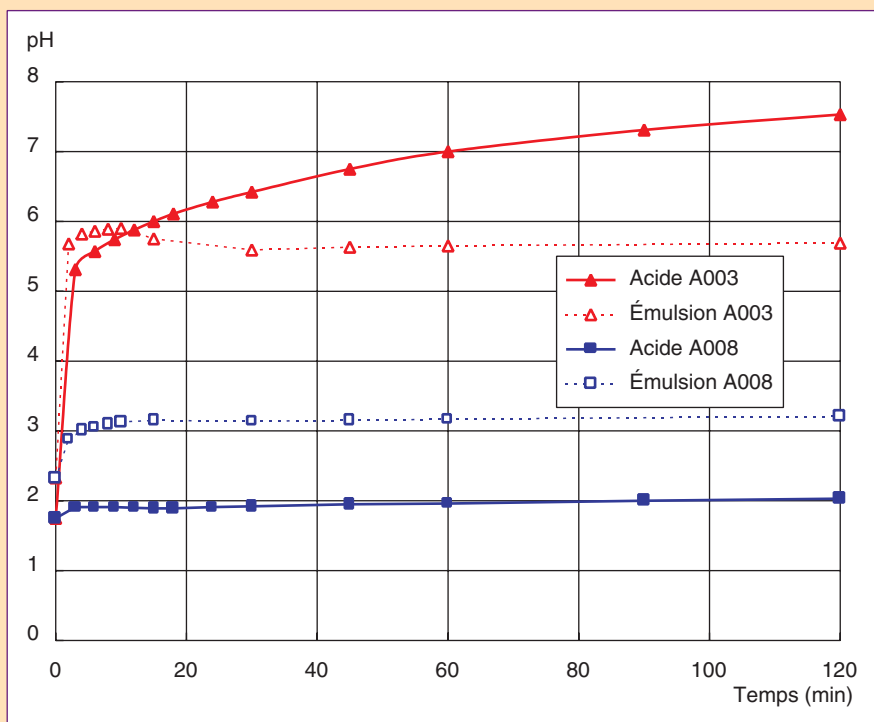
Les essais de remontée du pH ont aussi été réalisés en présence d'émulsion. À titre d'exemple, les résultats pour deux granulats représentatifs des familles présentées ci-dessus – très réactif (A003) et faiblement réactif (A008) – sont comparés aux remontées de pH en phase acide sans émulsion sur la figure 2. Les comportements mis en évidence pour ces matériaux sont représentatifs des autres matériaux de la même classe de réactivité, comme le montrent les courbes complètes publiées par ailleurs [5].

Ainsi, il apparaît que les valeurs de pH à 120 min dans l'émulsion sont, soit plus hautes pour les matériaux faiblement et peu réactifs (pH final de 3-5 par rapport à 2-3), soit plus faibles pour les matériaux très réactifs (pH final de 5-6), que pour les systèmes sans émulsion. De plus, la cinétique est plutôt ralentie pour les matériaux faiblement et peu réactifs en présence d'émulsion (stabilisation après 10 min au lieu de 3 min), alors qu'elle est accélérée en présence de matériaux très réactifs (stabilisation après 3 min au lieu de 30-60 min).

Ces différences ne sont toutefois pas seulement liées à la présence d'émulsifiants pour les essais en présence d'émulsion (fig. 4), mais aussi à des rapports des constituants différents, l'essai de remontée de pH en présence d'émulsion étant réalisé avec 20 g de filler dans 100 g d'émulsion (soit 20 g dans 40 g de phase aqueuse), alors que l'essai de remontée du pH pendant l'attaque est réalisé avec 10 g de filler dans 200 g d'eau. Il est donc difficile de faire des comparaisons autrement que qualitatives dans ces conditions.

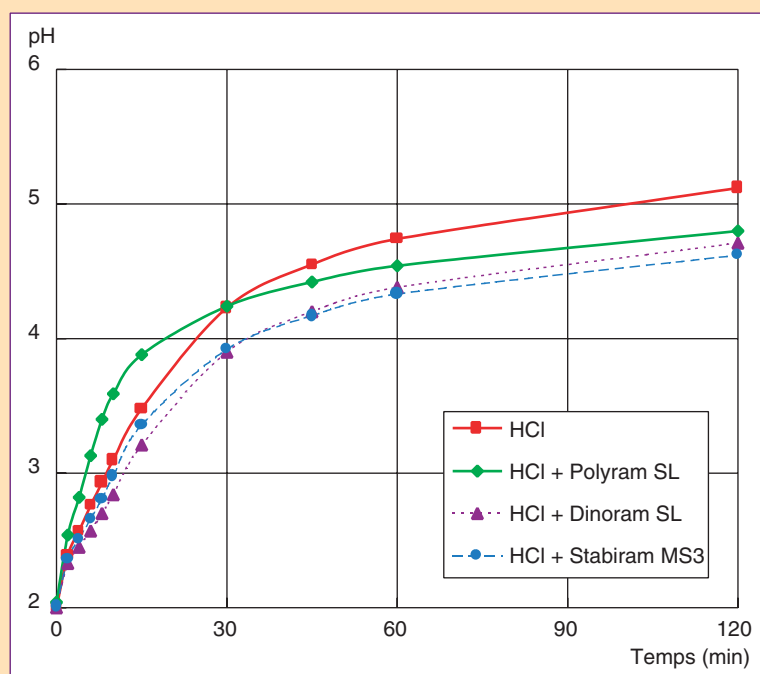
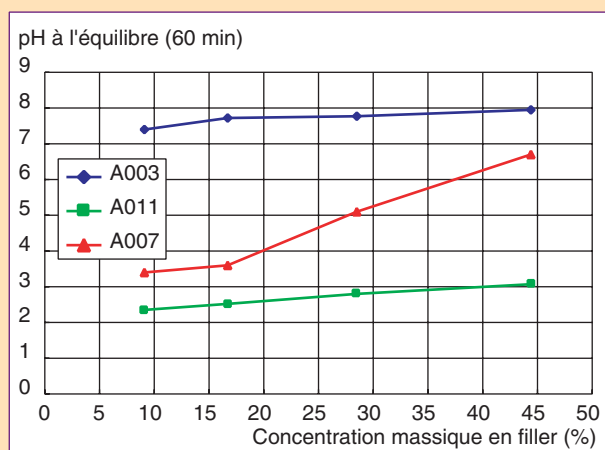
Ces effets du rapport filler/phase aqueuse sur la réactivité sont décrits en détail dans une publication récente [12] et sont présentés sur la figure 3.

Enfin, on ajoutera que l'essai de remontée de pH en présence d'émulsion permet d'observer la rupture ou non de l'émulsion pendant l'essai. On sait par ailleurs que la remontée du pH favorise la rupture d'émulsions à base d'émulsifiants de type polyamine grasse [13]. Ainsi, l'ensemble des granulats réactifs (sauf A009) génère une rupture en 15 min, quelques granulats faiblement réactifs (A005, A010 et A013) provoquent une rupture au bout de 60 min et l'ensemble des autres granulats peu réactifs ne provoque pas de rupture après 120 min. Le granulat calcaire franc A009 se distingue nettement par l'absence de rupture après 120 min malgré sa forte réactivité.



**Fig. 2 - Comparaison de la remontée de pH en présence d'émulsion (noté « émulsion ») et en absence d'émulsion (noté « acide ») pour deux des granulats étudiés, correspondant aux granulats très réactifs (A003) et faiblement réactifs (A008).**

**Fig. 3 - Effet de la concentration en filler sur la remontée du pH d'une solution d'acide à pH initial de 2 après 60 minutes.**



**Fig. 4 - Comparaison de la remontée de pH en présence de divers émulsifiants pour le granulat A010.**

### **Échanges entre fillers et phase aqueuse : potentiel basique**

Des comportements très différents en terme de réactivité sont mis en valeur dans le tableau V grâce à l'essai de remontée de pH.

Tout d'abord, les granulats siliceux A001 et A014 ne relarguent quasiment pas de cations. Ensuite, le basalte des Canaries A005 relargue nettement plus de cations  $K^+$ ,  $Na^+$  et  $Mg^{2+}$  que les autres. À l'exception de ces trois granulats, les autres relarguent majoritairement des cations  $Ca^{2+}$ , qui représentent au minimum 70 % des cations dosés, indépendamment de la teneur en CaO de la roche mère (tableau I). De plus, les roches calcaires A002 et A009 relarguent autant sinon moins d'ions que les roches A003, A004 et A006, qui sont pourtant des roches silicatées (acides ou basiques selon les pétrographes).

Ce résultat est tout à fait surprenant, quand on sait que la vitesse de dissolution de la calcite en milieu acide est de l'ordre de 1 à 20  $mmol/m^2/s$  ( $pH = 1$  à  $25^\circ C$  [14]), alors que la vitesse de dissolution des ions  $Ca^{2+}$  d'un feldspath plagioclase dans des conditions proches est de l'ordre de  $2.10^{-15} mol/m^2/s$  (pour l'oligoclase à  $pH = 3$  et  $25^\circ C$  [15]).

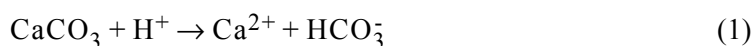


TABLEAU V

Réactivité des fillers : potentiel basique des fillers lors d'une attaque acide (pH = 2)

Numéro OPTEL	Nature pétrographique	Na <sup>+</sup> (mg/kg)	K <sup>+</sup> (mg/kg)	Ca <sup>2+</sup> (mg/kg)	Mg <sup>2+</sup> (mg/kg)	Potentiel basique (eqmol/kg)	Dissolution Ca (mol/m <sup>2</sup> /s)
A001	Quartzite	77	183	23	32	0,012	2,6.10 <sup>-10</sup>
A002	Calcaire siliceux	69	485	8 935	175	0,476	0,7.10 <sup>-7</sup>
A003	Microdiorite	115	295	8 710	127	0,458	1,0.10 <sup>-7</sup>
A004	Basalte ancien	180	167	9 920	235	0,526	0,8.10 <sup>-7</sup>
A005	Basalte récent	1 280	665	3 850	1 380	0,378	0,4.10 <sup>-7</sup>
A006	Rhyolite	203	204	10 600	87	0,550	1,3.10 <sup>-7</sup>
A007	Amphibolite	83	73	4 590	496	0,275	0,4.10 <sup>-7</sup>
A008	Gneiss	221	216	1 765	269	0,125	0,2.10 <sup>-7</sup>
A009	Calcaire franc	19	15	8 850	73	0,449	1,2.10 <sup>-7</sup>
A010	Granite	182	351	3 760	865	0,224	0,6.10 <sup>-7</sup>
A011	Cornéenne	135	378	2 815	366	0,161	0,4.10 <sup>-7</sup>
A012	Aplite	138	192	7 900	51	0,360	1,0.10 <sup>-7</sup>
A013	Tuf rhyolitique	150	423	4 015	312	0,213	0,4.10 <sup>-7</sup>
A014	Schiste siliceux	41	94	45	34	0,009	5,2.10 <sup>-10</sup>

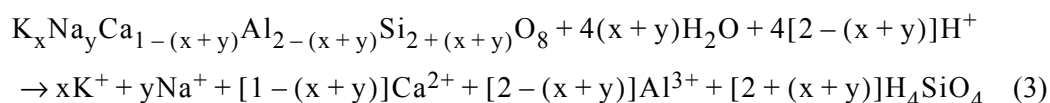
Plus précisément, la dissolution des carbonates de calcium se produit essentiellement selon le schéma suivant [14] :



Bien que la forme majoritaire de la silice en solution aqueuse reste controversée, on peut considérer que le quartz se dissout selon la réaction [16] :

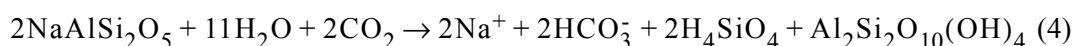


Quant aux feldspaths, leur dissolution ultime en milieu acide se produirait de la manière suivante [15] :



Ces réactions globales se déroulent en réalité rarement de manière stoechiométrique [15] et ont de plus des cinétiques très différentes suivant la nature du feldspath. Par exemple, les feldspaths riches en calcium (plagioclases proches de l'anorthite) se dissolvent plus rapidement que ceux riches en sodium (orthoclases proches de l'orthose), qui se dissolvent eux-mêmes beaucoup plus lentement que le quartz [15, 17].

Aussi la dissolution des feldspaths s'opère plutôt selon des réactions d'altération, qui génèrent la formation de produits d'altérations, comme par exemple des argiles smectites ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ ) dans le cas de l'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) [2] :



Outre le pH, la qualité du drainage favorise des réactions de type (3) ou (4). Ainsi, en conditions de mauvais drainage, ce qui est généralement le cas pour l'érosion naturelle des roches en climat tempéré, les ions tels que le potassium restent au voisinage des surfaces et se recombinaient pour former

par exemple des smectites selon la réaction (4), dans laquelle le sodium serait remplacé par du potassium [2].

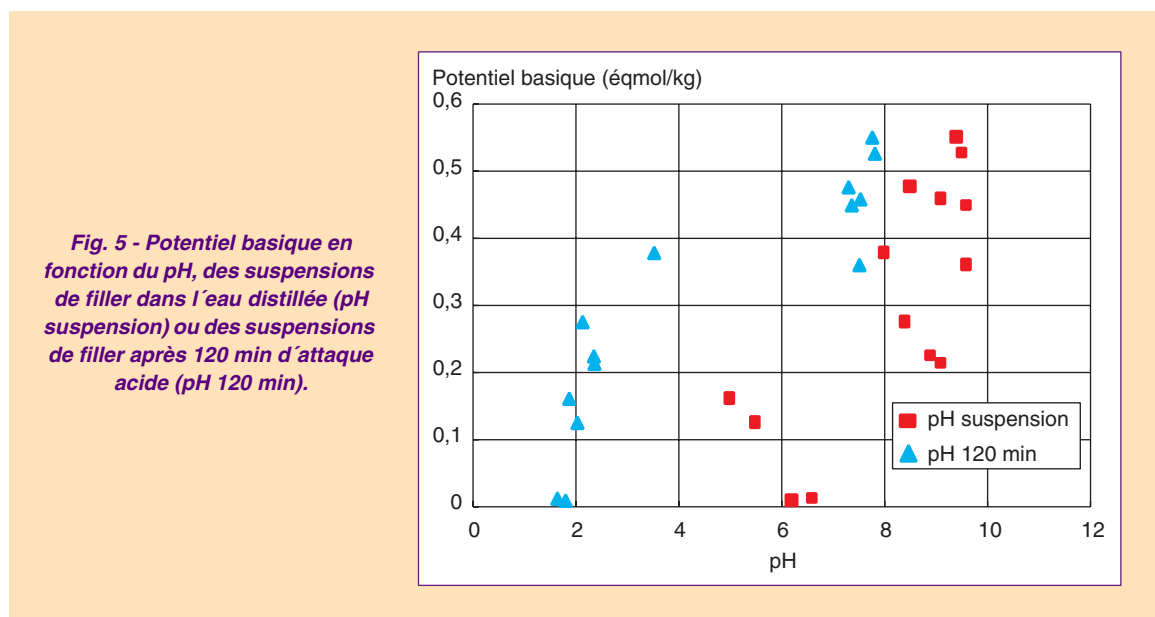
Aussi, si les données sur l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  sont exprimées en vitesse de dissolution en tenant compte des surfaces spécifiques – mesurées avec un granulomètre laser plutôt que par la méthode BET, puisque cette dernière est sensible à la présence d'argiles peu réactives [1] – données dans le tableau V, on distingue quatre groupes de matériaux :

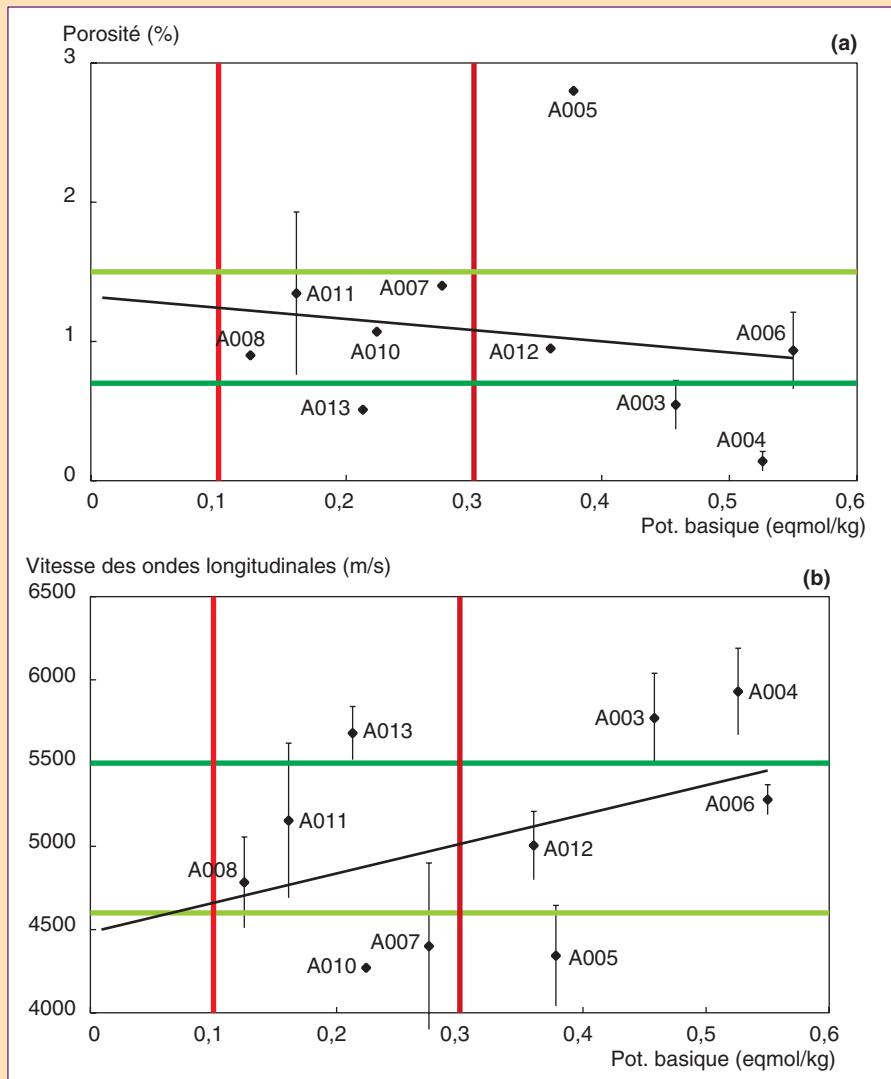
- les granulats très réactifs A002, A003, A004, A006, A009 et A012 qui relarguent essentiellement des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (7 900-10 600 mg/kg) avec une vitesse de dissolution de 0,7 à  $1,3 \cdot 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>/s et moins de 500 mg/kg de chacun des ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ,
- le granulats très réactif A005 qui relargue majoritairement des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (3 850 g/kg) avec une vitesse de dissolution de 0,2 à  $0,6 \cdot 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>/s, mais aussi entre 665 et 1 380 mg/kg de chacun des ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ,
- les granulats légèrement réactifs A007, A008, A010, A011 et A013 qui relarguent essentiellement des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (1 765-4 590 mg/kg) avec une vitesse de dissolution de 0,2 à  $0,6 \cdot 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>/s, et moins de 900 mg/kg de chacun des ions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ,
- les granulats peu réactifs A001 et A014 qui relarguent majoritairement des ions  $\text{K}^+$  (94-183 mg/kg) et peu d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  (23-45 mg/kg), avec une vitesse de dissolution de  $\text{Ca}^{2+}$  inférieure à  $10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>/s,

Les matériaux très réactifs ont toutefois des vitesses de dissolution beaucoup plus faibles que les valeurs attendues pour le calcaire, mais plus fortes que celles attendues pour les feldspaths (tableau V). Il faut cependant pondérer ces remarques par le fait que la figure 1 montre que les deux calcaires étudiés présentent une montée initiale très rapide du pH, qui s'accorde mieux avec les vitesses de dissolution de la littérature et qui se stabilise ensuite, ce qui indique vraisemblablement une saturation.

Les roches les plus réactives A002, A003, A004, A006 et A009 sont aussi celles qui génèrent une remontée du pH très rapide autour de 6-7 (fig. 1). Ainsi, il existe une corrélation entre le potentiel basique et le pH des fillers mesuré dans l'eau distillée (pH suspension – fig. 5). Cette corrélation s'améliore en considérant plutôt le pH mesuré en fin d'essai d'attaque acide (pH 120 min – fig. 5). Cela s'explique naturellement en considérant que la dissolution des carbonates de calcium [réaction (1)] ou des feldspaths [réaction (3)] s'opère avec consommation de protons  $\text{H}^+$ , d'où les corrélations entre pH, remontée du pH et libération d'alcalins (potentiel basique).

Au sein des roches silicatées, il apparaît que les roches altérées relarguent plutôt moins de cations que les roches saines [1]. Cela est indiqué sur la figure 6, où les tendances sont précisées, même si les corrélations restent faibles. Par ailleurs, le basalte récent A005 se distingue à la fois par sa forte porosité et son potentiel basique riche en cations divers (pas seulement  $\text{Ca}^{2+}$ ). Cette tendance est en accord avec les résultats déjà connus sur la réactivité des granulats en milieu basique [2] où les





**Fig. 6 - Potentiel basique en fonction du niveau d'altération des roches silicatées, mesuré (a) par la porosité et (b) par la vitesse de propagation des ondes longitudinales [1].**

roches altérées, pour lesquelles les ions alcalins sont déjà mobilisés dans les argiles [réaction (4)], sont plutôt moins réactives que les roches saines.

### Discussion

Les résultats de la figure 1 montrent que l'essentiel de la dissolution des ions a lieu en pH basique, voisin de 7, pour les granulats réactifs. Les constantes de dissolution données plus haut pour comparaison doivent plutôt être choisies dans des conditions de pH neutre, ce qui ralentit considérablement la dissolution de la calcite (autour de  $10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>/s à pH = 7 [18]) mais très peu celle des feldspaths (pour l'anorthite, environ  $10^{-11}$  mol/m<sup>2</sup>/s à pH = 7 [18] ou  $3 \cdot 10^{-12}$  mol/m<sup>2</sup>/s à pH = 8 et 25 °C [19]). Toutefois, il faut ajouter que, pour les plagioclases, les mesures de vitesses de dissolution sont effectuées en régime stationnaire, obtenu après environ 500 h de dissolution [15, 19], c'est-à-dire sur des périodes extrêmement plus longues que les 2 heures considérées ici. De plus, la vitesse de dissolution initiale de l'ion Ca<sup>2+</sup> de ces matériaux est nettement plus élevée que la vitesse en régime stationnaire, de l'ordre de soixante fois pour une vitesse mesurée après 24 heures [19], ce qui peut donner une vitesse de dissolution des ions Ca<sup>2+</sup> à 24 heures de l'ordre de  $10^{-10}$  voire  $10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup> s. Des données pour des temps plus courts ne sont hélas pas disponibles, car ce type d'étude est réalisé par des géologues afin d'évaluer les vitesses d'érosion des roches, dont les échelles de temps sont donc autrement plus longues. Néanmoins, des analyses de surface sur des labradorites après 12 heures d'attaque acide montrent clairement une diminution des teneurs en Ca<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> sur des

épaisseurs de 50 nm [20], ce qui suggère une dissolution très rapide de ces éléments dans les premières couches cristallines.

Enfin, les études géochimiques précitées sont réalisées en réacteur ouvert où l'eau est constamment renouvelée, ce qui évite les phénomènes de saturation et permet aussi de maintenir un pH constant. Ces conditions différentes de celles de nos essais, où un enrichissement progressif en cations du milieu se produit, ce qui ralentit les dissolutions, suite à la compétition entre espèces pour l'accès aux sites d'échanges cationiques à la surface des granulats, et limite ainsi le nombre de protons actifs [15, 18]. De plus, les concentrations en cations  $\text{Ca}^{2+}$  obtenues après attaque acide correspondent à environ 10 000 mg/kg pour 10 g attaqués dans 200 ml, soit 500 mg/l, et se rapprochent des limites de solubilité à pH neutre, ce qui pourrait expliquer la réactivité plutôt faible des roches calcaires.

Avec toutes ces réserves, les mesures réalisées montrent finalement que les ions  $\text{Ca}^{2+}$  relargués par les roches calcaires sont environ dix fois moins nombreux qu'attendus d'après les valeurs de la littérature, alors qu'ils sont environ cent à mille fois plus nombreux dans le cas des feldspaths.

Quoiqu'il en soit, il faudrait étudier de manière plus précise les cinétiques de dissolution de ces espèces et réaliser un bilan d'espèces complet, avant de conclure sur l'origine du peu de différences observées entre les roches calcaires et les feldspaths réactifs. Cela permettrait de mettre en évidence d'éventuels problèmes de solubilité, mais aussi de vérifier l'influence d'autres espèces non dosées, telles que  $\text{Al}^{3+}$  (provenant notamment de la dissolution des feldspaths) ou  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , dissocié ou non, provenant de la dissolution des roches silicatées.

### Analyses d'eau sur prélèvements *in situ*

Dans le projet OPTTEL, trois des granulats étudiés ci-dessus ont été choisis pour leur forte réactivité (A003 et A006) ou leur faible réactivité associée à une forte teneur en argiles (A008), afin d'évaluer leur comportement dans des GE. Nous avons profité des essais de compatibilité pour réaliser des prélèvements d'eau *in situ*.

Les prélèvements sur GE permettent de donner une idée de la représentativité des essais de laboratoire ci-dessus. Ainsi, les eaux prélevées à la PCG ont été analysées de manière à déterminer leur pH, leur teneur en matières en suspension (MES ou extrait sec) et leur teneur en cations (tableau VI et tableau VII). Dans l'étude préliminaire, une analyse plus fine a été effectuée et des paramètres tels que la granulométrie des fillers, la conductivité, le dosage en anions et les matières volatiles en suspensions (MVS) ont été déterminés (tableau VI).

**TABLEAU VI**

**Analyse de l'eau prélevée lors des essais préliminaires sur la GE10 : matières en suspension (MES), diamètre médian des MES (d50), matières volatiles en suspension (MVS), conductivité, pH et teneurs en ions. Comparaison avec les valeurs calculées d'après les analyses réalisées sur les fillers microdiorite A003 [remontée pH à 120 min (fig. 1) et potentiel basique (tableau V)]**

		GE10 t = 0 h	GE10 t = 4 h	Eau du réseau	Microdiorite (calculé)
MES	g/l	11,6	4,8		
d50	µm	11,8	14,1		16,8
MVS	%	9,2	9,2		
Conductivité	mS/cm	6,5	6,5		
pH		7,1	7	7,7	5,7
$\text{Ca}^{2+}$	mg/l	1 011	1 023	53	809
$\text{Mg}^{2+}$	mg/l	108	110	8	13
$\text{K}^+$	mg/l	73	63		31
$\text{Na}^+$	mg/l	170	184		12
$\text{Cl}^-$	mg/l	2 064	2 143	25	
$\text{SO}_4^-$	mg/l	241	274	35	

**TABLEAU VII**

**Analyse de l'eau prélevée lors des essais sur les GEget et comparaison avec les valeurs calculées d'après les analyses réalisées sur les fillers [remontée du pH à 120 min (fig. 1) et potentiel basique (tableau V)]**

Nature pétro-graphique	Formule	Eau totale (ppc)	Prise (ml)	Extrait sec (%)	pH	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)
Microdiorite	GE111	6,9	316	0,8	6,5	229	91	997	2
A003	GE112	6,9	296	2,6	6,7	257	106	1 492	3
		<i>calculé</i>			5,7	11	29	863	13
	GE121	8,9	426	0,6	6,5	185	65	800	2
	GE122	8,9	414	2,1	6,7	186	77	905	3
		<i>calculé</i>			5,7	9	23	669	10
Gneiss	GE211	5,9	166	1,7	4,7	445	228	1 855	4
A008	GE212	5,9	164	2,0	4,7	454	253	1 948	3
		<i>calculé</i>			3,2	30	29	239	37
	GE221	7,9	288	1,4	4,5	346	220	1 210	1
	GE222	7,9	298	2,3	4,3	399	244	1 355	1
		<i>calculé</i>			3,2	22	22	179	27
Rhyolite	GE311	6,8	228	0,9	6,9	267	245	865	1
A006	GE312	6,8	228	2,9	6,8	432	279	1 415	3
		<i>calculé</i>			5,8	18	18	948	8
	GE321	8,8	353	1,0	6,9	206	183	538	1
	GE322	8,8	358	3,3	6,9	219	210	1 021	1
		<i>calculé</i>			5,8	14	14	732	6

### ***pH des eaux prélevées***

Le pH des eaux prélevées est systématiquement plus fort d'une unité que celui obtenu par remontée de pH dans une émulsion après 120 min, ce qui correspond à peu près à une dilution par un facteur 10, qui résulte des effets conjugués de l'eau de préhumidification et du rapport filler/émulsion qui sont différents dans les essais de laboratoire et dans la réalité.

Ainsi, la quantité de filler dans l'enrobé (entre 6 et 9 % – tableau III) est de l'ordre de celle de l'émulsion, d'où un rapport filler/émulsion d'environ 1/1 alors qu'il est de 2/10 dans l'essai de laboratoire, soit 5 fois plus fort. De plus, les granulats sont d'abord humidifiés avec l'eau du réseau (pH = 7,7) avant d'être mis en contact avec l'émulsion acide, ce qui engendre une teneur en eau totale environ 1,5 à 2 fois supérieure à celle apportée par l'émulsion, c'est-à-dire une dilution par un facteur de l'ordre de 2 (tableau III). Il en résulte une concentration de filler dans l'émulsion supérieure d'un facteur voisin de 2,5 par rapport à l'essai de remontée du pH. L'augmentation du pH d'une unité, qui correspondrait à un facteur 10, est donc plus forte que prévu. Le test de remontée du pH dans une émulsion est donc moins sévère que dans l'application, vis-à-vis de la neutralisation de l'acide de l'émulsion.

Ces effets de la concentration sont montrés sur la figure 3, où il apparaît aussi clairement que le niveau de réactivité dépend de la concentration en filler. Il convient donc d'optimiser la concentration en filler pour être représentatif de l'application visée [12].

Les eaux prélevées contiennent toutes du filler en suspension. Dans le cadre des essais préliminaires, 11,6 g/l ont été pesés sur la GE sans stockage, et 4,8 g/l après stockage (tableau VI). Le filler cor-

respondant avait un diamètre médian de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$ , c'est-à-dire plutôt plus fin que le passant à 80  $\mu\text{m}$  du sable de la microdiorite de la Noubleau A003, de diamètre médian 16,8  $\mu\text{m}$  (tableau IV). Une faible quantité de matières volatiles en suspension (MVS) a été observée. Durant le plan d'expérience, les eaux des mélanges à forte teneur en émulsifiant (GEge2) comportaient toutes de l'émulsion diluée et présentaient un plus fort extrait sec de couleur noire, témoin de la présence d'émulsion de bitume en quantité non négligeable. Ainsi, l'extrait sec de la solution GE222 (2,3 %) est soluble à 96 % dans le trichloréthylène.

### ***Ions présents***

Les anions majoritaires sont les chlorures, provenant de la phase aqueuse de l'émulsion. En effet, environ 0,8 % (par rapport à l'émulsion) d'acide chlorhydrique à 33 % sont utilisés pour obtenir un pH initial des phases aqueuses en présence de l'amine grasse de 1,8 (tableau II). Cela représente 6,4 g/l d'ions chlorure en phase aqueuse qui sont ensuite dilués dans l'eau d'ajout (tableau III) pour donner une concentration finale théorique de 2,74 g/l, soit une quantité proche des 2,1 g/l observés (tableau VI). En parallèle, des ions sulfates en fortes quantités (240 mg/l) sont aussi dosés. De fortes quantités d'anions sont donc présentes. Les carbonates, qui proviennent à la fois de la dissolution du carbonate de calcium et de la dissolution de  $\text{CO}_2$  atmosphérique, n'ont hélas pas été dosés, alors qu'ils ont une influence sur les cinétiques de dissolution [19].

Les cations dosés dans l'eau essorée sont essentiellement des ions  $\text{Ca}^{2+}$  (tableaux VI et VII).

Afin de comparer ces résultats à ceux décrits ci-dessus, il suffit de calculer la quantité de cations attendue au vu des essais d'attaque acide (tableau V), en tenant compte de la masse totale de filler présente dans l'enrobé\*. Pour ce faire, il faut multiplier la masse d'ions relargués par gramme de filler (tableau V) par la masse de filler dans l'enrobé et diviser le résultat par la teneur en eau totale (tableau III). Cela permet d'obtenir les valeurs calculées données dans les tableaux VI et VII.

Ces valeurs calculées montrent que l'ensemble des cations, sauf  $\text{Mg}^{2+}$ , sont en quantités plutôt supérieures à celles mesurées lors de l'attaque acide des fillers pour la microdiorite A003 et la rhyolite A006, mais sont nettement supérieures pour les prélèvements à la PCG que lors de l'attaque acide (environ quatre fois plus) pour le gneiss des Maraîchères A008. Pour ce dernier, la teneur en eau naturelle du granulat était très élevée (2 % contre 1,1 % pour la microdiorite de La Noubleau et 0,5 % pour la rhyolite de Picampoix) au point que les GE à faible teneur en eau ont été fabriquées sans ajout d'eau de préhumidification. Aussi, l'eau présente dans les granulats initialement humides est beaucoup plus chargée en ions que l'eau du réseau ajoutée au malaxage, ce qui suggère que les cinétiques d'échange entre ce granulat et la phase aqueuse se poursuivent bien au-delà des 120 min de l'essai de laboratoire.

Cet effet cinétique ne s'observe toutefois pas sur le granulat microdiorite A003, vu qu'un temps de stockage de l'enrobé pendant quatre heures ne modifie que la quantité de matières en suspension, alors que le bilan ionique est inchangé (tableau VI).

Comme précisé ci-dessus, les ions  $\text{Mg}^{2+}$ , pourtant dosés en quantité non négligeable lors de l'essai d'attaque acide du granulat, sont quasiment inexistantes dans les eaux essorées des GE. Il est possible aussi que la procédure utilisée pour faire précipiter le tensioactif décrite dans [11] soit à l'origine de cette différence, puisque les essais préliminaires réalisés sans cette précaution donnent plutôt plus d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  que prévu (tableau VI).

Les dosages montrent bien aussi qu'augmenter la teneur en eau totale crée un effet de dilution qui diminue la quantité d'ions dans l'eau essorée (tableau VII). Toutefois, cet effet de dilution ne se retrouve pas sur les valeurs de pH, qui restent indépendantes de la teneur en eau totale dans le domaine de variation étudié.

Enfin, augmenter la quantité de tensioactif déplace les dosages en  $\text{Ca}^{2+}$  vers les plus fortes valeurs (tableau VII) et génère un plus fort extrait sec, suite à la présence systématique d'émulsion dans l'eau récupérée aux fortes teneurs en émulsifiant. Cette tendance est observée dans une moindre mesure sur les autres cations. Cela montre qu'il existe bien des réactions d'échanges entre les cations correspondant aux têtes polaires du tensioactif et les cations de la surface minérale, effet qui favorise la dissolution de la roche [18].

\* Ce calcul n'avait pas été fait dans une précédente communication [7] et les conclusions étaient donc erronées.

## Conclusion

Les résultats acquis au cours de cette étude montrent que :

- La nature pétrographique d'une roche et sa composition chimique ne donnent d'indications quant à sa réactivité que pour les compositions extrêmes, c'est-à-dire pour des roches siliceuses (telles que quartzite ou schiste siliceux) ou calcaires (telles que le calcaire franc ou le calcaire siliceux). Les roches siliceuses (pH faiblement acide ou neutre, faible potentiel basique) sont très peu réactives alors que les roches calcaires réagissent beaucoup (pH basique, fort potentiel basique).
- Pour les roches silicatées, la réactivité exprimée, soit en terme de pH des suspensions de fillers, soit en terme d'échanges de cations, est sans rapport avec la composition chimique et des roches pourtant à faibles teneurs en élément calcium relarguent parfois autant voire plus de  $\text{Ca}^{2+}$  que les roches calcaires lors d'une attaque acide. Un certain degré d'altération de la roche favorise un faible potentiel d'échange, en accord avec la réactivité en milieu basique [2].
- Les essais de laboratoire comme la remontée du pH ou le potentiel basique sont bien corrélés, ce qui montre qu'une simple mesure de pH est un bon indicateur de la capacité d'une roche à échanger des ions avec une phase aqueuse. Toutefois, les résultats obtenus et, notamment, les classements entre matériaux sont difficiles à interpréter en l'absence d'une étude cinétique qui permettrait sans doute de comprendre l'absence de différences observées entre les calcaires et certains feldspaths. Il faudrait de plus disposer d'un bilan d'espèce complet, puisque les ions  $\text{Al}^{3+}$  vraisemblablement relargués par les feldspaths mais pas par les calcaires, et qui sont très actifs du fait de leur charge, ne sont pas pris en compte, ni d'ailleurs la présence d' $\text{H}_4\text{SiO}_4$  sous forme dissociée ou non, résultant de la dissolution de  $\text{SiO}_2$ . Enfin, un bilan des anions présents serait également très instructif, et permettrait peut-être d'expliquer certaines différences.
- En l'absence de ces dosages supplémentaires, il apparaît que les cations dosés dans les solutions aqueuses de filler sont essentiellement des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , sauf pour les roches siliceuses non réactives pour lesquelles d'autres cations, majoritairement  $\text{K}^+$ , sont également présents. Une comparaison avec des prélèvements réalisés directement sur enrobé montrent que ces essais de laboratoire sont réalistes, même s'ils minimisent la quantité d'ion réellement observée, qui peut de plus être plus élevée du fait d'une forte teneur en tensioactif. Par contre, pour des granulats naturellement humides, les échanges ont eu le temps de se produire pendant des temps beaucoup plus longs que les deux heures de l'essai de laboratoire, et environ quatre fois plus d'ions sont présents.
- Cette étude montre en définitive que les échanges ioniques entre la phase aqueuse d'un enrobé à froid et les surfaces minérales sont très dépendants du couple émulsion/granulat, et qu'une bonne caractérisation de cette réactivité est nécessaire lors de la formulation. Les essais en cours sont prometteurs, mais nécessitent des compléments d'étude afin de mieux évaluer leur pertinence.

---

**Remerciements.** Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme européen de recherche BRITE-EURAM « OPTEL » BE-1516 : « Slow-setting cationic bituminous emulsions for construction and maintenance of roads » (<http://www.cordis.lu/brite-euram>).

Le développement du projet OPTEL a été possible grâce au financement de l'Union Européenne (DGXII), dans le cadre du IV<sup>e</sup> Programme Cadre BRITE-EURAM III. Le consortium OPTEL tient à exprimer ses remerciements.

Le consortium comportait les organisations suivantes Probisa, l'entreprise Jean Lefebvre (devenue Eurovia récemment), Nynas, CECA, le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, le Centre de Recherche Paul Pascal (CNRS) et l'université de Las Palmas (Iles Canaries).

Les auteurs tiennent à remercier toutes les personnes ayant contribué à l'étude. Merci à B. Brûlé, F. Leal-Calderon, M. Bourrel, F. Verzaro, J.-C. Fabre, M. Detrez, B. Duchesne et E. Tronc pour leur aimable collaboration dans la préparation de cet article, ainsi que les personnes suivantes pour la réalisation des essais :

– Les essais à la PCG ont été effectués par S. Bouron et F. Travers, assistés de P. Bernier et O. Burban. – Les analyses d'eau ont été réalisées par D. Demare, M. Legret, M. Druon B. Duchesne et M. Detrez.

Enfin, Didier Lesueur était au LCPC, division Matériaux et structures de Chaussées, durant la réalisation de ce travail.

- [1] LESUEUR D., Le ROUX A., ODIÉ L., LEROUX C., SUCH Ch., POTTI J.J., CASTILLA J.F., Caractérisation de la réactivité de granulats routiers vis-à-vis d'émulsions de bitume. I. Analyse pétrographique, *Bulletin des laboratoires des Ponts et chaussées*, **246-247**, septembre-octobre-novembre-décembre **2003**, pp. 5-18.
- [2] LE ROUX A., THIÉBAUT J., GUÉDON J.-S., WACKENHEIM C., *Pétrographie appliquée à l'alcali-réaction*, Études et recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées, **OA-26**, Paris, **1999**.
- [3] BOURREL M., VERZARO F., Contrôle de la rupture des émulsions de bitume dans les applications routières, *Revue Générale des Routes*, **761**, **1998**, pp. 58-63.
- [4] POTTI J.J., LEROUX C., Algunas claves en el mecanismo de rotura y toma de cohesión de las mezclas densas en frío. Primeros resultados de la tarea 3 del proyecto Optel, *Compte-rendus du 10e Congreso Ibero-Latinoamericano del Asfalto*, Séville, **1999**.
- [5] DELFOSSE F., ECKMANN B., LE ROUX A., LEROUX C., ODIÉ L., POTTI J.J., SANCHEZ POLO J., Caractérisations des granulats vis-à-vis des phénomènes de rupture des émulsions dans les enrobés à froid, *Revue Générale des Routes*, **798**, **2001**, pp. 64-69.
- [6] MOUTIER F., Mélanges hydrocarbonés à l'émulsion – Étude du départ d'eau à l'aide de la Presse à Cisaillement Giratoire, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **90**, **1977**, pp. 61-70.
- [7] LESUEUR D., Predicting the in-place compacity of cold mixes, *Comptes-Rendus 2e Eurasphalt & Eurobitume Symposium*, Barcelone (Espagne), **2**, **2000**, pp. 315-325.
- [8] LESUEUR D., Emulsion/aggregate interactions through water analysis, *Comptes-Rendus 2e Eurasphalt & Eurobitume Symposium*, Barcelone (Espagne), **2**, **2000**, pp. 326-334.
- [9] NF ISO 10 390, *Qualité du sol – Détermination du pH*, novembre **1994**.
- [10] NF T 90 008, *Qualité de l'eau – Mesure du pH*, février **2001**.
- [11] LESUEUR D., *Formulation d'enrobés à froid – Étude de la compactibilité de graves-émulsion*, rapport OPTEL/LCP/D9001/1, **1999**.
- [12] DELFOSSE F., PIERRE M.-L., QUINTON C., ECKMANN B., Émulsions de bitume pour enrobés à froid : Essais de remontée de pH, *Comptes-rendus 3e Congrès mondial de l'émulsion*, Lyon, **2002**.
- [13] BOURREL M., VERZARO F., Mécanismes de rupture d'émulsions routières de bitume, *L'Act. Chimique*, **2-3**, **1996**, pp. 42-48.
- [14] ALKATTAN M., OELKERS E. H., DANDURAND J.L., SCHOTT J., An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from 1 to 3 and temperature from 25 to 80 °C, *Chem. Geol.*, **151**, **1998**, pp. 199-214.
- [15] STILLINGS L.L., BRANTLEY S.L., Feldspar dissolution at 25 °C and pH = 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **59**, **1995**, pp. 1483-1496.
- [16] RIMSTIDT J.D., Quartz solubility at low temperatures, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **61**, **1997**, pp. 2553-2558.
- [17] WELCH S. A., ULLMAN W.J., Feldspar dissolution in acidic and organic solutions: compositional and pH dependence of dissolution rates, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **60**, **1996**, pp. 2939-2948.
- [18] STUMM W., Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition, *Colloid Surf.*, **A120**, **1997**, pp. 143-166.
- [19] BERG A., BANWART S.A., Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering, *Chem. Geol.*, **163**, **2000**, pp. 25-42.
- [20] NESBITT H.W., SKINNER W.M., Early development of Al, Ca and Na compositionnal gradients in labradorite leached ion pH 2 HCl solutions, *Geochimica Petrochimica Acta*, **65**, **2001**, pp. 715-727.