

# Caractérisation et quantification de la fraction réactive dans les pouzzolanes volcaniques

**Hervé PICHON**

Docteur de l'université Joseph-Fourier  
Grenoble I

**Pierre GAUDON**

Enseignant-chercheur

**Ali BENHASSAINE**

Professeur

**Olivier ETERRADOSSI**

Enseignant-chercheur

Laboratoire Poudres, microstructures,  
macrostructures, mines, gisements  
École Nationale Supérieure des Techniques Industrielles  
et des Mines d'Alès (Gard)

## RÉSUMÉ

La technique de dosage par dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique des verres silico-alumineux solubles, utilisée jusqu'ici sur des céramiques et des cendres volantes, a été appliquée avec succès aux matériaux volcaniques. Pourtant cette technique reste très sensible à l'influence de la proportion de fines particules et au degré de cristallinité des silicates naturels. Dans le cas des scories, nous considérons cette technique comme efficace pour des poudres non micronisées dont la répartition granulométrique est contrôlée. Du fait de la solubilité négligeable des microcristaux, la phase soluble peut être assimilée au verre volcanique.

La composition chimique de la phase minérale résiduelle permet donc de calculer celle de la phase vitreuse. Cette phase amorphe ne possède pas la même composition chimique que la roche totale. Il n'est pas possible de déduire l'une de l'autre.

La quantification des amorphes par diffraction X ne semble adaptée que dans un très petit domaine de composition chimique autour de celle des étalons.

**MOTS CLÉS :** 32 - Pouzzolane - Réaction (chim.) - Dosage (chim.) - Volcanique - Dissolution - Diffraction - Rayon X - Sélection - Verre - Granulométrie (granularité).

## Introduction

À l'origine, le terme pouzzolane désigne l'ensemble des matériaux volcaniques émis puis déposés en milieu aqueux. Ceux-ci ont subi une induration par altération essentiellement zéolitique. Les cendres volcaniques des environs de Pouzzoles (Italie) ont été utilisées dès le VII<sup>e</sup> siècle avant J.-C. comme matériau formant un liant avec la chaux. On désigne actuellement par pouzzolane un matériau siliceux ou silicoalumineux qui ne possède par lui-même aucune vertu liante mais qui, sous forme broyée et en présence d'eau, réagit chimiquement avec la chaux et l'eau, à température ordinaire, pour former des composés possédant des valeurs liantes. Pourtant, le caractère pouzzolanique est empiriquement corrélé à la teneur en phase non cristalline silicatée des matériaux.

La réactivité des pouzzolanes volcaniques (aspect chimique de la pouzzolanité) est fonction de la nature et de la proportion des phases qui les composent. Parmi celles-ci, on retrouve le verre volcanique, très sensible au pH basique développé par la chaux en solution et qui tend à se dissoudre par attaque calcobasique.

Le principe même de la différenciation magmatique postule une différence de chimisme entre cristaux exprimés et composition totale, mais peu de données existent sur la composition des verres des pouzzolanes volcaniques. Ce travail tente de faire le point sur le dosage dans les pouzzolanes volcaniques de la fraction soluble potentiellement réactive (le verre), dosage basé sur une attaque ménagée à l'acide fluorhydrique. Le terme pouzzolane ne désignera, par la suite, que les pouzzolanes naturelles : tufs, ponces, cendres et scories.

## Présentation des matériaux

Un échantillonnage a été réalisé en vue de constituer un ensemble de matériaux silicoalumineux naturels variés par leur chimisme et leur minéralogie. Il comprend des matériaux du Devès, de la chaîne des Puys et des monts Dore. À des fins de comparaison, y figurent également des sous-produits de la sidérurgie composés de la même manière d'une phase non cristalline à tendance silicoalumineuse et de cristaux. Ces roches ont été utilisées sous forme broyée. Le tableau I résume les principales caractéristiques minéralogiques et granulométriques des matériaux sélectionnés.

Les analyses chimiques conduisent à répartir l'ensemble des pouzzolanes naturelles en quatre groupes distincts, selon la classification de Lebas [1] (fig. 1) :

- une population hyposilicique, basique,  $\text{SiO}_2 < 40 \%$  (Groupe I) ;
- une population basique  $42 \% < \text{SiO}_2 < 49 \%$  (basanites et basaltes) (Groupe II) ;
- une population acide  $54 \% < \text{SiO}_2 < 56 \%$  (hawaites et trachytes) (Groupe III) ;
- une population sursaturée  $\text{SiO}_2 > 70 \%$  (rhyolites) (Groupe IV).

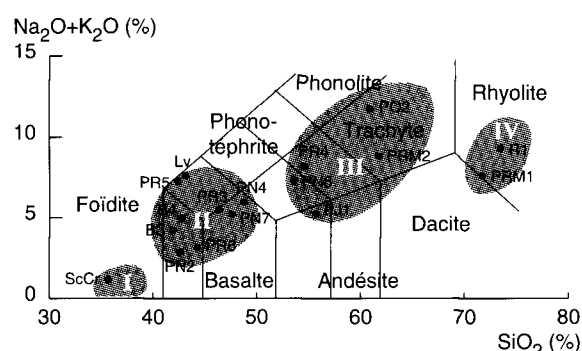


Fig. 1 - Répartition géochimique des volcaniques selon Lebas.

TABLEAU I  
Matériaux volcaniques sélectionnés

Roches	Phases majeures	Phases mineures	D <sub>75</sub> (μm)	D <sub>50</sub> (μm)	D <sub>25</sub> (μm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
PN8	SCORIES	verre, Ol., Pyx.	11,1	5,3	5,3	0,95
PN4		verre	12,1	5,6	2,3	0,97
PR5		verre, Pyx., Néph.	9,4	4,3	1,6	1,46
PR6	EN	verre, Néph.	16	7,4	2,9	0,99
PR4		verre, Mag.	9,9	4,7	2	1,15
PN2	CÔNE	verre, Ol., Pyx.	8,9	4,7	2	1,42
PN7		verre, Pyx., Pl.	9,9	5	2	1,15
PR3		verre, Pl.	9,3	4,6	2	1,32
ScCr		verre, Pyx., Ol.	24,4	7,7	2,3	1,09
PRM1	PONCES	verre fibreux, Pl.	12,2	6	2,9	0,59
PRM2		verre fibreux, Pl.	14	7	3,1	0,65
PO2		verre spongieux, Pl.	10,4	5,3	2,6	0,67
PJ1		verre spongieux, San.	23,7	10,1	4,1	0,54
R1	VERRE	verre, San., Pl.	20,1	10	4,4	0,41
B4	BASALTES	verre, Pyx., Mag.	10,3	5,1	2,1	1,21
B3		Pl., Pyx., analc.	10,2	5	2,2	1,09
Lv		Pl., Pyx.	9,7	4,9	2,2	1,17

Pl. : plagioclases ;  
Néph. : néphéline ;  
San. : sanidine ;  
Analc. : analcime ;

Pyx. : pyroxènes ;  
Biot. : biotite ;  
Arg. : argiles ;

Ol. : olivines ;  
Qtz. : quartz ;  
Mag. : magnétite ;

Amph. : amphiboles ;  
Felds. : feldspaths ;  
Hblde. : homblende.

## Les techniques de caractérisation

### Méthodologie

L'observation microscopique des lames minces en lumière polarisée ne permet pas de quantifier la phase vitreuse, du fait de l'existence d'une importante proportion de microlites de très faible taille perturbant l'extinction caractéristique du verre. Pour pallier ce problème, nous avons utilisé deux techniques utilisant les caractéristiques cristallographiques et chimiques des structures minérales peu ou pas ordonnées :

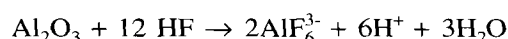
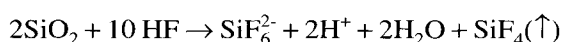
- la dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique diluée contrôlée par la microscopie électronique, laquelle permet de caractériser l'état de conservation des cristaux après attaque et par la diffraction de rayons X. Ces contrôles confirment la dissolution des phases non cristallines et l'absence de néoformation, en tenant compte de l'influence de la répartition granulométrique.

- l'étude morphologique des bruits de fond de diffraction de rayons X, caractéristiques des phases amorphes [2]. La quantification de chaque espèce cristalline devient très complexe dans ce type de matériaux, car ils comprennent trop d'espèces.

De plus, la complexité des caractéristiques diffractométriques de ces minéraux conduit à un phénomène de superposition systématique et empêche toute quantification par intégration de pics.

### Dissolution sélective

Cette méthode proposée par Ricke et Shade [3] et utilisée plus récemment par Murat et al. [4], consiste à suivre la cinétique de dissolution complexante des silicoaluminates amorphes dans une solution d'acide fluorhydrique diluée adaptée à nos matériaux. La dissolution de la phase amorphe silicoalumineuse s'effectue selon les réactions types suivantes :



Partant du principe que la vitesse de dissolution des composés amorphes est plus rapide que celle des phases cristallines, nous pouvons distinguer ainsi les proportions de phases solubles [5] en quantifiant et caractérisant les résidus d'attaque.

On obtient les courbes de matière dissoute en fonction du temps d'attaque  $\Delta m/m_0$  (%) = f(t),  $\Delta m$  étant la perte de masse de l'échantillon. Ce type de courbes se décompose en trois parties (fig. 2) :

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

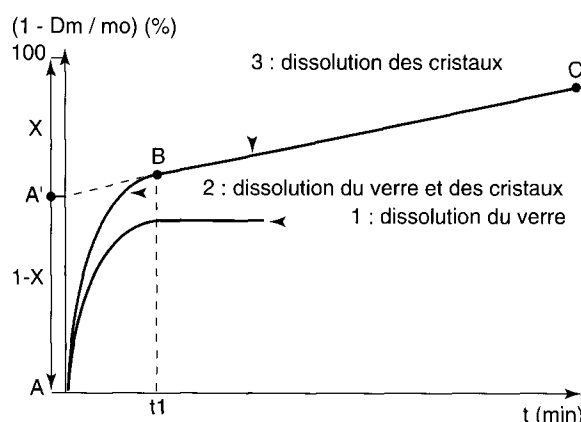


Fig. 2 - Courbe de dissolution sélective des pouzzolanes dans HF 1 %.

L'extrapolation à  $t = 0$  de la partie linéaire BC permet d'évaluer la fraction soluble du mélange par excès.

Nos essais ont été effectués avec 200 ml d'acide fluorhydrique à 1 % (+ 3 gouttes de  $\text{HNO}_3$  à 5 %) pour 1 g de matériau broyé, pendant 40 min à 25 °C. La répétitivité des résultats est fonction de l'homogénéité du matériau brut broyé ; elle est de  $\pm 2$  %. Les produits cristallisés récupérés à partir du point B ne comportent pratiquement plus de verre. Leur analyse permet d'obtenir la composition des phases solubles par calcul à partir de l'analyse totale du produit et de la teneur en verre.

### Diffraction de rayons X

Les phases cristallines se traduisent en diffraction par un certain nombre de réflexions fines traduisant un ordre à grande distance. Lorsque cet ordre disparaît, les pics s'élargissent indépendamment de l'effet granulométrique (minéraux mal cristallisés) jusqu'à se fondre en un dôme de diffusion caractéristique des composés amorphes. Pour évaluer ce dôme, nous l'avons isolé des diffractogrammes par lissage d'une courbe passant par les points bas du diagramme (fonction « Background » du logiciel DIFFRAC-AT).

Les dômes ainsi isolés varient en taille, en forme et en position ; ils ont été caractérisés par :

- la position angulaire du maximum d'intensité ( $\theta$  maxi) ;
- la largeur à mi-hauteur au-dessus du bruit de fond vrai, considéré comme linéaire entre 12 °2 $\theta$  et 50 °2 $\theta$  environ (lm) ;
- l'intensité du dôme intégrée au-dessus de ce bruit de fond (en grisé sur la fig. 3).

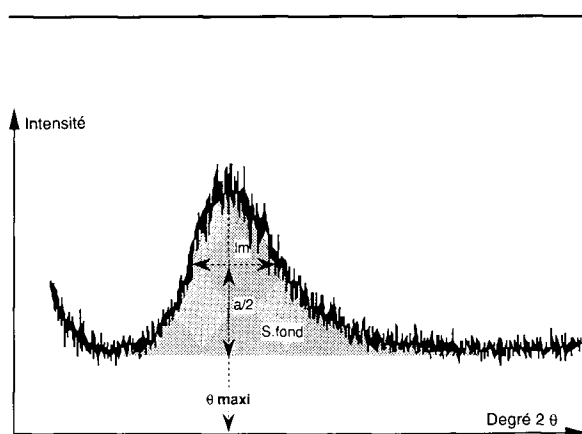


Fig. 3 - Détermination des paramètres du dôme des amorphes.

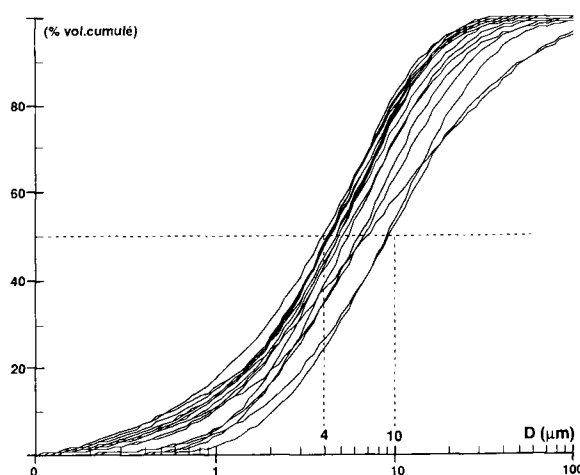


Fig. 4 - Répartitions granulométriques des matériaux étudiés.

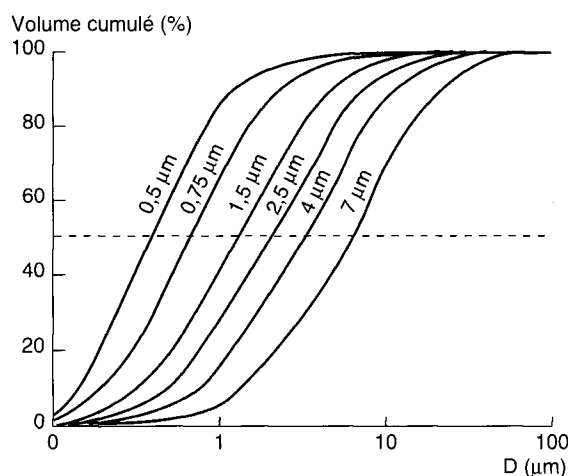


Fig. 5 - Répartitions granulométriques théoriques utilisées.

## Influence de la granulométrie sur la quantification du verre volcanique

### Présentation

Les poudres ont été obtenues par broyage ménagé et montrent le même profil granulométrique avec des diamètres médians ( $D_{50}$ ) compris entre 4 et 10  $\mu\text{m}$  (fig. 4). Du fait de la finesse de nos poudres, nous pouvions craindre une influence de la granulométrie sur le rendement de dissolution. Nous avons donc défini un modèle de dissolution en respectant les caractéristiques granulométriques et la répartition verre-cristaux afin d'analyser les comportements de nos matériaux broyés. Des travaux expérimentaux ont montré l'influence de la granulométrie des matériaux sur les rendements de dissolution [6] [7]. Nous avons donc effectué une simulation théorique des comportements dans l'acide fluorhydrique en se reposant sur les observations (fig. 9, 10 et 11). Nous nous attachons essentiellement à l'effet de taille des particules pour évaluer son impact sur la précision de la correspondance entre matière soluble apparente et teneur en phase non cristalline. Nous considérons que l'effet d'amorphisation, classiquement invoqué, ne peut s'exprimer du fait des très faibles temps de broyage utilisés (20 à 30 s).

### Paramètres

Pour notre modélisation, nous avons tenu compte d'une part de la granularité (répartition en 200 classes granulaires), et d'autre part, des cinétiques de dissolution des fractions cristallines et amorphes.

Nous avons sélectionné une courbe granulométrique type, analogue à celle de nos poudres. Nous avons fait varier le diamètre médian par translation (fig. 5) en conservant la même répartition granulométrique.

Nous avons considéré une répartition verre-cristaux homogène pour chaque classe.

En ce qui concerne les vitesses d'attaque, l'ensemble de nos observations ont montré que pyroxènes, olivines, micas, quartz ne révèlent aucune figure d'attaque à 20 min et que leurs cinétiques de dissolution ( $V_{\text{diss}} < 0,005 \mu\text{m}/\text{min}$ ) sont 200 fois moins rapides que pour un verre siliceux ( $V_{\text{diss}} > 1,3 \mu\text{m}/\text{min}$ ) [8], à l'exception des plagioclases ( $V < 0,02 \mu\text{m}/\text{min}$ ) visibles sur des trachytes cristallines.

En accord avec ces résultats, le modèle tient compte des vitesses de dissolution suivantes :

- $V_{\text{diss}} (V) \approx 1 \mu\text{m}/\text{min}$  pour le verre volcanique ;
- $V_{\text{diss}} (Cx) \approx 0,005 \mu\text{m}/\text{min}$  pour la fraction cristalline.

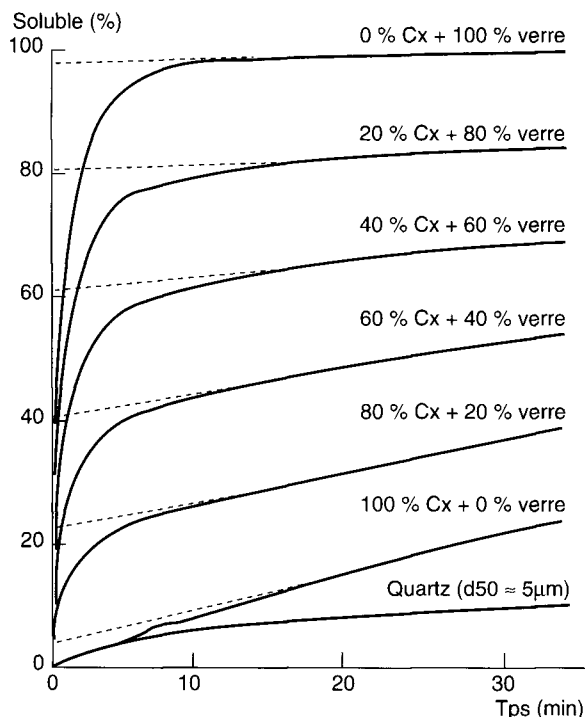


Fig. 6

Fig. 6 - Courbes théoriques de dissolution pour différents mélanges à  $D_{50} = 7 \mu\text{m}$ .

Fig. 7 - Variation de la teneur apparente en phase amorphe en fonction du diamètre médian.

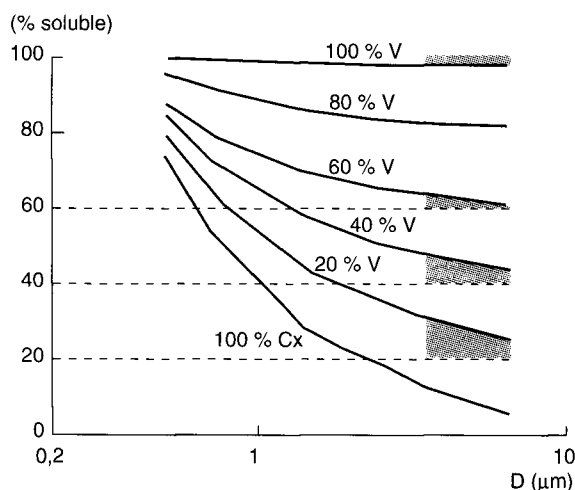


Fig. 7

## Résultats

Les courbes obtenues pour différents rapports verre-cristaux à diamètre médian constant (fig. 6) montrent que l'ordonnée à l'origine (teneur apparente) diffère de la teneur théorique. L'écart à cette valeur, dû à la dissolution rapide de la fraction ultrafine cristalline (activation surfacique), est d'autant plus grand que la teneur en verre est faible.

Si nous considérons l'influence de la proportion de matière amorphe et de la granulométrie (fig. 7), nous montrons que la variation entre les teneurs apparentes (% soluble) et théoriques devient très importante lorsque le diamètre médian est inférieur à  $3 \mu\text{m}$ , confirmant ainsi les précédents résultats obtenus sur les cendres volantes [7].

La synthèse de l'ensemble de ces variations (fig. 8) permet d'évaluer la différence entre la matière soluble et la quantité de verre théorique. Nous observons l'évolution des pentes avec le diamètre médian.

Nous constatons que pour (fig. 8) :

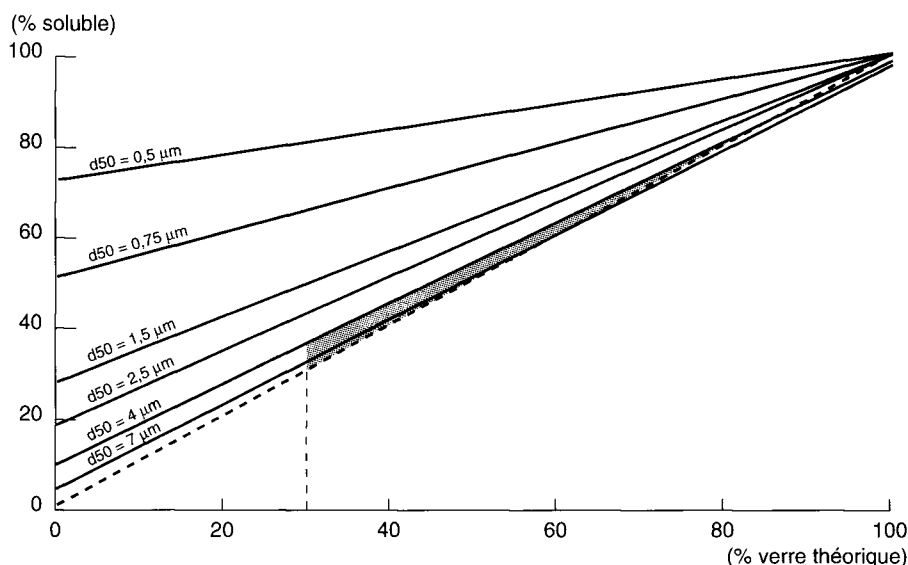
- un  $D_{50} = 7 \mu\text{m}$ , nous avons un surdosage  $< 3 \%$  pour une teneur théorique en verre  $> 30 \%$  ;

- un  $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ , nous avons un surdosage  $< 7 \%$  pour une teneur théorique en verre  $> 30 \%$  ;
- un  $D_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ , nous avons un surdosage  $< 12 \%$  pour une teneur théorique en verre  $> 30 \%$ .

Il faut remarquer que les erreurs sont maximisées par rapport aux attaques réelles, pour les raisons suivantes :

- nous avons surestimé la vitesse d'attaque des phases cristallines classiques ; ce fait est illustré par la courbe expérimentale de dissolution obtenue à partir de quartz broyé de granulométrie équivalente (fig. 6) ;
- nous avons considéré une répartition verre/cristaux homogène pour chaque classe et sur l'ensemble de la population granulométrique ; dans la réalité, du fait de la fragilité du verre et de la microstructure des volcanites, la matière amorphe tend à se concentrer dans les fractions fines et ultrafines. Son attaque en sera d'autant plus rapide (rendement supérieur avant 5 min) et l'effet des fines cristallines sera atténué ;
- nous avons étudié chaque particule comme monophasique. Dans la réalité, les grains sont un

Fig. 8 - Relation entre verre théorique et fraction soluble dans HF 1 % selon la granulométrie.



amalgame de cristaux englobés dans du verre volcanique ayant pour effet de réduire la surface réactionnelle des cristaux (effet d'enrobage).

En conclusion, compte tenu des répartitions granulaires réelles utilisées dans ce travail et de l'ensemble des remarques ci-dessus, nous pouvons prétendre que l'estimation des teneurs en verre de nos matériaux sera faite avec une erreur par excès de 5 %. Cette erreur est liée à la mise en solution des phases cristallines dans la fraction fine des courbes granulométriques. On retiendra que l'essai de dissolution sélective est sensible à la taille et à la répartition des tailles des particules, ainsi qu'à leur microstructure interne. Travailler sur des matériaux trop fins (micronisés) entraîne une surestimation systématique du « verre ».

## Résultats et discussions

L'étude microscopique à diverses échelles des résidus de dissolution issus de l'attaque sélective dans l'acide fluorhydrique a révélé des fragments de cristaux (déjà visibles sur le matériau brut) et une concentration de microcristaux automorphes insoupçonnés révélés par l'attaque et seulement visibles en microscopie électronique. Parmi ces formes automorphes de 0,5 à 100 µm, nous rencontrons :

- des plaquettes losangiques de plagioclases (< 20 µm) ;
- des tablettes (en cercueil) d'olivine (< 20 µm, fig. 11) ;

- des bâtonnets allongés associés en amas bacillaires, en rosettes (< 100 µm, fig. 9 et 10) ;
- des octaèdres à faces creuses typiques des titanomagnétites (< 20 µm, fig. 11).

L'ensemble des microcristaux (< 10 µm) peu visibles en microscopie optique, constituent la fraction cristalline la plus importante des volcanites à tendance hyaline, et sont le plus souvent maclés en pelotes. Il est à noter que les formes xénomorphes assimilées au verre volcanique ne se rencontrent que dans les fractions grossières (> 300 µm). Elles illustrent le déchaussement très rapide des cristallites (fig. 10). On note l'absence de figures de corrosion (cupules de dissolution) ou mise en évidence de plans de faiblesse cristalline (clivage, maclage) sauf dans le cas des composés feldspathiques.

Après 20 min, les clivages de feldspathoïdes et de plagioclases sont révélés en creux, puis à 60 min des cupules de dissolution sont détectées sur l'ensemble des plaquettes observées. De ce fait, pour des matériaux feldspathiques à tendance cristalline, l'équilibre entre la bonne résistance à l'acide des pyroxènes et de l'olivine, et la faiblesse à moyen terme des plagioclases, assure globalement une bonne estimation du taux de verre, même par excès.

De plus, l'ensemble des observations confirment l'absence de produits de néoformation. Aucune reprécipitation siliceuse (gels) ou fluorée (cubique), pourtant très caractéristique par leurs habitus, n'a été détectée en microscopie électronique et en diffractométrie de rayons X (fig. 12).

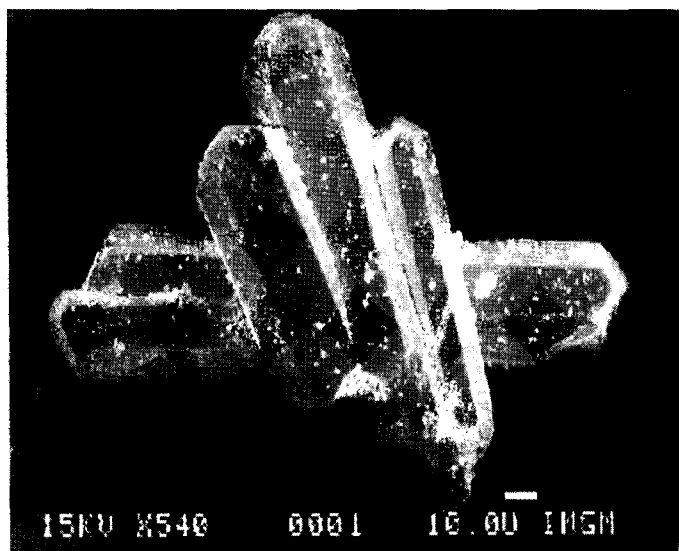


Fig. 9 - Pyroxènes après attaque à l'acide fluorhydrique (1 %).

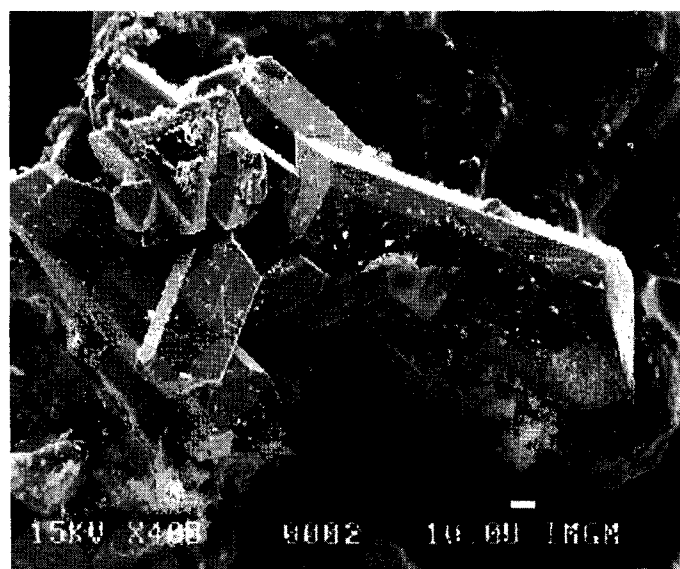


Fig. 10 - Pelotes de microcristaux de pyroxène associées à des octaèdres de magnétite (attaque HF 1 % sur scories broyées ScCr).

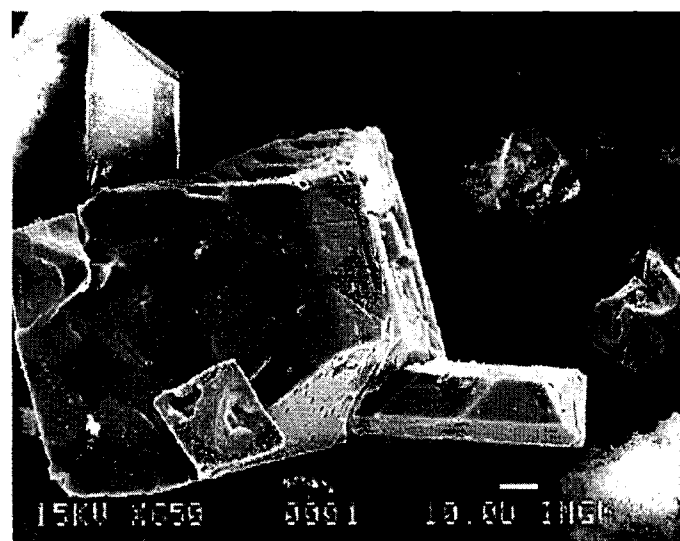


Fig. 11 - Octaèdre de magnétite développé sur un cristal d'olivine englobant des pyroxènes (attaque HF 1 % sur scories broyées ScCr).

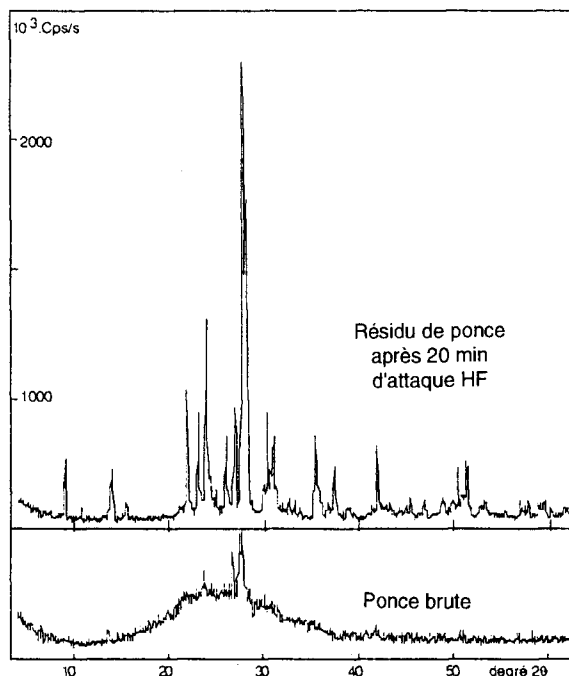


Fig. 12 - Analyse en diffraction de rayons X.

La composition de la fraction résiduelle et la proportion de soluté dans l'acide permettent d'évaluer la composition de la fraction soluble donc du verre (tableau II). Il en ressort que la composition soluble diffère de celle du résidu dans des proportions importantes. L'étude chimique du système « matériau global-résidu-fraction soluble » met en évidence les faits suivants (fig. 13 et 14) :

- Na, K, et Rb passent rapidement en solution au bout de 15 min d'attaque tandis que Ca, Mg, Ti, Ni, Cr et V se concentrent dans les résidus solides [9] ;
- le soluté s'enrichit en silice et alumine selon le groupe de matériaux considérés.

Au cours de la cristallisation fractionnée des liquides magmatiques, les minéraux précoces (pyroxènes, olivines, magnétites) piègent les composés compatibles (Ca, Mg, Ti, Ni, Cr, V) en les incorporant au sein de leur structure cristallographique. À l'inverse, les éléments incompatibles (Na, K, Rb) se concentrent dans le liquide résiduel de cristallisation. Après un phénomène de trempe à l'air ou à l'eau, ce liquide silicaté alcalin se transforme en verre volcanique. Donc en fonction du degré de cristallisation et du type de minéraux formés, pour des matériaux de même composition, le verre associé peut avoir une composition très variable. L'étude chimique comparée des résidus d'attaque et de la fraction solubilisée rend bien compte de ce mécanisme de différenciation. Les coefficients de partage entre résidus (~cristaux) et soluté (~verre) des éléments majeurs et traces sont conformes aux modèles classiques de fractionnement géochimique de la cristallisation fractionnée des matériaux magmatiques effusifs (volcanites).

TABLEAU II - Caractéristiques géométriques du dôme des amorphes en diffraction X et composition chimique du verre

	Angle (°2θ)	Surface (Cps. °2θ)	Largeur (°2θ)	Fraction soluble (%)	Composition du verre (%)			
					SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
PN8	26,65	693	13,67	35	53,8	16,8	5,1	3,2
PN4	27,03	790	15,21	52	57,4	13,7	4,7	3,1
PR5	28,10	400	12,60	57	45,5	14,7	5,2	2,2
PR6	27,20	450	15,80	18	45,3	18,9	0	0,3
PR4	25,93	960	15,83	55	63,5	21,2	7,1	4,5
PN2	24	370	10	50	45,3	17,9	2,0	1,5
PN7	30,49	550	14	46	49,7	18,8	5,2	2,6
PR3	26,97	331	11,20	38	60,8	29,4	8,8	4,9
ScCr	26,97	331	11,20	72	34	27	0,7	0,1
PRM1	24,30	1500	11,08	32	56,3	21,2	1,9	5,7
PRM2	24,36	1670	10,85	69	63,3	16,2	1,8	5,4
PO2	24,95	1830	12,55	88	52,6	17,5	6	6,3
PJ1	25,69	1380	12,46	65	61	16,2	1,5	3,8
R1	23,37	2000	11,14	22	78,2	14,4	4	6,1
B4	27,70	440	16,90	53	45	20,1	5,7	3,7
B3	26,60	230	13,85	33	64,7	11,8	4,7	2
Lv	26,50	500	11,29	57	42,4	16,3	7,5	2,8
Laitier	30,57	1040	12	75	38,9	10	0,5	0,2
FDS	21,50	3800	8,48	90	95	2,5	0	0

Fig. 13 - Partage de la silice et de l'alumine entre résidu et soluté.

Fig. 14 - Partage des alcalins et alcalinoterreux entre résidu et soluté.

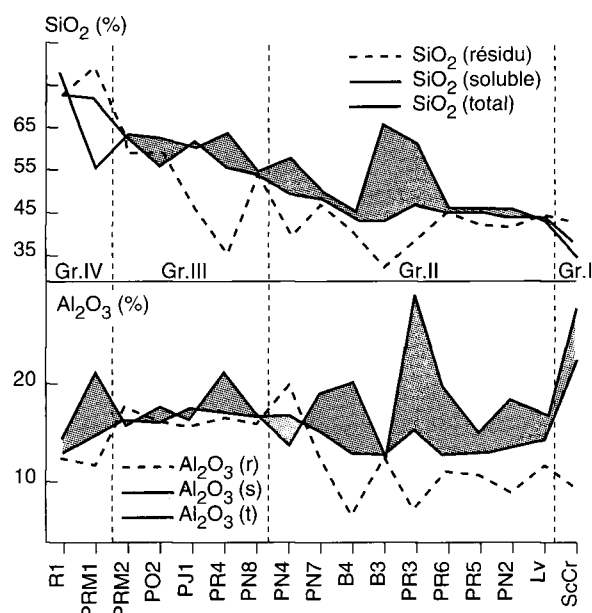


Fig. 13

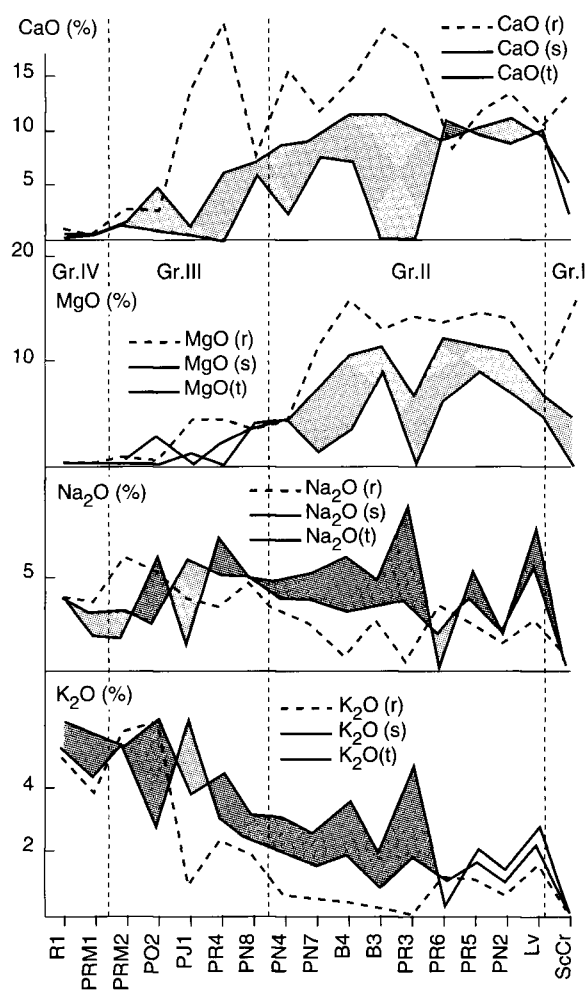


Fig. 14



Ce fractionnement et ces descriptions des résidus, observés lors de la dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique des matériaux volcaniques, confirment une dissolution préférentielle du verre volcanique classique aux dépens des cristaux. Nous confortons l'assimilation de la fraction soluble au verre, en illustrant que la composition de cette fraction hyaline peut différer fortement de celle du matériau global.

Le caractère pouzzolanique a été longtemps associé à la proportion de verre volcanique, or il apparaît que sa composition n'est pas associée à celle du matériau. En conséquence, l'éventuelle activité pouzzolanique doit être mise en relation avec la composition et la teneur de la fraction amorphe soluble, et non plus avec la composition générale de la roche.

Après avoir mis en évidence la diversité chimique des verres volcaniques, nous avons tenté de confirmer cette différence en les caractérisant par diffractométrie de rayons X (fig. 15).

L'intensité du dôme est variable dans de larges proportions mais elle semble indépendante des teneurs en verre. Ces résultats vont à l'encontre de nombreux travaux sur le dosage de la phase vitreuse par diffractométrie, pour lesquels la surface du dôme est représentative de la concentration en phase amorphe quelle que soit la nature de celle-ci [10].

On peut objecter que les coefficients d'absorption massiques sont différents d'une roche à l'autre et qu'il faudrait donc corriger les intensités. Ce coefficient, calculable à partir de la composition chimique, ne varie en fait que de 1 à 1,5. Sa prise en compte n'améliore pas la relation entre la surface du dôme et les teneurs en verre.

La position angulaire du sommet du dôme varie entre  $22^\circ 2\theta$  et  $32^\circ 2\theta$  (anticathode Cu ;  $\lambda K\alpha = 1,5406\text{\AA}$ ). La largeur à mi-hauteur s'étale de  $9^\circ 2\theta$  à  $20^\circ 2\theta$ . Il apparaît (fig. 16) que la relation entre largeur à mi-hauteur et position du dôme de diffusion est sensible au rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (tendance I) et à la teneur en alcalins (tendance II) [11].

Par ailleurs, comme déjà signalé [12] [13], la position du sommet du dôme est globalement liée aux alcalins et alcalino-terreux modificateurs de réseau (fig. 17), quoique avec une très forte dispersion. Partant d'un verre siliceux ou silicoalumineux, la présence d'ions modificateurs de réseau décale le sommet du dôme vers les grands angles.

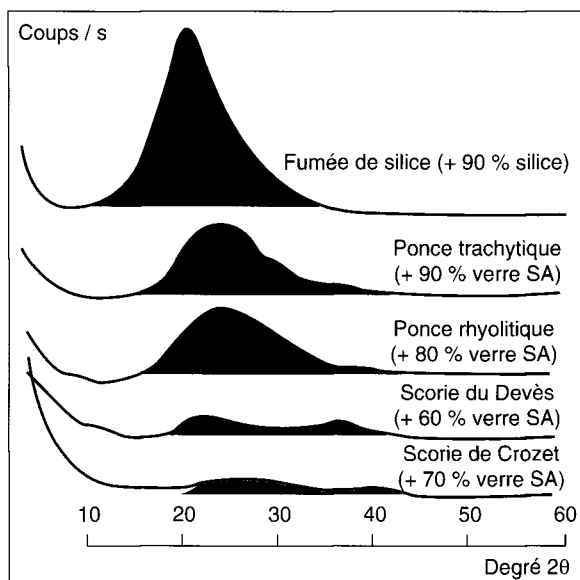


Fig. 15 - Aspect du dôme de diffusion sur quelques diffractogrammes.

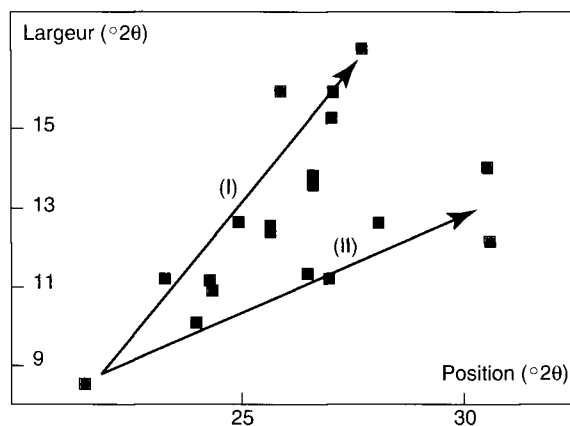


Fig. 16 - Influence de la composition du verre sur ses caractéristiques diffractométriques.

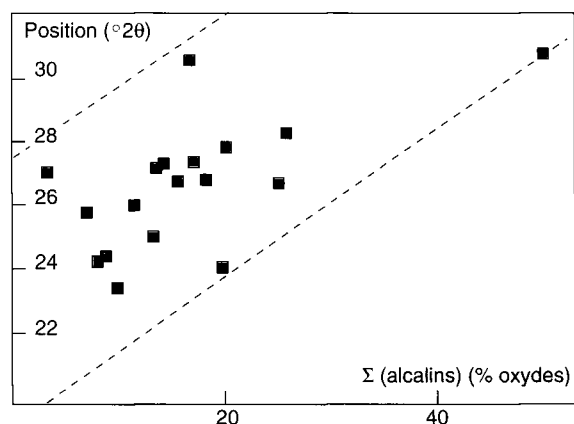


Fig. 17 - Déplacement angulaire en fonction de la teneur du verre en alcalins.

## Conclusion

La technique de dosage des amorphes par dissolution sélective dans l'acide fluorhydrique, utilisée jusqu'ici sur des matériaux artificiels, s'applique également sans problèmes particuliers aux pouzzolanes naturelles. Il apparaît que le verre volcanique de ces pouzzolanes possède une composition différente de leur composition globale. Il n'est pas possible de déduire l'une de l'autre. En conséquence, une classification des pouzzolanes du point de vue de la réactivité chimique doit s'orienter vers une fonction de la composi-

tion chimique de la phase vitreuse, soluble, potentiellement réactive uniquement, et non plus la composition générale de celles-ci.

La mesure par dissolution sélective est fortement dépendante de la granularité des matériaux testés et du contraste de solubilité entre verre et phases cristallines.

L'ensemble des données recueillies semble s'opposer à l'utilisation du dôme des amorphes en diffraction X pour effectuer une quantification, à moins de se limiter à un domaine de composition chimique très étroit.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] LE BAS M.J., LE MAITRE R.W., STRECKEISEN A., ZANETTIN B. (1986), A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram, *Jour. of Petrology*, vol. 27, 3, pp. 745-750.
- [2] LAPAQUELLERIE Y. (1987), Utilisation de la diffractométrie X pour la détermination des constituants amorphes dans les sédiments marins (silice biogène, cendres volcaniques), *Clay Minerals*, 22, pp. 457-463.
- [3] RIEKE R., SHADE W. (1930), Ueber die Bestimmung des Mullitgehaltes von Porzellanen auf chemischen Wege und die Zwischen dem so ermittelten Mullitgehalt und den Eigenschaften des Porzellans. *Ber. deut. Keram. Gesell.*, vol. 11, 3, p. 427.
- [4] MURAT M., ARNAUD Y., EL MOUSSAOUITI M. (1984), Détermination des teneurs en aluminosilicates cristallisés dans les cendres volantes et les mullites synthétiques, *Silicates industriels*, vol. 53, 6, pp. 127-135.
- [5] DRIOUCHE M., MURAT M. (1988), *Dissolution des phases du système silice-alumine dans HF dilué. Établissement d'un diagramme binaire de conductivité*, C.R. Acad. Sci. Paris, t. 307, S.II, pp. 251-254.
- [6] MURAT M., ARNAUD Y. (1988), Dissolution d'une cendre silicoalumineuse dans HF diluée. Influence du broyage. *Silicates industriels*, vol. 53, 3-4, pp. 43-48.
- [7] GOUT R., SOUBIES F., BOULEAU A., LURDE C., (1974), Influence de la granulométrie et de la cristallinité sur la vitesse de dissolution de l'hématite dans l'acide chlorhydrique, *Cah. ORSTOM, PEDOL*, vol. 12, 3-4, pp. 289-295.
- [8] BERGMAN I., (In ILER) (1979), *The chemistry of Silica*, Wiley Inter Sci. Public., New-York, 835 p.
- [9] PICHON H. (1994), *Le système « pouzzolanes naturelles-chaux-eau » à 38 et 100 °C*, Thèse, Univ. Grenoble.
- [10] CRESPO A. (1975), *Étude par diffraction X de matériaux amorphes et partiellement cristallisés*, Thèse, Univ. Toulouse.
- [11] DIAMOND S. (1983), On the glass present in low-calcium and high-calcium fly ash, *JCCR, USA*, vol. 13, 13, 459.
- [12] MACCARTHY G.J., SWANSON K.D., KELLER L.P., BLATTER W.C. (1984), Fly-ashes and combustion residue, *JCCR, USA*, vol. 14, 471 p.
- [13] HEMMINGS R.T., BERRY E.E. (1988), *On the glass in coal fly ashes : recent advances*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 113, pp. 3-38.

### ABSTRACT

#### The characterization and quantification of the reactive fraction in volcanic pouzzolan material

The technique of batching by selective dissolution of soluble silicoaluminous glass in hydrofluoric acid, employed up to the present on fly ash and ceramics, has been successfully applied to volcanic materials. But this technique is very sensitive to the influence of the proportion of fine particles and the degree of crystalline structure of the natural silicates. In the case of slag, the technique is considered effective for non-micronized powders whose particle size distribution is controlled. In this case the share of microcrystals in the soluble fraction, which is comparable with the volcanic glass, is negligible.

The chemical composition of the residual mineral phase therefore makes it possible to calculate that of the vitreous phase. This amorphous phase does not have the same chemical composition as the whole rock : the one cannot be deduced from the other.

The quantification of the amorphous phases by X-ray diffraction seems to be appropriate only in a very limited range of chemical composition close to that of the reference materials.