

Activité sulfatique dans les bétons consécutive à l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats

Synthèse bibliographique

Loïc DIVET
Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers
Section Analyse et expertise des matériaux
Service Physico-chimie des matériaux
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

RÉSUMÉ

L'influence néfaste des pyrites présentes dans les granulats sur la durabilité des bétons est évoquée dans la littérature. Toutefois, les publications sont peu nombreuses. De plus, les données restent souvent empiriques et limitées à un diagnostic de l'état de la structure.

De cette étude bibliographique, il ressort que les facteurs d'altération majeurs peuvent se situer à deux niveaux :

- La morphologie, la surface spécifique ainsi que la nature des sulfures de fer sont des paramètres qui interviennent directement dans la cinétique d'oxydation de la pyrite.

- À l'échelle du béton, il apparaît également que les caractéristiques pétrographiques des granulats et la perméabilité du béton ont un rôle primordial.

Toutefois, deux conditions sont simultanément nécessaires à l'apparition et à l'évolution de cette réaction : un environnement humide et la présence d'oxygène dissous.

Cette synthèse montre qu'il subsiste encore une large méconnaissance des mécanismes réactionnels fondamentaux qui régissent la réaction dans le milieu du béton, notamment le rôle du pH de la solution interstitielle du béton.

MOTS CLÉS : 32 - Béton hydraulique - Granulat - Soufre - Étude bibliographique - Oxydation - Altération (matér.) - Pétrographie - Perméabilité /Pyrite.

Introduction

De par le monde, de nombreuses structures en béton sont touchées par des réactions pathologiques entre liants et granulats, principalement par des réactions alcali-silice. Ces mécanismes entraînent une fissuration anarchique du béton, pouvant à la limite compromettre l'aptitude au service des ouvrages concernés.

La prise de conscience en France du risque dû à ces réactions remonte à la fin des années soixante-dix. Ces désordres concernent essentiellement des barrages et des ouvrages routiers. Actuellement, le nombre de ponts atteints est estimé à environ 200, dont trois ont d'ailleurs dû être démolis.

Une étude récente de Larive et Louarn [1], réalisée sur dix-neuf ponts français dégradés, montre la coexistence systématique d'une alcali-réaction et d'une activité sulfatique. Cette dernière se manifeste toujours par la présence d'ettringite dite secondaire, par opposition à l'ettringite primaire se formant aux premiers âges de l'hydratation du ciment.

Les désordres observés sur les ouvrages sont le plus souvent attribués essentiellement à la réaction alcali-silice plutôt qu'au gonflement ettringitique. Or ces deux réactions sont pourtant néfastes au béton. C'est pourquoi il serait intéressant de déterminer les origines de l'activité sulfatique.

Cette dernière peut provenir de trois sources différentes :

- les agressions venant du milieu extérieur riche en sulfates, ce qui semble peu plausible pour les dix-neuf ouvrages diagnostiqués ;
- la formation d'ettringite secondaire et/ou de thaumasite fissurante, suite à un traitement thermique insuffisamment maîtrisé du béton frais pour accélérer son durcissement, ce qui n'est pas le cas pour les ouvrages ;
- l'oxydation lente des pyrites contenues dans certains granulats. Les sulfates formés seraient alors susceptibles de réagir, entre autres, avec les aluminates et la chaux du ciment pour former de l'ettringite expansive. Cette hypothèse a été soutenue dès 1987 par Deloye [2], qui estime que cette chaîne de réaction est une deuxième cause possible d'expansion interne du béton venant se combiner avec l'alcali-réaction.

Indépendamment, la nouvelle norme **NF P 18-541** [3] applicable aux granulats pour bétons hydrauliques indique que la teneur en soufre total exprimée en SO_3 ne doit pas dépasser 1 %, soit 0,75 % en pyrite. Ce seuil a été relevé par rapport aux spécifications de l'ancienne norme **NF P 18-301**, qui limitait la teneur en soufre total à 0,4 % en SO_3 . De plus, il pourrait être à nouveau majoré dans le cadre de la normalisation européenne.

Dans ce contexte, cet article présente une synthèse bibliographique des connaissances acquises sur l'oxydation de la pyrite.

Après une description de l'activité sulfatique dans les bétons, ce travail s'intéresse à l'identification des défauts caractéristiques dus à l'oxydation des pyrites. Puis on aborde la nature et les différentes formes de sulfures de fer rencontrés. L'oxydation de la pyrite est ensuite étudiée en examinant les facteurs qui conditionnent la vitesse de la réaction. Enfin, les principaux paramètres influents à l'échelle du béton sont analysés.

Généralités sur l'activité sulfatique dans les bétons

Les milieux les plus agressifs pour les bétons sont principalement salins et plus particulièrement sulfatiques. On peut alors observer des dégradations dans les ouvrages par fissuration et éclatement. Les sulfates représentent donc un risque majeur d'agression chimique pour le béton. L'action du sulfate de chaux a été signalée en 1887 par Candlot, qui l'avait constatée sur les mortiers des fortifications de Paris où les eaux étaient fortement séléniteuses.

Agressions dues à un environnement extérieur sulfatique [4] à [6]

Origine des sulfates

Les sulfates peuvent être d'origine naturelle, biologique ou provenir de pollutions domestiques et industrielles.

Ils sont présents naturellement dans les sols, où ils constituent un élément nutritif important des plantes. Leur concentration y est habituellement assez faible. Elle varie en moyenne entre 0,01 et 0,05 % du sol sec. Toutefois, il n'est pas rare de rencontrer des valeurs beaucoup plus élevées (supérieures à 5 %) dans certaines régions où le sous-sol contient du gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou de l'anhydrite, CaSO_4 . C'est le cas, par exemple, du bassin parisien.

Les sulfates présents dans les sols peuvent aussi provenir de la décomposition biologique aérobie de substances organiques contenant du soufre : engrais, plantes à la surface du sol. Le sulfate d'ammonium, particulièrement agressif, résulte de l'utilisation intensive des engrais dans l'agriculture.

Dans les environnements industriels (industrie chimique, fabrication des engrais, photographie), la pollution des eaux souterraines peut conduire à des concentrations très supérieures aux limites d'agressivité généralement admises.

Par ailleurs, près des sites industriels et dans les grandes agglomérations urbaines, la combustion des charbons et des fiouls, plus ou moins chargés en soufre, dégage du dioxyde de soufre qui, en présence d'oxygène et d'humidité, conduit à la formation d'acide sulfurique.

Enfin, l'eau de mer représente aussi une source de sulfates non négligeable. Pour l'océan Atlantique, la teneur en SO_4^{--} s'élève à 7,7 % de la salinité.

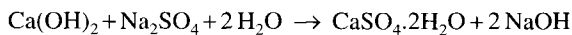
Processus d'attaque

La dégradation des bétons par les sulfates est due principalement à des phénomènes d'expansion en relation avec la cristallisation d'ettringite secondaire ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Cette dernière est à distinguer de l'ettringite primaire, obtenue aux premiers stades de l'hydratation du ciment et qui n'a pas d'action expansive.

La formation de l'ettringite peut être résumée de la manière suivante :

A. Formation de gypse dit secondaire par opposition au gypse primaire ajouté au ciment comme régulateur de prise. La formation du gypse secondaire résulte d'une réaction de substitution

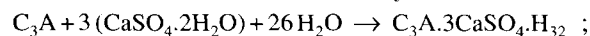
entre la portlandite et le sulfate. Par exemple, avec le sulfate de sodium, nous avons :



Si la teneur en sulfate et en calcium dans la phase liquide interstitielle du béton excède le produit de solubilité du gypse, ce dernier précipite. Le volume du produit précipité représente un peu plus du double de celui des solides de départ et une expansion peut se manifester.

B. Réactions entre le gypse secondaire et les aluminates de calcium du ciment formant l'ettringite. Plusieurs scénarii sont envisageables :

– soit à partir de reliquats de C_3A anhydre :



– soit à partir de l'aluminate tétracalcique hydraté C_4AH_{13} ou du monosulfoaluminate de calcium $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_{12}$.

Suivant la composition de la phase liquide, en particulier de la teneur en chaux, la cristallisation de l'ettringite peut être expansive ou non.

Dans les solutions riches en chaux, où sa solubilité est réduite selon les indications du tableau I, l'ettringite se forme *in situ* au contact des aluminates de calcium, en présence d'une quantité très limitée de solution fortement sursaturée. La vitesse de germination, très supérieure à la vitesse de croissance cristalline, conduit à la formation en masse de produits plus ou moins bien cristallisés. Le solide néoformé, dont le volume molaire est trois à huit fois plus élevé que celui du solide initial, suivant qu'il s'agit de C_3A ou de C_4AH_{13} , développe des contraintes très élevées dues aux pressions accompagnant sa formation.

TABLEAU I
Solubilité de l'ettringite, à 25 °C,
en fonction de la teneur en CaO de la solution

CaO (g/l)	0,056	0,112	0,168	0,224	0,670	1,080
$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_{32}$ (g/l)	0,255	0,165	0,115	0,080	0,030	0,002

Mécanisme d'expansion

Le mécanisme de gonflement ettringitique a fait l'objet de très nombreuses publications et l'on distingue essentiellement deux écoles de pensée.

Pour la première école, l'expansion résulte de l'absorption d'eau et du gonflement du gel d'ettringite qui l'accompagne [7], [8]. Il s'agit de pression osmotique. Les particules d'ettringite formées sont hydrophiles et expansives en présence de la solution interstitielle du béton. En effet, l'eau de la phase aqueuse interstitielle pénètre dans le gel parce que l'eau qui s'y trouve déjà possède un niveau d'énergie libre plus fai-

ble. Par conséquent, le système est gonflant. L'eau vient s'interposer entre les particules et augmente leur distance.

Pour la seconde école, l'expansion est provoquée par la croissance des cristaux d'ettringite selon la théorie trans-solution de Le Chatelier [9], [10]. Cette croissance se fait par diffusion d'ions en solution vers les extrémités libres des aiguilles d'ettringite. Le gonflement ettringitique est ainsi lié à la pression de cristallisation.

La loi de Riecke définit la pression de cristallisation comme le rapport de l'enthalpie libre de précipitation au volume molaire du précipité (AxBy) :

$$P = - \Delta G / V$$

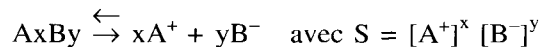
$$\text{or } \Delta G = -RT \ln \tau$$

avec :

R = constante des gaz parfaits,

T = température en Kelvin,

τ = taux de sursaturation, c'est-à-dire le rapport du produit ionique instantané ou réel au produit ionique du précipité à l'équilibre.



Lorsque le produit ionique réel $[\text{A}^+]^x [\text{B}^-]^y$ est supérieur au produit ionique à l'équilibre (égal à la constante S), la réaction va se produire dans le sens de la précipitation.

La pression de cristallisation est donc liée au taux de sursaturation par la réaction :

$$P = RT \ln \tau / V$$

Au moment de leur formation, les produits exercent une pression de cristallisation sur les faces croissantes des domaines cristallins. La valeur de la pression de cristallisation est directement liée à la valeur de la sursaturation du milieu. Elle est d'autant plus forte que le milieu est plus sursaturé. Elle peut atteindre des valeurs très élevées (70 à 200 MPa) par rapport à la résistance en traction du béton (de l'ordre de 3 à 6 MPa).

Activité sulfatique suite à un traitement thermique insuffisamment maîtrisé du béton frais

Plusieurs chercheurs allemands [11] à [13] ont étudié le problème de la fissuration des bétons préfabriqués dont le durcissement avait été accéléré par un traitement inadéquat à la vapeur. Une étude bibliographique a été réalisée par le Centre National belge de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'Industrie Cimentière (CRIC) [14].

Dans la vie d'un élément préfabriqué traité thermiquement, trois phases peuvent être distinguées :

- la période d'attente, à température ambiante, comprise entre la mise en place du béton frais et le début du traitement thermique ;
- le traitement thermique, généralement un étuvage à la vapeur ;
- la période d'utilisation, dans des conditions d'environnement spécifiques.

De ces recherches, il ressort que deux facteurs ont une grande influence sur le danger d'apparition de fissures pour des éléments exposés à l'humidité :

- la durée de la période d'attente ;
- la température atteinte lors du traitement thermique.

Influence de la durée de la période d'attente

Si la période d'attente n'est pas suffisamment longue, le ciment ne s'hydrate pas complètement. En particulier, l'aluminate tricalcique, dont l'hydratation est modifiée et ralentie par la présence d'ions sulfates provenant du régulateur de prise, n'a pas eu le temps de se combiner complètement au gypse en ettringite dite primaire.

De plus, la solubilité du sulfate de calcium diminuant avec une augmentation de la température, l'hydratation de l'aluminate tricalcique a tendance à se poursuivre en formant du monosulfate d'aluminate de calcium, avec persistance du gypse qui n'a pas réagi.

Lors de la mise en service ultérieure des éléments préfabriqués, n'ayant pas suffisamment mûri avant étuvage, et en présence d'humidité, les fissures et cavités laissées par la dilatation de l'eau lors du traitement thermique vont permettre la cristallisation d'hydrates. Il pourra s'agir d'une part de la portlandite, d'autre part des cristaux aciculaires d'ettringite et/ou de thaumasite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$).

Cette cristallisation se fait toujours perpendiculairement aux parois des fissures, ce qui contribue à leur élargissement. Il est important de noter que, suivant la température, il se forme à des vitesses variables des cristaux d'ettringite ou de thaumasite.

Entre 20 et 40 °C, l'hydrate qui cristallise dans les fissures est l'ettringite. Comme dans le cas d'attaque par les sulfates, la formation d'ettringite dans un béton durci se traduit par un gonflement, entraînant fissuration et dégradation.

À des températures voisines de 5 °C, il se forme préférentiellement de la thaumasite. Le gaz carbonique nécessaire à la constitution de cet hydrate provient de l'air et la silice vient soit des

silicates du ciment, soit des granulats. La formation de thaumasite provoque aussi une destruction du béton par gonflement.

Enfin, à une température voisine de 20 °C, et toujours en milieu humide, il se forme simultanément de l'ettringite et de la thaumasite.

Influence de la température lors du traitement thermique

Le traitement thermique accélère l'hydratation des silicates et aluminates de calcium, assurant un durcissement plus rapide du béton (effet recherché par le préfabricant). Toutefois, suivant la température atteinte lors de l'étuvage, les hydrates formés peuvent être différents et donner lieu à une recristallisation intempestive lors de l'utilisation des éléments en milieu humide. Si l'étuvage ne dépasse pas 60 °C, l'hydratation de l'aluminate tricalcique produit normalement de l'ettringite.

Au-delà de 60 °C, la formation d'ettringite est remplacée progressivement, en fonction de l'élévation de température, par celle du monosulfate. Ceci est à la fois dû à l'instabilité de l'ettringite au-delà de 60 °C et à la diminution de solubilité du gypse en fonction de l'élévation de la température, tableau II.

TABLEAU II
Solubilité du gypse en fonction de la température

Température (°C)	0	10	18	25	35	75	100
Solubilité (g/l)	1,756	1,926	2,016	2,085	2,105	1,880	1,690

À la température de 80 °C, il ne se forme plus d'ettringite dans un ciment en cours d'hydratation, et peu ou pas de monosulfate. La majeure partie du gypse restant se combine apparemment au silicate de calcium hydraté.

Cette liaison sulfate-silicate de calcium hydraté est toutefois peu stable. C'est ainsi que, dans le cas d'une utilisation en milieu humide d'éléments étuvés à trop haute température, il se produira la réaction entre le monosulfate et/ou les aluminates de calcium (anhydres ou hydratés) et les sulfates faiblement liés au silicate de calcium hydraté. Suivant la température environnante, il se formera préférentiellement, soit de l'ettringite, soit de la thaumasite, ce qui se traduira par un gonflement entraînant la dégradation du béton.

L'oxydation lente des pyrites contenues dans certains granulats

La source des sulfates peut être aussi interne au béton. Par exemple, il peut s'agir d'une pollution accidentelle des granulats due à l'utilisation de déchets de plâtre.

Mais souvent cet apport en sulfates provient des sulfures de fer, présents dans certains granulats lorsqu'ils s'oxydent. La teneur en soufre total, exprimée en SO_3 , des granulats est limitée en France à 1 % par la norme **NF P 18-541** [3]. En effet, des teneurs supérieures pourraient entraîner de graves désordres.

Le rôle néfaste des formations macroscopiques de sulfures de fer dans les granulats sur la durabilité des bétons est évoqué dans la littérature. Toutefois, les nombreuses publications abordant ce sujet concernent surtout l'attaque du béton à partir des sulfates produits par l'oxydation des pyrites contenues dans les roches et sols adjacents aux ouvrages.

Dégradation du béton due aux pyrites contenues dans le matériau sous-jacent

Quelques chercheurs ont étudié l'attaque du béton à partir des sulfates produits par l'oxydation des sulfures contenus dans les roches et sols adjacents aux ouvrages.

Nixon [15] décrit les causes du soulèvement de certains planchers de maisons de Teeside en Grande-Bretagne. Il l'explique par l'accroissement du volume des schistes utilisés comme remblai, associé à l'oxydation des pyrites et à la cristallisation du gypse. Dans les cas examinés par l'auteur, l'importance de l'attaque au niveau du béton semble mineure. Les examens en lumière réfléchie sur section polie lui ont permis d'estimer à environ 2 % la teneur en pyrite dans les schistes.

Grattan-Bellew et Eden [16] décrivent aussi le soulèvement d'un plancher du sous-sol d'une église d'Ottawa. Ils constatent que le béton à la base du plancher avait acquis une consistance spongieuse, à la suite de son attaque par une solution de sulfate produite par l'oxydation de la pyrite, contenue dans le schiste argileux sous-jacent. Les désordres sont apparus quinze à vingt ans après la construction. De plus, le béton adjacent a subi un lessivage acide suite à la production d'acide sulfurique au cours de la chaîne de réaction. Il en résulte un matériau poreux peu résistant.

Les mêmes auteurs soulignent qu'il est important de protéger le béton contre l'attaque des sulfates lorsqu'il se trouve en contact avec les schistes argileux susceptibles d'expansion. Les analyses réalisées sur ce matériau leur ont permis de quantifier une teneur en pyrite de 4,2 % (FeS_2).

Quénéé [17] relate l'éclatement du revêtement bétonné d'une canalisation d'un diamètre moyen de 2,50 m servant à évacuer des eaux usées dans la ville de Chambéry, après épuration. Ces désordres sont apparus quatre ans après la mise en service de

l'ouvrage par des éclatements en grandes plaques de plusieurs mètres carrés. Selon l'auteur, le point de départ de cette dégradation est l'oxydation des pyrites de la molasse (grès fin à éléments détritiques peu évolués) sous-jacente au béton, provoquant un gonflement du matériau par le biais d'une cristallisation importante de gypse. Il en déduit que les solutions sulfatées ont ensuite contaminé le béton du revêtement, en entraînant l'apparition d'ettringite gonflante à l'intérieur. De plus, il caractérise dans le béton une alcali-réaction.

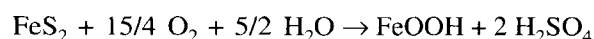
Dougherty [18] avertit du grand danger que représente la construction de structures sur des roches contenant des pyrites et décrit les effets pernicieux de ce minéral. Plusieurs planchers d'écoles ont été sujets à ce phénomène, notamment en Pennsylvanie et dans l'Ohio. Les dégradations se manifestent par des fissures au sein du plancher et concernent principalement des schistes houillers contenant des pyrites et de la marcassite.

Dégradation du béton due aux pyrites contenues dans les granulats du béton

Chaîne de réactions entraînée par l'oxydation de la pyrite

Les publications étudiant la dégradation des structures en béton par néoformation d'ettringite suite à une oxydation des pyrites sont peu nombreuses [2], [16] à [25].

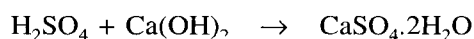
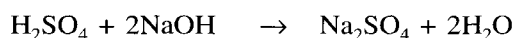
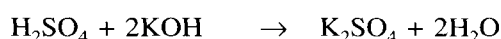
L'altération des pyrites par oxydation génère différentes espèces minéralogiques. Il faut signaler que cette réaction ne se produit qu'en présence d'oxygène et d'humidité :



La première conséquence importante de cette oxydation est liée à la production de goethite FeOOH , responsable des souillures brunâtres ou jaunâtres qui peuvent apparaître à la surface du béton.

La seconde conséquence, tout aussi importante, est la libération d'acide sulfurique qui va réagir avec les espèces minéralogiques voisines, en particulier celles de la pâte de ciment, et entraîner leur dissolution.

La solution interstitielle du béton étant très alcaline (pH 12,6 à 13,7), l'acide sulfurique formé sera immédiatement neutralisé par les hydroxydes de la solution interstitielle pour donner les réactions suivantes :

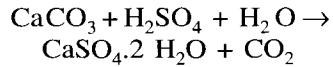


De même, de nombreux auteurs [2], [16] à [21] estiment que l'acide sulfurique réagit également avec la partie solide de la pâte de ciment et plus

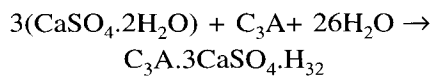
particulièrement avec la portlandite Ca(OH)_2 , pour donner naissance à du gypse :



Selon Quénée [17] et Thomas [22], la formation de gypse peut aussi résulter de l'attaque partielle par H_2SO_4 des granulats calcaires ou de la calcite de néoformation présente dans la pâte de ciment :



D'après plusieurs auteurs, l'attaque du béton par les sulfates provenant de l'oxydation de granulats sulfurés engendrerait la cristallisation d'ettringite secondaire, qui peut s'énoncer ainsi :



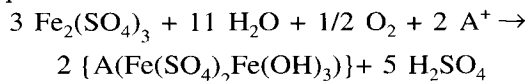
En revanche, De Ceukelaire [20] et Shayan [21] n'ont pas observé d'ettringite dans le matériau touché par l'oxydation des pyrites. En effet, la chaîne de réactions s'est arrêtée à la formation de gypse.

En résumé, cette chaîne de réactions entraînée par l'oxydation de la pyrite peut être globalement schématisée par la figure 1.

Ce processus réactionnel n'est pas limitatif, d'autant que dans le béton qui est un matériau à constituants multiples, diverses réactions complémentaires peuvent se dérouler.

En effet, de nombreux auteurs, [15], [16], [19] à [22] caractérisent par microscopie la présence dominante de dépôts jaunâtres de jarosite $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ qui est, selon les mêmes auteurs, un produit typique de l'altération des pyrites.

Selon Rossi [26], la formation et la précipitation de jarosite provient de l'hydrolyse du sulfate ferrique suivant la réaction :



La jarosite est un sulfate de fer complexe appartenant à la famille des minéraux de formule générale $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$. A représente un cation de valence 1 ou 2 (Na^+ , K^+ , H_3O^+ , Ca^{++} , Pb^{++} , ...), B est occupé le plus souvent par Al^{+++} ou Fe^{+++} et, XO_4 correspond aux anions du type SO_4^{--} , PO_4^{--} ou AsO_4^{--} .

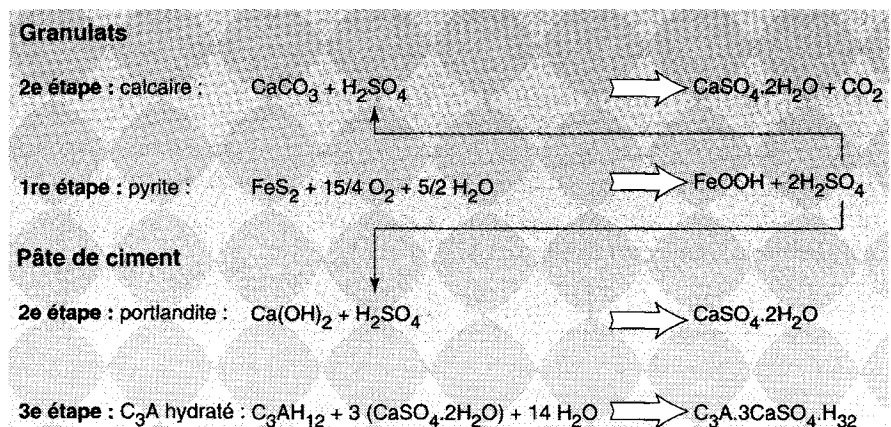
D'après le diagramme Eh-pH du système fer-soufre-eau (fig. 2) [27], le domaine de stabilité de la jarosite se situe entre le pH 0 et 6,5. Par conséquent, ce minéral ne sera jamais observé au coeur d'un béton, compte tenu du pH élevé de la solution interstitielle (pH > 12,6).

Nixon [15] et Grattan-Bellew [16] ont identifié la présence de jarosite dans le matériau sous-jacent du béton (à base de schistes). Suite à l'oxydation de la pyrite, le milieu se trouve à un pH acide, ce qui justifie la présence de jarosite. De même, De Ceukelaire [20] observe ce produit localisé uniquement à la surface du béton. Ceci peut s'expliquer par la carbonatation en peau du béton et la libération d'acide sulfurique au cours de l'oxydation de la pyrite, qui se traduit vraisemblablement par un pH neutre de la couche superficielle du béton.

Par ailleurs, d'autres produits sulfatés, mais en quantité nettement plus faible, ont parfois été identifiés, (Wiese et al. [28] ; Jigorel et Estéoule [29]). Il s'agit de l'halotrichite $[(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}]$, de la glauberite $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ et de la tamarugite $[\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. En général, les produits les plus fréquemment rencontrés lors de l'oxydation des pyrites sont la rouille sous toutes ses formes [goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), limonite ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ...], le gypse, l'ettringite et la jarosite essentiellement à la surface du béton.

Le mécanisme d'expansion et de dégradation du béton est le même que celui décrit précédemment p. 3. Il repose donc sur la pression de cristallisation de l'ettringite secondaire.

Fig. 1 - Chaîne de réactions dans le béton entraînée par l'oxydation de la pyrite.



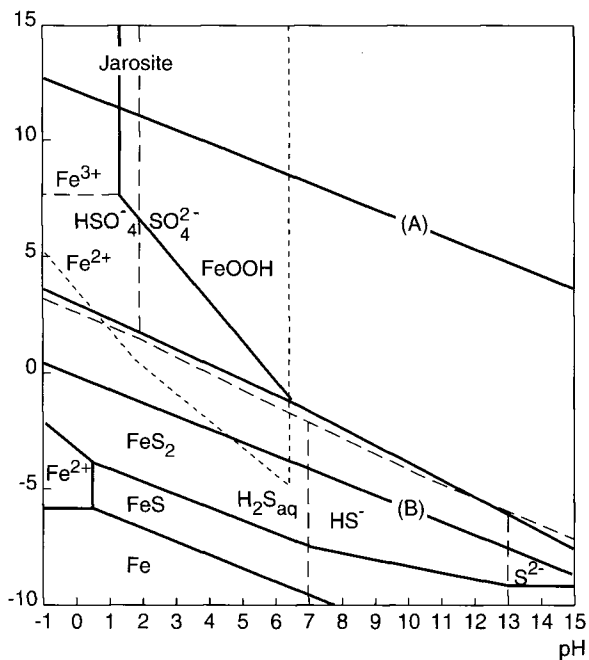


Fig. 2 - Diagramme Eh-pH du système fer-soufre-eau à 25°C : (—) ligne de séparation des composés solides, (— — —) ligne de séparation des espèces ioniques (---) domaine de stabilité de la jarosite. Les droites A et B représentent les lignes frontières de stabilité pour les deux couples redox de l'eau (et O_2/H_2O et H^+/H_2).

Typologie des désordres à la surface du béton

Les travaux publiés sur ce type de dégradation permettent d'identifier certains défauts caractéristiques. En effet, les désordres consécutifs à cette réaction peuvent apparaître de façon diverse suivant les structures examinées, mais plusieurs auteurs ont observé souvent les mêmes dégradations.

La fissuration et le faïençage apparaissent très fréquemment (fig. 3) [17], [19], [21], [22], [30] à [34]. Ils se rencontrent sur les parements des structures et sont généralement anarchiques. Néanmoins, la fissuration en réseau d'un ouvrage n'est pas une preuve suffisante de l'existence d'une oxydation des pyrites. En effet, elle peut être provoquée par d'autres phénomènes tels que le retrait, le gel-dégel, l'alcali-réaction ou une activité sulfatique d'origine différente.

Un autre défaut identifié est la formation de « pop-outs », encore dénommés petits cratères [19], [20], [33]. En effet, lorsque les granulats réactifs sont situés à proximité du parement, leur expansion peut provoquer l'expulsion d'une pastille de mortier. Cette dernière peut atteindre parfois un diamètre d'environ 1 à 2 cm, ce qui laisse alors un petit cratère au fond duquel on peut apercevoir le granulats altéré.

Le défaut le plus caractéristique est vraisemblablement la présence à la surface de la structure de taches jaunâtres ou brunâtres dues aux oxydes de fer [19] à [21], [24].



Fig. 3 - Mosaïque de fissures à la surface externe d'un mur en béton.

Shayan [21] et Quenee [17] observent sur certains ouvrages des déformations anormales. En effet, l'expansion du béton peut engendrer un gonflement d'une partie de la structure.

Un autre type de dégradation est rencontré par Berard et al. [19]. Il s'agit du décollement d'écaillles au niveau des mortiers de finition de certains murs de maisons.

Selon De Ceukelaire [20] et Shayan [21], les désordres provoqués par l'oxydation des sulfures de fer resteraient localisés au voisinage de la surface de la structure. Pour eux, la profondeur d'altération du béton peut atteindre 10 mm. Par contre, Berard et al. [19] détectent des fissurations plus profondes sur des murs de fondation de certaines maisons. De même, Deloye [2], Quénéé [17], Trivino [33] ainsi que Vazquez et al. [34] affirment que l'altération des pyrites est généralisée à l'intérieur du béton suite à la pénétration de l'eau et surtout de l'oxygène dissous à travers le milieu.

De Ceukelaire [20] et Trivino [33] constatent que l'exposition de l'ouvrage est un facteur déterminant. Les désordres apparaissent principalement sur les parois directement soumises aux intempéries, à la condensation ou aux coulures d'eau.

Nature des granulats

Les roches, les plus souvent mises en cause dans les ouvrages dégradés par l'oxydation des sulfures de fer ont des origines diverses. Toutefois, on peut en distinguer deux principales catégories :

- Les granulats calcaires (calcite et dolomite), qui concernent entre autres les bétons étudiés par Berard et al. [19] ainsi que Vazquez et al. [34]. Ils observent également la présence de schistes dans les granulats, qui atteignent 2 % de la totalité du granulat, voire dans certains cas 20 %. Selon Vazquez et al., le calcaire pur présente une faible porosité, ce qui lui confère une plus grande résistance à la transformation chimique. Par contre, les schistes sont plus poreux et altérables.

Deloye [2] estime que les pyrites, oxydées ou non, sont fréquemment associées à des argiles dans les calcaires, en particulier des illites. Ces dernières constitueraient avec la silice plus ou moins diffuse la majeure partie des impuretés du calcaire. Il avance l'hypothèse d'une synergie entre la chaîne de réactions due au soufre et une réaction alcali-silicate affectant principalement les illites.

- Les granulats à matrice silicatée. Ce sont des roches qui ont pour éléments essentiels des micas et des feldspaths, auxquels s'associent parfois du quartz, voire des pyroxènes. Pour les bétons étudiés dans la littérature, les gabbros, les schistes, micaschistes et gneiss constituent l'essentiel des granulats employés. En ce qui concerne les gabbros, Berard et al. [19] identifient la présence dans le gros agrégat d'environ 2 % de schistes argileux. La majorité des altérations évoquée dans les publications est liée à la présence constante de pyrites au sein des gravillons. Toutefois, Berard et al. ainsi que Trivino observent une oxydation des sulfures de fer due uniquement à la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$).

Enfin, il existe peu de données dans la littérature sur les teneurs en pyrites contenues dans les granulats impliqués par cette réaction. Néanmoins, Vazquez [34] estime un pourcentage de sulfure de fer dans les schistes oscillant entre 12 et 28 %, alors que dans le calcaire celui-ci ne dépasserait jamais 10 %. Pour la majorité des échantillons, il se situerait entre 2 et 3 %.

Nature, forme et origine des sulfures de fer

Plusieurs espèces cristallines de sulfure de fer ont été identifiées (tableau III) et elles peuvent être classées en deux grandes familles :

- le monosulfure ferreux FeS qui tolère de larges écarts à la composition stoechiométrique, tant par excès de fer, que par excès de soufre vis-à-vis du rapport 1/1. Les minéralogistes ont distingué principalement deux espèces différentes dont le rapport Fe/S est voisin de 1. La troilite, sulfure pour lequel le rapport Fe/S est sensiblement égal à l'unité, et la pyrrhotite qui contient toujours un excès de soufre par rapport à FeS ;
- le bisulfure FeS_2 qui se présente sous deux formes cristallines, l'une instable, la marcassite, et l'autre stable, la pyrite.

TABLEAU III
Les principaux sulfures de fer d'après Rossi [26]

Formule chimique	Fe (% massique)	S/Fe	Nom minéralogique
FeS	50	1	Troilite
$Fe_{10}S_{11}$	47,62	1,10	Pyrrhotite hexagonale
Fe_7S_8	46,67	1,14	Pyrrhotite monoclinique
Fe_9S_{11}	45	1,22	Smythite
Fe_3S_4	42,86	1,33	Greigite
Fe_2S_3	40	1,50	γFeS
$Fe S_2$	33,33	2	Pyrite, Marcassite

Le minéral le plus répandu dans les granulats du béton est la pyrite et ceux que l'on rencontre plus rarement sont la marcassite et la pyrrhotite.

La pyrite

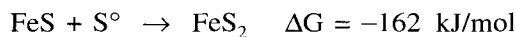
Contexte géologique de formation

La formation de pyrite au sein des terrains sédimentaires n'a lieu que dans des conditions particulières [35] à [38]. La réaction s'effectue en deux temps : tout d'abord il y a précipitation chimique du monosulfure de fer noir. La transformation en pyrite ne serait ensuite obtenue qu'en présence de H_2S et S° .

Pour précipiter les sulfures de fer (FeS), il faut qu'il y ait présence d'oxydes de fer détritiques, de sulfures et de matière organique. Cette dernière se décompose selon un processus bactériologique aérobie. Dans ces conditions, l'oxygène contenu dans les pores du matériau est complètement consommé, de sorte qu'un environnement réducteur anaérobie est créé. Ce milieu est alors pro-

pice au développement des bactéries anaérobies qui transforment les sulfates en d'autres formes réduites des composés soufrés (soufre, hydrogène sulfuré et sulfure). De même, le fer contenu dans les sols, sous forme de fer ferrique, est réduit en fer ferreux.

La dernière étape est la transformation du mono-sulfure de fer en pyrite selon la réaction très schématique :



La vitesse et les mécanismes de cette réaction ne sont pas parfaitement connus et plusieurs schémas réactionnels ont été proposés. En revanche, on sait que la pyrite ne serait obtenue qu'à pH neutre et en présence d'hydrogène sulfuré et de soufre. Si ces conditions ne sont pas réunies, la réaction n'a pas lieu et le monosulfure de fer cristallise alors en mackinawite ($\text{FeS}_{0,92}$ à $\text{FeS}_{0,96}$).

Compte tenu des conditions nécessaires à la formation de la pyrite sédimentaire, ce minéral se rencontre essentiellement dans les sédiments fins tels que les argiles ou les vases. De plus, la présence indispensable de sulfates localise la réaction principalement au sein des estuaires.

Au cours de l'érosion, les minéraux accessoires des roches auxquelles appartient la pyrite se sont accumulés suivant divers processus dans les roches sédimentaires.

En conclusion, la formation des pyrites dans les terrains sédimentaires nécessite une atmosphère réductrice (H_2S), un milieu anaérobie et un apport de matières organiques pour favoriser le développement des bactéries (fig. 4).

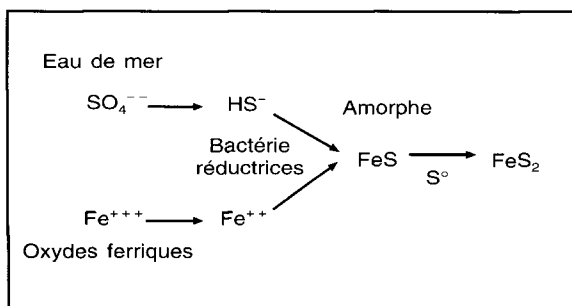


Fig. 4 - Diagramme de formation de la pyrite sédimentaire.

Structure et composition

La pyrite est la forme stable du sulfure de fer et la plus fréquente dans les roches. La maille est cubique, d'arête $a = 5,42 \text{ \AA}$, de groupe de recouvrement Pa_3 et contient quatre groupes FeS_2 . Le fer a un arrangement cubique à faces centrées et les centres des groupes S_2 se situent dans chacun des huit petits cubes d'arête $a/2$.

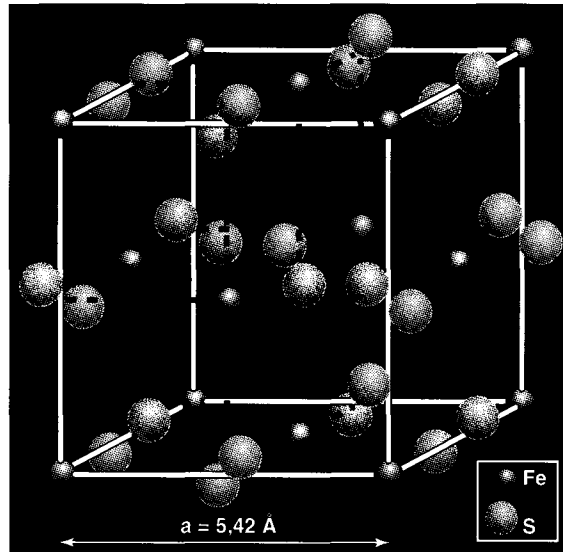


Fig. 5 - Structure cristalline de la pyrite d'après Strunz [39].

Chaque atome de fer se trouve entouré de six atomes de soufre placés aux sommets d'un octaèdre (fig. 5).

On peut dire encore que les atomes Fe et les groupes S_2 sont disposés aux nœuds d'un réseau de type NaCl. Enfin, la distance entre les deux atomes de soufre est égale à $2,14 \text{ \AA}$ et celle de Fe-S vaut $2,26 \text{ \AA}$. La liaison dans la pyrite serait semi-métallique.

Certaines pyrites ont des compositions qui répondent exactement à la formule FeS_2 , mais ce minéral contient en général de l'arsenic, de l'antimoine, du cuivre et des traces de nickel, de cobalt et thallium. Ces ions étrangers peuvent se substituer à un atome, s'insérer dans un site disponible ou créer des lacunes et entraîner des modifications dans les propriétés physiques du cristal.

L'analyse d'un grand nombre d'échantillons provenant de différentes sources montre que la pyrite peut présenter des rapports S/Fe variant de 1,94 à 2 [40]. De plus, la densité de la pyrite oscille entre 4,6 et 5,2 suivant l'origine de l'échantillon. Selon Lawson [27], la densité du minéral pur serait de 5,02.

Enfin, le fer de la pyrite se trouve à l'état ferreux et l'ion bisulfure S_2^{2-} correspond à l'association d'un atome de soufre S° à un ion sulfure S^{2-} .

Propriétés physiques et chimiques

En milieu humide, les pyrites s'altèrent facilement en oxydes hydratés (limonite, hématite) en libérant de l'acide sulfurique.

Par ailleurs, les pyrites ne sont pas attaquées par l'acide chlorhydrique et sont partiellement solubles dans l'acide nitrique.

Les propriétés physiques des différents sulfures de fer figurent dans le tableau IV.

Morphologie

La pyrite se rencontre essentiellement sous forme de cubes, d'octaèdres ou de dodécaèdres.

Dans les granulats du béton, les pyrites sont présentes essentiellement sous deux morphologies :

– l'une est massive, particulièrement compacte et ne possédant aucune surface interne. Les particules de pyrite sont bien cristallisées, généralement sous forme de cubes individuels, dont la taille peut varier de quelques micromètres à un millimètre (fig. 6) ;

– l'autre, est en framboïdes ou polyframboïdes constitués de cubes microniques ou encore composés d'individus sensiblement sphériques, microniques, parfois mal cristallisés et agglomérés en sphéroïdes, (Leroux et Toubeau), [41] et [42]. Les entités ont donc une dimension variant de 0,05 à 2 µm et les sphéroïdes présentent un diamètre oscillant entre 5 et 30 µm (fig. 7).

Les deux faciès semblent aussi fréquents l'un que l'autre dans les granulats.

En ce qui concerne les pyrites framboïdales, Bierens de Haan [43], Prouvost [44] et Pugh [45], ont observé dans les terrains sédimentaires des pyrites de taille beaucoup plus importante. En effet, le diamètre des framboïdes peut atteindre couramment 50 µm et les grains qui les constituent 5 µm. Ceci est vraisemblablement dû à leur croissance dans un milieu sans contrainte, ce qui n'était pas le cas des pyrites présentes dans les roches d'où sont tirés les granulats.

La marcassite

La marcassite est un minéral très commun dans certains terrains sédimentaires (calcaires, marnes, argiles) et, en particulier, dans la région du Pas-de-Calais. Elle peut se rencontrer soit sous forme massive, soit sous forme fibreuse. Les fibres peuvent diverger à partir d'un centre en donnant des formes globulaires ou linéairement en donnant des formes étirées.

Les caractères chimiques sont les mêmes que ceux de la pyrite, mais l'altération est différente et plus rapide. Dans l'air humide, la marcassite peut donner du sulfate de fer, de l'acide sulfurique, de la limonite.

Ce minéral peut parfois contenir de l'arsenic en faible quantité. La marcassite, de symétrie orthorhombique ($a = 4,436 \text{ \AA}$, $b = 5,414 \text{ \AA}$ et $c = 3,381 \text{ \AA}$), a une structure relativement comparable à celle de la pyrite. Les atomes de soufre du groupe S_2 y sont distants de 2,21 Å. La liaison Fe-S est de 2,25 Å. La maille contient deux groupes FeS_2 et appartient à un groupe de recouvrement Pnmm.

La pyrrhotite

La pyrrhotite présente le phénomène d'écart à la formule stoechiométrique, elle est souvent désignée par la formule $Fe_{1-x}S$. Le domaine d'homogénéité s'étend de FeS (troïlite) à Fe_4S_5 . Par ailleurs, de faibles quantités de nickel et de cobalt peuvent se substituer au fer.

Elle se présente presque toujours massive, en masses granulaires plus ou moins feuilletées, lamellaires et parfois en rosettes. Elle se distingue de la pyrite par sa solubilité dans l'acide chlorhydrique.

La pyrrhotite s'altère également par oxydation en limonite, sidérose et divers sulfates.

TABLEAU IV
Principales propriétés physiques des sulfures de fer d'après Lawson [27]

Nom	Poids moléculaire	Système cristallin	Masse volumique (g/cm ³)	Température de fusion (°C)	Température de décomposition (°C)
Pyrite	119,98	cubique	5,02	1171	< 687
Marcassite	119,98	orthorhombique	4,88	450	227 ?
Troïlite	87,91	hexagonal	4,74	1199	> 137
Pyrrhotite hexagonale	variable	hexagonal	4,74	1195	–
Pyrrhotite monoclinique	647,36	monoclinique	–	–	217 – 297
Smythite	295,8	hexagonal	–	–	77
Greigite	295,8	cubique	–	–	77

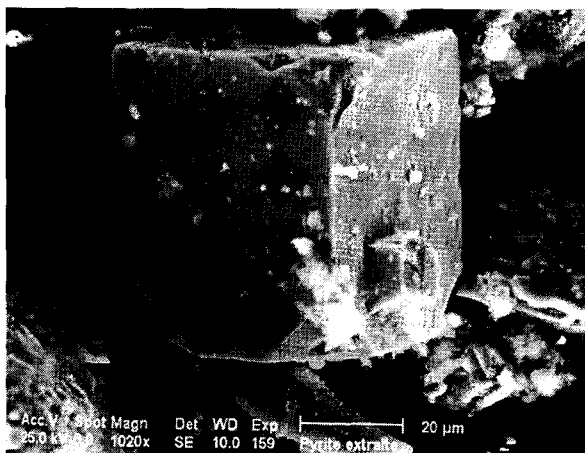


Fig. 6 - Pyrite massive de 40 µm extraite des granulats calcaires.
Microscopie électronique à balayage (G = 1020).

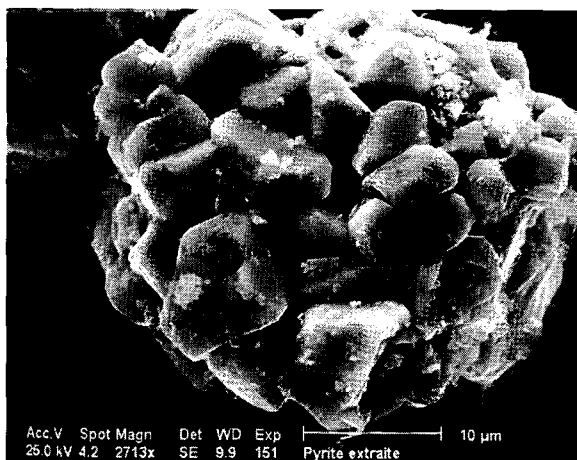


Fig. 7 - Pyrite framboïdale de 30 µm extraite des granulats calcaires.
Microscopie électronique à balayage (G = 2713).

Les atomes de soufre sont rangés suivant un assemblage hexagonal compact ; les atomes de fer en occupent les lacunes octaédriques.

La distance entre un atome de fer et un atome de soufre est de 2,45 Å. Le paramètre *a* est sensiblement constant, sa valeur est de 3,43 Å. Le paramètre *c* subit des variations sensibles de 5,68 à 5,78 suivant la teneur en soufre.

FeS est un composé semi-métallique dans lequel la liaison serait encore assez nettement ionique.

Oxydation chimique de la pyrite

La littérature abordant l'oxydation des pyrites est relativement abondante et des études bibliographiques ont notamment été réalisées par Bierens de Haan [43] et Lawson [27].

La pyrite est un minéral abondamment rencontré dans les mines d'or, d'uranium, de charbon et de certains métaux lourds. Son oxydation peut provoquer une corrosion des installations ainsi qu'une pollution locale, avec un risque de contamination de la nappe phréatique.

C'est pourquoi de nombreux chercheurs ont étudié l'oxydation de la pyrite afin de comprendre et de contrôler la réaction aux différents stades du processus d'extraction des métaux. Toutefois, la majorité de ces études ont été réalisées en milieu acide. Par conséquent, il existe peu d'informations sur la vitesse de la réaction en solution alcaline. Les paramètres cinétiques et thermodynamiques ne sont donc pas parfaitement connus.

L'oxydation biochimique de la pyrite ne sera pas évoquée ici. Il s'agit d'une action bactérienne de

type *Thiobacillus ferro-oxidans*, qui se développe plus particulièrement dans un environnement acide (pH 1 à 3). Les études menées par Pugh *et al.* [45] et Mustin [46] ont montré que la présence de ces bactéries favorise de manière significative l'oxydation des pyrites. En effet, pour un même traitement, la vitesse de réaction est neuf fois plus élevée en présence de *Thiobacillus ferro-oxidans*. Comme le font remarquer Berard *et al.* [19], le développement des micro-organismes est peu probable dans un milieu ayant le pH élevé du béton. Toutefois, cette assertion doit être tempérée compte tenu des résultats de Ribas-Silva [47] obtenus sur des bétons brésiliens.

Approche thermodynamique

Les diagrammes d'équilibre Eh-pH des systèmes fer-eau et soufre-eau ont été établis entre 25 et 150 °C par Pourbaix [48] à [50]. Ces diagrammes ont été utilisés pour déterminer dans quelle mesure et pour quelles raisons des entrées d'oxygène dans des solutions de H₂S provoquent des corrosions importantes dans l'acier. En accord avec le comportement électrochimique du soufre et du fer dans l'eau, Pourbaix *et al.* [50], Bouet et Brenet [51] ont essayé d'imaginer toutes les réactions susceptibles de se produire lorsque le fer est en présence de milieux sulfurés. Ils font intervenir les réactions mettant en jeu les différentes phases des systèmes soufre-eau et fer-eau. De ces études résultent l'apparition de nouveaux domaines de stabilité modifiant l'allure de chaque diagramme respectif, en particulier pour les composés tels que FeS et FeS₂. L'application de ces diagrammes à l'oxydation

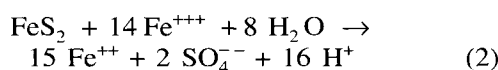
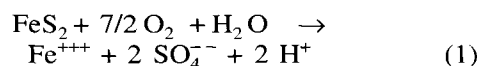
de la pyrite a été considérée par Lawson [27]. Le système fer-soufre-eau comporte un grand nombre de composés et d'espèces chimiques. Il existe au moins une dizaine de sulfures de fer ainsi que plusieurs oxydes et hydroxydes de fer tels que FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, FeOOH. Par conséquent, le diagramme complet Eh-pH du système fer-soufre-eau est très complexe et il est préférable de sélectionner les composés et les espèces chimiques spécifiques au problème posé.

Le diagramme établi par Lawson (fig. 2) comporte les composés chimiques suivants : FeS₂ (pyrite), FeS (troïlité), Fe₃O₄ (magnétite), FeOOH (goethite), KFe₃(SO₄)₂(OH)₆ (jarosite), Fe⁺⁺⁺, Fe⁺⁺, H₂S (aq), HS⁻, S²⁻, SO₄²⁻ et K⁺. Les droites A et B représentent les lignes frontières de stabilité pour les deux couples rédox de l'eau (O₂/H₂O et H⁺/H₂). Le diagramme montre notamment l'existence de la jarosite, qui est un produit issu de l'oxydation de la pyrite et souvent signalé dans la littérature. Du point de vue thermodynamique, la figure 2 nous informe que le domaine de stabilité de la jarosite se situe à un pH inférieur à 6,5. Par conséquent, ceci exclut la présence de ce composé dans les bétons, compte tenu du pH élevé (> 12,5) de la solution interstitielle. Par ailleurs, dans le domaine de pH du béton, le diagramme nous montre que les oxydes de fer se trouvent essentiellement sous forme de goethite. Enfin, on constate que les ions sulfure et sulfate sont stables dans l'eau privée d'oxygène. Par contre, la présence de O₂ dans l'eau entraîne l'oxydation de S²⁻ en SO₄²⁻. La réaction est d'ailleurs plus facile en milieu basique.

Stoéchiométrie de la réaction

L'oxygène dissous et le fer ferrique sont des oxydants efficaces de la pyrite. Dans la littérature, on trouve plusieurs expériences utilisant des solutions ferriques dans des domaines de pH relativement bas (pH < 4) [53], [55], [65] à [68]. Cependant, l'oxydation de la pyrite a été principalement étudiée en présence d'oxygène dissous [53] à [65].

En milieu acide, la vitesse d'oxydation des pyrites peut être déduite de la vitesse de formation des produits en utilisant l'une des équations stoechiométriques suivantes :

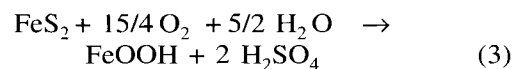


Selon de nombreux auteurs, la vitesse d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique serait une étape lente.

En ce qui concerne l'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous, Moses et Herman [56] constatent que la réaction (2) produit seulement 1/15 de la quantité de fer ferrique nécessaire à la réaction (1). De plus, l'oxydation du fer ferreux étant très lente, le fer ferrique n'interfère donc pas de manière significative avec la réaction directe de l'oxygène dissous.

Dans le béton, la vitesse d'oxydation des pyrites sera contrôlée uniquement par l'oxygène dissous.

A pH élevé (milieu basique du béton), le fer précipite sous forme de goethite ou d'oxydes de fer amorphes comme l'indique l'équation (3) :



Papangelakis et Demopoulos [61], Mc Kay et Halpern [54] ainsi que Bailey et Peters [69] observent la formation de soufre au cours de l'oxydation de la pyrite. Le pourcentage de soufre produit (7 à 25 %) dépend d'une part de l'acidité du milieu (0,07 M à 1 M H₂SO₄), d'autre part de la température (120 à 180 °C). Une deuxième réaction possible est la formation d'autres espèces ioniques comprenant le soufre. Notamment, Steger et Desjardins [64] observent la présence de thiosulfates. Selon Moses et Herman [56], les teneurs en thiosulfates, tétrathionates et sulfites seraient négligeables (< 5 %). Le tableau V récapitule les différentes espèces susceptibles d'être obtenues par oxydation de la pyrite. Suivant le pH, ces ions peuvent être combinés avec l'ion H⁺.

TABLEAU V
Les différentes espèces chimiques du soufre

Degré d'oxydation	Espèce chimique	Nom
-II	S ²⁻	sulfure
0	S	soufre
+II	S ₂ O ₃ ²⁻	thiosulfate
entre +II et +III	S ₄ O ₆ ²⁻	tétrathionate
+III	S ₂ O ₄ ²⁻	hydrosulfite
+IV	SO ₃ ²⁻	sulfite
+V	S ₂ O ₆ ²⁻	dithionate
+VI	SO ₄ ²⁻	sulfate
+VII	S ₂ O ₈ ²⁻	persulfate

Ordre et énergie d'activation

La détermination de l'ordre de la réaction par rapport à l'oxygène a été effectuée par plusieurs méthodes. Suivant les auteurs, l'évolution de l'oxydation de la pyrite a été suivie soit par des mesures de concentration des produits formés (sulfate ou fer ferreux), soit par mesure de la pression en oxygène. Cette dernière méthode présente l'avantage de ne pas perturber le système. De plus, elle donne une indication instantanée sur l'avancement de la réaction.

Le tableau VI résume les énergies d'activation et les ordres de la réaction obtenus pour différents pH dans la littérature. En milieu acide, l'ordre de la réaction est essentiellement égal à 1. Par contre, pour des valeurs de pH plus élevées (milieu neutre, voire basique), la cinétique présente un ordre fractionnaire voisin de 0,5. Par ailleurs, l'énergie d'activation oscille entre 46 et 88 kJ/mol, ce qui correspond à des énergies très supérieures à celle d'un processus contrôlé par la diffusion (normalement 10 kJ/mol selon Lawson [27]). Par conséquent, le mécanisme de la cinétique d'oxydation de la pyrite n'est pas limité par la diffusion de l'oxygène vers la surface de la pyrite ou le transport des produits formés loin de la surface. Ces énergies élevées sont dues vraisemblablement aux énergies d'activation de la réaction surfacique.

TABLEAU VI
Énergies d'activation et ordres de la réaction d'oxydation de la pyrite par l'oxygène dissous

CONDITIONS OPÉRATIONS			Énergie d'activation (kJ/mol)	Ordre	Référence
Milieu	Température (°C)	Pression d'oxygène (atm)			
0,07M H ₂ SO ₄	100-130	0-4	55,7	1,0	[54]
NaHCO ₃	3-25	-	88	1,0	[58]
0,1M Na ₂ CO ₃	50-80	1	60,9	0,5	[60]
0,5M H ₂ SO ₄	140-180	5-20	46,2-110,5	1,0	[62]
HCl	20-40	1	56,9	1,0	[67]
1M H ₂ SO ₄	85-130	0-20	51,1	1,0	[69]
Eau	130-210	2,7-14,0	83,7	0,5	[70]
Eau	130-165	6,1-23,8	70,3-77,4	0,5	[71]
0,2M H ₂ SO ₄	60-160	0-15,5	54,8	1,0	[72]
1M NaOH	90-170	14	84	-	[73]
NaOH	120-150	-	88	-	[74]

Influence de la morphologie et de la surface spécifique des pyrites

Il a été souvent admis dans la littérature que la vitesse d'oxydation des pyrites était reliée linéairement à la surface de l'échantillon (Lawson [27]). Toutefois, plusieurs difficultés ont été rencontrées pour vérifier expérimentalement cette relation. Mc Kibben et Barnes [67] ont observé, à l'aide d'un microscope électronique à balayage, la surface des grains de pyrite avant et après solubilisation. L'attaque de l'oxydant sur le grain n'apparaît pas uniforme et se produit plus particulièrement sur les sites où existe un excès important d'énergie de surface tels que les arêtes des grains, les défauts, les clivages, les fractures, les cavités et les inclusions. Par ailleurs, la surface des pyrites n'est pas toujours parfaitement nettoyée. Une vitesse anormalement élevée au début de la cinétique d'oxydation peut être due au vieillissement des fines particules qui ont adhéré aux plus gros grains de pyrite au cours d'un processus de broyage.

De plus, un accroissement des produits d'oxydation de la pyrite pourrait avoir lieu à la surface de la pyrite au cours de la cinétique et opposer une barrière de diffusion (Goldhaber [75]). Néanmoins, de nombreux auteurs [58] à [62] trouvent une relation présentant une bonne linéarité avec l'aire estimée par $1/d$, où d correspond à la taille moyenne des grains de pyrite.

L'influence de la morphologie a aussi été étudiée par de nombreux auteurs. Comme on pouvait s'y attendre, Caruccio [76] a constaté que la pyrite framboïdale est beaucoup plus réactive que la pyrite massive. Pugh et al. [77] ont pu établir un classement en fonction du pouvoir d'oxydation pour une même tranche granulométrique : marcassite > pyrite framboïde > pyrite massive.

Rôle du pH

En revanche, l'influence du pH sur la vitesse de solubilisation de la pyrite a fait l'objet de peu d'expérimentations. Notons cependant que Lawson [27] montre que la cinétique d'oxydation dans l'eau à 25 °C et à une pression partielle en oxygène de 1 atm suit une fonction exponentielle dans la gamme de pH de 1 à 10.

Ciminelli et Osseo-Asare [60] confirment cette relation pour un domaine de pH légèrement plus étendu (1 à 12,5). Les essais ont été réalisés à 80 °C, dans une solution 0,1M Na₂CO₃ et sous une pression d'une atmosphère. Excepté ces deux publications, il n'existe pas d'autres travaux abordant le rôle du pH pour des milieux neutres, voire basiques. Les études ont été essentiellement effectuées en solution acide (pH < 4). Par conséquent, il semble nécessaire d'examiner la vitesse d'oxydation de la pyrite pour des systèmes voisins de l'eau interstitielle du béton (pH 12,6 à 13,7).

L'oxydation de la pyrite à l'échelle du béton : les principaux paramètres influents

Précédemment, nous avons longuement parlé des facteurs cinétiques et thermodynamiques de l'oxydation de la pyrite. Cependant, le béton (granulats utilisés compris) est également un facteur important à prendre en compte.

Les vitesses d'oxydation dépendent essentiellement de la position et du volume du béton dans la partie d'ouvrage. En effet, celles-ci conditionnent son exposition aux agents de l'altération et à leur agression. Les principaux paramètres d'altération sont entre autres le degré d'imbibition par l'eau et l'aération, c'est-à-dire les échanges liquides et gazeux entre le béton et le milieu extérieur.

La nature des granulats et la localisation des pyrites

Le critère de porosité apparaît fondamental dans la prévision de l'altérabilité d'une roche, notamment la porosité ouverte ou dite communicante. Celle-ci confère une perméabilité favorable à la pénétration des fluides. De même, la nature pétrographique de la roche déterminera aussi la vitesse de transformation des pyrites. Il est évident que les granulats de schiste faciliteront beaucoup plus l'attaque, étant donné leur perméabilité interne liée à leur structure foliacée. Par ailleurs, l'état d'altération préexistant de la roche est un facteur primordial. Ces deux derniers paramètres peuvent être appréhendés, en particulier grâce à des mesures de surface spécifique.

Pour les granulats calcaires, le problème pourrait sembler différent, compte tenu de la grande compacité que présente souvent la roche. Néanmoins, celle-ci peut être parfois perméable à cause des nombreuses fissures qui la traversent et que les eaux ont pu élargir par dissolution. Par ailleurs, une grande partie des granulats actuellement utilisés proviennent maintenant des roches massives, de qualité souvent hétérogène, et exploités par des tirs d'explosifs. Ce mode d'exploitation provoque obligatoirement des microfissures nuisibles à la résistance chimique des granulats.

Enfin, le développement d'une alcali-réaction dans le béton provoque des microfissures en réseau, qui se propagent souvent à travers les granulats. La pyrite au cœur des granulats se trouve alors exposée à une circulation accrue d'eau et d'oxygène.

Des chercheurs belges du CRIC [14] et [78] proposent de classer les pyrites en fonction de leur localisation dans les granulats calcaires (fig. 8) :

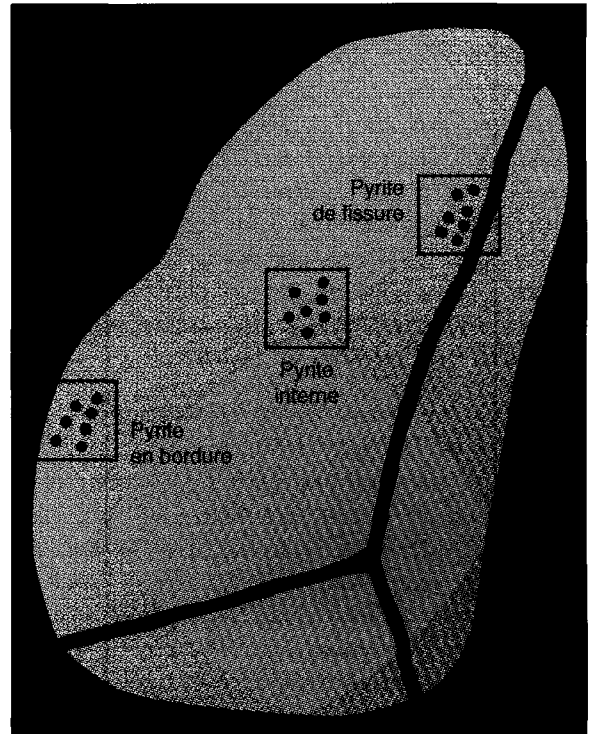


Fig. 8 - Localisation des pyrites dans les granulats d'après le CRIC [14], [78].

- pyrites internes localisées au cœur des granulats calcaires. Selon les auteurs, ce sont des pyrites protégées par la matrice CaCO_3 peu poreuse ;
- pyrites « à fleur » situées en bordure des granulats à la suite du concassage. Celles-ci sont plus exposées à l'oxydation car elles se situent à l'interface pâte-granat, où l'auréole de transition est un site préférentiel de rétention d'eau ;
- pyrites de fissure situées au bord des fissures naissantes. Elles sont donc aussi très vulnérables. En effet, le faïençage qui se développe au cœur du béton facilite l'accès à l'oxygène et à l'eau.

Rappel des lois de la perméabilité et de la diffusion dans un béton [79]

Les mouvements de l'eau régissent la dynamique des solutions, responsable des échanges d'ions, donc du pH, du potentiel d'oxydo-réduction mais aussi des dissolutions, de l'hydrolyse et des précipitations.

Les transferts dans un fragment de béton durci s'établissent par l'intermédiaire :

- d'un réseau poreux, qui apparaît normalement dans la structuration de la pâte au cours de son hydratation ;
- d'un réseau de fissures, qui résulte lui-même du fonctionnement normal de certaines structures en béton armé et éventuellement de diverses causes accidentelles.

Les différentes natures de transfert de matière pouvant intervenir dans la dégradation des bétons peuvent être classées en deux catégories :

- Écoulement de l'eau interstitielle du béton : la perméabilité.

Ce type de transport intervient dans plusieurs situations. Un écoulement d'eau en phase liquide se produit dans le cas d'un béton durci s'il est soumis à un gradient de pression hydraulique ou s'il est exposé, à l'état saturé, à une dessiccation, ou encore si le béton, à l'état sec, subit une ascension capillaire d'eau d'origine externe.

La perméabilité K (exprimée en m^2) d'un matériau caractérise son aptitude à se laisser traverser par un fluide soumis à un gradient de pression.

K est défini par la relation de Darcy qui exprime le débit volumique Q (m^3) d'un fluide de viscosité μ ($N.s/m^2$) qui traverse une épaisseur dz (m) de matériau de section apparente A (m^2) sous la différence de pression dP (N/m^2) :

$$Q = - (K / \mu) \cdot A \cdot dP / dz$$

Cette relation suppose un régime d'écoulement laminaire dans les pores du matériau.

- Transport par diffusion dans le réseau poreux du béton.

La diffusion désigne le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet de son agitation aléatoire à l'échelle moléculaire. S'il existe des différences de concentration entre deux points du milieu, ce phénomène engendre un transport global du constituant considéré, dans le sens de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée.

Ce processus est caractérisé par un coefficient de diffusion D_f (exprimé en m^2/s), défini par la première loi de Fick :

$$J_x = -D_f \cdot dC / dx$$

où J_x est le flux du constituant ($kg/s.m^2$) dans la direction x (m) et dC/dx est son gradient de concentration dans cette direction, dC étant exprimée en kg/m^3 .

Les coefficients de diffusion sont, par exemple à 20 °C en milieu aqueux, d'environ $10^{-9} m^2/s$. Dans le béton, ces coefficients de diffusion seront différents et d'une manière générale inférieurs (autour de $10^{-13} m^2/s$).

Les transferts d'oxygène dans les bétons

Les transferts de gaz dans les bétons se produisent en général par diffusion. Lawrence [80] a mesuré des coefficients de diffusion de l'oxygène dans les bétons saturés (entre 1 et $50 \cdot 10^{-13} m^2/s$) qui sont de l'ordre de grandeur de la

diffusivité des ions dans les pâtes de ciment saturées. Ce résultat s'explique par le fait que les coefficients de diffusion des gaz en solution dans l'eau sont du même ordre de grandeur que les coefficients de diffusion des ions en solution dans l'eau ($10^{-9} m^2/s$).

Dans le cas de bétons séchés (à 50 % d'humidité relative), la diffusivité de l'oxygène augmente considérablement (environ $10^{-8} m^2/s$). L'écart entre ces deux mesures s'explique, en ordre de grandeur, par les rapports des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'eau ($10^{-9} m^2/s$) et dans l'air ($10^{-13} m^2/s$).

L'humidité à l'intérieur du béton est responsable d'une part de la composition de la solution interstitielle et de la résistivité du béton, d'autre part de la disponibilité de l'oxygène. Les courbes de la figure 9, correspondant à des mortiers de ciment Portland de rapport E/C = 0,42 et 0,67, montrent notamment que la diffusion de l'oxygène décroît avec l'augmentation de l'humidité relative et qu'un béton peu perméable, à faible rapport E/C, freine l'accès de l'oxygène.

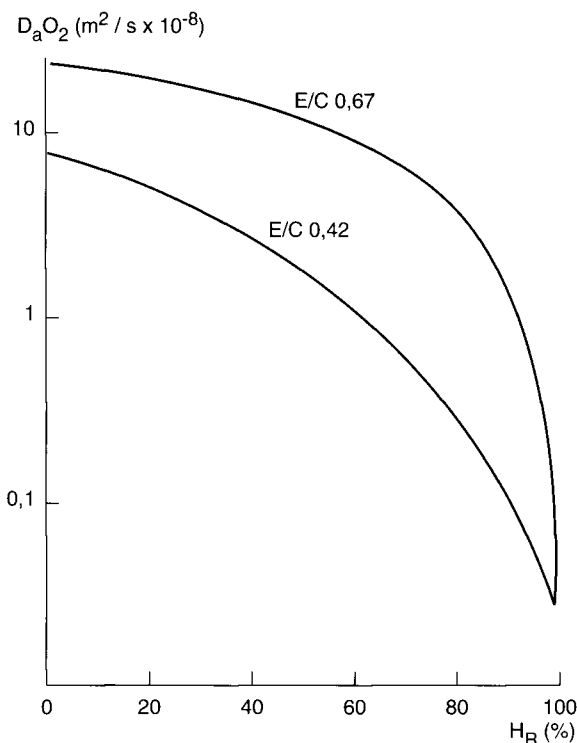


Fig. 9 - Variation du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de l'humidité relative.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau

La vitesse d'oxydation de la pyrite n'est normalement pas limitée par la solubilité de l'oxygène si la vitesse de transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase liquide est suffisante. Par conséquent, ce transfert peut être une étape limitante.

La solubilité de l'oxygène de l'air à pression atmosphérique dans l'eau à 25 °C est de 0,0085 g/l. Pour l'oxygène pur sous une atmosphère, elle est de 0,04 g/l. Par ailleurs, pour une température donnée, la variation de la solubilité avec la pression obéit à la loi de Henry :

$$k_H = P_{O_2} / M_{O_2}$$

où P_{O_2} est la pression du gaz, M_{O_2} est la concentration en oxygène dissous et $k_H = 0,45 \text{ Pa/mol.l}$ à 25 °C.

Enfin, la solubilité décroît avec l'augmentation de la température. Elle peut être calculée à partir de l'expression proposée par Narita et al. [81].

$$(O_2)_T = [(O_2)_{298K}] \exp [1 336 / T_{(k)} - 4,48]$$

Conclusion

Cette étude bibliographique rassemble les connaissances de la communauté scientifique internationale sur les réactions d'oxydation des sulfures de fer contenus dans les granulats. Toutefois, elle laisse encore de nombreuses questions sans réponse.

Il en ressort que les facteurs majeurs se situent à deux niveaux :

- la morphologie, la dimension, la surface spécifique ainsi que la nature des sulfures de fer sont des paramètres qui influencent directement la cinétique de la réaction ;
- à l'échelle du béton, il apparaît également que les caractéristiques pétrographiques des granulats et la perméabilité du béton ont un rôle primordial. Cependant, deux conditions sont simultanément nécessaires à l'apparition et à l'évolution de la réaction : un environnement humide et la présence d'oxygène dissous.

Les publications étudiant la dégradation des structures en béton par néoformation d'ettringite consécutive à une oxydation des pyrites sont peu nombreuses. De plus, les données restent souvent empiriques et limitées le plus souvent à un diagnostic de l'état de la structure. Il subsiste une large méconnaissance des mécanismes réactionnels fondamentaux qui régissent la réaction dans le milieu du béton, tel que le rôle du pH de la solution interstitielle du béton.

C'est pourquoi, il est indispensable de réaliser une étude expérimentale afin de déterminer certains des paramètres cinétiques et thermodynamiques qui contrôlent l'oxydation de la pyrite en milieu basique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] LARIVE C., LOUARN N. (1992), *Le diagnostic de l'alcali-réaction et de la réaction sulfatique dans les structures françaises*, Alkali-aggregate reaction in concrete, 9th International Conference, London, juil., pp. 27-31.
- [2] DELOYE F.-X. (1989), Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions liant-granulats au sein du béton, *Bull. liaison Labo. P. et Ch.*, **161**, mai-juin, pp. 41-49.
- [3] AFNOR (1994), **P 18-541**, *Granulats. Granulats pour bétons hydrauliques*.
- [4] REGOURD M. (1982), *La résistance du béton aux altérations physiques et chimiques*, in : *Le béton hydraulique*, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Éd., pp. 513-530.
- [5] SALOMON M. (1987), *L'eau et la résistance chimique du béton. Action des sulfates*, in : *Le béton et l'eau*, Conseil international de la langue française, Éd., pp. 155-172.
- [6] DUVAL R., HORNAIN H. (1992), *La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives*, in : *La durabilité des bétons*, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Éd., pp. 351-391.
- [7] MEHTA P.K. (1973), Mechanism of expansion associated with ettringite formation, *Cement and Concrete Research*, **3**, pp. 1-6.
- [8] MONTEIRO P.M., MEHTA P.K. (1985), Ettringite formation on the aggregate-cement paste interface, *Cement and Concrete Research*, **15**, pp. 378-380.
- [9] DRON R., BRIVOT F. (1986), *A contribution of the study of ettringite caused expansion*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, sept., pp. 115-120.
- [10] DRON R., BRIVOT F. (1989), Le gonflement ettringitique, *Bull. liaison Labo. P. et Ch.*, **161**, mai-juin, pp. 25-32.
- [11] HEINZ D., LUDWIG U. (1986), *Mechanism of subsequent ettringite formation in mortars and concretes after heat treatment*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, **5**, pp. 189-194.
- [12] SYLLA H.M. (1987), *Einfluss der Wärmebehandlung auf die chemischen Reaktionen des Zements*, Rapport du Verein Deutscher Zementwerke.

- [13] SIEDEL H., HEMPEL S., HEMPEL R. (1993), Secondary ettringite formation in heat treated portland cement concrete : Influence of different W/C ratios and heat treatment temperatures, *Cement and Concrete Research*, **23**, pp. 453-461.
- [14] Centre National de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'Industrie Cimentière (1989), *Rapport d'activité 1988-1989*, Bruxelles.
- [15] NIXON P.J. (1978), Floor heave in buildings due to the use of pyritic shales as fill material, *Chemistry and Industry*, **5**, pp. 160-164.
- [16] GRATTAN-BELLEW P.E., EDEN W.J. (1975), Concrete deterioration and floor heave due to biogeochemical weathering of underlying shale, *Can. Geotech. J.*, **12**, pp. 372-378.
- [17] QUENEE B. (1990), *Transformations minéralogiques et texturales de matériaux rocheux, mortiers et bétons d'ouvrages variés*, Thèse de docteur de l'Université de Nancy 1.
- [18] DOUGHERTY M.T., BARSOTTI N.J. (1972), Structural damage and potentially expansive sulfide minerals, *Bull. Ass. Eng. Geol.*, **Vol. 9**, pp. 105- 125.
- [19] BERARD J., ROUX R. , DURAND M. (1975), Performance of concrete containing a variety of black shale, *Can. J. Civ. Eng.*, **2**, pp. 58-65.
- [20] DE CEUKELAIRE L. (1991), Concrete surface deterioration due to the expansion by formation of jarosite, *Cement and Concrete Research*, **21**, pp. 553-564.
- [21] SHAYAN A. (1988), Deterioration of a concrete surface due to the oxidation of pyrite contained in pyritic aggregates, *Cement and Concrete Research*, **18**, pp. 723-730.
- [22] THOMAS M.D.A., KETTLE R.J., MORTON J.A. (1989), Expansion of Cement stabilized mine-stone due to the oxidation of pyrite, *Transportation Research Record*, pp. 113-120.
- [23] CHINCHON YEPES J.S. (1989), *Influencia de la degradacion de sulfuros de hierro contenidos en los aridos en la durabilidad del hormigon. Analisis de compuestos de azufre por DRX y FRX*, Thèse de docteur des sciences de géologie de l'université de Barcelone.
- [24] THOMAS M.D.A., KETTLE R.J., MORTON J.A. (1989), The oxidation of pyrite in cement stabilized colliery shale, *Quarterly Journal of Engineering Geology*, **22**, pp. 207-218.
- [25] MULLICK A.K., CHANDRA S. (1992), *Physico-Chemical, biological and thermal degradation including environmental effects*, 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, pp. 695-732.
- [26] ROSSI G. (1993), Biodepyritization of coal : achievements and problems, *Fuel*, Vol. **72**, **12**, pp. 1581- 1592.
- [27] LOWSON R.T. (1982), Aqueous oxidation of pyrite by Molecular Oxygen, *Chemical Reviews*, Vol. **82**, **5**, pp. 461-497.
- [28] WIESE R.G., POWELL M.A., FYRE W.S. (1987), Spontaneous formation of hydrated ion sulfates on laboratory samples of pyrite and marcasite bearing coals, *Chemical Geology*, **63**, pp. 29-38.
- [29] JIGOREL A., ESTEOULE J. (1990), *Désordres dans les chaussées dus aux sulfures des granulats*, 6th International IAEG Congress, Rotterdam, pp. 3189- 3193.
- [30] CHANDRA S., BERTSSON L. (1988), Deterioration of concrete in swimming pools in the south of Sweden, *ACI Materials journal*, pp. 489-494.
- [31] McLEOD G., HALL A.J. (1990), An applied mineralogical investigation of concrete degradation in a major concrete road bridge, *Mineralogical Magazine*, **Vol. 55**, pp. 637-644.
- [32] SOLES J.A. (1982). Thermally destructive particles in sound Dolostone Aggregate from a Ontario Quarry, *Cement Concrete Aggregates*, **Vol. 4**, pp. 99-102.
- [33] TRIVINO F. (1974), Desintegracion del hormigon causada por un àrido que contenia pirrotita, *Ion*, pp. 562-567.
- [34] VAZQUEZ E., TORAL T. (1984), Influence des sulfures de fer des granulats du Maresme (Barcelone) sur les bétons, *Bull. Ass. Int. Geo. Ing.*, **30**, pp. 297-300.
- [35] DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMANN J. (1967), *Rock forming minerals*, **Vol. 5**, London, Longmans.
- [36] BERNER R.A. (1969), The synthesis of framboidal pyrite, *Economic geology*, **Vol. 64**, pp. 383-384.
- [37] BERNER R.A. (1970), Sedimentary pyrite formation, *American Journal of Science*, **Vol. 268**, pp. 1-23.
- [38] SWEENEY R.E., KAPLAN I.R. (1973), Pyrite framboid formation : Laboratory synthesis and marine sediments, *Economic geology*, **Vol. 68**, pp. 618- 634.
- [39] STRUNZ H. (1957), *Mineralogische Tabellen*, Akad. Verlag, Leipzig.
- [40] SMITH F.G. (1942), *Am. Mineral.*, **27**, p. 1.
- [41] LEROUX A., TOUBEAU P. (1986), *Importance des minéraux accessoires des sols traités*, XVe Congr. Ass. Inter. Géologie de l'ingénieur (AIGI), Buenos Aires.
- [42] LEROUX A., TOUBEAU P. (1987), *Mise en évidence du seuil de nocivité et du mécanisme d'action des sulfures au cours d'un traitement à la chaux*, IXe Congrès de géotechnique, Bangkok.
- [43] BIERENS DE HAAN S. (1991), A review of the rate of pyrite oxidation in aqueous systems at low temperature, *Earth-Science Reviews*, **31**, pp. 1-10.
- [44] PROUVOST J. (1976), *Évolution des formations pyriteuses dans les sédiments*, Actes du 101e congrès national des sociétés savantes, Lille, pp. 143-152.

- [45] PUGH C.E., HOSSNER L.R., DIXON J.B. (1984), Oxidation rate of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria, *Soil Science*, Vol. 137, 5, pp. 309-314.
- [46] MUSTIN C., MARION P., BERTHELINS J., DONATO P., MONROY M. (1991), Une technique originale pour suivre l'oxydation bactérienne d'une pyrite : les électrodes en sachets, *C.R. Acad. Sci.*, Paris, tome 312, série II, pp. 1197-1203.
- [47] RIBAS-SILVA M. (1990), *Étude de la micro-structure du béton sous l'influence de variations hygrométriques importantes*, Thèse ENPC, Paris.
- [48] POURBAIX M. (1966), *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pergamon Press and CEBELCOR.
- [49] POURBAIX M., POURBAIX A. (1990), *Potential - pH diagrams for the system S-H₂O, from 25 to 150°C. Influence of access of oxygen in sulphide solutions*, Rapport technique CEBELCOR, Vol. 159, RT 299, p. 44.
- [50] POURBAIX A., AGUIAR L.E., CLARINVAL A.M. (1992), *Local corrosion processes in the presence of sulphate reducing bacteria. Measurements under biofilms*, Rapport technique CEBELCOR, Vol. 162, RT 309, p. 9.
- [51] BOUET J., BRENET J.-P. (1963), Contribution à l'étude du diagramme tension/pH du fer en milieux sulfurés, *Corrosion Science*, Vol. 3, pp. 51-63.
- [52] BROWN A.D., JURINAK J.J. (1989), Mechanism of Pyrite oxidation in Aqueous Mixtures, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 18, 4, pp. 545-550.
- [53] KING W.E., LEWIS J.A. (1980), Simultaneous Effects of Oxygen and Ferric Iron on Pyrite Oxidation in Aqueous Slurry, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 1, 4, pp. 719-722.
- [54] Mc KAY D.R., HALPERN J. (1958), *A Kinetic Study of the Oxidation of Pyrite in Aqueous Suspension*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, pp. 301-309.
- [55] MOSES C.O., NORDSTROM D.K., HERMAN J.S., MILLS A.L. (1987), Aqueous Pyrite Oxidation by dissolved Oxygen and by Ferric Iron, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, pp. 471-482.
- [56] MOSES C.O., HERMAN J.S. (1991), Pyrite Oxidation at Circumneutral pH, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 55, pp. 471-482.
- [57] MATHEWS C.T., ROBINS R.G. (1974), Aqueous Oxidation of Iron Disulphide by Molecular Oxygen, *Australian Chemical Engineering*, Vol. 15, 11-12, pp. 19-24.
- [58] NICHOLSON R.V., GILLHAM R.W., REARDON E.J. (1988), Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. Experimental Kinetics, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 52, pp. 1077-1085.
- [59] NICHOLSON R.V., GILLHAM R.W., REARDON E.J. (1990), Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 54, pp. 395-402.
- [60] CIMINELLI V.S.T., OSSEO-ASARE K. (1986), *Kinetics of Pyrite Oxidation by Oxygen in Sodium Carbonate Solution*, Hydrometall. react. des. Kinet. proc. symp., pp. 129-147.
- [61] PAPANGELAKIS V.G., DEMOPOULOS G.P. (1990), Acid Pressure Oxidation of Arsenopyrite: Part II, Reaction Kinetics, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 29, 1, pp. 13-20.
- [62] PAPANGELAKIS V.G., DEMOPOULOS G.P. (1991), Acid Pressure Oxidation of Pyrite: reaction kinetics, *Hydrometallurgy*, 26, pp. 309-325.
- [63] STEGER H.F. (1977), Oxidation of sulphide minerals-I- Determination of ferrous and ferric iron in samples of pyrrhotite, pyrite and chalcopyrite, *Talanta*, Vol. 24, pp. 251-254.
- [64] STEGER H.F., DESJARDINS L.E. (1978), Oxidation of sulfide Minerals, 4. Pyrite, Chalcopyrite and Pyrrhotite, *Chemical Geology*, 23, pp. 225-237.
- [65] STEGER H.F. (1982), Oxidation of sulfide minerals VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite, *Chemical Geology*, 35, pp. 281-295.
- [66] BOOGERD F.C., VAN DEN BEEMD C. STOELWINDER T., BOS P., KUENEN. J.G. (1991), Relative Contributions of biological and chemical reactions to the overall rate of pyrite oxidation at temperatures between 30°C and 70°C, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 38, pp. 109-115.
- [67] Mc KIBBEN M.A., BARNES H.L. (1986), Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 50, pp. 1509-1520.
- [68] RIMSTIDT J.D., NEWCOMB W.D. (1989), *A comparison of pyrite oxidation rates in batch, mixed flow, and plug flow reactors*, Water-Rock Interaction, Miles, Ed., Balkema, Rotterdam, pp. 581- 584.
- [69] BAILEY L.K., PETERS E. (1976), Decomposition of pyrite in acids by pressure leaching and anodization : the case for an electrochemical mechanism, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 15, 4, pp. 333-344.
- [70] WARREN I.H. (1956), The generation of sulphuric acid from pyrite by pressure leaching, *Austr. J. Appl. Sci.*, 7, pp. 346-358.
- [71] CORNELIUS R.J., WOODCOCK J.T. (1958), *Proc. Austr. Inst. Min. Met.*, 185, pp. 65-107.
- [72] GERLACH J., HAHNE H., PAWLEK F. (1966), *Erzmetall*, 19, pp. 66-74.
- [73] STENHOUSE J.F., ARMSTRONG W.H. (1955), The aqueous oxidation of pyrite, *Trans. Can. Inst. Min. Metall. Min. Soc.*, 127, pp. 38-42.

- [74] BUNN R.L. (1978), Action of aqueous alkali on pyrite, *Diss. Abstr. Int.*, **38**, p. 5489.
- [75] GOLDHABER M.B. (1983), Experimental study of metastable sulphur oxyanions formation during pyrite oxidation at pH = 6-9 and 30°C, *Am. J. Sci.*, **283**, pp. 193-217.
- [76] CARUCCIO F.T. (1975), Estimating the acid potential of coal mine refuse, *Symp. Br. Ecol. Soc.*, **15**, pp. 197-205.
- [77] PUGH C.E., HOSSNER L.R., DIXON J.B. (1984), Oxidation rate of iron sulfides as affected by surface area, morphology, oxygen concentration, and autotrophic bacteria, *Soil Science*, Vol. 137, **5**, pp. 309-314.
- [78] Centre National de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'Industrie Cimentière (1991), *Rapport d'activité 1990-1991*, Bruxelles.
- [79] BUIL M., OLLIVIER J.-P. (1992), *Conception des bétons : la structure poreuse in : La durabilité des bétons*, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Éd., pp. 57-99.
- [80] LAWRENCE C.D. (1986), *Measurements of permeability*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, **5**, **41**, pp. 29- 34.
- [81] NARITA E., LAWSON F., HAN K.N. (1983), Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions, *Hydrometallurgy*, **10**, pp. 21-37.

ABSTRACT

Sulphatic activity in concrete consecutive to the oxidation of pyrites present in the aggregates

The authors refer to the relevant literature concerning the harmful effects of pyrites present in aggregates on the durability of concrete. But there are few publications on the subject. Moreover, the data are in many cases empirical, and confined to a diagnosis of structural state.

From this bibliographic study it emerges that the major factors of deterioration may lie at two levels :

- The morphology, specific surface, and nature of the iron sulphides are parameters which have a direct effect on the kinetics of oxidation of the pyrites.
- In the concrete, it also appears that the petrographic characteristics of the aggregates and the permeability of the concrete play a major role. However, two simultaneous conditions are necessary for this reaction to commence and develop : a moist environment and the presence of dissolved oxygen.

This consolidated report shows that little is yet known of the fundamental mechanisms governing the reaction in the concrete medium, notably the role of the pH value of the pore solution of the concrete.