

# Étude des risques d'oxydation de la pyrite dans le milieu basique du béton

Loïc DIVET  
Ingénieur du Conservatoire national des Arts et Métiers

Jean-Philippe DAVY  
Expert technique des Services techniques  
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 parfois évoquée dans la littérature. L'objectif proposé était d'apporter des éléments de compréhension sur les risques d'oxydation de la pyrite dans le milieu basique du béton.

De cette étude, il ressort que l'un des paramètres essentiels qui gouverne la réaction est la basicité du milieu. Plus la teneur en ions  $\text{OH}^-$  est élevée, plus la vitesse d'oxydation est importante.

L'habitus des sulfures est aussi un paramètre intéressant à suivre. Les pyrites framboïdales se distinguent de ce que l'on nomme habituellement les pyrites massives par leur morphologie. Elles s'en différencient aussi par leur réponse à l'oxydation. Les framboïdes développent difficilement des sites actifs mais la croissance de ces derniers est rapide. Par contre, les pyrites massives s'attaquent en de nombreux sites mais la vitesse avec laquelle le phénomène s'étend est relativement lent. Cet aspect textural ne prend toute son importance que lorsque la dimension des minéraux pyriteux est supérieure à 20  $\mu\text{m}$ .

**MOTS CLÉS :** 32 - Béton hydraulique - Oxydation - Granulat - Sulfure - Altération (gen) - pH / Pyrite.

## Introduction

La durabilité du béton dépend de facteurs complexes et multiples liés, d'une part, à l'environnement et, d'autre part, au béton lui-même. Ses constituants peuvent subir des agressions à plus ou moins brève échéance. Les agressions chimiques externes sont dues principalement aux solutions salines et plus particulièrement sulfatiques. La source des sulfates peut également être interne au béton. Par exemple, il peut s'agir d'une pollution accidentelle des granulats due à l'utilisation des déchets de plâtre. Mais, cet apport en sulfates peut aussi provenir des pyrites, présentes dans certains granulats lorsqu'elles s'oxydent [1] à [6]. La teneur en soufre total des granulats, exprimée en  $\text{SO}_3$ , est limitée en France à 1 % par la norme **NF P18-541** [7].

L'altération des pyrites par oxydation génère différentes espèces minérales. 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  $\text{FeOOH}$ , responsable des souillures jaunâtres ou brunâtres qui peuvent apparaître en surface du béton. La deuxième conséquence, tout aussi importante, est la libération d'acide sulfurique, qui va réagir avec les espèces minérales voisines, en particulier celles de la pâte de ciment, pour donner naissance à du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et à de l'ettringite ( $3\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ). Cette chaîne de réactions est alors une cause possible d'expansion interne du béton.

Les travaux présentés dans cet article visent à une meilleure connaissance des paramètres cinétiques et thermodynamiques qui contrôlent l'oxydation de la pyrite dans un milieu proche du liquide interstitiel du béton. Il s'agit, en particulier, d'analyser l'influence de différents facteurs, tels que la concentration en oxygène, le pH, la température et la surface développée par la pyrite.

## Préparation et caractérisation de la pyrite

Dans les granulats du béton, les pyrites existent sous deux morphologies :

- l'une est massive, particulièrement compacte et ne possède aucune surface interne. Les particules de pyrite sont bien cristallisées, généralement sous forme de cubes individuels ;
- 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 [8] et [9].

Nos travaux ont porté sur les deux familles de pyrite, afin de comparer leurs comportements thermodynamiques et cinétiques.

La pyrite massive provient d'un prélèvement effectué à Sain Bel (Rhône). Celle-ci a été réduite par concassage et broyage. Elle sera dénommée pour la suite de l'étude « Pyrite concassée » (fig. 1). Les cristaux ont été nettoyés à l'acide chlorhydrique (12 mol/l) afin d'éliminer la présence éventuelle d'impuretés (oxydes de fer, autres sulfures de fer, calcaires, etc.). Ensuite les échantillons ont été rincés à l'eau distillée, puis à l'acétone et séchés à 60 °C.

La pyrite framboïdale a été reproduite artificiellement selon un processus de synthèse en laboratoire inspiré des travaux effectués par Berner [10] et [11] et Sweeney et Kaplan [12]. La réaction s'effectue en deux temps. La première étape porte sur la production de sulfure de fer noir. Ensuite, la transformation du monosulfure de fer en pyrite est obtenue en présence de soufre dans une solution saturée en  $H_2S$ , c'est-à-dire en milieu réducteur et anaérobie. Les framboïdes de synthèse sont alors caractérisés par diffractométrie des rayons X et observés au microscope électronique à balayage (fig. 2). Il en ressort que la texture des framboïdes de synthèse est similaire à celle des pyrites extraites de granulats calcaires (fig. 3).

Les deux échantillons de pyrite ont subi un tamisage afin de les séparer en fractions de différentes granularités. La plupart des expériences ont été faites avec la fraction 20-125  $\mu m$ . Leurs principales caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau I. La densité des poudres de pyrite a été déterminée par pycnométrie liquide. Le fer a été dosé par spectrométrie d'émission plasma et enfin la concentration en soufre total a été obtenue par méthode gravimétrique.

TABLEAU I  
Principales caractéristiques  
des échantillons de pyrite

Référence	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Fe (% massique)	S (% massique)	Rapport atomique S/Fe
Pyrite concassée	4,80	44,96	49,55	1,93
Pyrite framboïdale	4,68	44,92	50,40	1,96



Fig. 1 - Texture de la pyrite concassée de fraction granulométrique 20-40  $\mu m$ . Microscopie électronique à balayage (G = 513).

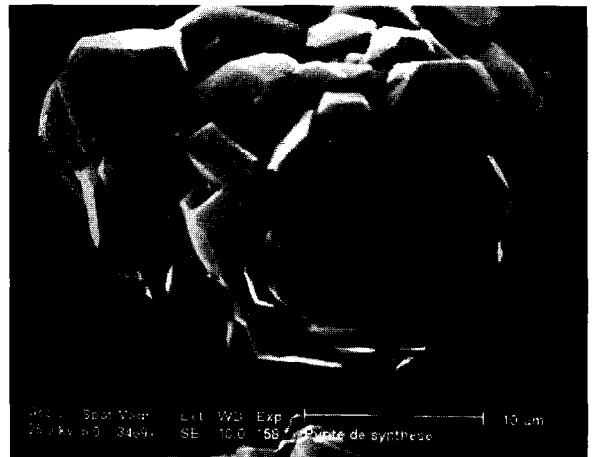


Fig. 2 - Texture de la pyrite framboïdale de synthèse. Microscopie électronique à balayage (G = 3469).

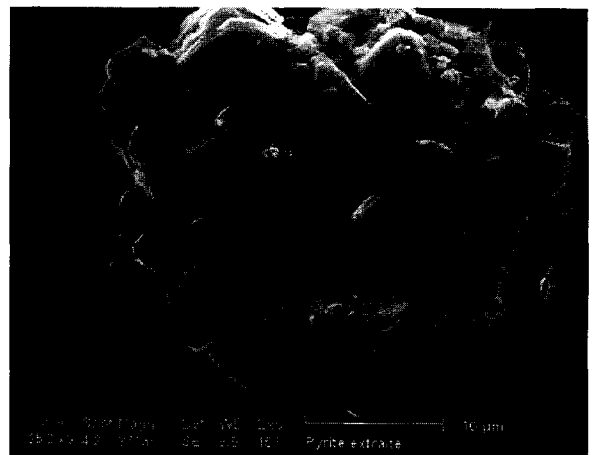


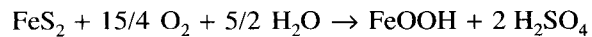
Fig. 3 - Texture de la pyrite framboïdale extraite des granulats calcaires. Microscopie électronique à balayage (G = 2713).

## Matériels et méthodes

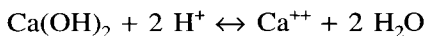
### Choix du milieu expérimental

Le milieu d'équilibre du béton est une solution très alcaline, de pH supérieur à 12,5, contenue dans les pores. Le béton est un matériau qui peut « se défendre » contre les agressions chimiques. Cette propriété est due aux mécanismes régulateurs internes, jouant le rôle de tampon, qui lui permettent d'amortir et de stabiliser les variations de concentration de sa phase aqueuse qui seraient produites par des ions étrangers. Ces mécanismes sont liés aux équilibres chimiques des hydrates du ciment. En effet, l'écriture du produit de solubilité permet de montrer que la suspension d'un hydrate dans l'eau produit un effet régulateur : l'hydrate sera capable de tamponner la concentration de tous les ions issus de sa dissolution. Ces mécanismes puissants de régulation des concentrations de la solution des capillaires font intervenir principalement les équilibres chimiques de la portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ ).

L'oxydation en milieu basique de la pyrite peut être représentée par l'équation suivante [13] et [14] :

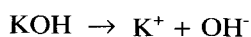
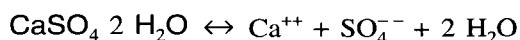
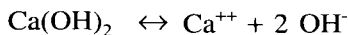


Par conséquent, il y a production de goethite et libération d'acide sulfurique qui va réagir avec les espèces minérales du béton et en particulier celles de la pâte de ciment. Dans ces conditions, l'abaissement de pH produit par la libération d'acide sera limité par le tamponnement dû à la portlandite :



Une suspension de portlandite est donc capable de réguler efficacement le pH à une valeur égale à 12,5. Par ailleurs, l'oxydation de la pyrite au sein du béton se traduit aussi par la formation de sulfates. Si la concentration en ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{-}$  dans la phase liquide interstitielle du béton excède le produit de solubilité du gypse, alors ce dernier précipite. De plus, un mélange de gypse et de portlandite tamponne beaucoup plus efficacement la solution que la portlandite seule [15].

Ce mélange permet de bien simuler les mécanismes régulateurs du béton lors d'une attaque sulfatique. Nous avons donc choisi de réaliser les expérimentations avec une suspension de portlandite et de gypse dans une solution de potasse. Les équilibres sont régis par les équations suivantes :



En assimilant activités et molarités, les trois équations suivantes suffisent à décrire le système :

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{OH}^-]^2 = 5,30 \cdot 10^{-6}$$

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{SO}_4^{-}] = 3,18 \cdot 10^{-5}$$

$$2[\text{Ca}^{++}] + [\text{K}^+] = 2[\text{SO}_4^{-}] + [\text{OH}^-] \quad (\text{équation d'électroneutralité})$$

Nous sommes dans un système de trois équations à quatre inconnues de sorte qu'un des paramètres doit être fixé pour le résoudre. Dans nos expérimentations, la concentration en ions  $\text{K}^+$  est imposée, ce qui nous permettra de faire varier le pH.

Pour éviter d'avoir des durées d'essais de plusieurs mois, il est nécessaire d'accélérer la réaction d'oxydation en augmentant, d'une part, la concentration en oxygène c'est-à-dire la pression et, d'autre part, la température. En conséquence, la plupart des essais sont réalisés à 70 °C. La pression d'oxygène est fixée pour un grand nombre d'essais à 1,2 MPa, ce qui correspond à une concentration en oxygène dissous de 314 mg/l (solubilité de l'oxygène de l'air à pression atmosphérique dans l'eau = 37 mg/l).

### Description du dispositif expérimental

Les essais sont réalisés avec un réacteur de pailasse représenté sur la figure 4. Il s'agit d'un appareillage comprenant une cuve de 500 ml en acier inoxydable, équipée d'une entrée et d'une sortie de gaz, d'un manomètre 0-16 bars, d'un disque de rupture pour la sécurité en nickel taré à 25 bars et d'un puits de thermocouple. Le réacteur repose sur la platine d'un agitateur magnétique chauffant. La température du réacteur est régulée par l'intermédiaire d'une sonde à résistance de platine Pt 100 (stabilité de régulation  $\pm 0,5$  °C). Cette dernière plonge à sec dans le puits de thermocouple.

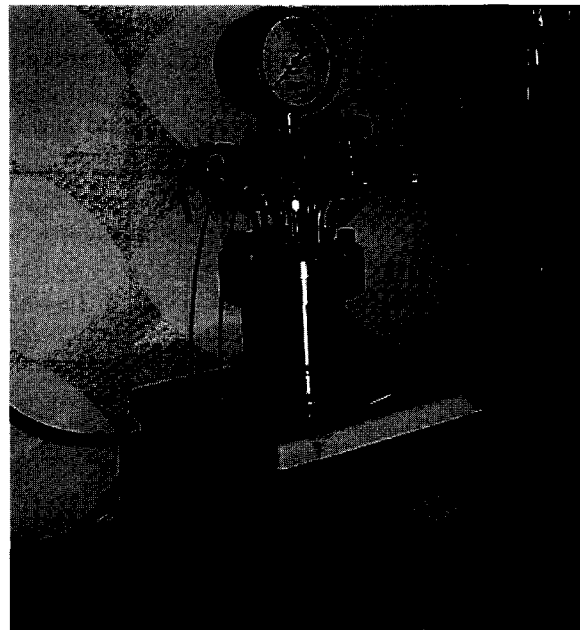


Fig. 4 - Réacteur de pailasse.

## Techniques analytiques

Le protocole opératoire consiste à introduire 1 g de pyrite ainsi que des quantités connues de chaux et de gypse dans 100 ml de solution contenue dans un bécher en téflon. Celui-ci est alors placé dans le corps cylindrique du réacteur de paillasse pour des durées d'expérimentations variables. Le couvercle est ensuite mis en place et le réacteur rempli d'oxygène. L'agitation de la solution est assurée par l'intermédiaire d'un barreau aimanté. La vitesse de rotation est réglée à 300 tr/min de façon à garantir l'homogénéité permanente de la solution.

Nous avons travaillé principalement sur le mélange portlandite - gypse - KOH 0,5 mol/l, qui est obtenu en ajoutant 4 g de gypse dans 100 ml d'une solution d'hydroxyde de potassium à 0,5 mol/l. La portlandite est obtenue grâce à l'attaque du gypse par KOH.

D'autres mélanges ont été confectionnés en vue d'étudier le rôle du pH sur la vitesse d'oxydation. La composition chimique de la phase liquide de ces suspensions a été déterminée expérimentalement dans les conditions retenues pour accélérer l'oxydation de la pyrite et les résultats sont regroupés dans le tableau II.

Afin d'étudier la cinétique d'oxydation, plusieurs échéances ont été fixées. Enfin, le suivi de l'oxydation de la pyrite est réalisé par acidimétrie en dosant la totalité des ions OH<sup>-</sup> restants (soluble et solide) à l'aide d'une solution d'HCl à 1 mol/l.

## Méthode de détermination de la vitesse de réaction

L'étude de la cinétique a été abordée en définissant le coefficient d'avancement de la réaction (X) par le rapport du nombre de moles de sulfate formées sur le nombre de moles initiales d'ions S<sub>2</sub><sup>-</sup> contenues dans la pyrite. La vitesse d'attaque de ce minéral dépend du facteur de ralentissement par épuisement de la pyrite, mais d'autres paramètres sont susceptibles de l'influencer.

L'évolution de la réaction d'oxydation peut s'expliquer à l'aide des hypothèses simplificatrices suivantes :

- la réaction est indépendante de la diffusion, c'est-à-dire que l'oxygène diffuse très facilement à travers la couche de goéthite éventuellement formée autour des grains de pyrite ;
- les grains sont considérés comme sphériques. Toutefois, la forme cubique ne changerait pas la cinétique de disparition de la pyrite ;
- l'attaque des grains de FeS<sub>2</sub>, identique en tous points de leur surface, provoque une diminution constante de leur rayon au cours du temps. Soient r et r<sub>0</sub> les rayons d'un grain de pyrite respectivement au temps t et à l'instant initial.

TABLEAU II  
Composition chimique de la phase liquide des suspensions de gypse et de portlandite (résultats exprimés en mmol/l)

Formulation de la suspension	Ca <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	pH
1 g de chaux/1 g de gypse 100 ml H <sub>2</sub> O	24	0	13	42	12,6
4 g de gypse 100 ml KOH 0,5 mol/l	10	460	161	136	13,1
7 g de gypse 100 ml KOH 1 mol/l	3	98	343	242	13,4

D'après les hypothèses simplificatrices énoncées ci-dessus, on peut écrire :

$$-dr/dt = k \quad \text{soit en intégrant : } r_0 - r = kt \quad (1)$$

on peut donc exprimer l'avancement de la réaction X par :

$$X = [4/3 \pi (r_0^3 - r^3)] / [4/3 \pi r_0^3] \quad \text{soit } X = 1 - (r/r_0)^3 \quad (2)$$

En remplaçant dans l'expression (2) r par son expression tirée de l'équation (1), on obtient la relation exprimant l'évolution de l'avancement de la réaction au cours du temps :

$$X = 1 - [(r_0 - kt) / r_0]^3$$

Pour k<sub>a</sub> = k/r<sub>0</sub>, on a :

$$k_a t = 1 - (1 - X)^{1/3} = f(X) \quad (3)$$

Ce modèle est valable à condition que la diminution de volume des grains de pyrite s'effectue en conservant la forme initiale. La validité de la réaction (3) sera vérifiée graphiquement en portant f(X) en fonction du temps.

## Résultats et discussion

### Influence de la concentration en oxygène

Les expérimentations ont été réalisées sur les deux échantillons de pyrite de fraction granulométrique 20-125 µm. La température était fixée à 70 °C et nous avons utilisé une suspension de portlandite et de gypse, obtenue par ajout de 4 g de gypse dans 100 ml de KOH 0,5 mol/l. Cela correspond alors à une teneur en ions OH<sup>-</sup> libres de 140 mmol/l.

Différentes concentrations en oxygène dissous ont été obtenues en faisant varier la pression d'oxygène. En effet, la solubilité de l'oxygène dans l'eau obéit à la loi de Henry dans le domaine des pressions que nous avons utilisées. Nous avons travaillé à des pressions de 0,2 - 0,6 et 1,2 MPa, ce qui correspond à une concentration en oxygène dissous de 52, 157 et 314 mg/l. Les résultats analytiques après modélisation sont illustrés par les figures 5 et 6.

Influence de la concentration en oxygène sur l'oxydation de la pyrite (granulométrie : 20-125  $\mu\text{m}$ ,  $[\text{OH}^-] = 140 \text{ mmol/l}$  et  $T = 70^\circ\text{C}$ ).

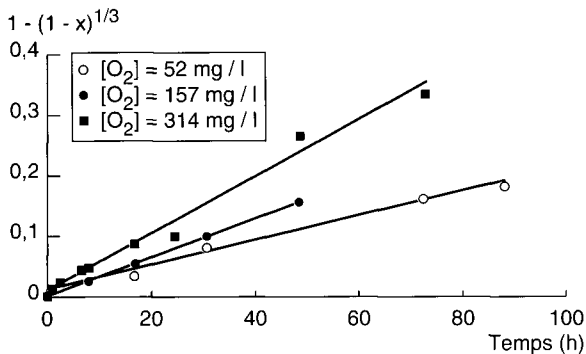


Fig. 5 - Concassée.

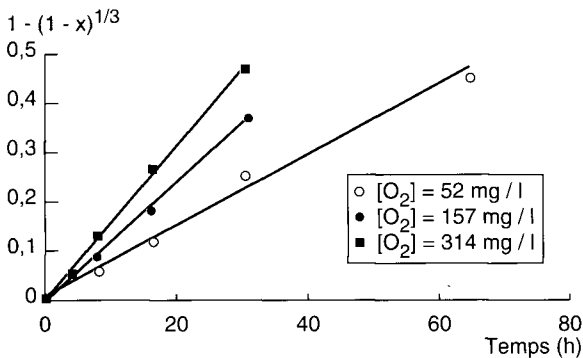


Fig. 6 - Framboïdale.

La vitesse d'oxydation de la pyrite décroît avec la diminution de la concentration en oxygène dissous. Cela est valable aussi bien pour les pyrites concassées que pour les framboïdes. L'ordre de la réaction par rapport à la concentration en oxygène a été déterminé par méthode différentielle (fig. 7 et 8). Compte tenu des variabilités analytiques, il s'établit à une valeur moyenne de 0,5 quelle que soit la nature de la pyrite. Par conséquent, les pyrites concassées et framboïdales présentent un même comportement thermodynamique et cinétique vis-à-vis de l'oxygène dissous. L'influence de ce facteur sera donc identique pour les différentes pyrites contenues dans les granulats du béton.

### Influence des ions $\text{OH}^-$

La basicité de la phase aqueuse du béton est essentiellement alcaline, sous forme de soude et de potasse. De plus, la concentration en ions  $\text{OH}^-$  peut atteindre parfois des valeurs supérieures à 0,5 mol/l. En raison de cela, l'étude de l'influence du pH sur la cinétique d'oxydation de la pyrite a été entreprise.

Détermination de l'ordre de la réaction d'oxydation de la pyrite par rapport à l'oxygène.

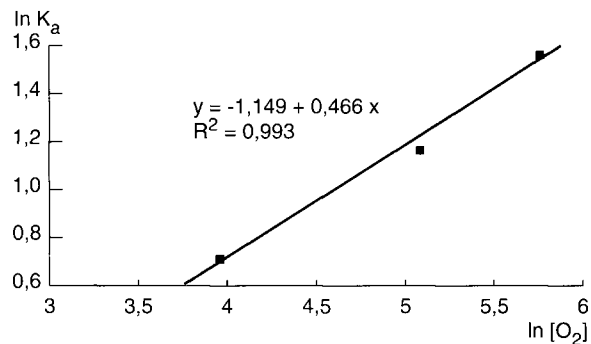


Fig. 7 - Concassée.

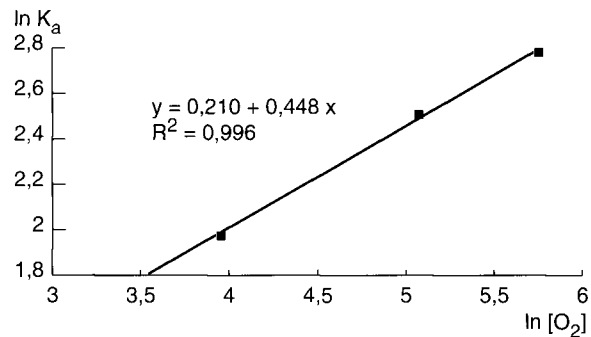


Fig. 8 - Framboïdale.

Elle porte sur les mêmes échantillons de pyrite que ceux décrits précédemment. Les essais ont été effectués sous 1,2 MPa d'oxygène (314 mg  $\text{O}_2$  dissous /l), à une température de  $70^\circ\text{C}$  et avec des teneurs croissantes en ions hydroxydes ( $[\text{OH}^-] = 40, 140, 240$  et  $500 \text{ mmol/l}$  ce qui correspond à des pH calculés de 12,6 - 13,1 - 13,4 et 13,7). La formulation des suspensions de portlandite et de gypse est donnée dans le tableau II. Pour la teneur la plus élevée ( $[\text{OH}^-] = 500 \text{ mmol/l}$ ), il ne nous a pas été possible de préparer une suspension d'hydrates compte tenu des quantités importantes de gypse à introduire. Dans ces conditions, nous avons travaillé à partir d'une solution de KOH 0,5 mol/l dont le pH était maintenu par ajout progressif de potasse.

Les figures 9 et 10 montrent que la teneur en ions  $\text{OH}^-$  a une très grande influence sur l'intensité et la cinétique de la réaction. Au-dessus d'une teneur de 40 mmol/l, la constante de vitesse augmente exponentiellement pour atteindre environ 60 et 40 fois sa valeur à 500 mmol/l, aussi bien pour la pyrite concassée que pour les framboïdes.

Influence des ions OH<sup>-</sup> sur l'oxydation de la pyrite  
(granulométrie : 20-125 µm,  
[O<sub>2</sub>]<sub>aqueux</sub> = 314 mg/l et T = 70 °C).

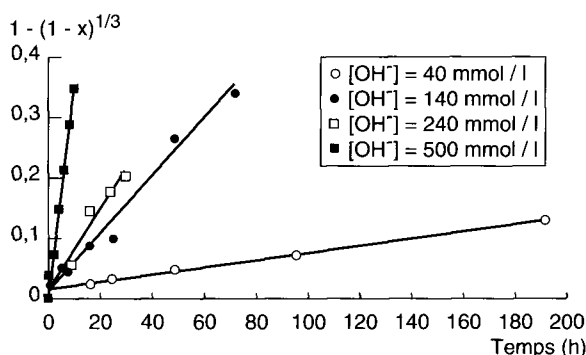


Fig. 9 - Concassée.

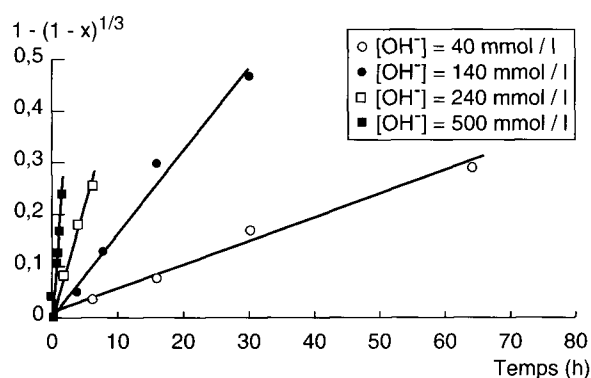


Fig. 10 - Framboïdale.

Par ailleurs, l'ordre de la réaction s'établit à 1,5 pour la pyrite concassée (fig. 11) et 1,4 pour la pyrite framboïdale (fig. 12). En conséquence, on retrouve à nouveau un comportement identique pour les deux familles de pyrite, mais différent du précédent.

Ces résultats montrent le rôle primordial de la basicité libre du béton sur le développement et la cinétique de la réaction. L'oxydation de la pyrite dans le béton sera donc principalement une question de teneur en ions OH<sup>-</sup> dans la solution interstitielle. Plus celle-ci sera élevée, plus la réaction sera favorisée.

### Influence de la surface et de la texture des pyrites

#### Comparaison des surfaces internes et externes des pyrites concassées et framboïdales

L'étude a porté sur les deux échantillons de pyrite, lesquels ont été séparés grâce à un jeu de tamis en fractions de différentes granulométries (0-20 µm, 20-40 µm, 40-60 µm, 60-80 µm, 80-100 µm, 100-125 µm). En ce qui concerne les

Détermination de l'ordre de la réaction d'oxydation de la pyrite par rapport à la teneur en ions OH<sup>-</sup>.

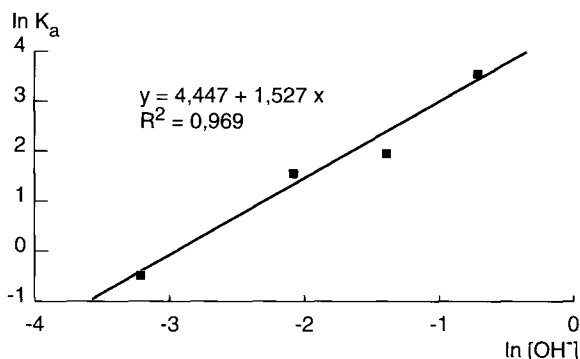


Fig. 11 - Concassée.

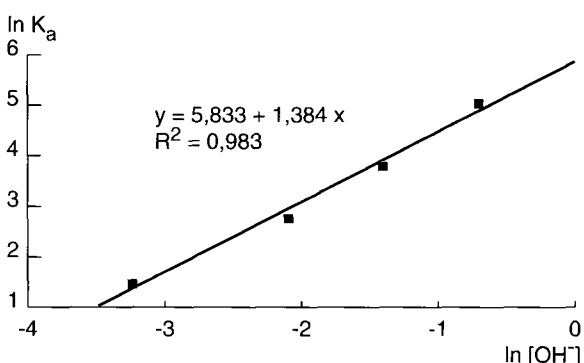


Fig. 12 - Framboïdale.

tranches 0-20 µm, la distribution granulométrique a été déterminée par granulométrie laser. Le diamètre médian est de 13,7 µm, pour la pyrite framboïdale et de 12,6 µm pour la pyrite concassée. De plus, la distribution des grains est relativement proche pour les deux échantillons.

Par ailleurs, la surface spécifique a également été déterminée sur chaque classe granulaire par méthode B.E.T. Elle permet de déterminer la surface d'échange interne et externe des pyrites. En ce qui concerne la surface interne, il s'agit vraisemblablement plus de défauts de planéité ou d'irrégularités de surface qu'une porosité du minéral.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux III et IV et montrent notamment que la surface des framboïdes est environ deux fois supérieure à celle des pyrites concassées. Ces valeurs sont à rapprocher des travaux de PUGH et al. [16], qui trouvent approximativement un facteur 4 entre les deux familles. Ceci s'explique bien sûr par la texture framboïdale qui développe une surface plus importante. Au demeurant, cette différence n'est pas prépondérante sur la réactivité des pyrites, si on la compare au rôle primordial des ions OH<sup>-</sup> présents dans la solution interstitielle du béton.

TABLEAU III  
**Comparaison des surfaces totales et externes de la pyrite concassée pour différentes classes granulométriques**

Diamètre moyen (µm)	12,6	30	50	70	90	112
S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0,165	0,040	0,024	0,017	0,013	0,011
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1,03 ± 0,07	0,13 ± 0,03	0,17 ± 0,03	0,10 ± 0,03	0,11 ± 0,03	0,09 ± 0,03
S <sub>BET</sub> /S <sub>ext</sub>	6,2 ± 0,4	3,2 ± 1,5	7 ± 2	6 ± 2	8 ± 2	8 ± 3

TABLEAU IV  
**Comparaison des surfaces totales et externes de la pyrite framboïdale pour différentes classes granulométriques**

Diamètre moyen (µm)	13,7	30	50	70	90	112
S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	0,223	0,040	0,024	0,017	0,013	0,011
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	1,74 ± 0,08	0,45 ± 0,08	0,37 ± 0,05	0,35 ± 0,05	0,31 ± 0,05	0,24 ± 0,04
S <sub>BET</sub> /S <sub>ext</sub>	7,8 ± 0,4	11 ± 1	21 ± 3	21 ± 3	24 ± 3	22 ± 3

Afin d'être en mesure de séparer surfaces interne et externe, nous avons alors estimé par calcul la surface externe des pyrites. Pour cela, les grains sont assimilés à des sphères de diamètre moyen  $d$ , correspondant à la somme des bornes réelles de chaque classe. Dans ces conditions, la surface externe a pour expression :

$$S_{ext} = 6 / \rho d$$

avec  $d$  = diamètre moyen des grains.

$\rho$  = densité de la pyrite.

Cette surface représente l'enveloppe des grains de pyrite et ne prend pas en compte les irrégularités de surface.

Pour les fractions 0-20 µm, nous avons opéré différemment, compte tenu de l'influence des particules les plus fines. La surface externe a été calculée à partir de la distribution granulométrique en cumulant la surface développée pour chaque sous-classe. Les résultats sont consignés dans les tableaux III et IV. Par ailleurs, les intervalles de confiance des mesures B.E.T. ont été calculés avec un risque d'erreur de 5 %.

Ces résultats montrent une augmentation importante des surfaces externes et internes pour la fraction 0-20 µm. Par ailleurs, la surface interne est toujours prépondérante quelle soit la nature de la pyrite ou la fraction granulométrique.

Pour la pyrite concassée, cela peut s'expliquer par un accroissement de la surface par suite du broyage, qui produit vraisemblablement des microfissures ou des irrégularités de surface. Ce défaut de planéité est le même pour les différentes fractions granulométriques et se traduit par un rapport  $S_{BET} / S_{externe}$  constant.

Pour la pyrite framboïdale, la surface interne est également prépondérante et ceci d'autant plus que la classe granulométrique est plus grosse. Par conséquent, l'augmentation de la surface

accessible dépend aussi d'un facteur autre que la surface externe des grains. Il s'agit, selon toute vraisemblance, d'un phénomène dû à la texture framboïdale, qui devient prépondérante pour les fractions granulaires les plus grosses.

#### **Faciès d'attaque des pyrites**

La texture de la surface des pyrites a été examinée par microscopie électronique à balayage. Avant oxydation (fig. 1), la surface des grains de pyrite concassée apparaît relativement lisse, avec parfois des irrégularités de surface pour certaines faces. De même, les entités constituant les framboïdes ne présentent aucun faciès de dissolution.

Au contraire, après oxydation, la réaction apparaît amorcée en différents points de la surface des grains de la pyrite concassée (fig. 13). L'attaque se développe ensuite par augmentation progressive du volume des sites actifs. Cette croissance correspond à une attaque uniforme du minéral. En conséquence, pour la pyrite concassée, la formation des sites actifs est beaucoup plus facile que leur croissance.

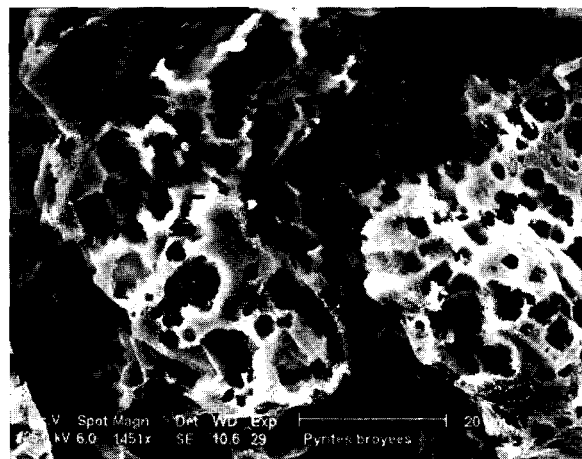


Fig. 13 - Pyrite concassée en cours d'oxydation. Microscopie électronique à balayage ( $G = 1451$ ).

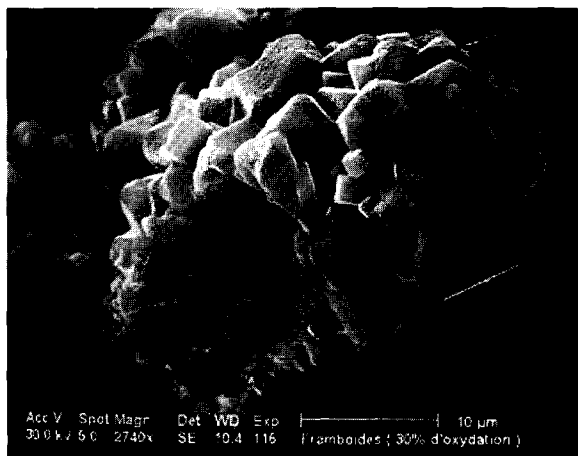


Fig. 14 - Pyrite framboïdale en cours d'oxydation. Microscopie électronique à balayage (G = 2740).

Par contre, l'examen de plusieurs pyrites framboïdales indique que l'attaque n'est pas uniforme et se produit vraisemblablement sur les sites où il existe un excès d'énergie de surface (fig. 14). Il peut s'agir de défauts, de joints de grain, d'arêtes... La masse de solide disparue dépend alors à la fois de la vitesse de formation des sites actifs et du mode de croissance de ces derniers. Pour les pyrites framboïdales, la formation des sites actifs serait beaucoup plus difficile que leur croissance. Enfin, les autres sites présentent des figures de dissolution très modérées.

#### Détermination de la constante de vitesse à surface constante

La réaction de surface a été étudiée en traçant  $r_0 [1 - (1 - X)^{1/3}]$  en fonction du temps. Ceci présente l'avantage de travailler à surface constante. La grandeur  $r_0$  correspond au rayon moyen du grain pour chaque fraction granulométrique. Les résultats sont présentés sur la figure 15. La linéarité est vérifiée pour les trois classes granulométriques de la pyrite concassée et se traduit par une constante de vitesse de 0,04 µm/h. En effet, si la surface est lisse ou uniformément rugueuse, quelle que soit la vitesse, le rapport entre la constante de vitesse et la surface accessible est constant.

En revanche, la pyrite framboïdale se comporte différemment. La vitesse de la réaction croît avec l'augmentation de la taille des grains. Les constantes de vitesse sont respectivement de 0,12 - 0,26 et 0,82 µm/h pour les tranches granulaires 0-20, 20-40 et 100-125 µm.

Ce phénomène s'explique vraisemblablement par un accroissement des surfaces d'échange pour les classes granulaires les plus grosses. En effet, le modèle utilisé ne tient compte que des surfaces externes. Or, on constate un rapport  $S_{BET} / S_{externe}$  plus élevé pour ces fractions, de sorte que la proportion de surface active augmente.

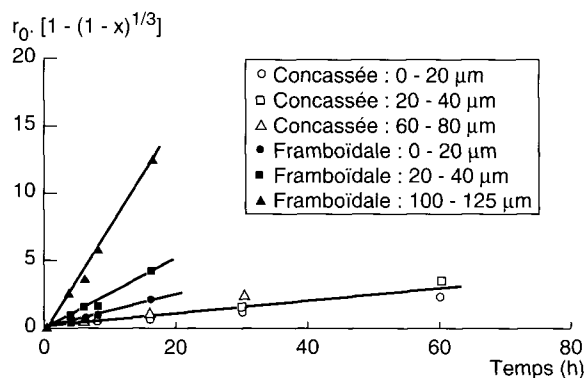


Fig. 15 - Détermination de la vitesse d'oxydation de la pyrite à surface constante ( $[OH^-] = 140 \text{ mmol/l}$ ,  $[O_2]_{aqueux} = 314 \text{ mg/l}$  et  $T = 70^\circ C$ ).

De plus, la vitesse de réaction peut être plus élevée pour les polyframboïdes, puisque la formation des sites actifs est beaucoup plus difficile que leur croissance. Il s'agit vraisemblablement d'un phénomène dû à la genèse de la pyrite framboïdale se traduisant par une partie centrale mal cristallisée ou présentant une stoechiométrie incertaine. Dans ces conditions, lorsqu'un micro-cube en surface est oxydé, la réaction peut alors se développer très rapidement au cœur du framboïde, comme le montre la figure 14.

#### Détermination de l'ordre de la réaction et de la constante de vitesse à masse constante

L'effet de la taille des grains de pyrite sur la vitesse d'oxydation est représenté sur les figures 16 et 17. Il apparaît notamment que les particules les plus fines s'oxydent plus rapidement. L'ordre de la réaction a été déterminé par rapport à la surface externe estimée par calcul. Il s'établit respectivement à une valeur de 0,4 pour la pyrite concassée (fig. 18) et de 0,1 pour la pyrite framboïdale (fig. 19). Pour cette dernière, la méthode différentielle ne permet que d'estimer l'ordre de la réaction, compte tenu du faible coefficient de corrélation.

Cette approche nous permet de tirer deux informations essentielles :

- la dimension des grains de pyrite concassée intervient sur la vitesse de réaction mais de manière modérée. En effet, l'augmentation de la constante de vitesse pour la fraction 0-20 µm n'est que de 2,5 fois par rapport à celle de la tranche 60-80 µm ;
- la taille des framboïdes a une très faible influence sur l'intensité et la cinétique de la réaction. Ceci provient, d'une part, d'une vitesse d'oxydation extrêmement rapide dans la partie interne des framboïdes et, d'autre part, de la texture qui développe une surface active plus importante. C'est la raison pour laquelle le phénomène se fait d'autant plus ressentir que la fraction granulométrique est plus grosse.



Influence de la granulométrie sur l'oxydation de la pyrite  
 $[OH^-] = 146 \text{ mmol/l}$ ,  $[O_2]_{\text{aqueux}} = 314 \text{ mg/l}$   
 et  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

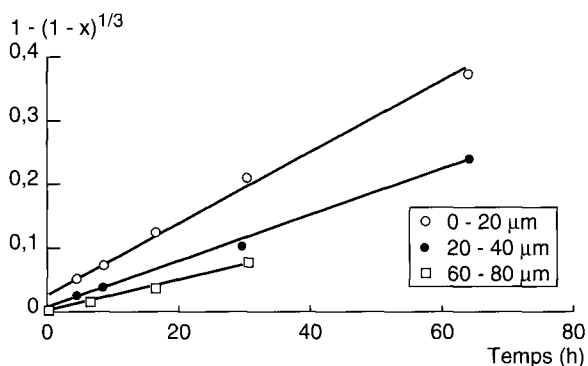


Fig. 16 - Concassée.

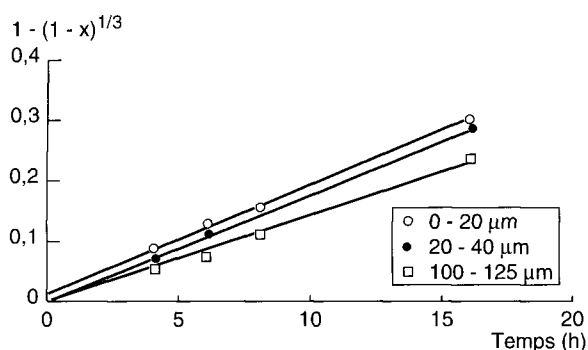


Fig. 17 - Framboïdale.

### Influence de la température

Ce facteur a été étudié pour trois valeurs :  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les expérimentations ont été réalisées dans une suspension de portlandite et de gypse avec une teneur en ions  $OH^-$  de  $140 \text{ mmol/l}$ . La pression d'oxygène a été fixée à  $1,2 \text{ MPa}$  ( $[O_2]_{\text{aqueux}} = 314 \text{ mg/l}$ ). Enfin, pour les framboïdes, nous avons travaillé sur la fraction granulométrique  $20-125 \text{ }\mu\text{m}$  alors que, pour la pyrite concassée, les essais ont été effectués sur la classe  $0-20 \text{ }\mu\text{m}$  afin d'accélérer la réaction. Les résultats sont présentés sur les figures 20 et 21.

L'examen de ces résultats montre que la vitesse d'oxydation augmente avec la température et évolue, selon toute vraisemblance, suivant la loi d'Arrhenius. L'hypothèse d'Arrhenius repose sur le fait que les molécules peuvent réagir si elles possèdent une quantité d'énergie supérieure à la moyenne. Cette énergie supplémentaire est appelée énergie d'activation de la réaction.

Détermination de l'ordre de la réaction d'oxydation de la pyrite par rapport à la surface.

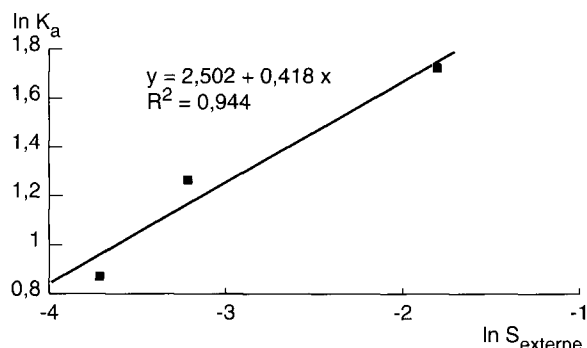


Fig. 18 - Concassée.

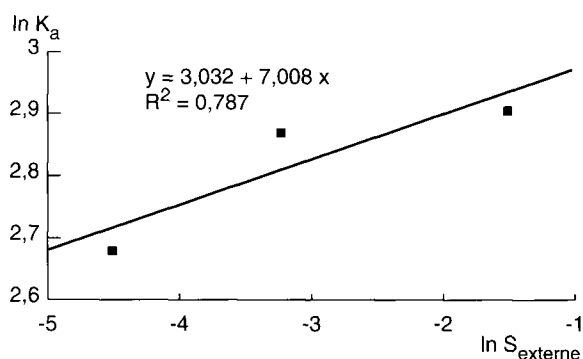


Fig. 19 - Framboïdale.

Dans cette hypothèse, la constante de vitesse  $k$  est de la forme :

$$k = A \exp(-E_a / RT)$$

avec

- $A$  = facteur préexponentiel en  $\text{mol/l heure}$ ,
- $E_a$  = énergie d'activation en  $\text{J/mol}$ ,
- $R$  = constante des gaz parfaits =  $8,31 \text{ J/mol K}$ ,
- $T$  = température en  $\text{K}$ .

Dans cette équation, le facteur  $A$ , multiplié par les concentrations, détermine essentiellement le nombre de chocs moléculaires par unité de temps et le facteur exponentiel est la proportion des chocs pour lesquels les molécules ont assez d'énergie pour réagir.

À partir de nos résultats expérimentaux, nous obtenons :

- $k$  (pyrite concassée) =  $26\,850 \exp(-8590 / T)$ ,
- $k$  (pyrite framboïdale) =  $30\,260 \exp(-9390 / T)$ .

Influence de la température sur l'oxydation de la pyrite (granulométrie : 0-20  $\mu\text{m}$ ,  $[\text{OH}^-] = 140 \text{ mmol/l}$  et  $[\text{O}_2]_{\text{dissous}} = 314 \text{ mg/l}$ ).

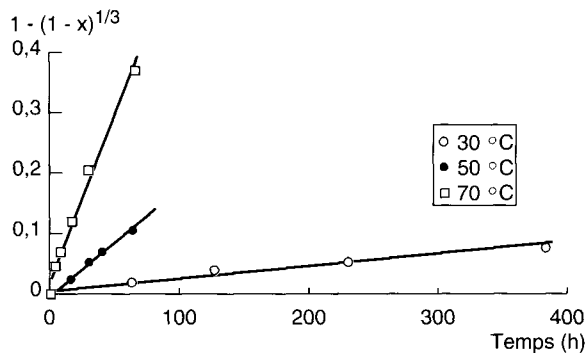


Fig. 20 - Concassée.

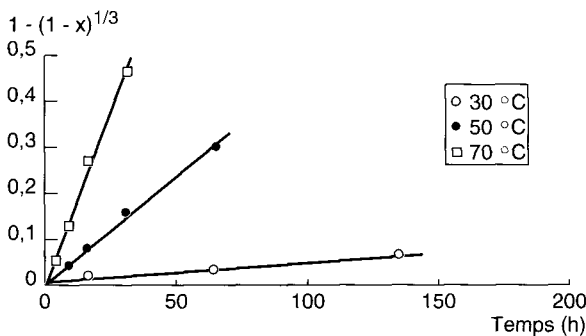


Fig. 21 - Framboïdale.

La relation  $\ln(k)$  en fonction de  $1/T$  est représentée sur les figures 22 et 23. Elle permet de déterminer l'énergie d'activation  $E_a$ . Elle est de 71,4 kJ/mol pour la pyrite concassée et de 78,0 kJ/mol pour la pyrite framboïdale. Compte tenu des variabilités analytiques, on peut considérer que la barrière énergétique que doivent franchir les molécules pour aboutir aux produits de la réaction d'oxydation est identique quelle que soit la nature de la pyrite. Enfin, ces énergies d'activation très voisines correspondent aux valeurs obtenues dans la littérature [14], [17] et [18].

## Conclusion

Dans nos conditions opératoires, la loi de vitesse de l'oxydation de la pyrite peut s'exprimer de la manière suivante :

- Pyrite concassée : 
$$\frac{dn}{dt} = 26850 \exp(-859 \text{ O}/T) S^{0,4} [\text{O}_2]^{0,5} [\text{OH}^-]^{1,5}$$

- Pyrite framboïdale : 
$$\frac{dn}{dt} = 30260 \exp(-939 \text{ O}/T) S^{0,1} [\text{O}_2]^{0,5} [\text{OH}^-]^{1,5}$$
 avec

- $dn/dt$  = nombre de moles de pyrite consommées par unité de temps,

Détermination de l'énergie d'activation de la pyrite.

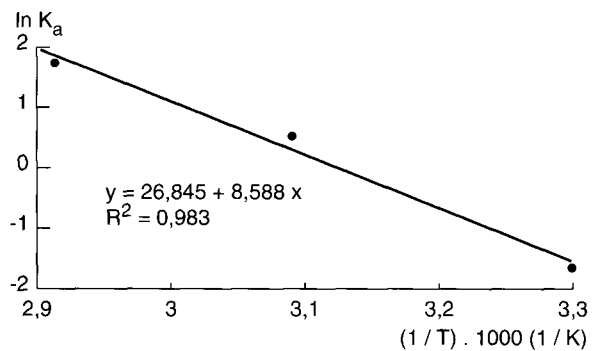


Fig. 22 - Concassée.

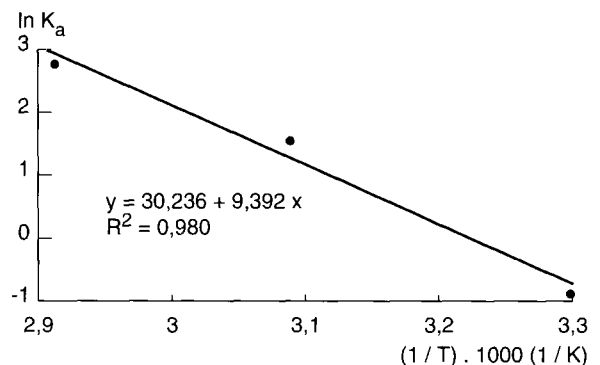


Fig. 23 - Framboïdale.

- $S$  = surface externe des grains de pyrite ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),
- $[\text{O}_2]$  = concentration en oxygène ( $\text{mg/l}$ ),
- $[\text{OH}^-]$  = concentration en ions hydroxydes ( $\text{mol/l}$ ),
- $T$  = température (K).

Il s'avère que les deux familles de pyrite présentent un comportement identique vis-à-vis des différents facteurs gouvernant l'oxydation, excepté la réaction de surface. En effet, pour les framboïdes, d'une part la formation des sites actifs est beaucoup plus difficile que leur croissance alors que le phénomène inverse se produit pour la pyrite concassée et, d'autre part, la texture framboïdale développe une surface active plus élevée pour les plus gros framboïdes et les polyframboïdes. Ceci se traduit alors par un effet négligeable de la taille des framboïdes sur la vitesse d'oxydation. Par ailleurs, pour une même classe granulométrique, la constante de vitesse à masse constante de la pyrite framboïdale n'est que quatre fois supérieure à celle de la pyrite concassée. De plus, l'effet de la classe granulométrique sur l'oxydation de cette dernière est très modéré. C'est pourquoi la pyrite massive présente un risque à long terme aussi important pour la pérennité des structures en béton lorsqu'un apport en oxygène dissous est possible.

Le rôle primordial de la basicité du milieu a été démontré. C'est le facteur principal qui gouverne la cinétique d'oxydation des pyrites contenues dans les granulats du béton. Au-dessus d'un pH de 12,5, la vitesse d'oxydation augmente exponentiellement et atteint environ 50 fois sa valeur initiale pour un pH de 13,7. Par conséquent, l'alcali-réaction et l'oxydation des pyrites peuvent être considérées comme deux altérations internes au béton ayant une cause commune : une quantité importante d'ions OH<sup>-</sup>. Cela pourrait expliquer la présence simultanée de ces deux pathologies dans certains ouvrages. Toutefois, il reste à savoir si

l'oxydation de la pyrite est antérieure ou postérieure à l'alcali-réaction. En effet, dans de tels bétons le réseau de fissurations se propage souvent à travers les granulats, ce qui facilite l'accès de l'eau et de l'oxygène dissous. Dans ces conditions, l'oxydation des sulfures serait plutôt une conséquence de la réaction alcali-silice. Enfin, dans le cas des bétons sains, le facteur perméabilité est considérablement réduit ce qui devrait fortement limiter la diffusion de l'oxygène dans le béton. Le risque de développer une réaction sulfatique consécutive à l'oxydation des pyrites serait très faible. Néanmoins, ce dernier point reste à vérifier.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BERARD J., ROUX R., DURAND M. (1975), Performance of concrete containing a variety of black shale, *Can. J. Civ. Eng.*, **2**, pp. 58-65.
- [2] 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 ès sciences géologiques de l'université de Barcelone.
- [3] DE CEUKELAIRE L. (1991), Concrete surface deterioration due to the expansion by formation of jarosite, *Cement and Concrete Research*, **21**, pp. 553-564.
- [4] DELOYE F.-X. (1989), Action conjuguée du soufre et des alcalins dans les réactions liant-granulats au sein du béton, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **161**, mai-juin, pp. 41-49.
- [5] DIVET L. (1995), Activité sulfatique dans les bétons consécutive à l'oxydation des pyrites contenues dans les granulats. Synthèse bibliographique, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **201**, janv.-févr., pp. 1-19.
- [6] 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.
- [7] AFNOR (1994), *Norme P18-541, Granulats. Granulats pour bétons hydrauliques*.
- [8] LEROUX A., TOUBEAU P. (1986), *Importance des minéraux accessoires des sols traités*, 5<sup>e</sup> Congrès de l'Association internationale Géologie de l'Ingénieur, Buenos Aires.
- [9] 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*, 9<sup>e</sup> Congrès de Géotechnique, Bangkok.
- [10] BERNER R.A. (1969), The synthesis of framboidal pyrite, *Economic geology*, **64**, pp. 383-384.
- [11] BERNER R.A. (1970), Sedimentary pyrite formation, *American Journal of Science*, **268**, pp. 1-23.
- [12] SWEENEY R.E., KAPLAN I.R. (1973), Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments, *Economy Geology*, **68**, pp. 618-634.
- [13] LOWSON R.T. (1982), Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen, *Chemical Reviews*, **82**, pp. 461-497.
- [14] 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.
- [15] VERNET C. (1992), *Stabilité chimique des hydrates - Mécanismes de défense du béton face aux agressions chimiques in : La durabilité des bétons*, Presses de l'École nationale des Ponts et Chaussées, Ed., pp. 129-169.
- [16] PUGH C.E., HOSSNER L.R., DIXON J.B. (1981), Pyrite and marcassite area as influenced by morphology and particle diameter, *Soil Science Society American Journal*, **45**, pp. 979-982.
- [17] NICHOLSON R.V., GILLHAM R.W., REARDON E.J. (1988), Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 1. experimental kinetics, *Geochimica Cosmochimica Acta*, **52**, pp. 1077-1085.
- [18] PAPANGELAKIS V.G., DEMOULOS G.P. (1991), Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics, *Hydrometallurgy*, **26**, pp. 309-325.

#### ABSTRACT

##### Study of pyrite oxidation risks in the basic medium of concrete

L. DIVET - J. Ph. DAVY

The harmful influence of pyrites present in aggregates on the durability of concrete is sometimes mentioned in the literature. The purpose of the study was to obtain information for understanding the risks of pyrite oxidation in the basic medium of concrete. From this study, it is found that one of the essential parameters governing the reaction is the basicity of the medium. The higher the OH<sup>-</sup> ion content, the greater the oxidation rate.

The habitus of sulphides is also a noteworthy parameter. Framboidal pyrites are distinguished by their morphology from what are usually called massive pyrites. They differ from them also by their response to oxidation. Framboide develop active sites with difficulty, but their growth is fast. On the other hand, massive pyrites attack at many sites but the speed with which the phenomenon extends is relatively slow. This textural aspect takes on its full importance only when the size of the pyrite minerals is greater than 20 µm.