

THESE
de
DOCTORAT

Mention Sciences

Spécialité Chimie-Physique

**Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux
constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins.
Analogie avec les argiles.**

Soutenue par

Hélène VIALIS-TERRISSE

Le 6 octobre 2000, devant la commission d'examen :

M. G. BERTRAND	<i>Professeur à l'Université de Bourgogne, Président</i>
M. C. JOLICOEUR,	<i>Professeur à l'Université de Sherbrooke (Québec), Rapporteur</i>
M. H. VAN DAMME,	<i>Professeur à l'ESPCI, Rapporteur</i>
M. L. BELLONI	<i>Chercheur CEA Saclay (Service de Chimie Moléculaire)</i>
M. J.-C. PETIT	<i>Chef du Service de Chimie Moléculaire, CEA Saclay</i>
M. A. NONAT	<i>Directeur de Recherches CNRS, Dijon, Directeur de thèse</i>

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Monsieur Gilles Bertrand de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie Monsieur Henri Van Damme et Monsieur Carmel Jolicoeur pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean-Claude Petit, qui m'a chaleureusement accueillie au sein de son service, et a toujours su me soutenir et m'épauler dans les moments les plus difficiles. Je le remercie pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que nous avons partagées tout au long de mon séjour au CEA, ainsi que pour son aide précieuse dans mes démarches de recrutement à l'issue de ma thèse.

Monsieur André Nonat a été mon principal interlocuteur tout au long de cette thèse. Je le remercie pour sa disponibilité, pour son écoute, pour ses grandes qualités pédagogiques, ainsi que pour sa rigueur scientifique, qu'il a su me communiquer pour mener au mieux ce travail de recherche. J'ai apprécié ses critiques constructives, ainsi que son enthousiasme, qui ont sans cesse renouvelé mon ardeur au travail et ont ainsi constitué un précieux soutien.

Au CEA, Luc Belloni n'a pas compté son temps pour me rendre service et m'apporter ses connaissances scientifiques chaque fois que je l'ai sollicité. Je le remercie pour sa contribution très intéressante à ce travail ainsi que pour la qualité de ses explications.

Je remercie également Olivier Spalla, qui m'a initiée à l'utilisation du zétamètre, et a su me faire profiter de ses vastes connaissances théoriques et expérimentales dans le domaine.

Je remercie très chaleureusement Joseph Virlet pour son enthousiasme et son intérêt pour mon travail de recherche, ainsi que pour toutes les idées qu'il n'a pas manqué de me soumettre concernant les expériences de RMN et leur interprétation. Je remercie de tout cœur Francine Brunet, qui a été une interlocutrice privilégiée durant tout mon travail de thèse, pour sa gentillesse, son soutien constant, sa rigueur scientifique, et son aide précieuse pour mener à bien la partie RMN de ma thèse. Thibaut Charpentier n'a pas ménagé son temps pour m'expliquer le maniement complexe d'un appareil de RMN. Qu'il en soit ici remercié. J'exprime également mes remerciements aux autres membres de l'équipe de RMN : Jacques-François Jacquinet, Frédéric Angéli, et enfin Juliette Imbach avec qui j'ai pu partager mes soucis et mes joies en toute amitié.

J'exprime mes plus sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire des bétons du CEA, où j'ai effectué bon nombre de mes expériences. Je remercie en particulier Cécile Richet et Catherine Landesman de leurs précieux conseils, de leur aide scientifique, et du soutien qu'elles n'ont pas manqué de m'apporter lorsque j'en ai eu besoin.

Je remercie Catherine Trehen, qui m'a initiée à la spectroscopie d'absorption atomique et a toujours été à ma disposition au cours de mon travail sur cette technique d'analyse.

Je remercie de tout cœur Danielle Bertrandie à l'université de Dijon, qui n'a pas ménagé ses efforts pour analyser toutes les solutions que je lui ai envoyées, de manière extrêmement rigoureuse et appliquée. Je lui suis chaleureusement reconnaissante pour sa gentillesse et son dévouement.

Sans la contribution de Pascal Faucon, ce travail n'aurait pu voir le jour. Je le remercie d'avoir initié cette thèse, ainsi que bon nombre de collaborations fort intéressantes. Il m'a laissé toute liberté dans ma recherche, me permettant de développer mon esprit d'autonomie et d'initiative, qualités indéniables dans ce domaine. Qu'il en soit vivement remercié.

Je remercie tout particulièrement les stagiaires que j'ai eu la chance de pouvoir encadrer durant cette thèse, Adelina Calvi et Christelle Ali. Qu'elles trouvent ici ma reconnaissance à leur contribution non négligeable dans l'avancement de mes travaux.

Je remercie Christelle Rivière pour tout ce que nous avons partagé, que ce soit dans le service ou à l'université d'Orsay, pour sa profonde amitié et son enthousiasme toujours débordant qui ont été pour moi source d'énergie et de vitalité.

Merci également à tous les permanents et étudiants du Service de Chimie Moléculaire et du Laboratoire de Recherche sur le Réactivité des Solides, pour leur sympathie, leur disponibilité, ainsi que pour tout ce que j'ai partagé avec eux tout au long de mon séjour au CEA.

Je remercie enfin mes parents, qui m'ont inculqué un esprit rigoureux, appliqué, minutieux, voire perfectionniste, grâce auquel j'ai acquis un goût prononcé pour le travail bien fait, ainsi qu'une volonté de compréhension pointue des choses, bref, un esprit de chercheur ! Et bien sûr, je ne peux terminer sans exprimer ma profonde gratitude pour Pierre-Olivier, mon mari, qui a su me supporter, m'épauler, me remonter le moral, avec une patience infinie, pendant ces années pas toujours très faciles... Merci aussi pour sa curiosité scientifique insatiable, qui a été pour moi une source inépuisable d'idées nouvelles et un moteur constant pour avancer.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : RAPPELS DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES C-S-H ET DES SMECTITES. DISCUSSION D'UNE ANALOGIE STRUCTURALE	19
PREMIERE PARTIE : LES SMECTITES	20
1. METHODES D'OBTENTION	20
a) Matériaux d'origine naturelle	20
b) Voies de synthèse	20
2. LA STRUCTURE DES SMECTITES	21
a) Description de la structure feuilletée et des substitutions possibles	21
b) Les réactions de surface	24
c) Adsorption d'eau et surface spécifique	26
3. LES MODELES DE L'ADSORPTION	27
a) Les modèles de complexation de surface	28
b) Théorie des échangeurs d'ions	29
4. INTERACTION ENTRE SMECTITES ET CATIONS ALCALINS	30
a) Influence de la nature des cations alcalins	31
b) Apport de la théorie des échangeurs d'ions	32
c) Allure des isothermes d'adsorption	32
d) Modélisation	35
5. COMPARAISON AVEC LES MATERIAUX ARGILEUX	36
a) Les matériaux argileux	36
b) Propriétés physico-chimiques des matériaux argileux	36
DEUXIEME PARTIE : LES C-S-H	37
1. VOIES D'OBTENTION	38
a) Le ciment	38
b) Hydratation du C ₃ S	38
c) Synthèse directe	39
d) Silicates de calcium hydratés naturels	39
2. ÉQUILIBRE SOLIDE - SOLUTION	39
a) Un équilibre de solubilité	39
b) Un matériau poreux	40
c) Teneur en eau des C-S-H	41
3. STRUCTURE EN FEUILLETS	42
a) La tobermorite, analogue naturel	43
b) Evolution de la composition des C-S-H en fonction de la teneur en hydroxyde de calcium	45
c) Modèle triphasique	47
d) Les modèles structuraux	48
e) Apport de la RMN du solide	49
f) Réactivité de surface	51
4. INTERACTION DES C-S-H AVEC DES SELS	52
a) Effet de l'ajout de sels d'alcalins sur la courbe de solubilité des C-S-H	52
b) Interaction avec les hydroxydes d'alcalins	53
c) Interaction avec les chlorures	54
d) Interaction avec les sulfates	54
5. COMPARAISON AVEC LA TOBERMORITE ET LES CIMENTS	55
a) La tobermorite	55
b) Les ciments	56
6. PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE	57
a) Protocole d'obtention des isothermes	57

b)	Résultats expérimentaux.....	58
c)	Les problèmes soulevés : comparaison avec les smectites.....	58
TROISIEME PARTIE : BILAN SUR L'ANALOGIE STRUCTURALE ENTRE C-S-H ET SMECTITES		59
1.	LES RESEMBLANCES	59
a)	La structure en feuillets.....	59
b)	La charge de surface négative	59
c)	Les substitutions	59
d)	Phases pures	59
e)	Voies d'obtention	60
2.	LES LIMITES	60
a)	La structure	60
b)	Les réactions de surface.....	60
c)	Équilibre de solubilité.....	61
d)	Gonflement et cohésion	61
e)	Les isothermes d'adsorption.....	62
CHAPITRE 2 : LES ISOTHERMES D'ADSORPTION		65
PREMIERE PARTIE : ÉTUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....		65
1.	METHODES EXPERIMENTALES D'OBTENTION.....	65
a)	Démarche adoptée	65
b)	Préparation des suspensions.....	66
c)	Dosage par traceurs radioactifs.....	66
d)	Principe du calcul	66
2.	RETENTION DU CHLORURE DE SODIUM	68
a)	Rapport C/S = 0,7.....	68
b)	Rapport C/S = 0,8.....	69
c)	Rapport C/S = 1,2.....	70
d)	Rapport C/S = 1,6.....	71
e)	Étude comparative en fonction du C/S.....	71
3.	RETENTION DU CHLORURE DE CESIUM.....	74
4.	CONCLUSION	75
5.	LES PROBLEMES SOULEVES.....	76
a)	Le rapport alcalin / silicium.....	76
b)	Utilisation des traceurs radioactifs.....	77
c)	Quantité d'eau liée au solide.....	78
d)	Distance entre particules chargées.....	78
DEUXIEME PARTIE : INVESTIGATIONS COMPLEMENTAIRES		80
1.	ÉVALUATION DES MASSES D'EAU MISES EN JEU	80
a)	Évaluation pour un C-S-H de C/S = 0,7.....	80
b)	Évaluation pour un C-S-H de C/S = 1,5.....	81
2.	VALIDATION DE LA METHODE ; RETENTION DE CsCL SUR UN C-S-H 0,7	81
a)	Protocole opératoire.....	81
b)	Résultats et interprétations.....	81
3.	RETENTION DE LiCl (C/S = 0,7 ET 1,5)	83
a)	Résultats pour C/S = 0,7	83
b)	Résultats pour C/S = 1,5	84
4.	COMPARAISON ENTRE LES ALCALINS	84
5.	LES C-S-H SECHES OU LYOPHILISES.....	86
a)	Protocole opératoire.....	86
b)	Calcul des quantités "fixées"	86
c)	Interprétations.....	87
6.	BILAN.....	89
a)	Influence de l'alcalin.....	89
b)	Influence de la concentration en calcium et du pH.....	90
c)	Conclusion	90
CHAPITRE 3 : LES MESURES ELECTROKINETIQUES		95

PREMIERE PARTIE : THEORIE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES	95
1. PARTIE THEORIQUE	95
a) La double couche électrique.....	95
b) Le potentiel zéta	97
c) Principe des mesures électrocinétiques	98
d) Les informations fournies par ce type de mesures.....	98
2. CONDITIONS EXPERIMENTALES	100
a) Préparation des suspensions	100
b) Paramètres utilisés pour les mesures de potentiel.....	101
c) Calcul du potentiel zéta à partir du profil de mobilité.....	102
d) Dosage des ions en solution	102
DEUXIEME PARTIE : RESULTATS EXPERIMENTAUX	103
1. LES C-S-H PURS.....	103
a) Influence de la concentration en hydroxyde de calcium	103
b) Evolution du pH	103
2. LES C-S-H EN PRESENCE D'IONS ALCALINS.....	104
a) LiCl.....	104
b) NaCl	105
c) CsCl.....	105
TROISIEME PARTIE : INTERPRETATIONS	106
1. INFLUENCE DU CALCIUM.....	106
a) Ion déterminant le potentiel.....	106
b) Interprétation structurale.....	107
2. INFLUENCE DES ALCALINS	110
a) Calcul des coefficients d'activité	111
b) Expression de ζ en fonction de l'activité du calcium	112
c) Lithium et sodium : cations indifférents.....	113
d) Adsorption spécifique du césium	114
e) Conclusion	115
3. APPORT DE LA LITTERATURE	116
a) Études électrocinétiques sur les smectites et comparaison avec les C-S-H.....	116
b) Études électrocinétiques sur la silice et comparaison avec les C-S-H.....	117
c) Phénomènes de corrélations entre les ions	119
4. BILAN.....	121
a) Comportement des chlorures d'alcalins à l'interface	121
b) Analogie avec les smectites	121
CHAPITRE 4 : ÉTUDE DU SOLIDE ISOLE DE SA SOLUTION.....	125
PREMIERE PARTIE : PRINCIPE DE LA RMN DU SOLIDE.....	125
1. METHODOLOGIE DE LA RMN.....	125
a) Principe de la RMN	125
b) Les différentes interactions	128
c) Spectres haute résolution.....	129
d) Mobilité des noyaux	131
2. CARACTERISTIQUES RMN DES NOYAUX ETUDIES	131
a) Le silicium	131
b) Le césium.....	133
c) Le sodium.....	134
d) Le lithium	134
e) Le chlore	134
3. CONDITIONS EXPERIMENTALES	134
DEUXIEME PARTIE : ADSORPTION D'IONS ET RMN DANS LES SMECTITES.....	136
1. INTRODUCTION	136
2. LE CESIUM DANS LES ARGILES	137
a) Influence de la concentration en césium	138
b) Force d'interaction du césium pour la surface	138

c)	Teneur en eau de l'échantillon	139
d)	Étude à basse température.....	139
e)	Étude des smectites fortement déshydratées.....	140
3.	LE SODIUM DANS LES ARGILES.....	140
a)	Complexation de surface.....	141
b)	Teneur en eau de l'échantillon	141
c)	Étude à basse température.....	141
d)	Compétition entre le césium et le sodium	141
4.	BILAN.....	141
TROISIEME PARTIE : ÉTUDE DES C-S-H PAR DIFFRACTION DES RAYONS X		143
a)	Méthode expérimentale.....	143
b)	Les C-S-H lyophilisés.....	143
c)	Les C-S-H humides.....	146
d)	Conclusions.....	148
QUATRIEME PARTIE : ÉTUDE DES C-S-H PAR RMN MULTINUCLEAIRE		149
1.	LA RMN DU SILICIUM	149
a)	C-S-H purs	149
b)	Influence des alcalins.....	153
c)	Bilan	155
2.	LA RMN DU CESIUM	155
a)	Influence de l'humidité de l'échantillon.....	155
b)	Influence du rapport C/S.....	161
c)	Interprétation structurale	163
d)	Lavage à l'alcool.....	164
e)	Bilan	165
3.	LA RMN DU SODIUM.....	165
a)	Influence de l'humidité de l'échantillon.....	165
b)	Influence du rapport C/S.....	167
c)	Interprétation structurale	169
d)	Lavage à l'alcool.....	170
e)	Bilan	171
4.	LA RMN DU LITHIUM.....	172
a)	Échantillons lyophilisés	172
b)	Influence du rapport C/S.....	173
c)	Échantillons humides.....	173
d)	Analyses chimiques.....	174
e)	Interprétations.....	174
5.	LA RMN DU CHLORE.....	175
a)	C-S-H humides.....	175
b)	Les sels d'alcalins	176
c)	Les C-S-H lyophilisés	176
6.	BILAN.....	179
a)	Interaction de surface.....	179
b)	Hypothèse sur l'état d'hydratation des cations à la surface des C-S-H.....	179
c)	Modèle structural envisagé.....	180
d)	Quantification de l'adsorption du césium.....	182
e)	Comparaison avec les smectites	183
CHAPITRE 5 : MODELISATION		187
PREMIERE PARTIE : PRESENTATION DES PARAMETRES DE LA MODELISATION		187
1.	DESCRIPTION DU MODELE APPLIQUE PAR PHREEQC.....	187
a)	Description physique	187
b)	Les calculs d'activités	188
c)	Les équilibres de solubilité.....	188
d)	Les lois d'action de masse.....	188
e)	Les équations de l'électrostatique	189
f)	La démarche.....	191
2.	DETERMINATION DES CONSTANTES DES PROTONS ET DU CALCIUM.....	192

a)	Potentiel de surface et potentiel zéta.....	192
b)	Point isoélectrique et point de charge nulle.....	192
c)	Caractéristiques du système.....	192
d)	Calcul des constantes.....	193
DEUXIEME PARTIE : SIMULATION DES COURBES DE POTENTIEL.....		195
1.	SIMULATION DES COURBES DE POTENTIEL DES C-S-H PURS.....	195
a)	Comparaison entre potentiel de surface et potentiel zéta.....	195
b)	Introduction d'espèces de surface supplémentaires.....	196
2.	EVOLUTION DU POTENTIEL AVEC L'AJOUT DE SELS D'ALCALINS.....	197
a)	Cas du lithium et du sodium.....	198
b)	Cas du césium.....	199
c)	Conclusions.....	200
3.	LE DEPLACEMENT DU POINT ISOELECTRIQUE.....	200
a)	Adsorption du césium à un plan différent de la surface.....	200
b)	Formation d'autres espèces de surface.....	201
c)	Corrélations ioniques.....	202
d)	Conclusion.....	203
TROISIEME PARTIE : SIMULATION DES ISOTHERMES D' ADSORPTION.....		204
1.	DEMARCHE ADOPTEE.....	204
a)	Surface spécifique.....	204
b)	Complexation du sodium.....	204
c)	Paramètres de la modélisation.....	205
2.	ADSORPTION DU SODIUM.....	206
a)	Isotherme d'adsorption du sodium sur un C-S-H de rapport C/S = 1,5.....	206
b)	Isotherme d'adsorption du sodium sur un C-S-H de rapport C/S = 0,7.....	208
3.	ADSORPTION DU CESIUM.....	211
a)	Isotherme d'adsorption du césium sur un C-S-H de rapport C/S = 1,5.....	211
b)	Isotherme d'adsorption du césium sur un C-S-H de rapport C/S = 0,7.....	213
c)	Les limites du modèle.....	215
QUATRIEME PARTIE : BILAN ET DISCUSSION.....		218
1.	MODELE DE SURFACE DES C-S-H.....	218
a)	Formation de la charge et complexation de surface.....	218
b)	Comparaison entre les alcalins.....	219
2.	ANALOGIE AVEC LES SMECTITES.....	219
a)	Hydratation des cations alcalins.....	219
b)	Relation entre nature du cation et surface accessible.....	220
c)	Modélisation.....	220
d)	Hétérogénéité de surface.....	220
e)	Rétention du césium : comparaison entre C-S-H et smectites.....	221
3.	COMPARAISON AVEC D'AUTRES DONNEES DE LA LITTERATURE.....	221
a)	La silice.....	221
b)	Études antérieures sur les C-S-H.....	222
c)	La tobermorite.....	223
d)	Le ciment.....	223
CONCLUSION GENERALE.....		227
ANNEXE 1 : LES DIFFERENTS MODELES EMPIRIQUES D'ISOTHERMES.....		233
ANNEXE 2 : SYNTHESE DES C-S-H.....		235
ANNEXE 3 : TABLEAUX RECAPITULATIFS DES RESULTATS ISSUS DES ISOTHERMES D' ADSORPTION.....		237
BIBLIOGRAPHIE.....		243
ARTICLES ET COMMUNICATIONS.....		255

✿ Introduction ✿

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans le contexte d'une étude plus générale sur la structure et la réactivité du ciment, initiée il y a plusieurs années dans le cadre d'une collaboration entre le Service de Chimie Moléculaire du CEA/Saclay et le Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides de l'Université de Bourgogne. Le ciment est en effet un matériau industriel très répandu, tant dans le secteur de la construction civile qu'au niveau du stockage des déchets (barrières ouvragées ou matériau de confinement). Cependant, certaines de ses propriétés chimiques sont à l'heure actuelle encore mal identifiées, notamment sa réactivité vis-à-vis des chlorures d'alcalins, agents souvent présents en quantités très faibles dans la pâte, mais jouant un rôle actif dans l'évolution chimique et mécanique du système, notamment au cours de son hydratation. Par conséquent, une étude visant à caractériser les processus de rétention et d'échange de ces ions vis-à-vis du ciment serait d'un grand intérêt scientifique, d'une part pour comprendre sur le plan fondamental les différents phénomènes impliqués, d'autre part pour déterminer les possibilités de fixation des ions contenus dans les déchets par exemple.

Les constituants majoritaires de la pâte de ciment sont les Silicates de Calcium Hydratés, notés C-S-H, qui confèrent au matériau ses propriétés chimiques et mécaniques. Ces C-S-H constituent donc un excellent modèle pour le ciment hydraté. Différentes études ont été réalisées sur ce type de composés, afin de mieux caractériser leur structure et les divers paramètres régissant les équilibres entre le solide poreux et sa solution interstitielle. Il s'agit d'un matériau nanocristallin, dont la structure n'est pas encore totalement résolue, mais il est désormais acquis qu'elle se présente sous la forme de feuilletts en trois couches (Si-Ca-Si). Ces feuilletts sont porteurs d'une charge de surface négative, ayant pour origine les sites silanol présents le long des couches silicatées, partiellement ionisés aux pH basiques caractéristiques de la solution interstitielle.

Les études rapportées dans la littérature, concernant la rétention d'ions alcalins sur les C-S-H, sont essentiellement focalisées sur l'obtention d'isothermes d'adsorption, permettant de déterminer un coefficient de distribution de ces ions entre la phase solide et la solution aqueuse. Ainsi, dans le cas des chlorures d'alcalins, ce coefficient de distribution est faible, et peut dans certaines conditions (dépendant de la composition du solide et de sa solution d'équilibre) demeurer constant sur une large gamme de concentration, conduisant à des isothermes d'adsorption linéaires (collaboration avec C. Richet et C. Landesman, CEA/Saclay). Ce comportement paraît surprenant dans la mesure où il serait légitime de s'attendre à une saturation progressive des sites d'adsorption, comme c'est le cas dans d'autres minéraux, en particulier les argiles, qui présentent par ailleurs des coefficients de distribution bien plus élevés. Néanmoins, de telles données empiriques, reposant sur des phénomènes thermodynamiques globaux, ne permettent pas d'accéder aux mécanismes réels mis en jeu. Pour construire un modèle mécanistique de l'adsorption ionique sur les C-S-H, il est en effet nécessaire d'avoir des informations précises sur le type d'interaction entre les ions et les sites d'adsorption existant dans le matériau. Or dans l'état actuel de la littérature, ce type d'information n'est pas disponible. Il apparaît donc nécessaire d'approfondir la connaissance de la réactivité des C-S-H dans

l'objectif d'apporter des éléments mécanistiques sur les phénomènes d'interaction entre les ions alcalins et les C-S-H. C'est ce qui constitue l'enjeu du travail de thèse présenté dans ce manuscrit.

Afin de pallier les difficultés liées aux limites dans la compréhension actuelle de tels matériaux, il a été nécessaire d'utiliser un modèle conceptuel, reposant sur une analogie structurale entre les C-S-H et certaines argiles, les smectites. Une telle méthodologie avait déjà été adoptée dans le cadre de la résolution de la structure des C-S-H, qui s'apparente à celle de la tobermorite, un silicate de calcium naturel. Cependant, les données accessibles sur ce type de minéral, concernant l'interaction avec des ions, sont moins fournies que celles disponibles sur les smectites. Ces phyllosilicates de type 2:1 possèdent, comme les C-S-H, une structure en feuillets composés de trois couches (Si-Al-Si ou Si-Mg-Si), révélant une identité entre ces deux matériaux sur le plan de l'organisation moléculaire. De plus, des substitutions isomorphiques au sein des feuillets des smectites conduisent à la formation d'une charge structurale permanente, permettant la fixation et l'échange de cations sur la surface argileuse. Il est ainsi possible d'établir un parallèle entre la structure des smectites et celle des C-S-H, parallèle qui a été exploité dans ce travail sous la forme d'une étude analogique, mettant en relief les réelles similitudes mais également les différences entre les deux minéraux, tant sur le plan structural qu'au niveau de leur réactivité, notamment vis-à-vis de l'interaction avec les ions alcalins. En effet, bien que l'analogie par elle-même concerne exclusivement la structure des minéraux, il est possible de relier structure et réactivité chimique : dans le cas particulier de l'adsorption d'ions, un modèle mécanistique fiable ne peut être construit qu'à partir d'une connaissance approfondie de la nature et de la structure des sites mis en jeu. Pour les smectites, ces recherches ont été largement développées tout au long de ces trente dernières années, conduisant à l'élaboration de modèles structuraux cohérents avec les données empiriques. De tels modèles permettent d'explicitier les mécanismes d'interaction des ions avec les sites d'adsorption présents dans la structure, et ainsi de corrélérer des aspects structuraux avec la réactivité des minéraux vis-à-vis des espèces ioniques. De même, seule une connaissance approfondie des propriétés chimiques des argiles a pu conduire à une meilleure compréhension de leurs caractéristiques mécaniques, indispensable à l'application de tels matériaux dans le domaine de la construction ou du stockage des déchets par exemple. Une telle démarche doit alors être envisagée dans le cas des C-S-H, dont les applications industrielles sont comparables. Cependant, leur structure étant moins bien définie que celle des smectites, il apparaît plus délicat d'établir un lien immédiat entre leur structure et leur réactivité vis-à-vis des alcalins. C'est pourquoi nous avons choisi dans cette étude de nous appuyer sur l'analogie structurale observée entre C-S-H et smectites pour caractériser les propriétés chimiques des C-S-H. Sera-t-il alors possible, par comparaison entre les deux structures, de mieux comprendre le comportement des C-S-H en contact avec des solutions de sels d'alcalins ? Le principal paradoxe repose en fait sur les comportements à première vue très différents des C-S-H et des smectites vis-à-vis de la rétention des cations alcalins, en considérant notamment l'allure des isothermes d'adsorption, et ce malgré les structures très voisines des deux minéraux. La réactivité des C-S-H vis-à-vis des alcalins possède-t-elle cependant quelques analogies avec celle des smectites ?

L'analyse développée dans ce travail consiste donc d'une part à cerner les possibilités ainsi que les limites de l'analogie proposée, et d'autre part à s'appuyer sur les connaissances acquises sur les smectites pour développer la compréhension de la réactivité des C-S-H, dans les limites qui auront été définies. Ainsi, dans un premier chapitre les données de la littérature, concernant d'une part les smectites et d'autre part les C-S-H, seront analysées afin de mettre en lumière les similitudes et les différences entre ces deux matériaux. Ces données s'axeront préférentiellement sur les aspects structuraux des minéraux, ainsi que sur l'allure des isothermes d'adsorption des cations alcalins dans les deux cas. Quelques éléments concernant les modélisations mécanistiques réalisées sur les smectites seront également développés. Le deuxième chapitre sera consacré à une analyse approfondie des

isothermes d'adsorption des chlorures d'alcalins sur les C-S-H, en vue de mettre en lumière les différents paramètres susceptibles d'influer sur la valeur du coefficient de distribution. Tout d'abord les mesures d'isothermes d'adsorption réalisées classiquement seront explicitées, puis d'autres expériences seront présentées, destinées à définir les capacités réelles de rétention des C-S-H, au-delà du protocole opératoire utilisé. Ces isothermes d'adsorption, permettant de déterminer la distribution des ions entre la phase solide et la solution, mettent en évidence des phénomènes de rétention qui sont liés à des considérations de charge de surface. Il paraît alors utile de préciser l'influence de l'évolution de la charge de surface sur les propriétés de rétention des C-S-H. Ces aspects structuraux peuvent être approchés par différentes techniques d'investigation de l'interface solide - solution.

Dans un premier temps, afin d'identifier le type d'interaction des ions alcalins avec les C-S-H, notamment la spécificité de l'adsorption des ions de la solution sur la surface chargée des C-S-H, des mesures électrocinétiques ont été réalisées. Elles seront analysées dans le troisième chapitre. De telles mesures font intervenir la notion de double couche électrique en surface des C-S-H, et leur interprétation repose uniquement sur l'état de surface du matériau. Or l'origine de la charge de surface des C-S-H, bien localisée au niveau des sites silanol, est très différente de celle des smectites, majoritairement délocalisée au niveau de la surface. C'est pourquoi, l'hypothèse d'une analogie structurale entre C-S-H et argile n'a pas été utilisée à ce niveau pour la compréhension des phénomènes mis en jeu. Toutefois, les résultats obtenus sur les C-S-H ont ensuite été confrontés aux données relevées dans la littérature sur les argiles. Malgré la différence notable de l'état de surface des deux matériaux, plusieurs similitudes ont pu être identifiées, permettant d'enrichir l'analogie proposée et de confirmer sa validité.

Dans un deuxième temps, afin de mieux caractériser l'environnement chimique des alcalins et de pouvoir les localiser dans le solide, des investigations sur le solide lui-même ont été entreprises. Pour cela, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide, permettant de sonder localement l'organisation des atomes entre eux, constitue une méthode de choix pour l'étude d'une structure peu organisée comme celle des C-S-H. Les résultats obtenus suggèrent que l'interaction entre alcalins et C-S-H est de type interfaciale, comme dans les smectites. Une telle ressemblance entre C-S-H et smectites vient une nouvelle fois confirmer la validité de la démarche proposée, à savoir l'analogie structurale entre ces deux minéraux. La structure chimique des C-S-H étant encore relativement mal définie, l'interprétation des spectres de RMN obtenus restait cependant délicate. Or la RMN permettant d'accéder à des informations de type structural, il était alors envisageable de s'appuyer sur l'analogie entre C-S-H et smectites, qui est elle-même structurale, pour mieux comprendre les spectres obtenus sur les C-S-H et les relier à la structure du matériau. En effet, diverses études par RMN du solide ont été réalisées sur les smectites pour décrire l'environnement chimique des alcalins adsorbés à leur surface. Les informations accessibles dans la littérature sur les déplacements chimiques des alcalins dans la structure argileuse s'avéreront-elles précieuses pour l'interprétation des données obtenues sur les C-S-H ? Les sites de surface sont-ils analogues à ceux présents dans les smectites ? Quelques éléments de réponse seront présentés dans le quatrième chapitre.

Enfin, à l'issue de ces diverses investigations menées sur l'interaction entre C-S-H et chlorures d'alcalins, les informations structurales et mécanistiques recueillies ont été utilisées pour déterminer les paramètres indispensables à l'élaboration d'un modèle de surface, modèle qui a pu être appliqué à la simulation des isothermes d'adsorption, et dont la description fera l'objet du cinquième chapitre.

Ce travail s'est focalisé sur trois ions alcalins : le lithium, le sodium et le césium. En effet, les données bibliographiques sur les smectites montrent un comportement fort différent entre sodium et césium, dû à leur propension respective à se déshydrater au contact du solide. Il était alors intéressant

de comparer de la même manière leur comportement vis-à-vis des C-S-H, ces deux ions ayant de plus été largement étudiés par RMN du solide. Par ailleurs, le lithium possédant souvent un caractère atypique dans la série des alcalins, il a semblé utile de considérer également l'interaction de cet ion avec les C-S-H.

❖ Chapitre 1 ❖

CHAPITRE 1 : Rappels des principales caractéristiques des C-S-H et des smectites.

Discussion d'une analogie structurale

Afin de mieux comprendre le lien entre structure et réactivité des C-S-H vis-à-vis des chlorures d'alcalins, la démarche adoptée a consisté en une analogie entre C-S-H et smectites, présentant de nombreuses similitudes structurales. Les smectites sont des matériaux de nos jours bien connus, ayant fait l'objet d'études très élaborées. Ainsi, le lien entre leur structure chimique et leur réactivité, notamment en terme d'échange d'ions, est désormais solidement établi, et les mécanismes mis en jeu en sont clairement définis. Par ailleurs, la structure des C-S-H a pu être en grande partie résolue grâce à l'utilisation d'un autre modèle structural, la tobermorite. Cependant, à l'heure actuelle, une compréhension approfondie de la relation entre la structure et les propriétés chimiques des C-S-H n'a pas encore été atteinte. Pour ce faire, et dans le cadre plus restreint de l'interaction avec les chlorures d'alcalins, cette relation entre structure et réactivité a été envisagée par l'apport de l'analogie entre C-S-H et smectites.

Ce chapitre présente dans une première partie la structure des smectites, ainsi que plusieurs de leurs propriétés chimiques mettant en lumière leurs similitudes et leurs différences avec les C-S-H. Les mécanismes d'interaction des ions avec ces argiles seront ensuite définis. Puis une deuxième partie sera consacrée à la structure des C-S-H, ainsi qu'aux diverses études antérieures mettant en évidence les propriétés d'échanges d'ions dans les C-S-H ou autres matériaux apparentés. Ainsi, un bilan concernant l'apport de l'analogie proposée pour l'étude qui nous intéresse, ainsi que ses limites, pourra être établi au terme de ce chapitre.

Première partie : Les smectites

1. Méthodes d'obtention

a) Matériaux d'origine naturelle

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argiles") sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques¹. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté. Les matériaux argileux étant d'une manière générale utilisés dans de nombreux secteurs d'activités (céramique, faïence, porcelaine, etc.), ils font par conséquent l'objet d'un grand nombre d'études. Toutefois, la présence de différentes phases minérales et organiques dans ces matériaux rend leur caractérisation très complexe. Ainsi, dans l'objectif d'étudier leurs propriétés structurales et chimiques, il est nécessaire d'avoir recours à des méthodes de synthèse permettant l'obtention de phases pures, dont les caractéristiques peuvent alors être plus aisément déterminées.

b) Voies de synthèse

Plusieurs voies de synthèse de minéraux argileux ont été décrites dans la littérature^{1,2}. La première consiste à préparer l'argile à partir d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes dans des conditions de haute température et haute pression. Le produit issu de la synthèse dépend à la fois des conditions de température et de pression, et des proportions relatives des différents constituants initiaux. Une seconde possibilité est la synthèse à partir de minéraux cristallins (essentiellement des feldspaths) et de réactifs chimiques (par exemple des acides), toujours dans des conditions de haute température et haute pression. Enfin, la troisième voie est la synthèse à partir d'un mélange d'oxydes (silice, alumine) et d'hydroxydes métalliques, dans des conditions plus douces de température et de pression.

Les smectites sont des phases pures ("minéraux argileux") couramment rencontrées dans les matériaux argileux. Leur structure va maintenant être présentée, en relation avec leurs propriétés d'adsorption d'ions. Il existe une autre catégorie de minéraux argileux, de structure très proche de celle des smectites, et possédant également des propriétés d'échange d'ions intéressantes dans le cadre de cette étude : ce sont les illites, qui feront également l'objet d'une brève description.

¹ GRIM R.E. (1953), *Clay mineralogy*, Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), et références incluses.

² GUVEN N. (1988), Smectites, *Rev. Mineral.*, **19**, 497-559

2. La structure des smectites

a) Description de la structure feuilletée et des substitutions possibles

❖ Composition des feuillets

Les smectites sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure du type "jeu de cartes" (Figure 1).

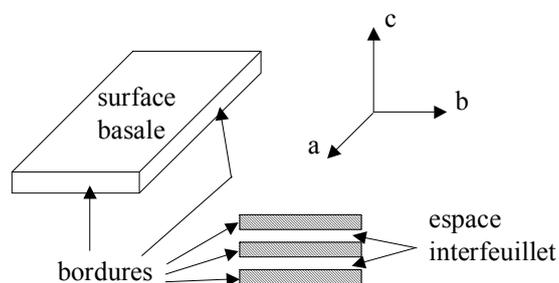


Figure 1. Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

Les feuillets des smectites sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite T.O.T. ou 2:1). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillets associé est d'environ 14 Å. Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, comme nous le verrons plus loin, et cette épaisseur est alors par conséquent susceptible d'augmenter. Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que de leur empilement, est montrée sur la Figure 2 et la Figure 3, respectivement.

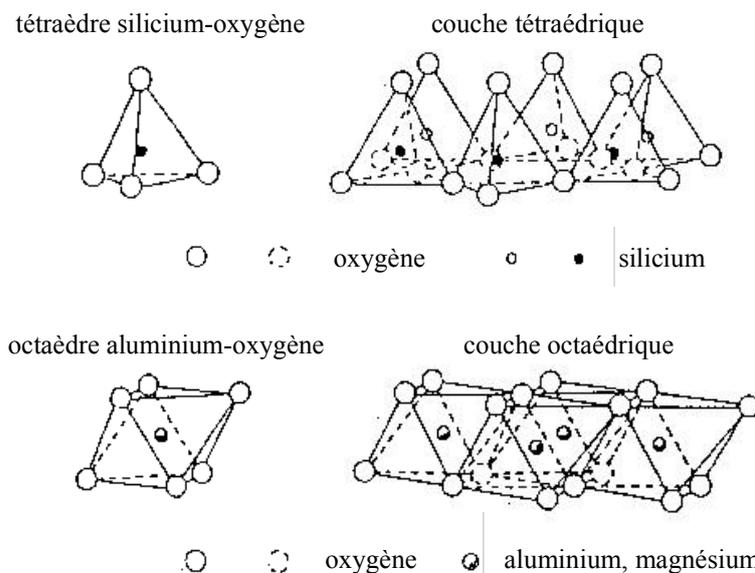


Figure 2. Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

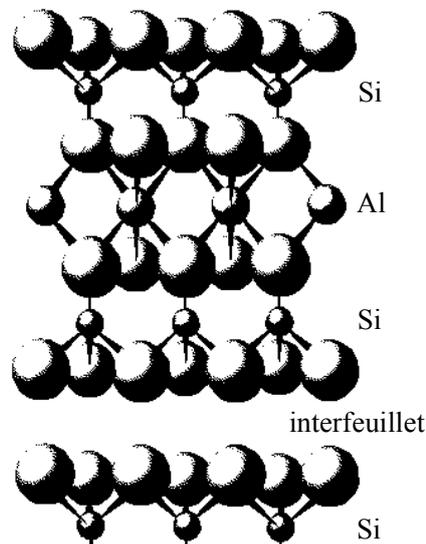


Figure 3. Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Quant aux illites, elles sont aussi constituées d'une structure T.O.T., mais l'épaisseur totale du feuillet est plus faible (10 Å), et elles n'ont pas la propriété de gonfler en présence d'eau.

❖ Existence d'une charge de surface

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente³ (σ_0) et se situe aux alentours de $7.10^{-3} \text{ e}/\text{Å}^2$. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface.

Les illites possèdent également une charge structurale permanente, d'amplitude plus élevée que dans les smectites, mais d'origine différente, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

❖ Classification des smectites

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux⁴. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III

³ SPOSITO G. (1989), Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, *Chimia*, **43**, 169-176

⁴ SCHOONHEYDT R.A. (1995), *Mineral Surfaces*, Edité par D.J. Vaughan et R.A.D. Patrick (Chapman & Hall, Londres), *chapitre 9 (Clay mineral surfaces)*, 303-332

dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car alors tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite).

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées.

Dans les illites, la charge provient principalement de substitutions dans les couches silicatées, donc plus proches de la surface, ce qui confère alors à ces argiles des propriétés d'adsorption d'ions relativement différentes de celles des smectites, notamment au niveau de la spécificité des sites. Une représentation comparative des smectites et de l'illite est donnée sur la Figure 4, montrant l'agencement des feuillets ainsi que la localisation des substitutions.

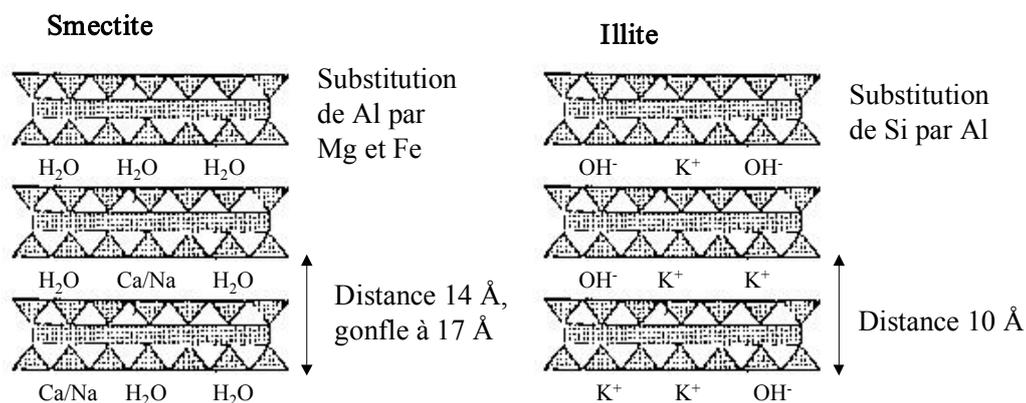


Figure 4. Représentation schématique de la structure feuilletée des smectites et des illites.

❖ Compensation de la charge de surface

La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales¹. Dans le cas des montmorillonites, la littérature^{1,5} rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile.

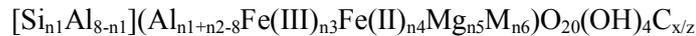
Dans le cas des illites, la charge structurale est majoritairement compensée par la présence de potassium dans l'espace interfeuille, liant très étroitement les feuillets entre eux et empêchant ainsi le minéral de gonfler en présence d'eau. Le potassium constitue par conséquent un cation difficilement échangeable (Figure 4). La capacité d'échange cationique de l'illite est en effet comprise entre 10 et

⁵ SWARTZEN-ALLEN S.L. et MATIJEVIC E. (1974), Surface and Colloid Chemistry of clays, *Chemical Reviews*, 74(3), 385-400 et références incluses.

40 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile¹, capacité beaucoup plus faible que celle des smectites malgré sa charge structurale plus élevée.

❖ Formule des smectites

La formule chimique générale correspondant à une maille cristalline de smectite est⁶ :



où :

- les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique,
- les parenthèses désignent des éléments métalliques en coordination octaédrique,
- M symbolise un métal autre que Al, Fe, Mg,
- x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charge z, x étant compris entre 0,5 et 1,4.

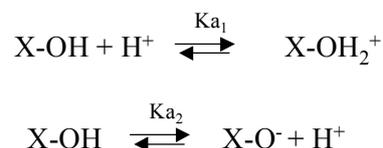
L'illite possède une formule comparable à celle des smectites. Cependant, la charge structurale est alors plus élevée ($x > 4$).

b) Les réactions de surface

Dans ce paragraphe vont être développées les propriétés de surface des smectites, susceptibles de présenter diverses similitudes avec les C-S-H, qui possèdent également une charge de surface négative (voir deuxième partie). La capacité d'échange cationique des smectites résulte de deux grands types d'interaction des cations avec la surface. Le premier type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution. Le deuxième type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre-ions sont notés cations compensateurs.

❖ Influence du pH

Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les groupements silanol Si-OH et aluminol Al-OH, en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH. Les propriétés acido-basiques de ces sites peuvent être résumées par les équations suivantes⁷ :



où K_{a_1} et K_{a_2} sont les constantes respectives de ces équilibres, et X représente soit Al soit Si. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire. En fonction du pH, les bordures du minéral acquièrent donc une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière du pH pour laquelle les

⁶ GORGEON L. (1994), Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, *Thèse*, Université Paris VI, et références incluses.

⁷ KRAEPIEL A.M.L., KELLER K. et MOREL F.M.M. (1998), On the acid-base chemistry of permanently charged minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2829-2838

proportions de $X-OH_2^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes : c'est le point de charge nulle (noté PCN), qui a pour valeur $pH_{PCN} = \frac{1}{2}(pKa_1 + pKa_2)$.

De nombreuses études⁵ indiquent que les bordures des particules argileuses restent positivement chargées jusqu'à des pH de l'ordre de 7 ou 8.

L'adsorption d'ions sur ces sites acido-basiques est donc dépendante du pH, et il est généralement admis qu'elle résulte de réactions de complexation de surface, similaires à celles observées sur les oxydes.

❖ Les cations compensateurs

Il existe un autre type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant également dans la capacité d'échange cationique, mais sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à de l'échange d'ions dans les interfeuillet, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile. La capacité d'échange associée peut être calculée directement si la composition des feuillet est parfaitement connue.

La force d'interaction des cations compensateurs pour la surface dépend en grande partie de la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillet. Le plan d'atomes d'oxygène présent à la surface d'une smectite est appelé surface siloxane. Ce plan est caractérisé par une symétrie hexagonale distordue, et le groupement fonctionnel associé à la surface siloxane est approximativement une cavité hexagonale formée par les bases de six tétraèdres de silicium (Figure 5). Cette cavité a un diamètre de l'ordre de 0,26 nm.

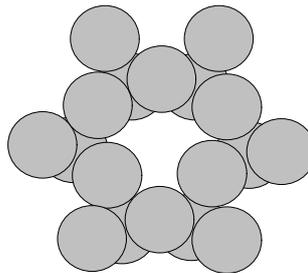


Figure 5. Représentation schématique d'une cavité hexagonale sur une surface siloxane argileuse, d'après Sposito³. Les sphères représentent des atomes d'oxygène.

La réactivité des cavités hexagonales dépend de la nature de la distribution des charges dans la structure feuilletée de l'argile³. S'il n'y a pas de substitutions isomorphiques suffisamment proches, la cavité fonctionne comme un donneur d'électron très pauvre, où seules des molécules neutres et dipolaires comme les molécules d'eau peuvent se lier. Les complexes ainsi formés ne sont pas très stables, comme le montre l'inclusion aisément réversible d'une molécule d'eau ayant un de ses groupements hydroxyle dirigé à l'intérieur de la cavité, perpendiculairement à la surface siloxane. Si des substitutions suffisamment nombreuses de Al^{3+} par Fe^{2+} ou Mg^{2+} se produisent dans le feuillet octaédrique, l'excès de charge négative résultant sur une cavité hexagonale proche permet de former des complexes relativement stables avec des cations ou des molécules dipolaires. Si maintenant des substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ont lieu au niveau de la couche tétraédrique, l'excès de charge négative est localisé beaucoup plus près des oxygènes de la surface, permettant la formation de complexes cette fois très forts avec des cations ou des molécules d'eau.

Par ailleurs les protons peuvent également jouer le rôle de cations compensateurs lorsque le milieu est suffisamment acide⁷. Ils interviennent donc dans la capacité d'échange cationique. Lorsque le pH augmente, les autres cations susceptibles de compenser la charge de surface peuvent alors remplacer les protons et saturer progressivement les différents sites de fixation.

❖ Les anions

Les propriétés des charges à la surface des argiles jouent un rôle important dans leurs interactions avec des anions. La forte charge négative sur les faces des particules les repoussent alors que les faibles charges positives (en milieu acide) des bordures les attirent. Par ailleurs, des liaisons spécifiques (non électrostatiques) d'anions avec la surface peuvent également intervenir. Ainsi, la nature des distributions de charges sur les argiles permettent d'expliquer, dans différentes conditions, une adsorption positive ou négative d'anions. L'adsorption négative (exclusion) de chlorures a été fréquemment utilisée pour mesurer la surface spécifique de la montmorillonite, cependant les résultats obtenus sont généralement plus faibles que ceux escomptés, en raison de l'adsorption positive de chlorures en bordure des feuillets, qui n'a pas été prise en considération⁵. Cette adsorption positive de chlorures a lieu pour des pH inférieurs à 6.

c) Adsorption d'eau et surface spécifique

A l'état anhydre, les feuillets argileux sont accolés les uns aux autres, mais ils s'écartent en présence d'eau (gonflement), ce qui rend accessibles les surfaces basales initialement en contact. Celles-ci constituent la surface interne du minéral, qui est de l'ordre de 800 m²/g, alors que la surface externe ne représente que 80 m²/g environ^{4,8}. Cette dernière correspond aux surfaces basales externes et aux surfaces des bords des feuillets. Pour une pression relative donnée, l'écartement des feuillets et l'hydratation des surfaces internes dépendent de la nature des cations compensateurs. Cette propriété de gonflement des smectites est bien différente de celle qui caractérise les C-S-H, qui possèdent quant à eux une capacité de cohésion bien particulière, conférant au ciment ses propriétés de "colle". Cet aspect sera développé dans la troisième partie.

❖ Hydratation et gonflement

Il existe à la surface des smectites deux types d'eau d'hydratation : tout d'abord, la surface siloxane du réseau cristallin peut être hydratée, mais les cations peuvent également être entourés d'une sphère d'hydratation. L'eau adsorbée en surface des particules peut être influencée, dans son orientation, son mode de liaison et son énergie d'interaction, par la présence des cations compensateurs. Pour une charge cationique donnée, la quantité d'eau adsorbée à la surface de l'argile augmente avec l'énergie d'hydratation du cation compensateur. En suspension dans l'eau, une argile adsorbe plus d'eau lorsque le cation compensateur est monovalent.

Le gonflement des smectites sous l'effet de l'adsorption d'eau se produit en deux étapes successives. La première consiste en l'hydratation des surfaces internes et des cations de l'interfeuille. Lorsque plusieurs couches d'eau se sont formées entre les feuillets, ce sont les forces osmotiques, dues aux relativement fortes concentrations ioniques dans les interfeuillets, qui sont alors responsables du gonflement continu du matériau.

⁸ CALVET R. (1973), Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. I. Saturation par des cations monovalents, *Ann. Agron.*, **24**, 77-133

L'intensité du gonflement dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre-ions, des énergies d'hydratation mises en jeu, de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. En effet, le gonflement continu des smectites résulte d'un compromis entre les forces répulsives et osmotiques, et les forces attractives entre les feuillets. Si les contre-ions sont fortement adsorbés sur chaque surface en vis-à-vis, l'attraction entre les feuillets est alors suffisante pour contrer le gonflement osmotique. Ainsi, il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs⁵ : Ba < Ca < Mg < Cs < NH₄ < Rb < K < Na < Li.

❖ Influence du cation compensateur

Par ailleurs, la surface interne accessible à l'eau est variable selon la nature du cation compensateur. Calvet⁸ a en particulier noté, dans le cas de la montmorillonite, que cette surface est largement supérieure s'il s'agit d'une argile compensée par du césium (720 m²/g) que pour une argile sodique (468 m²/g). Une montmorillonite échangée par du lithium a une surface relativement élevée, évaluée à 685 m²/g.

D'autres études plus récentes (expérimentales et théoriques) ont également montré l'influence notable de la nature du cation alcalin adsorbé à la surface des smectites (taille et énergie d'hydratation) sur la taille de l'interfeuille, la surface spécifique et l'adsorption d'eau à la surface argileuse^{9,10,11,12}. En particulier, sous l'effet de l'hydratation de l'argile, les ions Na⁺ et Li⁺ ont tendance à se détacher de la surface pour se localiser au niveau de la couche diffuse, alors que les ions K⁺ restent liés à la surface argileuse, sans s'hydrater. Ainsi, la charge négative de la surface argileuse est écrantée par les ions K⁺, réduisant l'expansion des feuillets, qui ont naturellement tendance à se repousser mutuellement¹².

Après cette description de la structure argileuse, intéressons-nous maintenant à l'adsorption d'ions sur les sites de surface de ces argiles. Dans un premier temps, deux des principaux modèles utilisés dans la littérature, pour interpréter les mécanismes d'interaction des ions avec la surface, vont être présentés. Le paragraphe suivant concernera certains résultats expérimentaux illustrant l'utilisation de tels modèles pour identifier les mécanismes mis en jeu.

3. Les modèles de l'adsorption

Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature. Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique entre les ions et la surface chargée du matériau. Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions.

⁹ CUADROS J. (1997), Interlayer cation effects on the hydration state of smectite, *American Journal of Science*, **297**, 829-841

¹⁰ RUTHERFORD D.W., CHIOU C.T. et EBERL D.D. (1997), Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, **45**(4), 534-543

¹¹ CHIOU C.T. et RUTHERFORD D.W. (1997), Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays, *Clays and Clay Minerals*, **45**(6), 867-880

¹² BOEK E.S., COVENEY P.V. et SKIPPER N.T. (1995), Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na- and K-smectites : understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12608-12617

a) Les modèles de complexation de surface

❖ Complexes de sphère interne et externe

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories³, de manière analogue aux complexes formés uniquement en solution aqueuse. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (Figure 6). De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes.

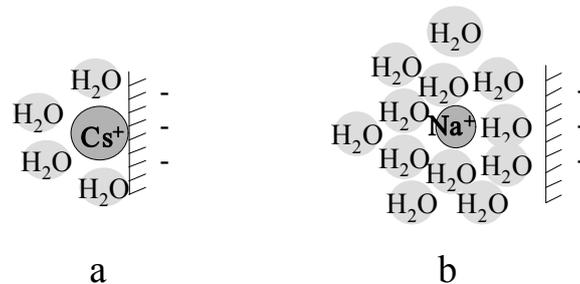


Figure 6. a: Complexe de sphère interne. Il n'y a pas de molécules d'eau entre le cation et la surface. C'est le cas des cations de faible énergie d'hydratation, ici le césium (280 kJ/mol). b: Complexe de sphère externe. Le cation reste totalement hydraté. C'est le cas des cations possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le sodium (421 kJ/mol).

❖ Les différents mécanismes d'adsorption

L'environnement moléculaire perturbé de la surface argileuse, dû à la réduction du degré de coordination des ions par rapport à la structure interne des feuilletts, donne lieu à une réactivité de surface avec les solutés présents dans la solution aqueuse. Cette réactivité produit une accumulation de matière à l'interface liquide - solide. Si aucune structure moléculaire tridimensionnelle (précipité de surface) ne se développe, ce processus d'accumulation est noté adsorption. Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés³. Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles. Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvation des cations. Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. La formation d'une couche diffuse, comme celle de complexes de sphère externe, fait essentiellement intervenir des liaisons de type électrostatiques, et ces deux mécanismes peuvent être décrits comme de "l'adsorption" non spécifique. Ces espèces solvatées sont couramment appelées ions échangeables. En revanche, la complexation en sphère interne, qui fait intervenir des liaisons ioniques ou covalentes, peut être décrite comme une adsorption spécifique. Elle peut intervenir même si l'ion et la surface sont de même signe, et il est possible que la quantité d'ions adsorbés excède la charge de surface du minéral, conduisant alors à une inversion de la charge.

❖ Sélectivité de l'adsorption

Dans un échange non sélectif, la proportion relative des cations (typiquement ceux possédant une énergie d'hydratation élevée, comme le lithium, le sodium ou le calcium) "adsorbés" par l'argile est égale à leur proportion relative en solution. Au contraire dans le cas d'une adsorption sélective, certains cations (typiquement ceux qui ont de petites sphères d'hydratation comme le césium ou le potassium) sont préférentiellement adsorbés par l'argile¹³. La fixation des cations (spécificité) et la sélectivité de l'échange sont déterminées par l'interaction de deux forces : la force d'attraction du cation pour sa sphère d'hydratation, et l'attraction électrostatique entre le cation et l'argile¹⁴.

Ce modèle moléculaire de l'adsorption des ions à la surface des argiles est en réalité très général et applicable à d'autres types de surfaces minérales. C'est ce modèle qui a été retenu dans l'analyse de l'interaction des chlorures d'alcalins avec les C-S-H. La théorie des échangeurs d'ions va maintenant être brièvement décrite, mais elle n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail sur les C-S-H.

b) Théorie des échangeurs d'ions

❖ Définition d'un échangeur d'ion

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué pour tout système constitué d'au moins deux phases non miscibles présentant les propriétés suivantes :

↳ La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. L'ensemble {solide, ions compensateurs} constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.

↳ Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux). On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions. Dans ces conditions, la modélisation ne peut être que de nature macroscopique.

❖ Capacité d'échange

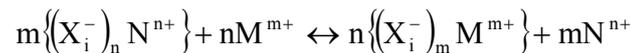
Un échangeur d'ions peut posséder plusieurs types de sites réactionnels constituant des groupes homogènes (ou quasi-homogènes). Le nombre de sites par unité de masse ou de surface de solide est limité pour chacun des différents types. Cette caractéristique est intrinsèquement liée à la nature de l'échangeur. Elle détermine la quantité maximale d'ions de la solution pouvant être adsorbée (effet de saturation) et régle dans une certaine mesure le phénomène de compétition entre les ions pour la neutralisation des sites. Le nombre de sites d'échange X_i est appelé capacité d'échange des sites de type i (CE_i exprimée en milliéquivalents par unité de masse ou de surface de l'échangeur).

¹³ SAWHNEY B.L. (1972), Selective sorption and fixation of cations by clay minerals : a review, *Clays and Clay Minerals*, **20**, 93-100

¹⁴ EBERL D.D. (1980), Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, **28**, 161-172

❖ Calculs de constantes

Pour un site monochargé X_i^- porté par un échangeur cationique, la réaction d'échange impliquant les ions N^{n+} et M^{m+} s'écrit⁶ :



Si la réaction est réversible, elle peut alors être décrite à l'aide d'une loi d'action de masse et donc caractérisée par une constante thermodynamique appelée coefficient de sélectivité :

$${}^M_N K_c = \frac{\left[\left(X_i^-\right)_m M^{m+}\right]^n \left[N^{n+}\right]^m}{\left[\left(X_i^-\right)_n N^{n+}\right]^m \left[M^{m+}\right]^n} \times \frac{f_{M^{m+}}^n \times \gamma_{N^{n+}}^m}{f_{N^{n+}}^m \times \gamma_{M^{m+}}^n}$$

où :

[I] représente la concentration de l'espèce I adsorbée ou en solution

f est le coefficient d'activité d'une espèce adsorbée (généralement pris égal à 1)

γ est le coefficient d'activité d'une espèce en solution.

❖ Influence du pH

Il est alors aisé de déterminer l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur les propriétés d'un échangeur d'ions, en particulier celle du pH. On considère un échangeur d'ions cationique en équilibre avec une solution aqueuse contenant uniquement deux cations H^+ et M^+ . La courbe donnant la variation de [X-M] en fonction du pH montre différents paliers correspondant à la saturation des différents types de sites réactionnels portés par l'échangeur. Chaque hauteur de palier mesure la capacité d'échange des sites concernés. Avant d'atteindre un palier, la concentration d'élément adsorbé croît avec le pH ; cela correspond simplement à un déplacement de l'équilibre d'échange d'ions en faveur de l'adsorption des ions M^+ , l'adsorption des protons étant défavorisée à cause de la diminution de leur concentration dans la solution.

Ces deux modèles, complexation de surface et échangeur d'ions, ont été très largement utilisés dans la littérature pour interpréter les mécanismes d'adsorption des cations, alcalins ou autres éléments métalliques, avec les minéraux argileux. Certains résultats vont maintenant être décrits, tant au niveau des données expérimentales elles-mêmes qu'en ce qui concerne leur modélisation. Ils permettent de mettre en lumière la relation existant entre structure et réactivité des minéraux argileux considérés.

4. Interaction entre smectites et cations alcalins

D'après la structure des smectites décrite précédemment, il existe trois types de sites d'adsorption pour les cations. La surface externe des particules d'argile se compose de la surface basale, négativement chargée, et des bordures des particules, constituées de sites acido-basiques. Un troisième site est accessible aux cations : il s'agit de l'espace interfoliaire, sous réserve que la distance entre feuillets soit suffisante.

a) Influence de la nature des cations alcalins

❖ Sur la force de l'interaction avec la surface

Les particules argileuses, chargées négativement, possèdent une grande aire de surface qui leur permet d'interagir fortement entre elles, par des phénomènes essentiellement électrostatiques. Le mode d'interaction entre ces particules dépend notablement des cations compensateurs en présence (voir paragraphe 2.c). La force de liaison des cations avec la surface argileuse dépend quant à elle de l'énergie d'hydratation du cation, de sa taille ionique, de sa charge et de sa polarisabilité. Pour une montmorillonite, la force d'interaction des principaux ions inorganiques avec la surface augmente selon l'ordre suivant⁵ : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Cs}^+$. La capacité d'un cation à s'échanger à la surface négative des argiles augmente lorsque son rayon hydraté diminue et que sa polarisabilité augmente, lorsque sa charge augmente, et lorsque sa capacité à s'hydrater diminue.

❖ Sur la sélectivité de l'échange

La rétention irréversible de cations, c'est-à-dire leur fixation, peut parfois résulter en un comportement anormal de l'échange ionique. Pour la montmorillonite, de telles fixations ont par exemple pu être observées dans le cas du potassium et du césium^{5,15}. La fixation de ces ions entraîne en général un écrasement des feuillets, qui sont alors solidement liés entre eux, l'interfeuillelet devenant inaccessible à tout échange ionique et également à l'adsorption d'eau. Dans ce cas, l'ordre établi pour les échanges ioniques se trouve inversé, et ce sont les cations dont les rayons non hydratés sont les plus faibles qui parviennent à pénétrer l'espace interfeuillelet et à s'échanger avec les cations fixés. Une fois dans l'interfeuillelet, ces nouveaux cations peuvent s'hydrater et séparer les feuillets, permettant ainsi l'échange d'autres cations fixés. Ainsi, les smectites présentent une forte sélectivité pour le césium et le potassium comparativement aux autres cations. Cette sélectivité est contrôlée par la densité de charge des surfaces basales et l'aire des bordures des particules¹⁶. Ainsi, l'illite présente, du fait de sa plus forte densité de charge, une bien meilleure sélectivité pour Cs^+ et K^+ que les smectites.

❖ Les facteurs régissant le mode d'interaction des ions avec la surface

Pour conclure, les interactions entre cations inorganiques et surfaces argileuses dépendent de quatre facteurs : (1) le rayon des cations non hydratés, (2) la charge des cations, (3) leur énergie d'hydratation, (4) les interactions spécifiques. Plus les deux premiers paramètres sont élevés et plus le troisième est faible, plus les interactions sont fortes. Ces trois premiers facteurs sont généralement à l'origine de liaisons fortes entre un cation et une surface négativement chargée. Le quatrième est plus caractéristique d'interactions spécifiques entre un cation et une argile donnée.

Il existe d'après la littérature deux manières de déterminer les capacités d'adsorption d'une smectite donnée. Tout d'abord, il a été expliqué précédemment que les protons pouvaient jouer le rôle de cations compensateurs en milieu fortement acide. Lorsque le pH augmente dans la solution, ces protons sont peu à peu remplacés par d'autres cations, jusqu'à saturer les différents sites de surface. Il est alors possible de déterminer les caractéristiques des sites de fixation de ces cations en faisant varier

¹⁵ LUBETKIN S.D., MIDDLETON S.R. et OTTEWILL R.H. (1984), Some properties of clay-water dispersions, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A 311**, 353-368

¹⁶ SAWHNEY B.L. (1970), Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure, *Clays and Clay Minerals*, **18**, 47-52

le pH, pour une concentration donnée en cations compensateurs : on obtient ainsi des courbes de saturation. D'autres études des capacités d'adsorption des smectites reposent sur l'obtention d'isothermes d'adsorption, tracées en fonction de la concentration en cations compensateurs dans la solution d'équilibre. C'est en général un moyen d'avoir accès à des coefficients de distribution K_d du soluté considéré entre le solide et la phase aqueuse (pour une définition plus précise, voir annexe 1). Dans les deux cas, les phénomènes mis en jeu peuvent être modélisés à l'aide de théories macroscopiques (par exemple la théorie des échangeurs d'ions) ou moléculaires, faisant intervenir des équilibres de complexation et des lois de l'électrostatique.

b) Apport de la théorie des échangeurs d'ions

Un premier type d'étude de l'adsorption dans les smectites présente la quantité d'ions fixés par le solide (en milliéquivalents par gramme d'argile) en fonction du pH de la solution d'équilibre, pour une concentration en ions compensateurs donnée. Jusqu'à une époque récente, la rétention était alors souvent interprétée en terme d'équilibres d'échange d'ions, définis par des constantes¹⁷. Cependant, ces quantifications de la rétention ne prenaient pas en compte la multiplicité éventuelle des sites d'interaction, et ne permettaient pas l'identification de mécanismes précis de l'adsorption.

Des études plus récentes, réalisées d'une part par Gorgeon⁶ et d'autre part par Pitsch et Coll.¹⁸, ont permis d'accéder à des données plus détaillées concernant le nombre et la nature des sites mis en jeu. La quantité d'ions fixés est calculée par la méthode des restes après centrifugation de la suspension et dosage du surnageant. Les courbes de saturation obtenues montrent la présence de différents sites d'adsorption à la surface de l'argile, progressivement saturés par les cations compensateurs introduits dans le milieu, au fur et à mesure que le pH augmente, c'est-à-dire que la concentration en protons diminue.

Gorgeon⁶ a ainsi observé dans les smectites trois sites distincts : deux sites de capacité d'échange cationique égale à 40 méq/100g, apparaissant à pH 2 et pH 4 respectivement, et un troisième site de capacité plus faible (environ 17 méq/100g) apparaissant à pH 8. Ces sites sont uniquement porteurs de charges négatives et sont donc susceptibles de réagir avec les cations de la solution. En effet, aucune propriété amphotère n'a été décelée en présence d'ions chlorures. Les résultats montrent que les trois sites peuvent être saturés par le césium, alors que le sodium ne peut saturer que le premier, ce qui met en évidence une différence de comportement de ces deux alcalins au contact de la surface argileuse.

Les mécanismes d'interaction des cations avec ces sites ont pu être décrits grâce à la théorie des échangeurs d'ions décrite précédemment, par des constantes d'échange et de sélectivité.

c) Allure des isothermes d'adsorption

Un second type d'étude de l'adsorption sur les smectites repose sur l'obtention d'isothermes d'adsorption, montrant l'évolution des quantités d'ions fixés sur l'argile en fonction de la concentration en ions à l'équilibre. Cette méthode de travail a été en particulier adoptée très fréquemment dans le cas du césium. En effet, l'adsorption du césium dépend de sa concentration en solution : la proportion de césium adsorbé décroît lorsque la concentration augmente. Ceci est dû à l'hétérogénéité des sites de

¹⁷ BRUGGENWERT M.G.M. et KAMPHORST A. (1979), Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*, Edité par G.H. Bolt.

¹⁸ PITSCH H., LY J., STAMMOSE D., KABARE I. et LEFEVRE I. (1992), Sorption of major cations on pure and composite clayer materials, *Applied Clay Science*, **7**, 239-243

surface ; les sites de haute affinité sont saturés les premiers, et l'affinité du césium pour les sites restants est plus faible.

❖ Isothermes de Freundlich

Staunton et Roubaud¹⁹ se sont intéressés à l'adsorption des ions césium à la fois sur la montmorillonite et sur l'illite. Les résultats montrent que l'adsorption du césium peut être simulée par une isotherme de Freundlich (voir annexe 1), en accord avec les travaux d'Oscarson²⁰ : $[S - Cs] = a[Cs]^b$, où a et b sont des paramètres empiriques et $0 < b < 1$ (Figure 7).

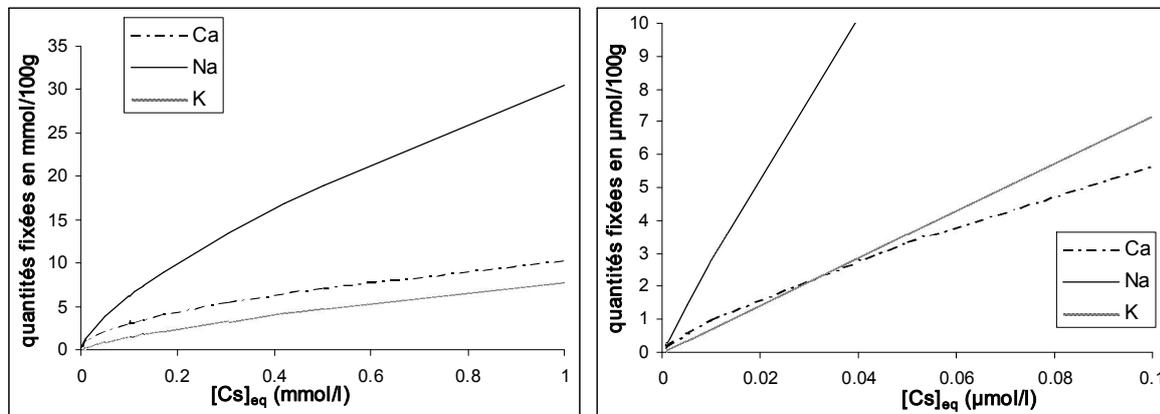


Figure 7. Evolution des quantités de césium fixé $[S-Cs]$ sur une argile (illite à gauche, et montmorillonite à droite) en fonction de la concentration en césium $[Cs]$ dans la solution d'équilibre. La solution est elle-même chargée en électrolyte (KCl, NaCl ou $CaCl_2$, de concentration 10^{-2} N), de manière à saturer l'argile en cations compensateurs. Courbes obtenues à partir des données expérimentales des auteurs de la publication¹⁹. La concentration en césium dans la solution d'équilibre ne dépasse pas 1 mmol/l.

Par ailleurs, les coefficients de sélectivité suivent l'ordre attendu : $\frac{C_s}{C_a} K_c > \frac{C_s}{C_{Na}} K_c > \frac{C_s}{C_K} K_c$, quelle que soit la concentration en césium. La différence de sélectivité est plus marquée dans le cas de l'illite que dans celui de la montmorillonite. L'adsorption du césium sur l'illite est en effet déterminée par une petite proportion de sites ayant une forte affinité pour le césium. Dans la montmorillonite, les différences de sélectivité proviennent de la faculté des ions à former des complexes de sphère interne.

❖ Hétérogénéité de surface

La décroissance du coefficient de distribution $K_d = \frac{[S - Cs]}{[Cs]}$ avec la concentration en césium, mesurée par le coefficient b de l'isotherme de Freundlich, est une indication de l'hétérogénéité de la surface, contenant des sites d'affinités différentes pour le césium. Ainsi, plus la valeur de b est proche de l'unité, plus la surface est homogène. Les valeurs de b révèlent une hétérogénéité de surface plus grande pour l'illite que pour la montmorillonite, et elle augmente dans l'ordre $Ca < Na < K$ pour les cations initialement présents sur l'échangeur d'ions. Pour la montmorillonite saturée en potassium, b

¹⁹ STAUNTON S. et ROUBAUD M. (1997), Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite : effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid, *Clays and Clay Minerals*, **45**(2), 251-260

²⁰ OSCARSON D.W., WATSON R.L. et MILLER H.G. (1987), The interaction of trace levels of cesium with montmorillonitic and illitic clays, *Applied Clay Science*, **2**, 29-39

est très proche de l'unité (isothermes linéaires et K_d quasiment constant), indiquant que tous les sites d'échange de la surface ont la même affinité pour K et pour Cs¹⁹.

Ceci est conforme avec les données de la littérature montrant qu'en général le césium et le potassium possèdent une affinité équivalente pour les mêmes sites spécifiques de surface, et sont tous deux capables de réduire considérablement la taille des interfeuillets des argiles gonflantes^{13,14}. Pourtant, lorsque la concentration en potassium augmente, l'affinité de la surface pour le césium est peu affectée. De la même manière, les valeurs de K_c tendent à augmenter avec la force ionique, ce qui est contradictoire avec des effets purement électrostatiques ou des lois d'action de masse. L'interprétation proposée repose sur la nature covalente de l'interaction entre césium et argile aux sites de forte spécificité.

❖ Le césium dans les smectites

Iwasaki et Onodera²¹ ont également montré un comportement particulier du césium par rapport aux autres cations. Les auteurs ont obtenu pour des smectites dioctaédriques des valeurs de coefficients de distribution diminuant dans l'ordre : $Cs^+ > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Na^+$. Contrairement aux autres ions étudiés, la sorption du césium semble être sensible aux sites des substitutions isomorphiques au sein des chaînes silicatées des smectites. En particulier la valeur du coefficient de distribution augmente avec la charge dans la couche octaédrique.

L'interprétation proposée par ces auteurs est la suivante : lorsque les substitutions isomorphiques ont lieu principalement dans les couches tétraédriques, une charge négative considérable est alors localisée tout près de la surface. Il existe dans ce cas une force coulombienne intense entre la charge tétraédrique et les cations contenus dans l'interfeuillet, qui tend à rapprocher les feuillets entre eux jusqu'à refermer l'interfeuillet, empêchant ainsi les ions césium de le pénétrer en grande quantité. Ainsi, même si l'adsorption des ions césium est facilitée par la forte charge localisée à la surface silicatée, la quantité d'ions fixés reste très faible. Au contraire, lorsque les substitutions isomorphiques ont lieu dans la couche octaédrique, il se forme des sites de haute spécificité (cavités hexagonales) qui demeurent actifs même si une quantité importante d'ions césium est adsorbée. En effet, dans ce cas l'attraction coulombienne est beaucoup plus faible entre les feuillets, ainsi la taille de l'interfeuillet n'est pas réduite par cette force, laissant pénétrer plus de cations.

Berger²², dans une étude réalisée sur des smectites, montre qu'aux très faibles concentrations en césium, le coefficient de distribution entre l'argile et la solution reste faible mais constant. Cependant, le même type d'expérience réalisée sur des lanthanides montre un coefficient de distribution beaucoup plus élevé, conduisant à une quantité d'ions retenus dans l'argile bien supérieure, déterminée cependant par le nombre de sites réellement accessibles. Il observe alors dans ce cas une saturation des sites d'adsorption de l'argile.

²¹ IWASAKI T. et ONODERA Y. (1993), Sorption behaviour of caesium ions in smectites, *Clays controlling the environment*, Edité par G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick, R.A. Eggleton (10th International Clays Conference, Adelaïde, Australie), 67-73

²² BERGER G. (1992), Distribution of trace elements between clays and zeolites and aqueous solutions similar to sea water, *Applied Geochemistry*, 1, 193-203

❖ Le césium dans l'illite

Concernant l'illite, Poinssot et Coll.²³ ont mis en évidence deux sites d'adsorption du césium. En effet, les expériences montrent qu'aux très faibles concentrations dans la solution d'équilibre (jusqu'à 10^{-8} mol/l) l'isotherme d'adsorption du césium est linéaire (de type Langmuir), ce qui a été interprété par la fixation des cations sur des sites de haute spécificité mais de faible capacité (en bordure de feuillets). Puis pour les plus fortes concentrations en solution (comprises entre 10^{-7} et 10^{-4} mol/l), l'isotherme perd sa linéarité pour devenir de type Freundlich avec un coefficient b de l'ordre de 0,5. Pour ces concentrations, un second site de plus faible affinité mais de plus forte capacité intervient donc dans la fixation des ions césium, alors que les sites de haute spécificité sont saturés. La modélisation a été réalisée par la théorie des échangeurs d'ions sur deux sites de surfaces distincts.

Rajec et Coll.²⁴, dans une étude réalisée sur différentes illites, ont mis en évidence les facteurs contrôlant la spécificité du césium vis-à-vis de la surface. Comme décrit précédemment, le coefficient de distribution, stable aux très faibles concentrations en césium, diminue fortement lorsque la concentration augmente en solution, atteignant une valeur nulle à 10^{-2} mol/l. La capacité maximale d'adsorption de l'illite est directement reliée à la surface totale de l'argile (surfaces basales + surfaces des bordures des particules), alors que le coefficient de distribution, exprimant la sélectivité vis-à-vis du césium, est corrélé uniquement à la surface des bordures de feuillets, où se trouvent les sites réactifs. Ce comportement des illites, dont les sites de haute spécificité se trouvent donc en bordure des feuillets, est fort différent de celui des smectites, dont la capacité d'échange cationique est indépendante de la taille des particules puisqu'elle provient essentiellement de la charge structurale permanente¹ (délocalisée sur les surfaces basales).

L'interprétation de ces isothermes d'adsorption repose en général sur des considérations macroscopiques et, de la même manière que la théorie des échangeurs d'ions, ne s'intéresse pas aux mécanismes mis en jeu à l'échelle moléculaire. Cependant, quelques auteurs se sont intéressés à une modélisation des phénomènes, mettant en œuvre des outils de l'électrostatique combinés à des lois d'action de masse.

d) Modélisation

Ainsi, Bradbury et Baeyens²⁵, ainsi que Kraepiel et Coll.²⁶, ont modélisé l'adsorption d'ions métalliques (Zn et Ni) sur des smectites en fonction du pH de la solution. Ils ont considéré deux types d'interaction des ions avec le minéral. Tout d'abord, les ions compensateurs de la charge structurale permanente subissent un échange avec les ions situés au cœur du matériau, qui résulte exclusivement d'interactions électrostatiques avec la surface chargée de l'argile. Ensuite, les sites hydroxyles en bordure des feuillets sont caractérisés à la fois par des constantes acido-basiques, et par des constantes de complexation de surface avec les ions métalliques adsorbés. Ces différents phénomènes peuvent ainsi être décrits uniquement en termes d'échange d'ions et de complexation de surface²⁵.

²³ POINSSOT C., BAEYENS B. et BRADBURY M.H. (1999), Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19/20), 3217-3227.

²⁴ RAJEC P., SUCHA V., EBERL D.D., SRODON J. et ELSASS F. (1999), Effect of illite particle shape on cesium sorption, *Clays and Clay Minerals*, **47**(6), 755-760

²⁵ BRADBURY M.H. et BAEYENS B. (1999), Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(3/4), 325-336

²⁶ KRAEPIEL A.M.L., KELLER K. et MOREL F.M.M. (1999), A model for metal adsorption on montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **210**, 43-54, et références incluses.

Cependant, la charge structurale permanente de l'argile peut avoir un effet notable sur l'adsorption des ions en bordure des feuillets, par de simples considérations de potentiels électrostatiques. Kraepiel et Coll.²⁶ ont alors décrit les mécanismes d'adsorption des ions par les outils de l'électrostatique (définition d'une densité de charge et d'un potentiel associé) ainsi que par des lois d'action de masse. De façon classique, il est nécessaire de considérer deux types de sites réactifs de surface : des sites de forte affinité pour les ions métalliques, responsables de l'adsorption aux faibles concentrations en ions, et des sites de faible affinité, qui jouent un rôle uniquement aux pH élevés ou aux fortes concentrations en ions métalliques.

Les différentes constantes du modèle sont alors définies à partir des données expérimentales suivantes : (i) les paramètres d'échange d'ions ont été obtenus par les courbes de saturation (quantités fixées en fonction du pH) des ions métalliques aux faibles pH (où le mécanisme d'échange d'ions est prépondérant) ; (ii) les constantes d'acidité des sites de faible affinité ont été calculées grâce aux données de titrage (densité de charge de surface en fonction du pH) ; (iii) les constantes de complexation de surface des protons et des divers cations métalliques sur les sites de forte affinité ont été déterminées par les courbes de saturation des différents ions sur toute la gamme de pH ; (iv) les constantes de complexation des ions métalliques sur les sites de faible affinité ont été définies à l'aide des isothermes d'adsorption de ces ions (quantités fixées en fonction de la concentration en ions). Ce type de modèle a été appliqué à des ions métalliques, mais il paraît suffisamment général pour pouvoir modéliser également les comportements des alcalins sur les minéraux argileux.

5. Comparaison avec les matériaux argileux

a) Les matériaux argileux

Les minéraux argileux décrits précédemment constituent des phases pures vis-à-vis des matériaux argileux, au même titre que les C-S-H vis-à-vis du ciment. Bien qu'ils s'y trouvent parfois en très faible proportion, ce sont eux qui leur confèrent leurs principales propriétés physico-chimiques. Ainsi, les matériaux argileux possèdent des propriétés caractéristiques, comme la plasticité en présence d'eau ou la rétention d'ions, qui présentent un grand intérêt industriel, notamment dans la chimie (catalyse, céramique), l'agriculture, la géologie ou le génie civil. Cependant, ces matériaux sont également composés de différentes phases non argileuses, tels des carbonates, des minéraux silicatés, des oxydes ou des hydroxydes, cristallisés ou amorphes, ainsi que des constituants organiques.

b) Propriétés physico-chimiques des matériaux argileux

Pour mettre en évidence les propriétés physico-chimiques des matériaux argileux et en déterminer les caractéristiques, il est nécessaire de connaître parfaitement la composition du matériau, en minéraux argileux et non-argileux, ainsi qu'en matières organiques. Il est également essentiel de connaître la nature et la teneur des cations échangeables initialement présents dans le matériau, qu'il faut dissocier des sels solubles, souvent entraînés par divers processus dans le corps du matériau.

L'application des théories de complexation de surface aux systèmes naturels rencontre en général de nombreux problèmes⁴. Le plus significatif repose sur l'identification et la quantification des groupes fonctionnels de surface dans des mélanges hétérogènes de phases minérales. La réactivité des groupes fonctionnels peut varier de façon notable parmi les minéraux en présence. Ainsi, l'adsorption d'un ion peut très bien être contrôlée uniquement par son interaction avec la surface d'un minéral

particulier, présent simplement en quantité minoritaire, voire même à l'état de trace, et qui constitue alors une part négligeable de la surface spécifique totale.

Un deuxième problème rencontré consiste en la définition des propriétés électriques et en la détermination des paramètres nécessaires à l'élaboration d'un modèle de double couche électrostatique. En effet, des phénomènes de recouvrement de double couches de particules hétérogènes, ou bien la formation de couches organiques à leur surface, entraînent des modifications notables des propriétés électriques à l'interface entre le minéral et la solution aqueuse. Les techniques utilisées pour déterminer les densités de charge de surface ne peuvent alors plus être appliquées dans ces systèmes complexes. Par ailleurs, la détermination des constantes d'association de surface est compliquée par la composition variable des solutions, susceptible d'évoluer en raison de la dissolution de certaines phases et de la désorption des ions.

Après cette présentation des smectites, montrant le lien entre leur structure et leur réactivité, notamment vis-à-vis des cations alcalins, intéressons-nous maintenant aux C-S-H. Dans un premier temps, la structure des C-S-H, telle qu'elle est actuellement connue, sera décrite en détail, de façon à mettre en relief les caractéristiques structurales des C-S-H susceptibles d'influer sur leur réactivité. Puis quelques résultats issus de la littérature concernant l'interaction des C-S-H avec différents sels seront présentés à la lumière des aspects structuraux précédemment analysés.

Deuxième partie : Les C-S-H

Les composants majoritaires de la pâte de ciment sont des silicates de calcium hydratés, principales phases responsables des propriétés liantes du matériau. Ces silicates de calcium hydratés sont des oxydes, notés C-S-H selon la nomenclature adoptée classiquement par les cimentiers. Leur notation est fondée sur la nature de l'élément oxydé, ainsi C représente la calcite CaO, S la silice SiO₂ et H l'eau H₂O.

Le ciment a été découvert au 18^{ème} siècle par un Anglais, Smeaton, qui obtint à partir d'un calcaire argileux et de cendres volcaniques siliceuses un mortier aussi dur et du même aspect que la pierre de la presqu'île de Portland, au sud de l'Angleterre, d'où l'appellation usuelle de ciment "Portland". C'est un Français, Le Châtelier, qui le premier s'intéressa aux différents constituants du ciment et aux réactions chimiques d'hydratation²⁷. Néanmoins, les propriétés physico-chimiques du ciment, pourtant largement utilisé à l'heure actuelle dans l'industrie, sont encore mal connues, en particulier ses

²⁷ LE CHATELIER H. (1904), *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, Dunod, Paris.

propriétés de cohésion, qui font actuellement l'objet de recherches dans le cadre de programmes CNRS-ATILH (Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques).

1. Voies d'obtention

a) Le ciment

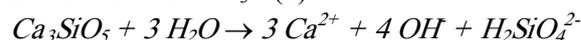
Le ciment Portland est fabriqué par cuisson à 1450°C d'un mélange de calcaire et d'argile. Le clinker obtenu est finement broyé et additionné d'une petite quantité de gypse (sulfate de calcium). Typiquement, la composition du clinker est la suivante : 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ et 3% d'autres composés, et il contient 4 phases majoritaires, qui sont l'alite (3CaO.SiO₂ ou C₃S), la bélite (2CaO.SiO₂ ou C₂S), l'aluminat de calcium (3CaO.Al₂O₃) et le ferroaluminat de calcium (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃). Plusieurs autres phases, comme les sulfates d'alcalins ou l'oxyde de calcium, sont présentes en quantités minoritaires. L'ajout d'eau au mélange clinker + gypse (réaction d'hydratation) permet d'obtenir la pâte de ciment, qui rigidifie rapidement par le phénomène de prise. Ainsi, différents composés hydratés, tels les C-S-H, se forment au cours de l'hydratation, résultant de la réaction de l'eau avec les différentes phases anhydres constitutives du mélange initial. Pour obtenir un béton, ce mélange initial doit être additionné de granulats, tels le gravier ou le sable.

La prise du ciment résulte en fait de l'hydratation du constituant majoritaire du clinker, l'alite (C₃S), qui conduit à la formation des C-S-H. Ce mécanisme d'hydratation va maintenant être détaillé.

b) Hydratation du C₃S

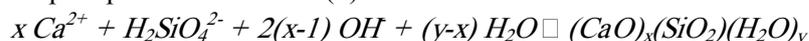
L'hydratation du C₃S procède selon trois réactions qui deviennent successivement simultanées²⁸ :

- La dissolution de C₃S (1) :



Cette réaction de dissolution conduit également à d'autres espèces silicatées en solution (H_4SiO_4 et $H_3SiO_4^-$), en équilibre les unes avec les autres. Cependant, l'espèce obtenue majoritairement dans les conditions de l'hydratation est $H_2SiO_4^{2-}$.

- La précipitation de C-S-H (2) :



- La précipitation de portlandite (3) :



La réaction (1) se produit dès le contact entre silicate tricalcique et eau, la réaction (2) dès que la sursaturation maximale par rapport au C-S-H est atteinte. Enfin la réaction (3) a lieu une fois que la solution a atteint sa limite de sursaturation par rapport à la portlandite. Les trois réactions se produisent alors simultanément jusqu'à épuisement des réactifs. Cependant, l'enchaînement de ces trois réactions ne peut se faire que si la fraction massique du C₃S par rapport à l'eau est suffisamment élevée.

²⁸ BARRET P. et BERTRANDIE D. (1986), Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents : Ca₃SiO₅ and βCa₂SiO₄, *Journal de Chimie Physique*, **83**(11/12), 765-775

La formation des germes de C-S-H intervient à la surface des particules de C₃S. La stœchiométrie des C-S-H, en particulier leur rapport molaire C/S = CaO/SiO₂ = x, dépend de la teneur en calcium et silicates dans la phase aqueuse. La concentration en hydroxyde de calcium augmente au début de l'hydratation, du fait que la précipitation des C-S-H ne consomme pas tout le calcium issu de la dissolution du silicate tricalcique, puis elle diminue dès l'apparition de la réaction (3), c'est-à-dire lorsque la portlandite précipite.

Les C-S-H issus de l'hydratation du C₃S ont un rapport C/S pouvant varier²⁹ entre 1 et 2. Il est toutefois difficile par cette méthode d'avoir accès à des C-S-H purs et de stœchiométrie contrôlée. Pour cela, il est possible de réaliser une synthèse directe de ces composés, qui permet alors d'atteindre des rapports C/S compris entre 0,66 et 1,5.

c) Synthèse directe

La synthèse de l'hydrate peut être réalisée à partir de ses constituants de base, la chaux, la silice et l'eau. Dans ce cas, il est possible de s'affranchir de la présence de portlandite dans l'échantillon, et également de contrôler précisément la stœchiométrie initiale du mélange, permettant d'atteindre le rapport C/S désiré. Une bonne homogénéité du rapport C/S de l'hydrate formé, adéquate pour les différentes caractérisations structurales réalisées, peut être obtenue après un temps de réaction suffisamment long (plusieurs semaines). C'est cette deuxième méthode qui sera retenue dans notre étude et qui est décrite en détail dans l'annexe 2.

d) Silicates de calcium hydratés naturels

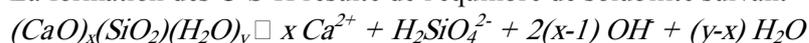
Les C-S-H décrits précédemment, résultant de l'hydratation du ciment, sont des minéraux synthétiques, qui présentent néanmoins certaines similitudes avec des minéraux naturels. Ainsi, il existe dans la nature une famille de composés dont les caractéristiques structurales sont très proches des C-S-H synthétiques, et qui ont servi de modèles pour bâtir une représentation adéquate de la structure des C-S-H. Il s'agit des tobermorites, dont la structure sera détaillée au paragraphe 3.a.

Les C-S-H sont des matériaux poreux, contenant une quantité d'eau variable, et en équilibre chimique avec la solution aqueuse. En particulier, la stœchiométrie des C-S-H dépend fortement de la composition de la solution interstitielle.

2. Équilibre solide - solution

a) Un équilibre de solubilité

La formation des C-S-H résulte de l'équilibre de solubilité suivant³⁰ :



Le produit de solubilité associé vaut : $K_s = (Ca^{2+})^x (H_2SiO_4^{2-})(OH^-)^{2(x-1)}$, où (X) désigne l'activité de X en solution. Cependant, x étant variable, il existe une infinité de valeurs pour ce produit

²⁹ LECOQ X. (1993), Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca₃SiO₅ et des caractéristiques de ses produits de réaction, *Thèse*, Université de Bourgogne.

³⁰ GREENBERG S.A., CHANG T.N. et ANDERSON E. (1960), Investigation of colloidal hydrated calcium silicates. I. Solubility products, *Journal of the Chemical Society*, **64**, 1151-1157.

de solubilité, induisant une grande complexité dans la description des équilibres mis en jeu. La courbe de solubilité est représentée sur la Figure 8.

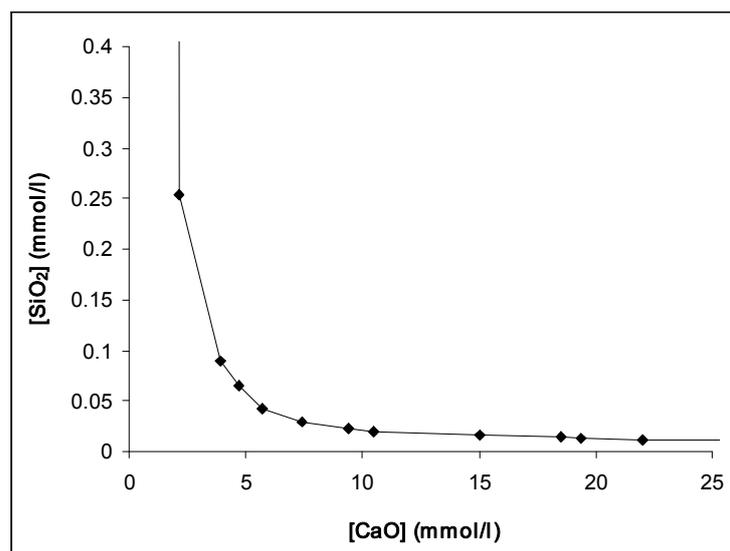


Figure 8. Courbe de solubilité des C-S-H. [CaO] représente la concentration totale en calcium dans la solution, [SiO₂] représente la silice totale en solution, regroupant les diverses espèces silicatées.

Pour une concentration donnée en calcium, la concentration en silicates et le pH dans la solution sont donc fixés par cette courbe de solubilité. En particulier, plus la concentration en calcium s'élève dans la solution, plus la concentration en silicates a tendance à diminuer, et réciproquement. Le rapport molaire C/S dans le solide est lui-même fixé par les concentrations en silicates et calcium dans la solution (voir paragraphe 3.b). Par ailleurs, le pH de la solution d'équilibre est fortement basique, variant de 9,8 à 12,5 environ lorsque la concentration en calcium augmente de 1 à 22 mmol/l (limite de solubilité de la portlandite).

A titre de comparaison, les diagrammes de solubilité des smectites permettent d'estimer la concentration en Al³⁺ dans la solution d'équilibre à moins de 10⁻¹² mol/l à pH neutre³¹. Ce résultat souligne la très faible solubilité des smectites par rapport aux C-S-H, mettant en relief une différence fondamentale de comportement entre les deux matériaux : les C-S-H sont en équilibre avec une solution riche de leurs éléments constitutifs, ce qui n'est pas le cas des smectites. Ce point sera développé par la suite et permettra de mieux comprendre leurs différences de réactivité vis-à-vis des sels d'alcalins.

b) Un matériau poreux

Les C-S-H sont des matériaux de grande surface spécifique, fortement divisés et possédant des pores de taille très fine. La structure moléculaire des C-S-H a pu être élucidée en partie, grâce à l'utilisation de techniques adaptées à l'étude de tels matériaux. Elle consiste en feuillets, dont l'arrangement moléculaire sera décrit au paragraphe 3. Par ailleurs, Gauffinet et Coll.^{32,33} ont

³¹ MAY H.M., KINNIBURGH D.G. et JACKSON M.L. (1986), Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals : kaolinite and smectites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1667-1677

³² GAUFFINET S., FINOT E., LESNIEWSKA E. et NONAT A. (1998), Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, **327**, 231-236

caractérisé par microscopie à force atomique la taille des particules de C-S-H, égale à 5 nm dans le sens de l'empilement des feuillets (correspondant approximativement à 4 feuillets).

Cependant, à l'heure actuelle la structure poreuse des C-S-H n'est pas encore modélisée de façon précise. En effet, l'analyse de la microstructure des C-S-H par la distribution de taille des pores, approche probante pour d'autres matériaux, se révèle particulièrement difficile dans le cas des C-S-H. Par ailleurs, la mesure de la surface spécifique des C-S-H est également rendue délicate par l'existence de l'équilibre de solubilité entre le solide et la solution interstitielle. Ainsi, non seulement les diverses techniques employées peuvent donner des valeurs différentes, mais en plus certaines d'entre elles, comme l'adsorption d'azote, fournissent des résultats non reproductibles sur des échantillons apparemment similaires. Ainsi, la surface spécifique varie entre 25 m²/g pour des solides séchés à 700 m²/g pour des C-S-H fortement hydratés, d'après les données accessibles dans la littérature³⁴ (la valeur couramment admise se situe entre 200 et 250 m²/g, en accord à la fois avec des mesures d'adsorption d'eau et avec la taille des particules définie par Gauffinet et Coll.³²). Cette importante variation peut être due à la surestimation du système poreux par la prise en compte des interfeuillets et surfaces internes, ou inversement à la sous-estimation de la surface accessible (influence de la taille des molécules sondes). Ces valeurs dépendent aussi beaucoup de l'histoire et de la composition de l'échantillon considéré.

L'explication de ces différences importantes de tailles de pores ou de surface spécifique a été récemment envisagée par Jennings³⁴, qui a proposé un modèle fractal de la microstructure des C-S-H. Il prend ainsi en compte plusieurs échelles dans la microstructure des C-S-H, définissant différentes tailles de pores. La manière dont ces porosités vont accueillir de l'eau est fonction de leur taille, du degré d'humidité de l'échantillon, de la température de chauffage auquel il est soumis, etc. Par conséquent, les valeurs de surface et de taille de pores obtenues sont spécifiques de l'échelle structurale à laquelle va se situer la mesure, ainsi que de l'histoire de l'échantillon considéré.

Ainsi, la surface spécifique des C-S-H, accessible aux ions de la solution, n'est pas une donnée clairement définie, et reste un paramètre indéterminé pour le modèle proposé au terme de ce travail, concernant l'interaction des sels d'alcalins avec les C-S-H.

c) Teneur en eau des C-S-H

Il existe dans les C-S-H, en plus de l'eau de structure (définie au paragraphe 3.a), deux types d'eau adsorbée. Le premier est l'eau chimiquement liée au solide, principalement contenue dans l'espace interfeuille. Le deuxième est l'eau qui se trouve incluse dans les pores du matériau. Cependant, il est difficile d'établir une nette distinction entre l'interfeuille et les micropores, du fait de leur taille très voisine. De plus, cette distinction entre eau chimiquement liée ou non est rendue délicate d'un point de vue expérimental. En effet, la teneur en eau retenue par le solide à un taux d'humidité donnée dépend de l'historique du séchage de l'échantillon et de la vitesse à laquelle l'eau a été éliminée³⁵. En moyenne il a été déterminé que la teneur en eau d'un C-S-H de rapport C/S proche de 1,7, dans la pâte hydratée de C₃S sous humidité de 11%, est de 2 molécules d'eau par atome de silicium. Lorsque la pâte de C₃S

³³ GARRAULT-GAUFFINET S. (1998), Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique, *Thèse*, université de Bourgogne.

³⁴ JENNINGS H.M. (2000), A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research*, **30**, 101-116

³⁵ TAYLOR H. F. W. (1997), *Cement Chemistry*; 2^{ème} édition ; Edition Thomas Telford : Londres.

est totalement saturée en eau, la teneur en eau du C-S-H monte à 4 molécules d'eau par silicium. Par ailleurs, il existe une méthode de séchage, dite "D-drying", qui permet d'éliminer toute l'eau des pores plus une partie de l'eau chimiquement liée, c'est-à-dire celle contenue dans l'interfeuille. Il reste alors l'eau "non évaporable" qui est de l'ordre de 1,3 à 1,5 molécules par atome de silicium. A l'heure actuelle, aucune méthode n'a pu être définie pour accéder à la teneur exacte des divers types d'eau, qui sont difficilement différenciables, quelle que soit la technique d'évaporation utilisée.

Ces teneurs en eau des C-S-H ont été utilisées dans le cadre de l'exploitation des isothermes d'adsorption obtenus expérimentalement. Cependant, il s'agit là encore d'un paramètre mal défini et par conséquent ajustable dans le modèle proposé d'interaction entre C-S-H et sels d'alcalins.

Si les aspects de microstructure et de teneur en eau des C-S-H sont encore mal connus de nos jours, leur structure moléculaire, ayant fait l'objet de nombreux travaux au cours de ces dernières années, est en revanche davantage élucidée, même si demeurent de nombreuses incertitudes.

3. Structure en feuillets

Les Silicates de Calcium Hydratés sont des matériaux nanocristallins, présentant donc un ordre cristallin uniquement sur de courtes distances^{36,37}. Seules quelques techniques d'investigation sont adaptées à l'étude de tels matériaux, et ont permis d'élucider au moins en partie la structure cristalline des C-S-H, qui s'apparente à celle de la tobermorite, décrite par Hamid³⁸. Notons en particulier la RMN du solide multinucléaire^{39,40,41,42,43,44,45,46} (²⁹Si, ¹⁷O et ¹H essentiellement), les spectrométries d'absorption X (EXAFS et XANES) appliquées au calcium^{47,48}, et l'infrarouge^{49,50}, permettant en particulier de caractériser les environnements de H₂O et OH dans la structure.

³⁶ VIEHLAND D., LI J.F., YUAN L.J. et XU Z. (1996), Mesostructure of calcium silicate hydrate (CSH) gels in Portland cement paste : short-range ordering, nanocristallinity, and local compositional order, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(7), 1731-1744

³⁷ XU Z. et VIEHLAND D. (1996), Observation of mesostructure in calcium silicate gels of Portland cement, *Physical Review Letters*, **77**(5), 952-955

³⁸ HAMID S.A. (1981), The crystal structure of the 11Å natural tobermorite Ca_{2,25}[Si₃O_{7,5}(OH)_{1,5}].1H₂O, *Zeitschrift für Kristallographie*, **154**, 189-198

³⁹ YOUNG J.F. (1988), Investigations of calcium silicate hydrate structure using silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C118-C120

⁴⁰ GRUTZECK M., BENESI A. et FANNING B. (1989), Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 665-668

⁴¹ BELL G.M.M., BENSTED J., GLASSER F.P., LACHOWSKI E.E., ROBERTS D.R. et TAYLOR M.J. (1990), Study of calcium silicate hydrates by solid state high resolution ²⁹Si nuclear magnetic resonance, *Advances in Cement Research*, **3**(9), 23-37

⁴² CONG X. et KIRKPATRICK R.J. (1993), ¹⁷O and ²⁹Si MAS NMR study of β-C₂S hydration and the structure of calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, **23**, 1065-1077

⁴³ DAMIDOT D., NONAT A., BARRET P., BERTRANDIE D., ZANNI H. et RASSEM R. (1995), C₃S hydration in diluted and stirred suspensions : (III) NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, **7**(25), 1-8

⁴⁴ CONG X. et KIRKPATRICK R.J. (1995), ¹H-²⁹Si CPMAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advances in Cement Research*, **7**(27), 103-111

⁴⁵ CONG X. et KIRKPATRICK R.J. (1996), ¹⁷O MAS NMR investigation of the structure of calcium silicate hydrate gel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6), 1585-1592

⁴⁶ KLUR I., POLLET B., VIRLET J. et NONAT A. (1998), C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR, "*NMR Spectroscopy of Cement Based Materials*", Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 119-141.

⁴⁷ KIRKPATRICK R.J., BROWN G.E., XU N. et CONG X. (1997), Ca X-ray absorption spectroscopy of C-S-H and some model compounds, *Advances in Cement Research*, **9**(33), 31-36

Ce paragraphe va tout d'abord présenter la structure cristalline de la tobermorite, analogue naturel des C-S-H, constituant un modèle structural pour ces matériaux pauvrement cristallins. En effet, la tobermorite a permis d'élucider en grande partie la structure locale des C-S-H, par le biais d'une analogie entre les deux minéraux. La structure des C-S-H sera ensuite analysée à partir des différents modèles structuraux établis par divers auteurs tout au long de ces dernières années. Ces modèles reposent principalement sur l'analogie entre C-S-H et tobermorite, mais d'autres types de modèles ont également été proposés.

a) La tobermorite, analogue naturel

Il existe trois types de tobermorites, caractérisées par leur degré d'hydratation et donc par la taille de leur empilement (14, 11 ou 9 Å). La structure de la tobermorite-11Å, élucidée par Hamid³⁸, se compose de chaînes infinies de $\text{Si}_3(\text{O}/\text{OH})_9$, parallèlement à l'axe b, décalées d'une distance b/2, et reliées entre elles par des atomes de calcium formant un plan (Figure 9). Les atomes de calcium de ce plan, Ca(1), Ca(2), Ca(3) et Ca(4), sont coordonnés à sept atomes d'oxygène : quatre atomes d'oxygène coplanaires, deux oxygènes au-dessus ou au-dessous du plan, formant un dôme, et le dernier oxygène au-dessous ou au-dessus du plan, formant une pyramide tétragonale. Dans l'interfeuillet de la tobermorite peuvent être localisés d'autres atomes de calcium. La coordination octaédrique de Ca(5) et Ca(6) (lorsqu'ils sont présents) est similaire et très distordue (interaction Ca-O faible).

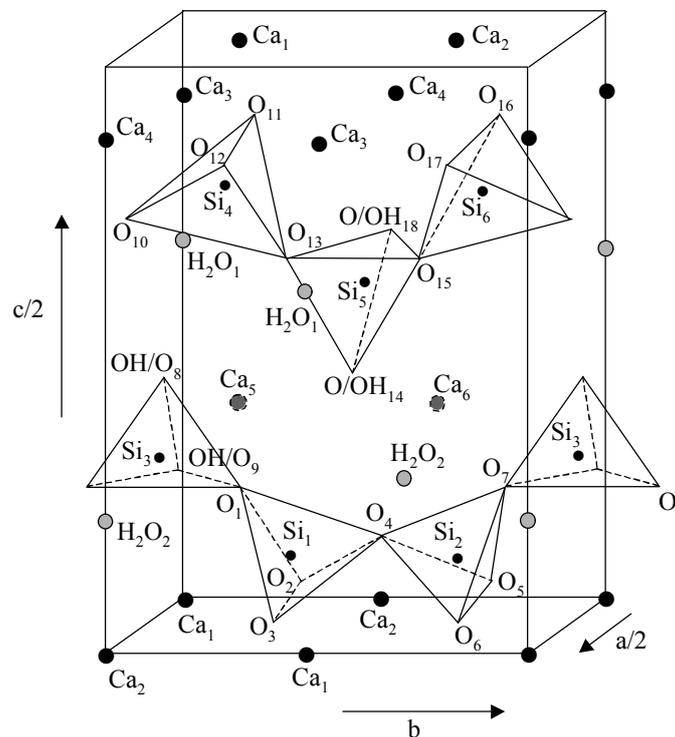


Figure 9. Vue tridimensionnelle de la structure de la tobermorite, d'après Hamid. Les paramètres de maille sont les suivants : $a/2 = 5,58 \text{ \AA}$, $b = 7,39 \text{ \AA}$ et $c/2 = 11,389 \text{ \AA}$. Les atomes de calcium grisés sont statistiquement distribués entre les mailles.

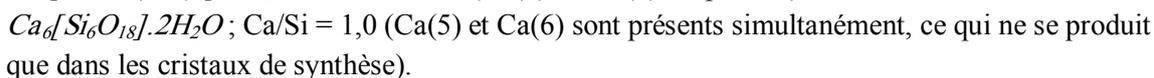
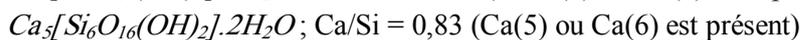
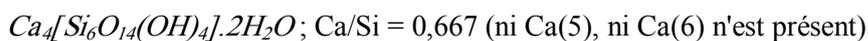
⁴⁸ LEQUEUX N., MORAU A., PHILIPPOT S. et BOCH P. (1999), Extended X-ray absorption fine structure investigation of Calcium Silicate Hydrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(5), 1299-1306

⁴⁹ LOGNOT I, KLUR I. et NONAT A. (1998), NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al-substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions, "NMR Spectroscopy of Cement Based Materials", Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 189-196.

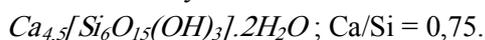
⁵⁰ YU P., KIRKPATRICK R.J., POE B., McMILLAN P.F. et CONG X. (1999), Structure of calcium silicate hydrates (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(3), 742-748

Chaque tétraèdre de silicium SiO_4^{4-} partage deux de ses oxygènes avec les atomes de silicium voisins, formant ainsi une chaîne silicatée. Ces tétraèdres sont notés Q_2 dans la nomenclature RMN usuelle (voir chapitre 4). Ils constituent par ailleurs un enchaînement à trois unités qualifié de "dreierketten". En effet, sur trois tétraèdres Q_2 , deux partagent leurs deux atomes d'oxygène restants avec un calcium du plan. Le dernier, dit tétraèdre *pontant* (ou Q_{2p}), possède quant à lui deux oxygènes non partagés, dont la charge est compensée par des protons ou des ions calcium présents dans l'interfeuillet. C'est la présence d'une telle charge qui est à l'origine de la capacité d'échange d'ions de tels minéraux, comme nous le verrons par la suite.

La présence des atomes de calcium Ca(5) et Ca(6) dans l'interfeuillet de la tobermorite est statistique, et il est alors possible d'écrire différentes formules pour la tobermorite, selon l'occupation de l'interfeuillet et donc de son rapport molaire Ca/Si :



La formule moyenne de la tobermorite naturelle est donc :



Ceci signifie que le cinquième calcium est distribué statistiquement entre les mailles.

Les ions aluminium Al^{3+} peuvent substituer de façon isomorphe les ions Si^{4+} des sites tétraédriques, et des ions alcalins comme le sodium Na^+ , situés dans l'interfeuillet, compensent alors le déficit de charge engendré par ces substitutions. La composition chimique des tobermorites substituées à l'aluminium et possédant un rapport Ca/(Al+Si) de 0,83 peut être écrite de la manière suivante :



La tobermorite-14Å, qui semble être plus proche de la structure des C-S-H, correspond à la formule $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2].8\text{H}_2\text{O}$, où l'interfeuillet contient plus de molécules d'eau, et où par conséquent le paramètre de maille $c/2$ augmente de 11 à 14 Å.

En chauffant la tobermorite-14Å à 110°C, il se forme la tobermorite-11Å par perte des molécules d'eau excédentaires, ce processus étant réversible. Il est alors possible de définir deux sous-groupes : les tobermorites dites *normales*, dont l'interfeuillet peut se rétracter encore jusqu'à 9 Å lorsqu'elles sont chauffées à 300°C (processus irréversible), et celles dites *anormales* qui ne subissent pas cette rétraction de leur interfeuillet au cours du chauffage. Tsuji et Komarneni⁵¹ ont suggéré dans les tobermorites anormales la présence de ponts $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ formés par liaison entre les tétraèdres de silicium Si_5 et Si_3 , en supposant que les chaînes ne sont pas décalées de $b/2$ mais parfaitement parallèles. La présence de tels tétraèdres têtes de ponts (Q_3) a pu être détectée par RMN du silicium. Cette configuration permettrait une meilleure stabilisation de la structure qui devient alors très rigide. Il se formeraient ainsi des cavités de type zéolitique, constituées d'un enchaînement de 8 tétraèdres de silicium, et possédant un diamètre de 46,9 Å le long de l'axe c . Ces cavités sont propices à des échanges ioniques, décrits au paragraphe 5.

⁵¹ TSUJI M. et KOMARNENI S. (1989), Alkali metal ion exchange selectivity of Al-substituted tobermorite, *Journal of Material Research*, **4**, 698-703.

La structure des C-S-H est très proche de celle de la tobermorite-14Å, dont la taille de l'interfeuille est plus propice aux échanges ioniques. De plus, comme dans la tobermorite, les atomes de silicium peuvent être substitués par de l'aluminium dans les sites tétraédriques^{52,53}. Cependant, dans la structure des C-S-H, la longueur des chaînes est variable. Pour décrire l'évolution structurale des C-S-H, il est tout d'abord nécessaire de revenir à l'équilibre entre le solide et sa solution interstitielle, permettant de définir les paramètres impliqués dans cette évolution. Cette évolution a pu être ensuite analysée à l'aide de différents modèles.

b) Evolution de la composition des C-S-H en fonction de la teneur en hydroxyde de calcium

Les caractéristiques des C-S-H dépendent de la concentration, ou plus précisément de l'*activité*, en hydroxyde de calcium dans la phase aqueuse avec laquelle ils sont en équilibre. La description qui suit concerne essentiellement des phases pures de C-S-H, elle n'est *a priori* plus valable dès lors que d'autres éléments sont présents dans la solution d'équilibre, puisqu'il y a alors modification de l'activité du calcium. Cette description est cependant nécessaire pour mieux comprendre les relations existant entre la composition de la solution d'équilibre, la longueur des chaînes silicatées et le rapport C/S dans le solide.

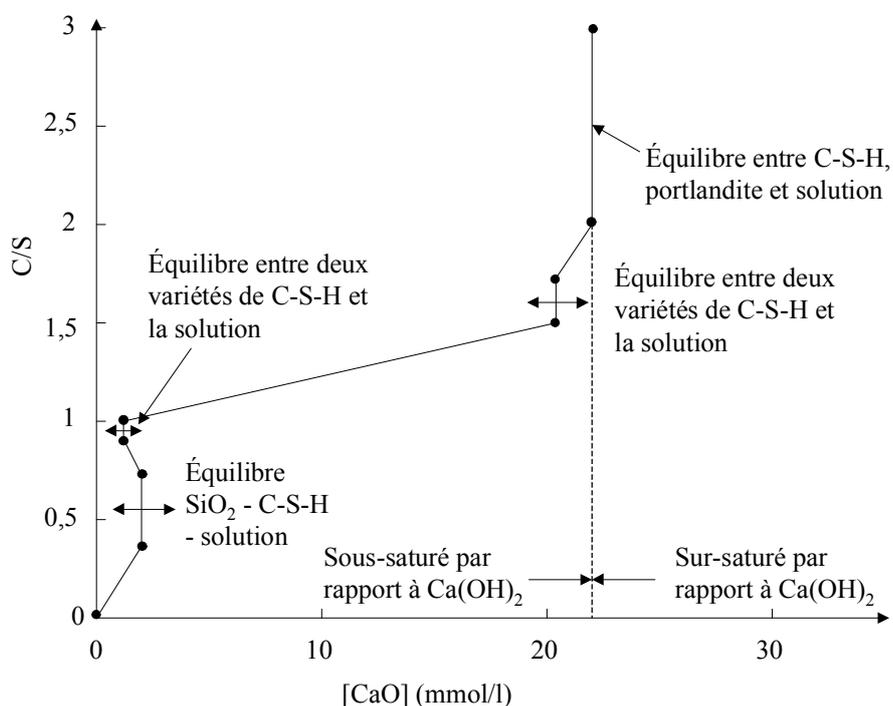


Figure 10. Evolution du rapport C/S du solide en fonction de la concentration en chaux dans la solution d'équilibre.

Le rapport C/S des C-S-H varie entre 0,66 et 2, en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre, comme le montre la Figure 10. Parallèlement, une évolution de la structure des C-S-H a été mise en évidence par RMN du ²⁹Si.

⁵² RICHARDSON I.G. et GROVES G.W. (1993), The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **23**, 131-138

⁵³ FAUCON P., CHARPENTIER T., NONAT A. et PETIT J.C. (1998), Triple-quantum two-dimensional ²⁷Al magic angle Nuclear Magnetic Resonance study of the aluminum incorporation in Calcium Silicate Hydrates, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(46), 12075-12082

La structure silicatée des C-S-H présente, comme la tobermorite, un motif "dreierketten" (Figure 11). Cependant, la longueur des chaînes est variable, et non plus infinie comme dans l'analogue naturel. C'est la RMN du ^{29}Si qui a permis de déterminer la longueur des chaînes silicatées, par quantification des tétraèdres de fin de chaînes (Q_1) et de milieu de chaînes (Q_2), parfaitement distinguables par cette technique (voir chapitre 4) et représentés sur la Figure 12. Ainsi, pour les faibles pH (correspondant à de faibles rapports C/S dans le cas de C-S-H *purs*), les chaînes sont longues (majorité de Q_2), alors qu'un pH élevé (C/S élevé) favorise la formation de dimères (majorité de Q_1). La rupture progressive des chaînes intervient par l'élimination des tétraèdres pontants.

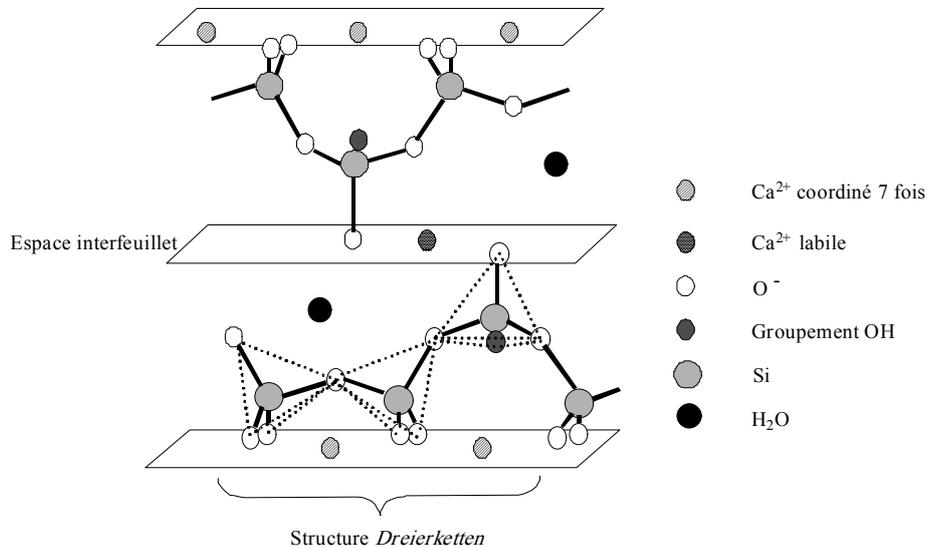


Figure 11. Représentation de la structure "dreierketten" des C-S-H.

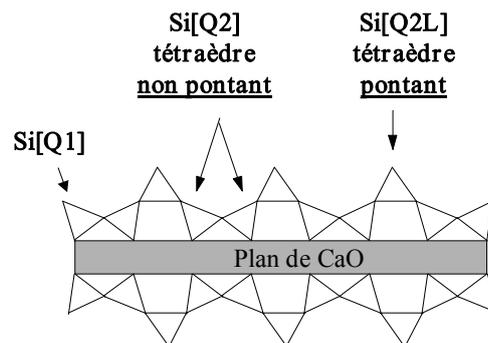


Figure 12. Schéma simplifié de la structure d'un C-S-H, montrant les trois types de tétraèdres de silicium.

Une première "transition" de phase (dissolution - précipitation) entre deux espèces différentes de C-S-H, ayant lieu pour un rapport C/S de 1 et caractérisée par une brutale augmentation du rapport C/S dans le solide, a été suggérée par différents auteurs^{54,30,55,56,57,58,59,60}. Grutzeck et coll.⁴⁰ ont pu identifier

⁵⁴ FLINT E.P. et WELLS L. (1934), Study of the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates, *J. of Research of the N. B. S.*, **12**, 751-783

⁵⁵ GREENBERG S.A. et CHANG T.N. (1965), Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°C , *J. Phys. Chem.*, **69**(1), 182

⁵⁶ STADE H. et WIEKER W. (1980), Structure of I11-crystallized calcium hydrogen silicates. I. Formation and properties of an I11-crystallized calcium hydrogen disilicate phase, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **466**, 55-70

⁵⁷ STADE H. (1980), Structure of I11-crystallized calcium hydrogen silicates. II. A phase consisting of poly- and disilicate, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **470**, 69-83

cette transition par RMN du ^{29}Si , montrant une brusque apparition de tétraèdres de fin de chaînes Q_1 vers $C/S = 1$, alors qu'aux plus faibles C/S , seule la raie attribuée aux tétraèdres Q_2 de milieu de chaîne était visible. Une deuxième "transition", intervenant pour une concentration en calcium proche de 20 mmol/l a plus récemment été observée par Nonat et Lecoq (voir paragraphe suivant).

c) Modèle triphasique

Nonat et Lecoq^{29,61,62,43} ont alors proposé un modèle faisant intervenir trois phases de C-S-H distinctes, chacune correspondant à une gamme de concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre. Le C-S-H α est en équilibre avec une solution d'hydroxyde de calcium de concentration inférieure à 2 mmol/l, et possède un rapport C/S variant de 0,66 à 1. Le deuxième type de C-S-H, noté β , apparaît pour des concentrations en hydroxyde de calcium comprises entre 2 et 20 mmol/l, et possède un C/S allant de 1 à 1,5. Enfin, le C-S-H γ a un rapport C/S compris entre 1,7 et 2, la concentration en hydroxyde de calcium étant alors supérieure à 20 mmol/l. Les différentes phases de C-S-H sont représentées sur la Figure 13.

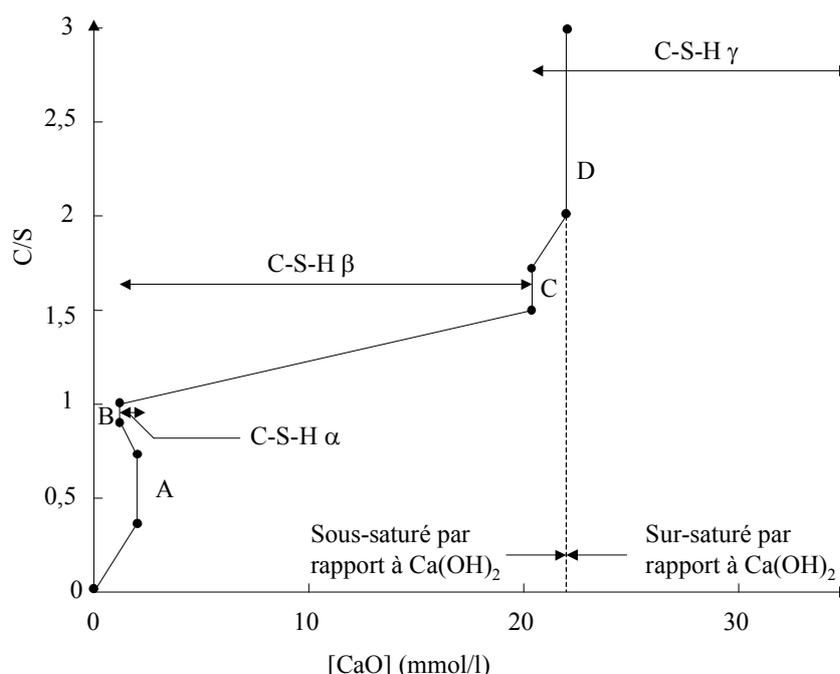


Figure 13. Différentes phases de C-S-H. Le point invariant A correspond à la coexistence de la silice et de la phase α , le point B à la coexistence des phases α et β , le point C à la coexistence des phases β et γ , et le point D à la coexistence de la portlandite avec la phase γ . Les positions respectives des points invariants C et D est à l'heure actuelle encore l'objet d'investigations, et il est probable que le point C se trouve en fait au-delà de la saturation de la portlandite à 25°C.

⁵⁸ STADE H., GRIMMER A.R., ENGELHARDT G., MAGI M. et LIPPMAN E. (1985), Structure of I11-crystallized calcium hydrogen silicates. VII. Solid-state silicon-29 NMR studies on C-S-H (di, poly), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **528**, 147-151

⁵⁹ HARA N. et INOUE N. (1980), Formation of jennite from fumed silica, *Cement and Concrete Research*, **10**, 677-682

⁶⁰ WU Z.Q. et YOUNG J.F. (1984), The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica, *Journal of Materials Science*, **19**, 3477-3486

⁶¹ DAMIDOT D. et NONAT A. (1994), C_3S hydration in diluted and stirred suspensions : (I) study of the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, **6**(21), 27-35

⁶² DAMIDOT D. et NONAT A. (1994), C_3S hydration in diluted and stirred suspensions : (II) properties of C-S-H precipitated during the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, **6**(22), 83-91

La structure de ces trois phases de C-S-H diffère principalement par la longueur de leurs chaînes silicatées. Pour décrire la variation structurale des C-S-H en fonction de leur composition, différents modèles ont été décrits dans la littérature.

d) Les modèles structuraux

❖ Analogies avec les silicates naturels

Il est maintenant couramment admis que la structure des C-S-H de C/S 0,7 est très similaire à celle de la tobermorite, avec des chaînes considérées comme infinies. Cependant, les C-S-H de C/S plus élevé, de chaînes plus courtes, tels ceux rencontrés dans la pâte de ciment, font encore l'objet de nombreux travaux, et plusieurs hypothèses ont ainsi été émises concernant leur structure.

Dans un premier temps, Taylor⁶³ a proposé un modèle diphasique, reposant sur l'existence de deux phases différentes, notées C-S-H(I) et C-S-H(II). La première s'apparenterait à la tobermorite de formule $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, alors que la deuxième serait plus proche de la jennite, de formule $\text{Ca}_9[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_{10}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mais dont la structure reste mal définie. Le rapport C/S de ces deux minéraux peut être évalué en fonction de la longueur des chaînes silicatées, en supposant que la rupture des chaînes se produise par élimination des tétraèdres pontants. Ainsi, pour la jennite, les valeurs de C/S sont comprises entre 1,5 pour des chaînes infinies et 2,25 pour des chaînes composées uniquement de dimères. Pour la tobermorite, les valeurs correspondantes sont de 0,83 et 1,25 respectivement. A partir du rapport C/S du C-S-H considéré, il est alors possible de décrire sa structure, bien que très désordonnée, à l'aide d'un mélange des deux modèles structuraux proposés, en considérant l'existence d'une transition de phase entre les deux phases de C-S-H autour de C/S = 1,5.

Cependant, les C-S-H rencontrés dans les ciments diffèrent notablement des deux phases cristallines présentées précédemment, tout d'abord du fait de leur nanocristallinité, ensuite parce que leur C/S (proche de 1,75) est plus élevé que dans la tobermorite ou même la jennite, et enfin parce que les chaînes des C-S-H sont essentiellement composées de dimères contrairement aux deux minéraux cités, constitués de chaînes très longues⁶⁴.

Cong et Kirpatrick⁶⁵ ont ensuite proposé un modèle structural des C-S-H reposant uniquement sur la tobermorite, dans laquelle les couches silicatées comportent un certain nombre de défauts et sont par conséquent beaucoup plus désordonnées que dans le minéral cristallin.

❖ Modèles de solutions solides

D'autres modèles ont également été proposés, en particulier des modèles de solutions solides, initialement élaborés par Kantro⁶⁶ et récemment modifiés par Richardson et Groves⁶⁷. Ces modèles

⁶³ TAYLOR H.F.W. (1986), Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6), 464-467

⁶⁴ TAYLOR H.F.W. (1993), Nanostructure of C-S-H : current status, *Advances in Cement-Based Materials*, **1**, 38-46

⁶⁵ CONG X.D. et KIRKPATRICK R.J. (1996), ²⁹Si MAS NMR study of the structure of Calcium Silicate Hydrate, *Advances in Cement-Based Materials*, **3**, 144-156

⁶⁶ KANTRO D.L., BRUNAUER S. et WEISE C.H. (1962), Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1804-1809

⁶⁷ RICHARDSON I.G. et GROVES G.W. (1992), Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes, *Cement and Concrete Research*, **22**, 1001-1010

considèrent les C-S-H comme une solution solide de silicate de calcium et de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, accompagnée de molécules d'eau. Ils donnent des informations sur la constitution des C-S-H (rapport C/S et longueur des chaînes) qui, corrélées à des expériences de RMN du ^{29}Si ⁶⁸, permettent une description acceptable, mais néanmoins incomplète, des C-S-H. Par ailleurs, ces modèles permettent de rendre compte des substitutions possibles de Si^{4+} par Al^{3+} dans les chaînes silicatées des C-S-H, conduisant à un déficit de charge structural compensé par l'incorporation de cations alcalins ou de calcium supplémentaire dans les interfeuillet^{69,70}.

e) Apport de la RMN du solide

Nonat et Lecoq^{29,43,71} ont quant à eux proposé un modèle structural des C-S-H reposant uniquement sur l'analogie avec la tobermorite. L'évolution complète de la structure des C-S-H peut alors être décrite en considérant uniquement des modifications structurales dans l'édifice apparenté à la tobermorite. Ces différentes modifications structurales ont été soigneusement analysées par RMN du solide multinucléaire.

Lorsque le rapport C/S des C-S-H est minimal et vaut 0,66 (il y a alors quatre atomes de calcium dans le plan pour six tétraèdres de silicium au niveau des chaînes), les chaînes peuvent être considérées comme infinies. Dans l'espace interfeuillet, aucun atome de calcium n'est présent. Lorsque le rapport C/S augmente dans le solide, l'apport de calcium est tout d'abord assuré au niveau de l'interfeuillet. Le rapport maximal atteint compatible avec la structure de la tobermorite est de 1, c'est-à-dire deux atomes de calcium dans l'interfeuillet pour six silicium.

Plus récemment, Klur⁴⁶ a pu identifier par RMN du ^{29}Si six types de tétraèdres de silicium, représentés sur la Figure 14. Les tétraèdres pontants peuvent être classés en deux catégories : ceux qui ne sont liés qu'à des protons dans l'interfeuillet sont notés Q_{2p} et ceux qui sont liés à un atome de calcium sont notés Q_{2i} . Cette distinction a pu être établie grâce à la RMN du ^{43}Ca , permettant d'identifier les ions calcium dans le plan et ceux situés dans l'espace interfeuillet. L'intensité de la raie attribuée aux tétraèdres Q_{2i} augmente lorsque le rapport C/S dans le solide s'élève entre 0,66 et 1. Cette observation confirme que le mécanisme de l'augmentation du C/S dans cette gamme est dû à l'incorporation d'ions calcium dans l'interfeuillet, qui se lient aux tétraèdres pontants. Parallèlement, la longueur des chaînes diminue.

⁶⁸ BROUGH A.R., DOBSON C.M., RICHARDSON I.G. et GROVES G.W. (1994), Application of selective ^{29}Si isotopic enrichment to studies of the structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 593-596

⁶⁹ RICHARDSON I.G., BROUGH A.R., GROVES G.W. et DOBSON C.M. (1994), The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (CSH) phase, *Cement and Concrete Research*, **24**(5), 813-829

⁷⁰ RICHARDSON I.G. (1999), The nature of C-S-H in hardened cements, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1131-1147

⁷¹ NONAT A. et LECOQ X. (1998), The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled condition, "NMR Spectroscopy of Cement Based Materials", Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 197-207

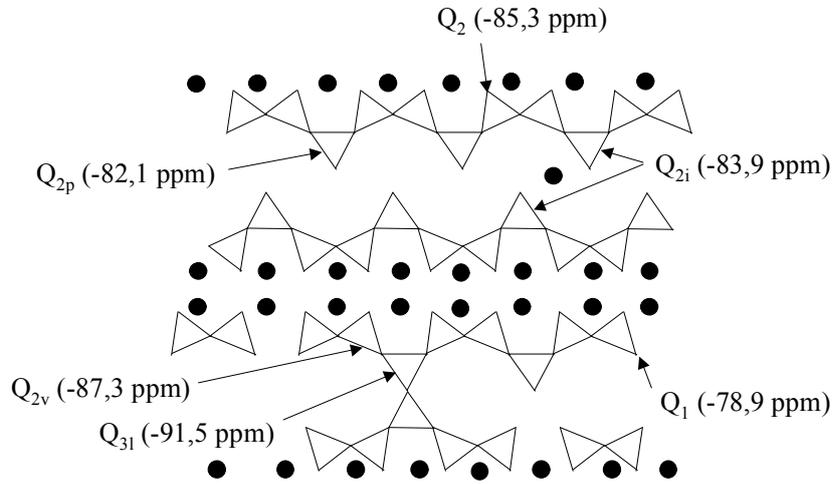


Figure 14. Représentation de la structure d'un C-S-H et des différents types de tétraèdres existant. Entre parenthèses sont indiqués les déplacements chimiques correspondants.

La transition de phase à $C/S = 1$ a pu être caractérisée de différentes façons⁴⁶, outre l'augmentation brutale de l'intensité de la raie correspondant aux tétraèdres Q_1 , déjà observée antérieurement⁴⁰ (Figure 15). La diffraction des rayons X montre que la distance entre deux plans calcium chute brutalement lorsque le rapport C/S atteint la valeur de 1. Par ailleurs le déplacement chimique de la raie attribuée aux tétraèdres Q_2 augmente de 0,8 ppm lorsque le C/S passe de 1 à 1,1. Enfin, le temps de relaxation des protons ($T_{1\rho}$) chute également autour de $C/S = 1$.

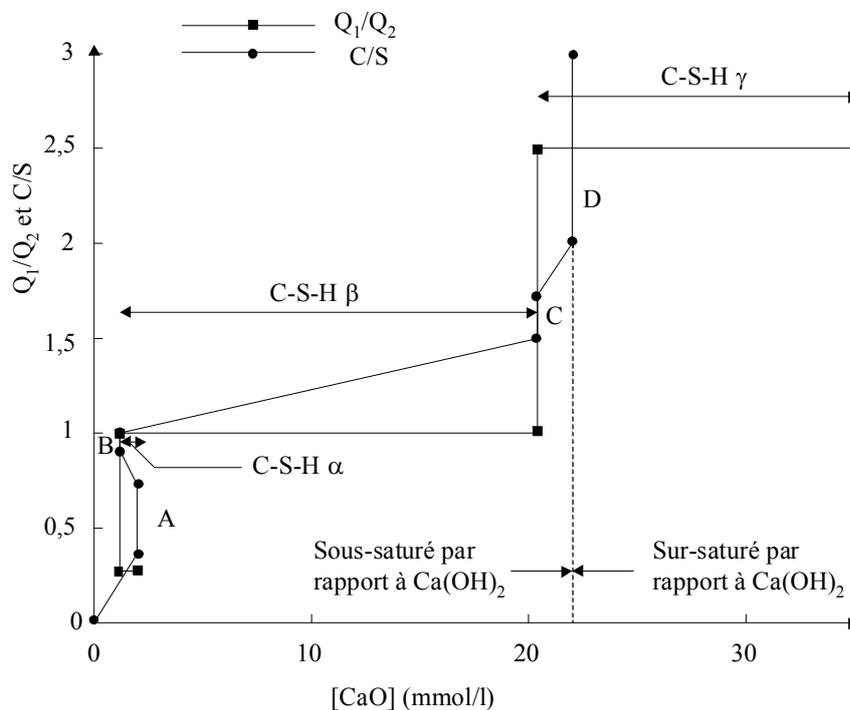


Figure 15. Évolutions du rapport Q_1/Q_2 évalué par RMN du ^{29}Si , ainsi que du C/S des C-S-H en fonction de la concentration en chaux dans la solution (d'après Damidot et al.⁴³)

Quelles sont alors les caractéristiques structurales des C-S-H de rapport C/S supérieur à 1 ? Les principales caractéristiques sont conservées sur toute la gamme de C/S , notamment la structure "dreierketten"²⁹. L'augmentation de la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution, et plus particulièrement l'augmentation du pH qui en découle, conduit à une déstabilisation des chaînes, qui se rompent progressivement via le départ des tétraèdres pontants, les tétraèdres Q_2 liés au plan de calcium

restant à leur position initiale. Si on considère que la structure ne présente plus que des dimères, on atteint un rapport Ca/Si de 1,5 où se trouvent quatre atomes de calcium dans le plan pour quatre atomes silicium au niveau des chaînes (aucun tétraèdre pontant), et deux atomes de calcium au niveau de l'interfeuillet. Le rapport C/S peut encore être augmenté jusqu'à 2, valeur maximale compatible avec la structure tobermorite en ne considérant que des dimères. Quatre atomes de calcium se trouvent alors dans l'interfeuillet pour quatre silicium.

Par ailleurs, sur les spectres de RMN du ^{29}Si de ces C-S-H apparaissent deux types de tétraèdres Q_1 , l'un à -79 ppm (Q_{1h}), que Klur⁴⁶ a attribué aux atomes de silicium de fin de chaînes formant des sites silanol SiOH, l'autre à -77 ppm (Q_{1ca}), correspondant à des tétraèdres reliés à un atome de calcium situé dans l'interfeuillet (SiOCa). Ces deux types de tétraèdres Q_1 sont représentés sur la Figure 16.

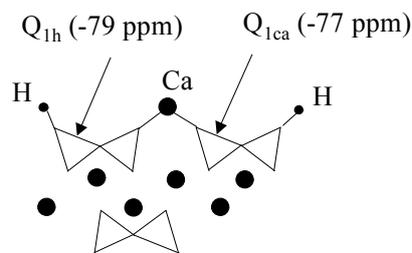


Figure 16. Représentation schématique des deux types de tétraèdres Q_1 rencontrés dans les C-S-H. Entre parenthèses sont indiqués leurs déplacements chimiques respectifs.

Cependant, la seule évolution des proportions de dimères et pentamères dans la structure ne permet pas d'expliquer la brusque augmentation du rapport C/S de 1,5 à 2 lorsque la concentration en hydroxyde de calcium en solution atteint 20 mmol/l, corrélée à la brutale augmentation du rapport Q_1/Q_2 observée par RMN du ^{29}Si (Figure 15). L'hypothèse émise est la suivante : un site de silicate devenu vacant par départ des tétraèdres pontants peut accueillir un ion calcium, accompagné de deux ions hydroxyle⁷¹. Cette hypothèse est confirmée par des expériences de RMN du proton et du calcium, qui ont suggéré que certains atomes de calcium dans l'interfeuillet étaient liés à des groupements OH^{46} .

f) Réactivité de surface

La composition chimique de la phase aqueuse influence donc de façon déterminante la stœchiométrie et la structure des C-S-H. Compte tenu de sa force ionique, pour toute composition de la solution d'équilibre, les caractéristiques des C-S-H sont déterminées par l'activité en hydroxyde de calcium dans cette solution³³. Dans la mesure où l'on peut calculer les coefficients d'activité, il est possible d'extrapoler les résultats obtenus sur les phases pures de C-S-H dans l'eau à d'autres compositions de la solution d'équilibre, par exemple en présence d'autres ions.

Les tétraèdres pontants Q_{2p} , ainsi que les tétraèdres de fin de chaînes Q_1 , possèdent des atomes d'oxygène non partagés, ni avec le plan d'atomes de calcium, ni avec aucun autre tétraèdre de silicium. Ces oxygènes sont par conséquent porteurs d'une charge négative, compensée par les ions présents dans l'interfeuillet ou à la surface, majoritairement des protons aux faibles rapports C/S, formant ainsi des sites silanol, qui jouent un rôle significatif dans la réactivité de surface des C-S-H. En effet, en raison du pH basique de la solution d'équilibre, ces sites silanol sont partiellement dissociés, donnant naissance à une charge de surface globalement négative.

Une étude électrocinétique^{72,73} menée sur des C-S-H en suspension très diluée dans leur solution d'équilibre a montré que les ions calcium sont des ions déterminant le potentiel. Ainsi, ils possèdent une affinité spécifique pour la surface, en se liant chimiquement aux sites silanol (c'est-à-dire en se substituant aux protons). Plus la concentration en calcium est élevée dans la solution, plus la compensation des charges négatives de surface est effective, allant même jusqu'à inverser le signe de la charge. Le mécanisme d'interaction des ions calcium avec la surface chargée des C-S-H sera développé plus en détail au chapitre 3.

En ce qui concerne une interaction éventuelle avec d'autres cations, notamment les alcalins, il est donc probable que les C-S-H aient une capacité de rétention ou d'échange plus élevée aux faibles concentrations en calcium, lorsque la charge portée par la surface des C-S-H demeure négative. Au contraire, une plus forte concentration en calcium dans la solution d'équilibre devrait plutôt favoriser une interaction anionique. Une étude bibliographique des quelques résultats obtenus sur la rétention de différents sels sur les C-S-H va permettre de mettre en évidence certaines caractéristiques de l'adsorption sur ces matériaux, à la lumière des connaissances acquises sur leur structure.

4. Interaction des C-S-H avec des sels

a) Effet de l'ajout de sels d'alcalins sur la courbe de solubilité des C-S-H

Stronach et Glasser⁷⁴, à l'aide d'une simulation des courbes de solubilité de divers systèmes, notamment CaO-SiO₂-Na₂O-H₂O, ont montré que la solubilité des C-S-H dans des solutions de sodium suit la tendance suivante : la concentration en calcium diminue tandis que la concentration en silicates augmente, par rapport aux C-S-H en équilibre avec de l'eau pure. Par conséquent, le pH calculé augmente avec la concentration en sodium, puisque la paire d'ions Na⁺,OH⁻ remplace dans la solution la paire d'ions moins basique (Ca²⁺,OH⁻)⁺.

En présence de chlorures, la solubilité des C-S-H est modifiée de façon différente. L'effet de NaCl sur la courbe de solubilité des C-S-H est double³³. Tout d'abord, il déplace la courbe d'équilibre des C-S-H : pour les concentrations en calcium inférieures à 10 mmol/l, les courbes sont déplacées vers les fortes concentrations en silicates, alors que pour les plus fortes concentrations en calcium, les courbes sont décalées vers des concentrations en silicates plus faibles. Ainsi, le chlorure de sodium accroît la solubilité des C-S-H : l'augmentation de la force ionique conduit à une diminution des coefficients d'activité, l'activité demeurant quant à elle inchangée. Par ailleurs, pour une même concentration en calcium dans la solution, le rapport C/S diminue quand la concentration en NaCl augmente.

L'augmentation de la solubilité des C-S-H en présence de NaCl implique donc une concentration en calcium de plus en plus élevée au fur et à mesure que la teneur en NaCl augmente. Cette évolution est importante à prendre en compte pour l'étude de l'interaction des C-S-H avec les sels d'alcalins, en

⁷² NACHBAUR L. (1997), Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise, *Thèse*, université de Bourgogne

⁷³ NACHBAUR L., NKINAMUBANZI P.C., NONAT A. et MUTIN J.C. (1998), Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration, *Journal of Colloid and Interface Science*, **202**, 261-268.

⁷⁴ STRONACH S.A. et GLASSER F.P. (1997), Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25°C : Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻, *Advances in Cement Research*, **9**(36), 167-181

particulier au niveau de l'état de surface du solide. En effet, plus la concentration en calcium est élevée dans la solution d'équilibre, plus la charge de surface des C-S-H est compensée par les ions calcium et est par conséquent susceptible de devenir positive.

b) Interaction avec les hydroxydes d'alcalins

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'interaction des C-S-H avec les hydroxydes d'alcalins, en particulier NaOH et KOH. Lognot et Coll.⁴⁹ ont directement synthétisé les C-S-H dans une solution de soude, de concentration 0,5 ; 1 ou 5 mol/kg. Une analyse des rapports molaires Ca/Si et Na/Si dans le solide suggère que la stœchiométrie des C-S-H obtenus serait en accord avec une substitution d'un cation calcium de l'interfeuille par deux ions sodium. Le solide a également été caractérisé par spectroscopie infrarouge, qui a montré une nette diminution de la longueur des chaînes par addition de soude dans la solution de synthèse, sans perte de la structure des C-S-H.

Nachbaur et Coll.⁷³ se sont intéressés à la mesure de potentiel zéta sur des particules de C-S-H en suspension dans des solutions de NaOH et KOH. Le point isoélectrique étant seulement très légèrement déplacé vers les plus fortes concentrations en calcium, les auteurs ont considéré que le sodium et le potassium possédaient un comportement indifférent vis-à-vis de la surface des C-S-H. Ce résultat sur le sodium sera confirmé au chapitre 3, lors des mesures électrocinétiques sur des C-S-H en contact avec des chlorures d'alcalins.

Hong et Glasser⁷⁵ ont très récemment réalisés des isothermes d'adsorption de NaOH et KOH par des C-S-H de différents rapports C/S. Les C-S-H, préalablement synthétisés puis séchés dans des conditions douces (à 20°C sous pression de vapeur saturante de CaCl₂), ont été mis en suspension dans des solutions de soude ou de potasse de concentration variable (0,1 à 300 mmol/l), avec un rapport eau / solide de 15. Il a été démontré auparavant que ce rapport n'influe pas sur la nature des résultats. La quantité d'ions fixés sur le solide a été calculée par la méthode des restes, c'est-à-dire grâce à la différence entre la concentration initiale en alcalins et la concentration à l'équilibre. Ainsi, il a été possible de définir un coefficient de distribution K_d (voir annexe 1) égal au rapport de concentrations entre le solide et la solution à l'équilibre. Une des hypothèses utilisées pour réaliser les calculs de coefficient de distribution est la quantité d'eau contenue dans le C-S-H, difficile à évaluer. Cette teneur en eau a été prise égale à 18% en masse pour les C-S-H de rapport C/S élevé (1,5 et 1,8) et à 14% pour les C-S-H de rapport C/S faible (1,2 et 0,85). Les résultats obtenus dans ce travail montrent un coefficient de distribution constant pour un rapport C/S donné et sur la gamme de concentration étudiée, conduisant à l'obtention d'isothermes d'adsorption linéaires. Cependant ces coefficients de distribution restent très faibles, de l'ordre de 4-5 ml/g aux faibles rapports C/S, et de 0,4-0,5 ml/g aux rapports C/S élevés. La nature de l'alcalin semble n'avoir aucune influence sur les valeurs de K_d . En revanche la rétention semble dépendre fortement de la stœchiométrie du C-S-H, augmentant sensiblement lorsque le rapport C/S diminue. Les auteurs proposent une interprétation basée sur l'acidité des sites silanol. Le mécanisme proposé est une réaction acido-basique mettant en jeu ces sites silanol, de plus en plus nombreux et acides lorsque le rapport C/S diminue, avec les bases fortes NaOH et KOH, approximativement de même constante d'acidité.

⁷⁵ HONG S.Y. et GLASSER F.P. (1999), Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1893-1903

c) Interaction avec les chlorures

Une connaissance de l'interaction des chlorures avec les phases hydratées du ciment est requise depuis de nombreuses années. En effet, les ions chlorures, généralement présents dans la solution interstitielle, en raison de l'ajout de sels de sodium ou de calcium comme accélérateurs de prise du ciment, ou bien du fait de l'utilisation de sels de déverglage (NaCl ou CaCl_2), sont connus comme agents de corrosion des armatures de béton armé. C'est pourquoi plusieurs études se sont focalisées sur une analyse des mécanismes mis en jeu lors de l'interaction entre les ions chlorures et les phases hydratées du ciment, notamment les C-S-H.

Beaudouin et Coll.⁷⁶ ont réalisé une étude portant sur l'interaction du chlorure de calcium avec les C-S-H, qui les a conduit aux conclusions suivantes : les chlorures sont capables de se lier aux C-S-H et il existe deux types d'environnements pour ces ions. Le premier type de chlorures est soluble dans l'eau mais pas dans l'alcool, le deuxième type est insoluble dans l'eau et est donc plus étroitement lié au solide. La quantité de chlorures fortement liés ne dépend pas de la composition du matériau. En revanche, la quantité de chlorures insolubles dans l'alcool dépend à la fois du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, du rapport C/S et de la surface spécifique du matériau. En particulier, la quantité de chlorures fixés diminue lorsque le rapport C/S diminue. Là encore, dans le cadre de notre étude, ce comportement des chlorures en fonction du rapport C/S peut être relié à l'état de surface des C-S-H, dont la charge est de plus en plus négative lorsque le C/S diminue, conduisant à une répulsion des anions.

Wowra et Setzer⁷⁷ ont quant à eux comparé l'adsorption de chlorures associés au sodium et au calcium. L'adsorption augmente sensiblement avec la concentration en chlorures à l'équilibre. Dans le cas du calcium, une capacité de rétention plus forte est à noter. Par ailleurs, dans ce même cas, la présence concomitante de sulfates dans la solution tend à diminuer l'adsorption des chlorures, ce qui montre une compétition entre les deux anions pour un nombre de sites limités. Une étude pH-métrique a montré que la présence de NaCl n'influe pas sur le pH de la solution d'équilibre, qui reste constant quelle que soit la concentration en sel. En revanche, l'ajout de CaCl_2 tend à diminuer fortement le pH de la solution. L'interprétation proposée par les auteurs repose sur une réaction d'échange de ligands à la surface des C-S-H : $\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$. Cette réaction conduit à une inversion de la charge de surface en présence de grande quantités d'ions calcium, et donc à une concentration plus élevée en contre-ions (chlorures) dans les couches de Stern ou de Gouy. Le sodium n'étant quant à lui pas susceptible d'inverser la charge à la surface des C-S-H, la quantité de chlorures adsorbés en présence de NaCl est plus faible. Cette interprétation rejoint le modèle proposé dans ce travail et qui sera décrit dans le chapitre 5.

d) Interaction avec les sulfates

Différentes études ont été menées pour caractériser l'interaction entre les C-S-H et les ions sulfates, qui sont eux aussi présents en quantités significatives dans la pâte de ciment. Nachbaur et Coll.^{72,73} ont mesuré le potentiel zéta de particules de C-S-H en suspension dans du sulfate de sodium. Les résultats ont montré une interaction spécifique des ions sulfates, capables de modifier considérablement la valeur du point isoélectrique (le sodium étant un ion indifférent) vers les concentrations en calcium plus élevées. Cette interaction est davantage marquée aux fortes

⁷⁶ BEAUDOIN J.J., RAMACHANDRAN V.S. et FELDMAN R.F. (1990), Interaction of chloride and C-S-H, *Cement and Concrete Research*, **20**, 875-883

⁷⁷ WOWRA O. et SETZER M.J. (1997), Sorption of chlorides on hydrated cements and C_3S pastes, *Frost Resistance of Concrete*, Edité par M.J. Setzer et R. Auberger, Londres, 146-153

concentrations en hydroxyde de calcium (c'est-à-dire également aux pH élevés), suggérant la formation de complexes de surface entre le calcium et les sulfates.

Par ailleurs, Divet et Randriambololona⁷⁸ se sont intéressés à l'obtention d'isothermes d'adsorption des ions sulfates en présence de NaOH. Les auteurs ont observé une forte affinité des sulfates pour les C-S-H, de rapport C/S = 1,57, les isothermes d'adsorption obtenues, de type Langmuir (voir annexe 1), présentant un "plateau" de plus en plus haut lorsque le pH de la solution d'équilibre augmente. Cette étude montre donc que la fixation des sulfates augmente avec le pH, en accord avec les conclusions des mesures de potentiel zéta.

L'étude de l'interaction des ions avec les C-S-H montre que la réactivité vis-à-vis des cations est plus élevée aux faibles concentrations en calcium, en accord avec la structure mise en évidence, dans laquelle la charge de surface est négative. Au contraire, les anions présentent une meilleure affinité pour les C-S-H en contact avec des solutions concentrées en hydroxyde de calcium (charge positive en surface et pH élevé).

Ces différents résultats vont maintenant être comparés à ceux mis en évidence sur la tobermorite, pour laquelle différentes études d'échange d'ions ont été réalisées. Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence quelques mécanismes susceptibles d'être comparables dans les C-S-H, puisqu'il existe une forte analogie structurale entre ces deux matériaux. Quelques données disponibles sur les échanges d'ions dans les ciments seront également présentés dans ce paragraphe.

5. Comparaison avec la tobermorite et les ciments

a) La tobermorite

Komarneni et Roy⁷⁹ ont synthétisé des tobermorites de haute cristallinité et étudié leur interaction avec le césium. Tout d'abord, si la tobermorite possède du sodium dans son interfeuille, la rétention du césium est beaucoup plus élevée (130 meq/100g) que lorsque l'interfeuille est riche en calcium (seulement 48 meq/100g), suggérant que le césium déplace plus facilement le sodium que le calcium, plus fortement lié aux silicates. Ces tobermorites ne présentent cependant pas de sélectivité particulière pour le césium, dans des solutions de NaCl ou CaCl₂.

En revanche, les tobermorites substituées par de l'aluminium, et contenant en plus des ions alcalins comme le sodium dans leur interfeuille, présentent une sélectivité notable pour le césium, plus élevée que dans les argiles mais plus faible que dans les zéolites⁸⁰. La rétention du césium est parallèlement considérablement accrue par rapport aux tobermorites non substituées (coefficient de distribution de l'ordre de 1000 à 10 000 ml/g, soit une capacité d'échange cationique de 150 à 200 meq/100g).

Tsuji et Komarneni⁵¹ ont observé dans ces tobermorites substituées par l'aluminium, qui sont la plupart du temps anormales, que la distance interfeuille reste constante lors de la substitution du sodium par K⁺ ou Cs⁺, ce qui diffère notablement des observations faites sur les argiles dans lesquelles

⁷⁸ DIVET L. et RANDRIAMBOLOLONA R. (1998), Delayed ettringite formation : the effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **28**(3), 357-363.

⁷⁹ KOMARNENI S. et ROY D.M. (1983), Tobermorites : a new family of cation exchangers, *Science*, **221**, 647-648.

⁸⁰ MA W., BROWN P.W. et KOMARNENI S. (1996), Sequestration of cesium and strontium by tobermorite synthesized from fly ashes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6), 1707-1710.

l'interfeuillet se contracte ou s'élargit au cours des phénomènes d'échanges d'ions. Ceci peut être expliqué par la présence des cavités de type zéolitique (voir paragraphe 3.a). Il se produirait en effet un échange d'ions, réversible, au niveau de ces cavités. De plus, ces tobermorites présentent des capacités d'échange décroissantes dans l'ordre $Cs > Rb > K > Na$. L'interprétation de ces auteurs repose sur le fait que la cavité de type zéolitique impose des limitations d'ordre stérique pour les ions fortement hydratés comme Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ , alors que ces contraintes n'existent pas pour les cations plus gros mais peu hydratés comme Cs^+ ou Rb^+ . La meilleure sélectivité pour le césium des tobermorites substituées, par comparaison avec celle des zéolites, serait donc essentiellement due à des facteurs d'ordre stérique, s'expliquant par la plus petite taille de la cavité.

Ainsi, les tobermorites présentent des comportements proches à la fois des argiles (tobermorite normale à structure flexible) et des zéolites (tobermorite anormale à structure rigide). Si la tobermorite est substituée par l'aluminium, elle possède alors, comme les smectites, une charge structurale permanente lui conférant une capacité notable de rétention d'ions. Dans le cas contraire, les capacités d'échange sont faibles et proviennent probablement des surfaces du minéral ainsi que des liaisons rompues en bordure de chaînes⁸¹.

McCulloch et Coll.⁸² ont cependant obtenu des résultats un peu différents, montrant que l'incorporation d'aluminium dans la structure de la tobermorite n'avait aucune influence sur la rétention du césium, régie par une isotherme de Freundlich, et qui par ailleurs est beaucoup plus élevée que sur de la silice pure. Leur interprétation repose sur des déficits de charge locaux, créés par la présence de défauts et d'omission d'ions dans la structure. Leur conclusion rejoint néanmoins celle de Komarneni concernant le comportement de type zéolitique de la tobermorite.

b) Les ciments

Les C-S-H sont les constituants majoritaires de la pâte de ciment, cependant d'autres phases sont également présentes dans le ciment réel et contribuent à ses propriétés chimiques et physiques (voir paragraphe 1.a). On comprend alors toute la complexité à étudier les propriétés physico-chimiques d'un tel matériau. Cependant, le ciment étant d'un intérêt industriel bien établi, de nombreux auteurs se sont attachés à étudier l'interaction des espèces ioniques (alcalins et chlorures notamment) avec le matériau global. Si de nombreux résultats sont disponibles, peu d'auteurs ont cependant réussi à comprendre fondamentalement les mécanismes mis en jeu.

En général la rétention du césium dans les ciments apparaît extrêmement faible voire nulle^{83,84,85}. Cependant, il est possible d'améliorer cette fixation par carbonatation des échantillons⁸³ : le césium réagit alors avec les carbonates du ciment pour former l'espèce Cs_2CO_3 . Dans une étude de diffusion des ions dans des matrices cimentaires, Sarott et Coll.⁸⁵ ont observé que le coefficient de distribution des chlorures (environ 30 ml/g) est beaucoup plus élevé que celui du césium (de l'ordre de 5 ml/g).

⁸¹ KOMARNENI S. et ROY D.M. (1985), New tobermorite cation exchangers, *Journal of Materials Science*, **20**, 2930-2936

⁸² McCULLOCH C.E., ANGUS M.J., CRAWFORD R.W., RAHMAN A.A. et GLASSER F.P. (1985), Cements in radioactive waste disposal : some mineralogical considerations, *Mineralogical Magazine*, **49**, 211-221

⁸³ KOMARNENI S. et ROY D.M. (1981), Mechanisms of immobilization of nuclear waste elements by cement minerals, cement and mortar, *Cement and Concrete Research*, **11**, 789-794.

⁸⁴ CRAWFORD R.W., McCULLOCH C., ANGUS M., GLASSER F.P. et RAHMAN A.A. (1984), Intrinsic sorption potential of cement components for ^{134}Cs , *Cement and Concrete Research*, **14**, 595-599.

⁸⁵ SAROTT F.A., BRADBURY M.H., PANDOLFO P. et SPIELER P. (1992), Diffusion and adsorption studies on hardened cement paste and the effect of carbonation on diffusion rates, *Cement and Concrete Research*, **22**, 439-444.

Leur interprétation repose sur la présence dans la solution d'équilibre d'autres espèces cationiques (en particulier Na^+ et K^+) pouvant entrer en compétition avec le césium, réduisant sa rétention.

Différentes études ont été menées pour établir et modéliser les isothermes d'adsorption des ions chlorures sur des matrices cimentaires. Les résultats ne sont pas tous concordants entre eux, puisque les isothermes obtenues peuvent être dans certains cas linéaires, dans d'autres simulées par des expressions de Langmuir ou de Freundlich⁸⁶ (voir annexe 1). Cependant, les travaux menés sur l'interaction des chlorures avec les ciments concernent essentiellement des phénomènes de diffusion des ions, que les auteurs interprètent en terme de porosité du matériau, et qui ne seront pas développés dans le cadre de ce travail.

Moulin et Coll.^{87,88} ont identifié des mécanismes bien définis entre des espèces métalliques, tels le plomb, le zinc et le chrome, et les différentes phases hydratées du ciment, grâce à l'obtention d'isothermes d'adsorption et à la caractérisation de l'environnement structural des métaux par RMN et spectroscopie d'absorption des rayons X. Concernant les C-S-H, cette étude a suggéré que le plomb (II) et le zinc (II), respectivement en coordinence pyramidale et tétraédrique, se lient aux tétraèdres de silicium en bout de chaînes.

Ainsi, les tobermorites constituent d'excellents échangeurs d'ions, dont le comportement peut s'apparenter soit aux argiles soit aux zéolites. Néanmoins, la connaissance des mécanismes d'interaction entre la tobermorite et les sels d'alcalins reste limitée, c'est pourquoi il a été nécessaire dans ce travail de faire appel à une autre analogie, avec les smectites, pour lesquelles la connaissance acquise sur la relation entre structure et réactivité est beaucoup plus approfondie. Le ciment, quant à lui, ne possède pas une capacité de rétention élevée pour le césium, alors que les anions tels les chlorures peuvent être plus facilement incorporés dans la matrice cimentaire, en accord avec la forte concentration en hydroxyde de calcium dans la pâte de ciment.

L'objectif du présent travail est de mieux comprendre les mécanismes d'interaction des ions avec les C-S-H. En effet, d'après les isothermes d'adsorption obtenues pour les chlorures d'alcalins, présentées très brièvement dans le paragraphe suivant puis développées au chapitre 2, le comportement de ces matériaux paraît surprenant par rapport à des matériaux de structure analogue, tels les smectites.

6. Présentation de la problématique

a) **Protocole d'obtention des isothermes**

En collaboration avec C. Richet et C. Landesman (CEA/Saclay), l'interaction des chlorures d'alcalins avec des C-S-H de rapports C/S variables a été étudiée par l'intermédiaire d'isothermes d'adsorption. Ces isothermes, qui seront décrites dans le chapitre 2, ont été réalisées par la méthode

⁸⁶ CASTELLOTE M., ANDRADE C. et ALONSO C. (1999), Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1799-1806, et références incluses.

⁸⁷ MOULIN I. (1999), Spéciation du plomb, du cuivre, du zinc, du chrome (III) et (VI) dans les hydrates de ciment, *Thèse*, Université d'Aix-Marseille.

⁸⁸ MOULIN I., STONE W.E.E., SANZ J., BOTTERO J.Y., MOSNIER F. et HAEHNEL C. (1999), Lead and zinc retention during hydration of tri-calcium silicate : a study by sorption isotherms and ²⁹Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Langmuir*, **15**(8), 2829-2835

des restes, à l'aide de traceurs radioactifs. La quantité d'ions fixés sur le solide est évaluée par la différence entre la quantité introduite initialement et la quantité restant en solution après la mise en contact avec le solide. Initialement, la solution est dopée en traceur radioactif, introduit en quantités très faibles, et le dosage de la solution finale est réalisé sur le traceur. La dilution isotopique permet ensuite de remonter aux concentrations totales en sel. Les isothermes ont été tracées pour NaCl et CsCl, sur une gamme de concentration très étendue (jusqu'à 1 mol/l environ), accessible grâce à la forte solubilité de ces sels en solution aqueuse.

b) Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus montrent que le coefficient de distribution K_d entre le solide et la solution est en général relativement faible (entre 1 et 500 ml/g). Il dépend de divers facteurs, tels la nature de l'alcalin en présence et le rapport C/S du solide considéré. Ainsi, le césium présente des coefficients de distribution plus élevés que le sodium, tandis qu'ils diminuent lorsque le rapport C/S augmente. Lorsque le rapport C/S est supérieur à 1, le coefficient de distribution reste constant sur toute la gamme de concentration étudiée, conduisant à des isothermes linéaires, ne présentant pas de paliers de saturation. En revanche, aux rapports C/S plus faibles, le coefficient de distribution diminue notablement lorsque la concentration en sel augmente, signe d'une saturation progressive des sites. Cependant, il n'atteint jamais de valeurs nulles, mêmes aux plus fortes concentrations (1 mol/l).

c) Les problèmes soulevés : comparaison avec les smectites

L'objectif de ces expériences est de définir un mécanisme possible d'interaction des ions avec les C-S-H, et à terme de modéliser leur comportement. Cependant, les résultats obtenus s'avèrent surprenants, au vu de la structure connue des C-S-H, possédant des sites silanol de surface bien définis, qui devraient en toute logique se saturer lorsque la concentration en cations augmente dans la solution d'équilibre.

C'est en effet ce qui est la plupart du temps observé pour d'autres types de minéraux chargés, en particulier les smectites. En effet, dans les smectites les coefficients de distribution sont en général beaucoup plus élevés que dans les C-S-H (de l'ordre de quelques milliers), caractéristiques d'une interaction très forte, mais uniquement aux concentrations très faibles en cations. Au-delà d'une certaine concentration (en général bien inférieure à 1 mol/l), la quantité de cations fixés atteint une valeur maximale correspondant à la saturation des sites disponibles.

L'analogie proposée entre C-S-H et smectites peut-elle permettre d'explicitier plus avant le lien entre structure et réactivité des C-S-H, connaissant celui des smectites ? Bien que la réactivité des deux matériaux vis-à-vis de la rétention des alcalins semble *a priori* différente, au vu des isothermes d'adsorption, les mécanismes mis en jeu présentent en réalité diverses similitudes, qui seront analysées plus en détail dans les prochains chapitres.

La troisième partie constitue un bilan des caractéristiques comparées des deux matériaux considérés, sur lequel s'appuie l'analogie structurale utile à la démarche développée dans ce travail.

Troisième partie : Bilan sur l'analogie structurale entre C-S-H et smectites

1. Les ressemblances

a) La structure en feuillets

L'analogie entre C-S-H et smectites se situe dans un premier temps sur le plan structural. En effet, les deux matériaux sont constitués de feuillets répartis en trois couches, deux couches tétraédriques de silicates renfermant un plan d'atomes en coordinence plus élevée (7 pour le calcium dans le modèle tobermorite d'Hamid, 8 pour l'aluminium ou le magnésium dans les smectites). Chaque feuillet est séparé d'un autre par un espace interfoliaire, dans lequel se logent des molécules d'eau ainsi que différents ions.

b) La charge de surface négative

Les C-S-H, comme les smectites, possèdent une charge de surface négative. Dans les smectites, la compensation de cette charge est assurée par l'adsorption de cations dans leur interfeuillet. Aux faibles pH, les cations compensateurs majoritaires sont les protons de la solution, progressivement remplacés par d'autres cations à pH plus basique, souvent du calcium lorsque ces argiles sont à l'état naturel. Dans les C-S-H, la charge de surface est également compensée par des cations, protons ou calcium suivant l'activité en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre, et par suite suivant le pH de la solution.

c) Les substitutions

Les smectites sont caractérisées par des substitutions isomorphiques au sein des feuillets, qui sont à l'origine de leur charge de surface, et par suite de leurs propriétés de rétention de cations. Dans les C-S-H, certaines substitutions peuvent également avoir lieu, notamment des substitutions du silicium par l'aluminium dans les chaînes silicatées. Ces possibilités de substitutions dans les C-S-H ont à l'heure actuelle été peu exploitées, mais d'après les résultats obtenus sur des tobermorites substituées, la rétention des ions alcalins, et notamment du césium, pourrait être considérablement accrue.

d) Phases pures

Les smectites, comme les C-S-H, sont des phases pures constitutives de matériaux plus complexes, respectivement les matériaux argileux et le ciment hydraté, possédant un large champ d'applications industrielles. Ces phases pures ont pour caractéristique commune de conférer au matériau global ses principales propriétés chimiques et physiques (mécaniques par exemple). Leur caractérisation est par conséquent d'un grand intérêt scientifique pour mieux appréhender les matériaux complexes que sont

le ciment et les matériaux argileux, dans le but d'optimiser leur utilisation dans les différents domaines industriels impliqués.

e) Voies d'obtention

Les smectites et les C-S-H sont deux minéraux présents à l'état naturel, mais qu'il est également possible de synthétiser. Les smectites naturelles se trouvent en abondance dans les sols, où elles sont généralement en présence d'autres minéraux. Il est alors nécessaire de les purifier avant de les caractériser, étape qui peut être délicate et très longue. Par ailleurs, leur composition peut être extrêmement complexe et compliquer considérablement leur étude. De même, les silicates de calcium hydratés sont des minéraux existant à l'état naturel, cependant beaucoup plus rares que les argiles. La tobermorite et la jennite en constituent deux exemples, mais il en existe également quelques autres. Ces minéraux sont cristallins, contrairement aux C-S-H qui se forment dans les ciments, présentant seulement un ordre à l'échelle nanométrique. Cependant, ces C-S-H sont alors en présence de nombreuses autres phases, et leur étude devient par conséquent très complexe dans un tel milieu. Ainsi, dans le cas des C-S-H comme dans celui des smectites, afin d'obtenir des matériaux purs plus aisément identifiables, il est nécessaire de les synthétiser à l'aide des constituants de base, ce qui est possible dans les deux cas dans des conditions relativement peu exigeantes.

Toutes ces ressemblances entre C-S-H et smectites permettent de s'attendre à des propriétés analogues, notamment en ce qui concerne leur réactivité de surface et la rétention de cations. Cependant, de nombreuses différences sont également à noter, susceptibles de limiter l'analogie structurale développée dans ce travail.

2. Les limites

a) La structure

Une différence structurale notable entre les C-S-H et les smectites concerne les couches silicatées. En effet, elles constituent des plans dans les smectites, alors que dans les C-S-H les silicates s'organisent sous forme de chaînes. Ainsi, les C-S-H présentent beaucoup plus de sites silanol que les smectites, dans lesquelles les atomes de silicium sont impliqués dans trois liaisons avec d'autres tétraèdres de silicium (contre deux seulement dans les C-S-H).

b) Les réactions de surface

De plus, l'origine de la charge de surface est bien différente dans les deux matériaux considérés. En effet, elle provient principalement de substitutions isomorphiques dans les smectites, alors qu'elle se situe au niveau des sites silanol dans les C-S-H. Dans les smectites, l'essentiel de la charge est donc délocalisé sur toute la surface basale, indépendamment du pH, alors que les sites de bordures de feuillets, aluminol ou silanol, représentent seulement une partie minoritaire de la charge. Par ailleurs, le pH des solutions en contact avec des smectites sont souvent neutres (eaux de ruissellement), ne favorisant pas une ionisation forte de ces sites. Au contraire, dans les C-S-H où aucune substitution n'est présente, la charge est uniquement assurée par les sites silanol, qui sont partiellement ionisés aux pH basiques caractéristiques de la solution interstitielle. Ainsi, la charge de surface des C-S-H est parfaitement localisée et dépend fortement du pH.

c) Équilibre de solubilité

La grande solubilité des C-S-H induit la présence en solution d'une grande quantité d'ions constitutifs de la structure (en particulier le calcium). Au contraire, dans le cas des smectites, la solubilité du solide est suffisamment faible pour que les ions constitutifs de la structure soient présents en solution seulement en quantités négligeables. Ainsi, ces ions n'interfèrent que très peu avec les alcalins au niveau des sites d'adsorption. En revanche, dans le cas des C-S-H, les alcalins se trouvent en présence de calcium dans la solution d'équilibre, spécifiquement adsorbé sur les sites de surface. Les chapitres suivants montreront qu'il s'agit là d'une différence fondamentale de comportement entre les C-S-H et les smectites, vis-à-vis de l'adsorption des ions alcalins.

De plus, l'équilibre entre les C-S-H et la solution limite notablement les possibilités d'étude de ces matériaux en fonction de la composition de la solution aqueuse, puisqu'il faut veiller à l'absence de toute dissolution au cours des expériences. Dans les smectites en revanche, le problème, bien qu'existant également, est moins crucial.

d) Gonflement et cohésion

Par ailleurs, les feuillets sont parfaitement isolés les uns des autres dans les smectites, permettant une flexibilité de la structure, capable de gonfler en présence d'eau. Seul le potassium est capable de se fixer aux feuillets de telle manière que ceux-ci s'associent entre eux et se contractent. Dans les C-S-H, au contraire, il existe une cohésion entre les feuillets qui, même en présence d'eau, ne peuvent se séparer les uns des autres comme les feuillets argileux. L'origine de la cohésion des C-S-H, donnant ses propriétés de "colle" au ciment, fait actuellement l'objet de nombreux travaux, théoriques et expérimentaux.

Kjellander et Marcelja⁸⁹, utilisant une théorie électrostatique élaborée (Anisotropic Hypernetted Chain Theory ou théorie AHNC), ont montré qu'en présence d'ions divalents comme le calcium, il existe entre deux plans chargés des forces attractives à courte distance très intenses, empêchant ces plans de s'écarter. De la même manière, Van Damme, Delville et Coll.^{90,91} ont mis en évidence, cette fois à l'aide de modélisations Monte Carlo, des fluctuations très importantes dans les profils ioniques entre deux surfaces chargées baignant dans une solution d'ions calcium, montrant que le bilan final des forces est fortement attractif. Au contraire, lorsque l'ion interfoliaire est monovalent, le bilan des forces reste toujours répulsif. C'est ce qui permet d'expliquer le gonflement des smectites dans l'eau, lorsque le cation compensateur est par exemple le sodium, ainsi que la cohésion des C-S-H, qui sont eux en contact avec des ions calcium. Ces calculs théoriques ont très récemment pu être vérifiés expérimentalement dans le cas des C-S-H, par microscopie à force atomique, montrant que le système est attractif en présence de calcium, et qu'il devient répulsif en présence de sodium (thèse de S. Lesko en cours à l'Université de Dijon). Il s'agit donc là encore d'une différence significative de comportement entre deux matériaux dont la structure est à première vue similaire.

⁸⁹ KJELLANDER R. et MARCELJA S. (1988), Attractive double-layer interactions between calcium clay particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **126**(1), 194-211

⁹⁰ VAN DAMME H., PELLENQ R. et DELVILLE A. (1998), La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire, *Revue Française de Génie Civil*, **2**(7), 767-779

⁹¹ DELVILLE A., PELLENQ J.M. et CAILLOL J.M. (1997), A Monte-Carlo (N,V,T) study of the stability of charged interfaces : a simulation on a hypersphere, *J. Chem. Phys.* **106**(17), 7275-7285

e) Les isothermes d'adsorption

Une autre différence notable de comportement entre les deux matériaux concerne l'adsorption de cations. Dans les smectites, les isothermes d'adsorption montrent que le coefficient de distribution entre la phase aqueuse et le solide diminue lorsque la concentration de l'ion considéré augmente dans la solution, signe d'une saturation progressive des sites de surface. Dans le cas des C-S-H, le comportement vis-à-vis de l'adsorption semble très différent, puisque dans les expériences réalisées (qui seront développées dans le chapitre 2), le coefficient de distribution peut dans certains cas rester constant sur toute la gamme de concentration étudiée.

Par ailleurs, la gamme de concentration étudiée est elle aussi très différente entre C-S-H et smectites. En effet, les études réalisées sur ces argiles se limitent aux très faibles concentrations en solution, représentatives des concentrations rencontrées dans les milieux naturels. En revanche, les isothermes d'adsorption obtenues sur les C-S-H font intervenir des concentrations colossales. Malgré la très large gamme de concentration étudiée dans le cas des C-S-H, aucune saturation n'a cependant pu être détectée dans le cas des C-S-H, quel que soit leur rapport C/S, saturation qui intervient pour de bien plus faibles teneurs en ions dans le cas des smectites. Cette différence significative de comportement est surprenante lorsqu'on considère les similitudes structurales entre les deux matériaux. Il est donc nécessaire d'avoir recours à une caractérisation plus précise des interactions entre C-S-H et alcalins, afin d'identifier les mécanismes mis en jeu, pour à terme les comparer avec ceux impliqués dans les smectites.

Ainsi, l'analogie structurale entre C-S-H et smectites, reposant sur de nombreuses similitudes, présente cependant également des limites, nécessaires à considérer. En effet, il a été possible d'utiliser cette analogie, dans une certaine mesure, pour interpréter des données d'ordre structural sur les C-S-H, par exemple pour identifier l'environnement des cations alcalins dans la structure. Cependant, concernant la réactivité interfaciale des deux matériaux, les limites de l'analogie mises en lumière dans ce paragraphe exigent une extrême prudence dans l'extrapolation des propriétés des smectites sur les C-S-H. La démarche adoptée a alors été inverse, c'est-à-dire qu'elle a consisté à étudier le comportement des C-S-H (mesures électrocinétiques) indépendamment de celui des smectites, pour ensuite bâtir une comparaison des propriétés des deux matériaux.

❄ Chapitre 2 ❄

CHAPITRE 2 : Les isothermes d'adsorption

Il a été rappelé, au cours du premier chapitre, les principales caractéristiques structurales et propriétés physico-chimiques des C-S-H et des smectites. La comparaison de ces deux matériaux en a fait ressortir une analogie de structure, bien que quelques différences significatives aient été notées. En particulier, les propriétés de réactivité de surface, notamment vis-à-vis de l'interaction avec les cations alcalins, semblent être relativement éloignées, d'après l'allure des isothermes d'adsorption recueillies sur les deux matériaux.

Les expériences présentées dans ce chapitre donnent accès à des coefficients de partage des ions alcalins et chlorures entre le solide et sa solution d'équilibre. A partir de cette donnée expérimentale, peuvent être obtenues des isothermes dites "d'adsorption" qui, malgré leur dénomination ancienne et très générale, ne préjugent en rien du mécanisme mis en jeu entre le solide et les ions présents en solution. Cette dénomination a cependant été conservée tout au long de ce travail, car l'étude mécanistique conduite à partir de ces données expérimentales (voir chapitres suivants) a permis de mettre en évidence un réel mécanisme d'adsorption.

La première partie de ce chapitre présente le travail réalisé dans le cadre d'une collaboration avec C. Richet et C. Landesman (CEA/Saclay), pour le tracé des isothermes d'adsorption. Les expériences conduites dans ce cadre nécessitant l'utilisation de traceurs radioactifs, elles ont été réalisées par le laboratoire de C. Richet. Cependant, différentes questions se posent au regard des données ainsi recueillies, qui se heurtent à des difficultés expérimentales, telle par exemple la quantité d'eau restant liée au solide. Aussi ce travail apporte-t-il une contribution spécifique permettant, à l'aide d'expériences complémentaires, de mieux comprendre les différents mécanismes sous-jacents à de telles données expérimentales. C'est ce qui fera l'objet de la deuxième partie.

Première partie : Étude des isothermes d'adsorption

1. Méthodes expérimentales d'obtention

a) Démarche adoptée

Dans le cas des smectites, les courbes de saturation, permettant d'acquérir des informations sur le nombre de sites mis en jeu ainsi que leurs capacités d'échange respectives, sont obtenues en faisant varier le pH de la solution, tout en maintenant constante la concentration du cation compensateur étudié, introduit alors en excès (voir chapitre 1). Ces courbes ont la particularité, par rapport aux isothermes d'adsorption dans lesquelles la concentration en ions compensateurs varie, de préciser plus

finement les caractéristiques des différents sites mis en jeu. Par ailleurs, la solubilité des smectites est suffisamment faible pour qu'une telle variation de pH ne conduise pas à une dissolution significative du solide.

Or les C-S-H sont en équilibre avec une solution d'hydroxyde de calcium de pH bien déterminé, très basique. Il n'est donc pas possible de faire varier le pH de la solution sur une large gamme sans modifier les équilibres chimiques mis en jeu, notamment sans faire varier la concentration en calcium. Par conséquent, la démarche adoptée est de faire varier la concentration en ions compensateurs, tout en conservant un pH basique dans la solution : ainsi sont obtenues des isothermes d'adsorption.

b) Préparation des suspensions

Des C-S-H de rapports C/S variables (0,7 ; 0,8 ; 1,2 et 1,5, ce dernier coexistant avec de la portlandite, d'où un rapport C/S de 1,6 en réalité pour le solide considéré) sont préalablement synthétisés et filtrés selon le protocole opératoire décrit en annexe 2. Le solide est ensuite séché sous atmosphère inerte (humidité relative entre 20 et 30% à 20°C). La quantité d'eau contenue dans ces C-S-H encore humides est évaluée à partir de leur perte au feu à 1000°C. Une masse donnée de solide est alors redispersée dans un volume connu de sa solution d'équilibre (filtrat), additionnée de sels d'alcalins (NaCl, CsCl) en concentration variable (de 10⁻⁶ à 1 M). La mise en contact des C-S-H avec les solutions est réalisée pendant 7 à 10 jours. Le rapport final liquide / solide, évalué à partir de la masse de solide sec (calculée elle aussi à partir de la perte au feu à 1000°C), est de l'ordre de 20.

c) Dosage par traceurs radioactifs

La suspension précédente est alors dopée en chlore 36 (émetteur β pur). Après mise à l'équilibre pendant une semaine sous agitation, l'ensemble est centrifugé (8000 tours / minute) et la solution est dosée par scintillation liquide afin de déterminer la concentration résiduelle en traceur radioactif. On procède ensuite de même pour le césium 137 ou le sodium 22 (émetteurs β et γ). La concentration initiale en radionucléide est imposée par les conditions de comptage, qui doivent être les meilleures possibles pour que l'incertitude sur la mesure spectrométrique de dosage soit minimisée.

d) Principe du calcul

Dans la suite du texte, la quantité d'ions ayant "disparu" de la solution entre la mise en contact initiale et le dosage final sera notée quantité "fixée" par le solide, terme qui ne préjuge en rien du mécanisme mis en jeu au cours de l'interaction entre le solide et les ions considérés. En particulier, le calcul ne fait pas intervenir la notion de surface spécifique, mais considère le solide dans sa globalité.

❖ Évaluation du coefficient de distribution et des quantités "fixées"

La répartition de l'ion M entre la phase liquide et le solide peut s'exprimer à l'aide d'un coefficient de distribution K_d :

$$K_d = \frac{[S - M]}{[M]}$$

où [S-M] représente la quantité d'ions "fixés" sur le solide, exprimée en nombre de moles par unité de masse de solide sec, et [M] la concentration de l'ion dans la solution à l'équilibre.

Or, par simple bilan matière, la quantité d'ions "fixés" par le solide peut s'écrire (méthode des restes):

$$[S - M] = ([M]_{\text{initiale}} - [M]_{\text{équilibre}}) \times \frac{V}{m}$$

où V représente le volume total de solution (volume de filtrat + volume d'eau apporté par le C-S-H humide + volume de la solution de dopage) et m la masse de C-S-H sec.

Il faut alors déterminer la concentration en ions M à l'équilibre. La dilution isotopique permet d'écrire aussi :

$$\frac{[M]_{\text{initiale}}}{[M]_{\text{équilibre}}} = \frac{[M^*]_{\text{initiale}}}{[M^*]_{\text{équilibre}}}$$

où M^* représente le traceur radioactif associé à M.

L'expression de la quantité d'ions M "fixés" sur le solide devient alors :

$$[S - M] = [M]_{\text{initiale}} \times \frac{V}{m} \times \frac{[M^*]_{\text{initiale}} - [M^*]_{\text{équilibre}}}{[M^*]_{\text{initiale}}}$$

Or le coefficient de distribution s'écrit :

$$K_d = \frac{[M]_{\text{initiale}} - [M]_{\text{équilibre}}}{[M]_{\text{équilibre}}} \times \frac{V}{m} = \frac{[M^*]_{\text{initiale}} - [M^*]_{\text{équilibre}}}{[M^*]_{\text{équilibre}}} \times \frac{V}{m}$$

d'où l'expression de la quantité "fixée" sur le solide :

$$[S - M] = 100 \times K_d \times [M]_{\text{initiale}} \times \frac{[M^*]_{\text{équilibre}}}{[M^*]_{\text{initiale}}}$$

où K_d est exprimé en ml/g et $[S-M]$ en mmol pour 100 g de C-S-H sec.

❖ Définition du volume d'eau mis en jeu

Il est nécessaire de tenir compte de la quantité d'eau contenue dans les C-S-H "humides", d'une part pour définir le volume total de solution, et d'autre part pour recalculer les concentrations initiales réelles avec lesquelles les C-S-H sont mis en contact (dilution). Cette quantité d'eau est calculée à partir de la perte au feu de l'échantillon de C-S-H à 1000°C (voir annexe 2).

Définir une référence de masse de solide est à ce stade indispensable pour les calculs de coefficients de distribution, afin de permettre une comparaison fiable des résultats obtenus sur différents échantillons. Dans cette étude, la référence a été choisie de manière à tenir compte de l'eau de structure des C-S-H, qui est ajoutée à la masse de solide décomposé (constitué de wollastonite CaSiO_3 , additionnée de chaux CaO si le rapport C/S est supérieur à 1, ou de silice SiO_2 dans le cas contraire), déduite de la perte au feu à 1000°C. Le calcul a été fait en considérant que le C-S-H lui-même possède 2 molécules d'eau par atome de silicium si son rapport C/S est supérieur à 1, ou 2,5

molécules d'eau par atome de silicium dans le cas contraire, en accord avec les données de la littérature¹.

A partir de la masse de C-S-H humide (notée m_h) et connaissant la perte au feu (PF) de l'échantillon il est possible de calculer la masse (notée m_s) de solide décomposé (wollastonite + CaO ou SiO₂) : $m_s = \frac{m_h}{1 + PF}$.

Considérons un C-S-H de rapport C/S = 0,7, pour lequel 2,5 molécules d'eau par atome de silicium restent liées au C-S-H et n'interviennent pas dans le volume de solution. La masse de solide décomposé m_s possède alors la formule brute suivante : 0,7CaO,SiO₂ et sa masse molaire vaut 99,346 g/mol. Le nombre de moles de Si est donc de $m_s / 99,346$. D'où la masse d'eau : $m_s \times 2,5 \times 18 / 99,346$ qu'il faut ajouter à la masse de solide décomposé pour avoir la masse de solide sec, incluant l'eau liée, correspondant donc à un C-S-H. La masse de solide sec vaut alors $m_{CSH} = m_s (1 + 2,5 \times 18 / 99,346)$ et la masse d'eau non liée vaut $m_{eau} = m_h - m_{CSH}$.

Le calcul est analogue avec des C-S-H de rapports C/S différents (Tableau 1).

Rapport C/S	Formule du solide décomposé	Masse molaire (g/mol)	n(H ₂ O) / n(Si)	Formule du solide sec
0,7	0,7CaO,SiO ₂	99,346	2,5	0,7CaO,SiO ₂ ,2,5H ₂ O
0,8	0,8 CaO,SiO ₂	104,954	2,5	0,8CaO,SiO ₂ ,2,5H ₂ O
1,2	1,2CaO,SiO ₂	127,386	2	1,2CaO,SiO ₂ ,2H ₂ O
1,6	1,6CaO,SiO ₂	149,818	2,1	1,5CaO,SiO ₂ ,2H ₂ O + 0,1Ca(OH) ₂

Tableau 1. Formule et masse molaire des solides décomposés en fonction de leur rapport C/S, et quantité d'eau à ajouter pour obtenir le solide sec. Excepté dans le cas d'un rapport C/S = 1,6, le solide sec correspond à un C-S-H pur. Cependant, dans le cas du rapport C/S = 1,6, le solide sec est également composé de portlandite. Il faut donc tenir compte à la fois de l'eau de structure du C-S-H (de rapport C/S = 1,5) et de l'eau servant à hydrater CaO pour obtenir la portlandite.

2. Rétention du chlorure de sodium

Dans un premier temps, les résultats seront présentés pour chaque rapport C/S, de manière à mettre en parallèle les comportements du cation et de l'anion associé. Puis une comparaison entre les différentes compositions de C-S-H sera effectuée, mettant en lumière les mécanismes possibles d'interaction de ces ions avec le matériau.

a) Rapport C/S = 0,7

Les résultats du dosage par traceurs radioactifs permettent d'obtenir la valeur du coefficient de distribution K_d . Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2.

¹ TAYLOR H. F. W. (1997), *Cement Chemistry*, 2^{ème} édition ; Edition Thomas Telford : Londres.

[NaCl] ini	K_d (Na)	K_d (Cl)
1	3,3	9,1
0,5	1,8	0,7
0,1	8,0	-0,3
5E-02	6,8	0,4
1E-02	13,1	-0,9
3E-03	16,4	-0,9
1E-04	17,3	-0,7
1E-05	18,4	-0,9
2E-06	19,2	-0,9

Tableau 2. Coefficients de distribution, exprimés en ml/g, de Na^+ et Cl^- pour des C-S-H de rapport C/S = 0,7.

Le coefficient de distribution du sodium diminue sensiblement lorsque la concentration en sodium augmente. Cependant, il reste faible sur toute la gamme de concentration étudiée (entre 2 et 20 ml/g). Quant aux ions chlorures, leur coefficient de distribution est nul excepté aux très fortes concentrations en sel (1 mol/l). Ces résultats peuvent être visualisés sur une isotherme d'adsorption, montrant la quantité d'ions (sodium et chlorure) "fixés" en fonction de la concentration en sodium à l'équilibre (Figure 17).

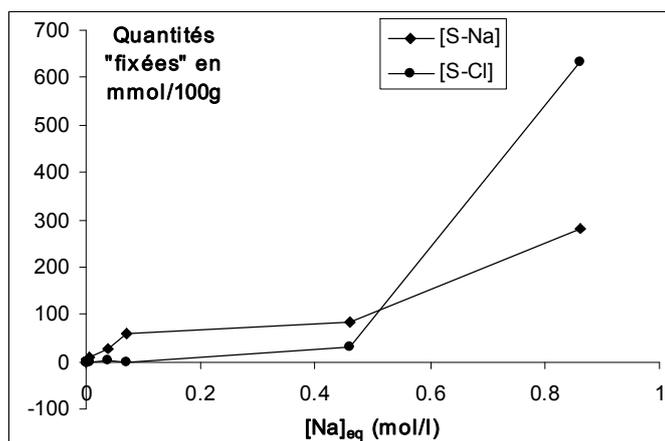


Figure 17. Représentation graphique des quantités "fixées" sur un C-S-H de rapport C/S = 0,7 en fonction de la concentration en sodium à l'équilibre.

b) Rapport C/S = 0,8

Les coefficients de distribution obtenus sont présentés dans le Tableau 3.

[NaCl] ini	K_d (Na)	K_d (Cl)
1	1,3	2,7
0,5	2,4	1,4
0,1	3,2	0,6
5E-02	7,5	1,7
1E-02	10,5	0,3
3E-03	16,0	0,1
1E-04	19,5	0,2
1E-05	19,7	0,0
2E-06	20,9	-0,1

Tableau 3. Coefficients de distribution, exprimés en ml/g, de Na^+ et Cl^- pour des C-S-H de rapport C/S = 0,8.

Les résultats montrent une évolution des coefficients de distribution du sodium et du chlorure sensiblement similaire à celle observée pour un rapport C/S de 0,7. Les isothermes d'adsorption correspondantes sont représentées sur la Figure 18.

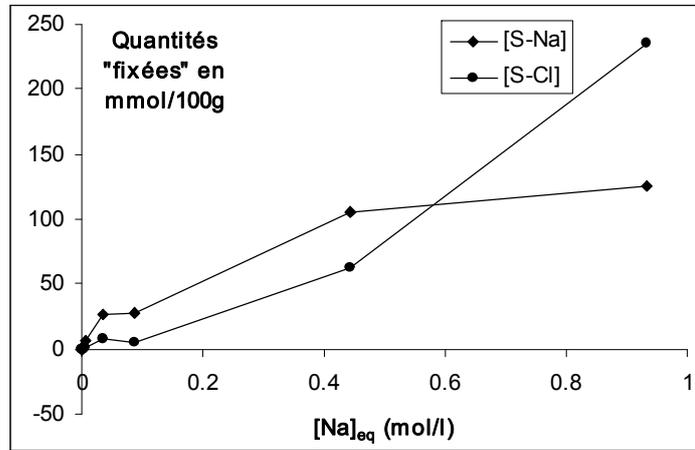


Figure 18. Représentation graphique des quantités "fixées" sur un C-S-H de rapport C/S = 0,8 en fonction de la concentration en sodium à l'équilibre.

c) Rapport C/S = 1,2

Les coefficients de distribution obtenus sont présentés dans le Tableau 4.

[NaCl] ini	K_d (Na)	K_d (Cl)
1	1,8	2,3
0,5	2,4	0,9
0,1	4,2	0,6
5E-02	2,3	2,5
1E-02	4,0	1,1
3E-03	5,2	0,8
1E-04	5,1	1,1
1E-05	5,2	1,3
2E-06	5,9	1,1

Tableau 4. Coefficients de distribution, exprimés en ml/g, de Na⁺ et Cl⁻ pour des C-S-H de rapport C/S = 1,2.

Le coefficient de distribution est cette fois constant sur toute la gamme de concentration étudiée, et proche de la valeur qu'il prend aux faibles rapports C/S (0,7 et 0,8) lorsque la concentration en sodium est supérieure à 0,05 mol/l. Ce comportement conduit à des isothermes d'adsorption proches de la linéarité sur toute la gamme de concentration. Pour les ions chlorures, le coefficient de distribution reste faible mais légèrement supérieur aux valeurs qu'il prend aux faibles rapports C/S. Les isothermes d'adsorption correspondantes sont représentées sur la Figure 19.

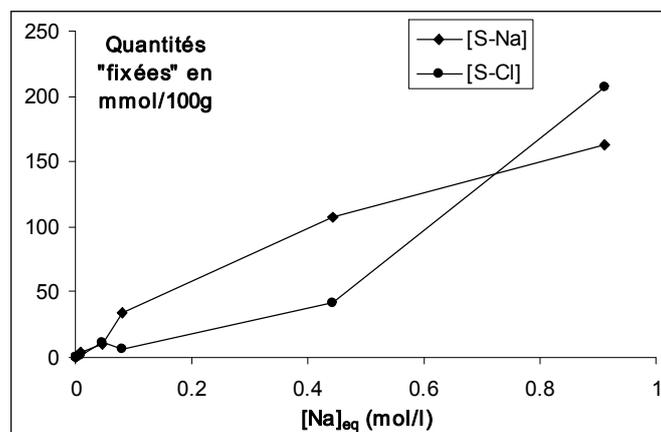


Figure 19. Représentation graphique des quantités "fixées" sur un C-S-H de rapport C/S = 1,2 en fonction de la concentration en sodium à l'équilibre.

d) Rapport C/S = 1,6

Les coefficients de distribution obtenus sont présentés dans le Tableau 5.

[NaCl] ini	K_d (Na)	K_d (Cl)
1	1,0	1,6
0,5	0,6	0,9
0,1	0,6	0,9
5E-02	1,7	2,2
1E-02	0,8	1,8
3E-03	0,8	2,0
1E-04	0,9	2,6
1E-05	0,8	2,6
2E-06	1,3	2,4

Tableau 5. Coefficients de distribution, exprimés en ml/g, de Na^+ et Cl^- pour des C-S-H de rapport C/S = 1,5.

Les résultats sont comparables à ceux obtenus à C/S = 1,2, avec un coefficient de distribution encore plus faible pour le sodium. Cependant, le coefficient de distribution des ions chlorures est dans le cas présent supérieur à celui du sodium. Les isothermes d'adsorption correspondantes sont représentées sur la Figure 20.

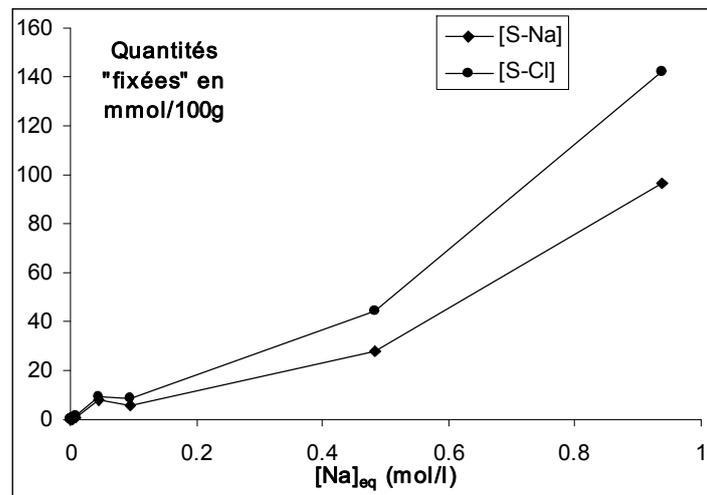


Figure 20. Représentation graphique des quantités "fixées" sur un C-S-H de rapport C/S = 1,5 en fonction de la concentration en sodium à l'équilibre.

e) Étude comparative en fonction du C/S

❖ Evolution du coefficient de distribution

La Figure 21 illustre l'évolution de la valeur du coefficient de distribution du sodium en fonction du rapport C/S. Il est notable sur cette représentation graphique que les comportements des C-S-H de rapports 0,7 et 0,8 sont très similaires, tout comme ceux des C-S-H de rapports 1,2 et 1,5. Aux faibles valeurs de C/S (inférieures à 1), le coefficient de distribution présente un plateau (de l'ordre de 20 ml/g) pour les concentrations en sodium inférieures à 10^{-3} mol/l, puis il chute ensuite pour atteindre des valeurs sensiblement similaires à celles qu'il possède pour des rapports C/S élevés (supérieurs à 1), c'est-à-dire de l'ordre de 3 ml/g. En revanche, aux rapports C/S élevés, le coefficient de distribution reste relativement constant sur toute la gamme de concentration étudiée, tout en étant légèrement plus élevé à C/S = 1,2 (4 à 5 ml/g) qu'à C/S = 1,5 (1 ml/g).

Ces courbes illustrent bien la meilleure rétention des C-S-H vis-à-vis du sodium lorsque le rapport C/S est faible, c'est-à-dire lorsque la concentration en calcium reste peu élevée dans la solution d'équilibre. Par ailleurs, les coefficients de distribution du sodium dans les C-S-H sont très faibles comparativement à ceux trouvés dans les argiles, qui sont de l'ordre de plusieurs milliers.

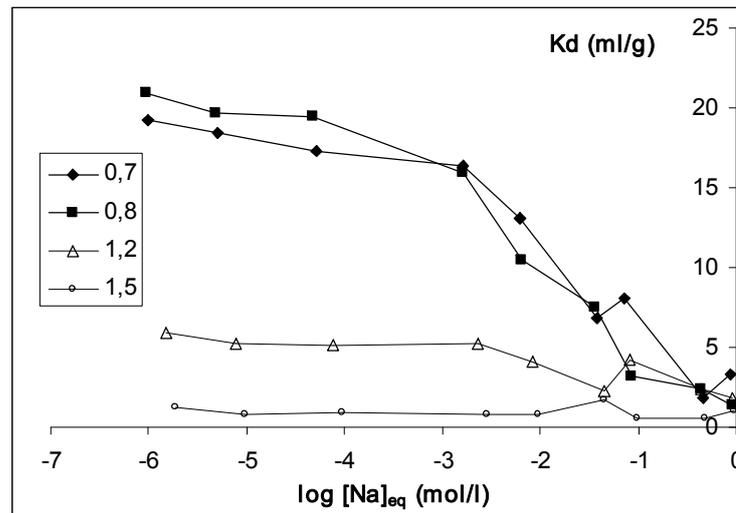


Figure 21. Evolution du coefficient de distribution K_d du sodium en fonction de la concentration en sodium à l'équilibre et en fonction du rapport C/S dans le solide.

❖ Allure comparée des isothermes d'adsorption

L'allure des isothermes d'adsorption est représentée sur la Figure 22 en fonction du rapport C/S, confirmant l'amélioration de la rétention des cations sodium aux faibles rapports C/S. Les droites obtenues en coordonnées logarithmiques sont représentatives d'isothermes de type Freundlich, dont l'équation est donnée sur le graphique. Plus le rapport C/S augmente, plus le coefficient directeur de l'isotherme se rapproche de l'unité, rendant ainsi compte de la linéarité de l'adsorption aux fortes valeurs de C/S.

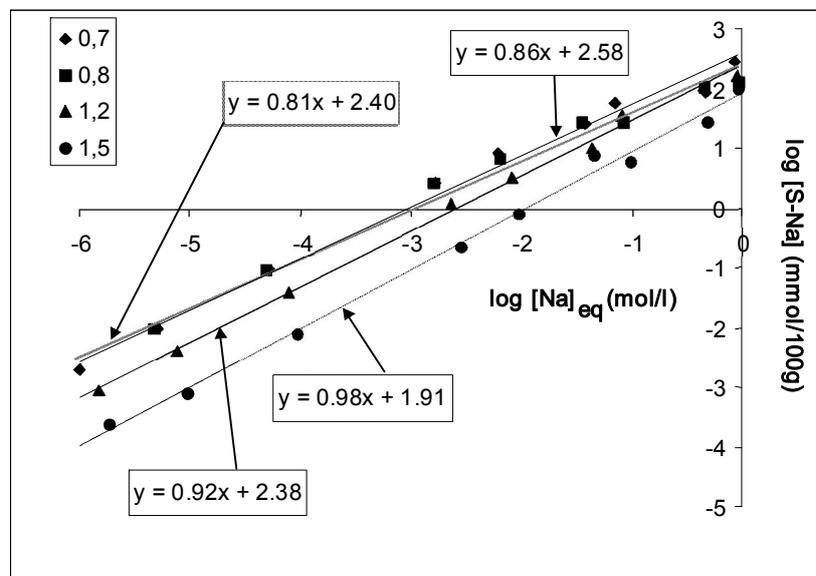


Figure 22. Isothermes d'adsorption du sodium tracées en coordonnées logarithmiques, comparaison entre les différentes valeurs du rapport C/S.

❖ Cas des chlorures

Parallèlement, le coefficient de distribution des chlorures semble quant à lui augmenter lorsque le rapport C/S augmente (voir Figure 23), sans toutefois atteindre des valeurs élevées (au maximum 2 ml/g). Pour le rapport C/S le plus élevé (1,5), on observe une meilleure rétention des chlorures par rapport au sodium, ce qui n'est pas observé aux plus faibles rapports C/S (y compris 1,2). Par ailleurs, il est à noter que pour les plus fortes concentrations en sel (autour de 1 mol/l), la quantité de chlorures fixés devient également supérieure à celle du sodium.

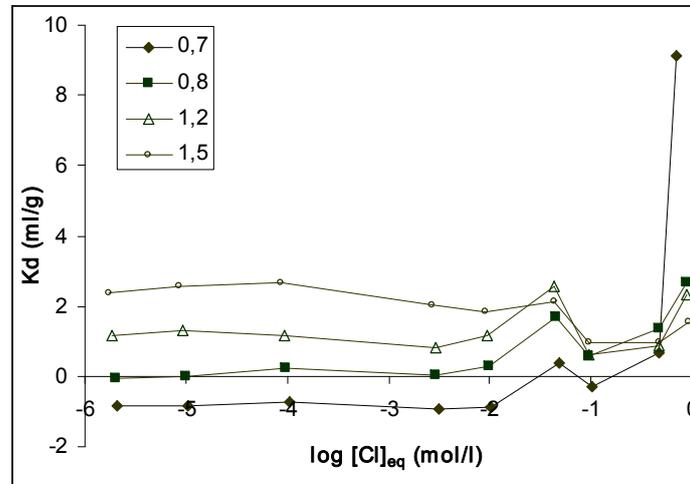


Figure 23. Evolution du coefficient de distribution K_d des chlorures en fonction de leur concentration à l'équilibre et en fonction du rapport C/S dans le solide.

❖ Interprétations

Ce comportement du sodium et des chlorures paraît cohérent avec la nature de la charge de surface (voir chapitre 1). En effet, aux faibles rapports C/S, pour lesquels la concentration en calcium est faible en solution, la charge de surface est alors globalement négative, conduisant à une fixation préférentielle des cations. En revanche, lorsque le rapport C/S est élevé, la concentration en calcium est accrue dans la solution, entraînant l'adsorption prépondérante des ions calcium, constitutifs de la structure, qui sont alors capables d'inverser la charge de surface². Les cations ont donc tendance à être chassés de la surface, qui attire davantage les ions chargés négativement, par de simples phénomènes électrostatiques. De même, lorsque la concentration en sel est élevée dans la solution, l'augmentation de la solubilité de la portlandite et des C-S-H conduit à une augmentation significative de la concentration en calcium dans la solution (qui peut atteindre 15 mmol/l lorsque le rapport C/S dans le solide est inférieur à 1). Ce phénomène pourrait être à l'origine de la fixation alors préférentielle des chlorures par rapport au sodium.

Un changement significatif de comportement des C-S-H est à noter au passage du rapport C/S = 1, qui est à rapprocher des observations antérieures décrites dans le chapitre 1 sur la possibilité d'une "transition" de phase pour ce rapport C/S.

² NACHBAUR L., NKINAMUBANZI P.C., NONAT A. et MUTIN J.C. (1998), Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration, *Journal of Colloid and Interface Science*, **202**, 261-268.

Par ailleurs, ces différents résultats sont en accord avec ceux de Hong et Glasser³, qui ont eux aussi observé une diminution de la rétention du sodium avec l'augmentation du rapport C/S des C-S-H. Les coefficients de distribution observés sont également tout à fait comparables. Néanmoins, leur étude portant sur les hydroxydes d'alcalins et non sur les chlorures, leurs résultats sont légèrement différents de ceux présentés dans ce travail. En effet, ils observent la linéarité des isothermes obtenus pour toute valeur du rapport C/S, et non seulement aux valeurs élevées. Ce comportement pourrait être attribué à l'effet de la modification du pH, induit par l'ajout d'hydroxydes d'alcalins, sur l'état de surface des C-S-H. En effet, l'ajout de NaOH tend à diminuer la concentration en calcium, alors que NaCl a au contraire pour effet de l'augmenter (voir chapitre 1).

Une étude similaire a été menée sur l'adsorption du chlorure de césium dans les C-S-H. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

3. Rétention du chlorure de césium

Pour le chlorure de césium, une large gamme de concentration a été également étudiée. Cependant, seule une faible quantité de points expérimentaux a été recueillie. C'est pourquoi, seules les grandes tendances pourront être données dans ce paragraphe. Néanmoins, ces tendances étant tout à fait comparables à celles observées dans le cas du sodium, des conclusions intéressantes pourront être ensuite tirées de ces résultats.

Les coefficients de distribution obtenus sont présentés dans le Tableau 6.

[CsCl] ini	C/S = 0,7		C/S = 0,8		C/S = 1,2		C/S = 1,5	
	K _d (Cs)	K _d (Cl)						
1	9,3	0,3	16,5	-6,0	50,0	-4,2	13,8	-3,7
1E-02	42,7	-15,1	41,1	-15,8	29,7	-12,3	12,5	-13,6
1E-04	319,5	-18,1	245,5	-16,4	33,4	-14,4	16,3	-14,3
1E-06	411,7	-19,5	233,4	-12,9	29,4	-14,9	12,3	-12,2

Tableau 6. Coefficients de distribution, exprimés en ml/g, de Cs⁺ et Cl⁻ pour des C-S-H de rapport C/S variable.

Des observations comparables à celles notées dans le cas du sodium peuvent être faites pour le césium. Comme le montre la Figure 24, pour les faibles valeurs du rapport C/S, le coefficient de distribution présente un plateau aux faibles concentrations en sel, puis diminue ensuite considérablement lorsque la concentration en sel continue d'augmenter. En revanche, pour les valeurs élevées du rapport C/S, le coefficient de distribution est plus faible, mais reste constant sur la gamme de concentration étudiée. De manière générale, le coefficient de distribution du césium est plus élevé que celui du sodium, cependant il reste plus faible que celui relevé dans les argiles.

³ HONG S.Y. et GLASSER F.P. (1999), Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1893-1903.

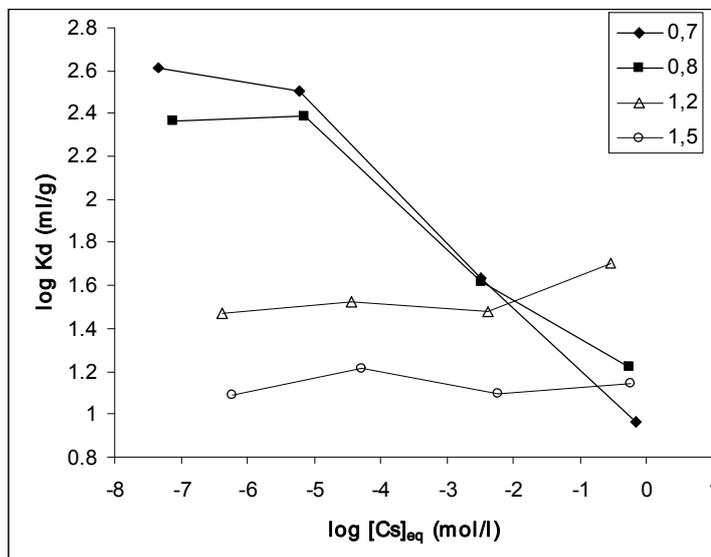


Figure 24. Evolution du coefficient de distribution K_d du césium en fonction de la concentration en césium à l'équilibre et en fonction du rapport C/S dans le solide.

L'allure des isothermes d'adsorption en coordonnées logarithmiques, présentées sur la Figure 25, montre également une évolution semblable à celle relevée dans le cas du sodium, avec des isothermes de Freundlich dont le coefficient directeur s'approche de 1 lorsque le rapport C/S augmente.

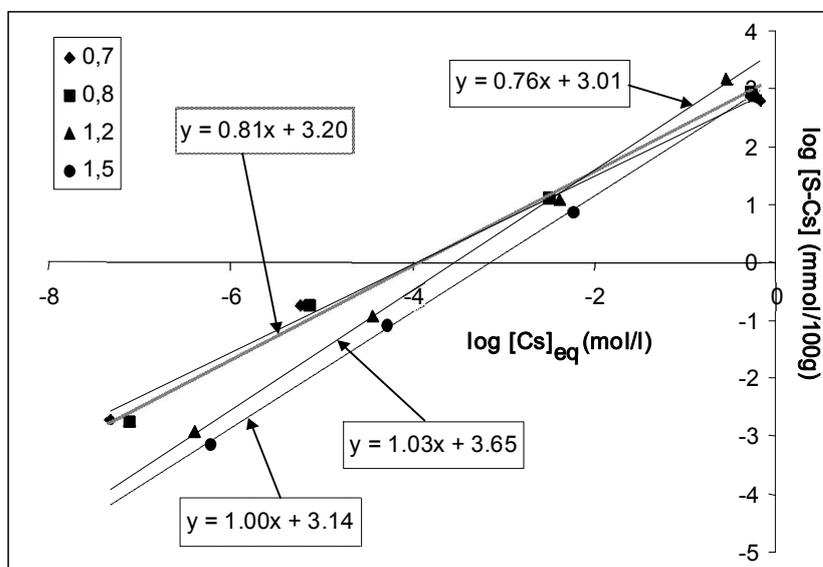


Figure 25. Isothermes d'adsorption du césium tracées en coordonnées logarithmiques, comparaison entre les différentes valeurs du rapport C/S.

Quant aux ions chlorures, ils sont très faiblement retenus, voire exclus (concentration à l'équilibre supérieure à la concentration initiale).

4. Conclusion

Les résultats obtenus sur le chlorure de césium et le chlorure de sodium sont tout à fait comparables, bien que le coefficient de distribution du sodium soit beaucoup plus faible que celui du césium (voir Figure 26), suggérant une meilleure affinité du césium pour les sites des C-S-H. Quant aux chlorures, ils semblent se fixer davantage lorsque le cation associé est le sodium que lorsqu'il s'agit du césium (dans ce cas, ils sont la plupart du temps exclus du voisinage de la surface).

Concernant les alcalins, les isothermes obtenues aux faibles rapports C/S (inférieurs à 1) montrent une saturation progressive des sites, dont rend compte la diminution sensible du coefficient de distribution lorsque la concentration en sel augmente. Ce comportement peut être comparé à celui des smectites, présentant les mêmes caractéristiques, bien que la gamme de concentration étudiée soit largement plus étendue dans le cas des C-S-H. En revanche, les isothermes obtenues aux rapports C/S élevés (supérieurs à 1) sont tous globalement linéaires (coefficient directeur proche de 1 en coordonnées logarithmiques), et aucun palier de saturation ne peut alors être mis en évidence, contrairement à ce qui se passe dans les argiles (voir chapitre 1).

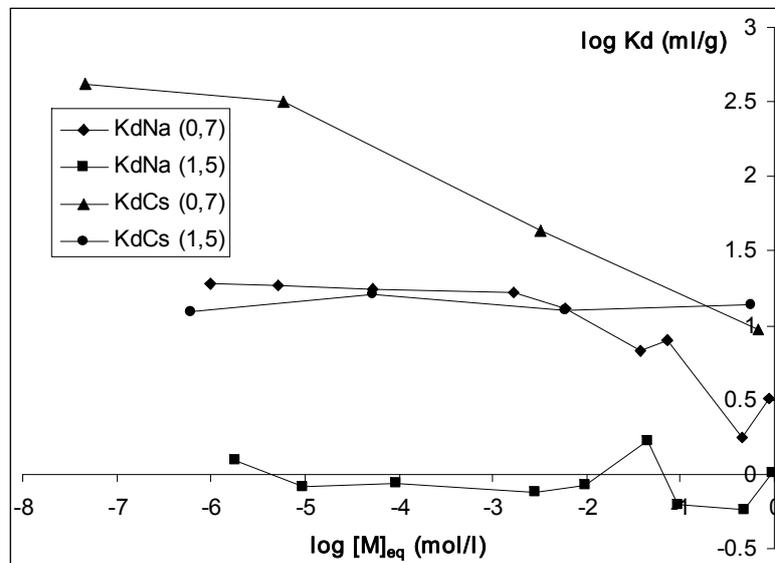


Figure 26. Comparaison des coefficients de distribution du césium et du sodium pour deux valeurs du rapport C/S du C-S-H étudié : 0,7 et 1,5.

Dans les smectites, les coefficients de distribution sont beaucoup plus élevés (plusieurs milliers) mais uniquement aux très faibles concentrations en sels (de l'ordre de la micromole par litre). Lorsque la concentration augmente en solution, les coefficients de distribution tendent alors vers zéro, signe de la saturation complète des sites d'adsorption. Dans les C-S-H, les valeurs de coefficient de distribution sont quant à eux toujours largement supérieures à zéro, même pour des concentrations de l'ordre de la mole par litre.

Les différents résultats obtenus dans cette étude sur l'interaction entre C-S-H et chlorures d'alcalins s'avèrent surprenants, par rapport à ceux auxquels il était légitime de s'attendre : l'analogie structurale entre C-S-H et smectites pouvait en effet laisser envisager un comportement similaire vis-à-vis de l'adsorption de cations, à savoir une saturation progressive des sites de surface du minéral. Quelles sont dans ces conditions les questions soulevées par ces résultats inattendus ?

5. Les problèmes soulevés

a) Le rapport alcalin / silicium

Il est possible, à partir des quantités d'ions "fixés", de calculer les rapports molaires M/Si et Cl/Si, en considérant la totalité des atomes de silicium présents dans le solide. Pour cela, il faut définir le nombre de moles de silicium contenu dans la masse de C-S-H introduite, égal au nombre de moles de silicium dans le solide décomposé obtenu après perte au feu à 1000°C. Les résultats sont regroupés en annexe 3. Ainsi, le rapport molaire alcalin / silicium, dans le cas du césium en particulier, semble très

élevé (jusqu'à 2). Cependant, le rapport qu'il faut prendre en compte pour mieux comprendre le système est certainement le rapport (Cs-Cl)/Si. En effet, il rend compte du rapport de charges entre la surface du solide et les ions qui viennent à son contact : les C-S-H possèdent des sites silanol Si-OH, partiellement dissociés en milieu basique, donnant naissance à des charges négatives en surface (voir chapitre 1).

Considérons que tous les sites silanol du solide sont accessibles aux ions de la solution. Lorsque la structure est constituée de chaînes silicatées infinies, seuls les tétraèdres pontants sont porteurs de sites silanol, ce qui conduit au maximum à deux charges (sites complètement dissociés) pour trois tétraèdres de silicium, soit 0,66 charge négative par silicium. Nous verrons au chapitre 3 que cette charge de surface reste constante quelle que soit la longueur des chaînes silicatées. Or le rapport (Cs-Cl)/Si calculé, c'est-à-dire l'excès de charges positives au contact du solide, est plutôt de l'ordre de 1 à 3 lorsque la concentration en chlorure de césium est élevée dans la solution (les ions chlorures ne sont en réalité pas retenus par le solide). Toutefois, cette valeur est à considérer avec prudence, car elle est soumise à une accumulation d'erreurs dues aux dosages et à l'expression du nombre de moles de silicium dans le système (calculé à partir de la perte au feu, elle aussi sujette à des erreurs non négligeables).

Cependant, malgré les incertitudes sur les valeurs exactes de (Cs-Cl)/Si, ce rapport paraît très élevé. En particulier, lorsque le rapport C/S du C-S-H est égal à 1,5, les charges négatives de surface sont totalement compensées par du calcium, voire même surcompensées (charge de surface globalement positive). Or l'expérience semble mettre en évidence une adsorption préférentielle du césium, et non des chlorures. Cela pourrait-il signifier que les ions césium, sous réserve qu'ils soient en concentration suffisante, soient capables de chasser le calcium de la surface et de prendre leur place sur les sites silanol ? Un mécanisme de substitution des ions appartenant aux feuillets de C-S-H (en particulier les atomes de calcium) n'est pas non plus à exclure.

Pour apporter une réponse à ces questions, des études complémentaires sont à envisager. Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, différentes techniques ont été utilisées, qui feront l'objet des chapitres 3 (détermination de potentiels de surface) et 4 (investigation structurale du solide).

b) Utilisation des traceurs radioactifs

Une autre question qui peut se poser est celle de l'extrapolation des coefficients de distribution obtenus sur les traceurs radioactifs, qui sont introduits en quantités très faibles (de l'ordre de 10^{-8} mol/l). En effet, la concentration d'équilibre à l'issue de la mise en suspension est déterminée uniquement à partir du comportement des traceurs. Une interaction particulière de ces ions radioactifs avec le C-S-H n'est pas à exclure. En outre, une perte de rayonnement pourrait fort bien se produire au cours des différentes expérimentations, sans pour autant qu'elle provienne d'une adsorption sur le solide. Il est alors nécessaire de vérifier que des dosages "classiques", quoique moins précis, conduisent à des résultats analogues. C'est ce qui sera montré dans la deuxième partie.

Il est toutefois à noter que ce protocole opératoire par traceurs radioactifs est largement utilisé pour évaluer la sorption d'ions dans les argiles et autres minéraux naturels, et qu'*a priori* cette méthode ne conduit ni à une interaction préférentielle des ions radioactifs, ni à une dégradation du matériau par les rayonnements ionisants.

c) Quantité d'eau liée au solide

Par ailleurs, une erreur non négligeable sur les concentrations réelles des ions en solution peut être faite, due à l'estimation de la quantité d'eau adsorbée sur le solide par la méthode de la perte au feu. En particulier, la concentration initiale en ions ne peut être déterminée avec une grande précision. En effet, la solution saline (de concentration bien définie) est ensuite additionnée d'une masse connue de C-S-H humide, dont la teneur en eau est évaluée par perte au feu à 1000°C de l'échantillon, puis prise en compte pour recalculer la concentration initiale réelle (dilution). Or il est difficile de savoir quelle quantité d'eau va réellement s'ajouter à la solution, et quelle est la proportion qui va rester étroitement liée au solide. Cette eau "liée" pourrait par exemple correspondre à de l'eau adsorbée à la surface du matériau (fortement hydrophile), à l'eau d'hydratation des ions calcium de la surface, ou à de l'eau emprisonnée dans des pores de petite taille. La perte au feu à 1000°C conduit en effet à la dégradation totale de l'échantillon, qui n'est alors plus un C-S-H !

Les valeurs que nous avons retenues pour ce travail sont de 2 molécules d'eau par silicium lorsque le rapport C/S est supérieur à 1, et de 2,5 molécules d'eau par silicium dans le cas contraire. Cependant, les quantités réelles d'eau liée ne sont pas connues expérimentalement et n'ont pas pu être déterminées de façon précise dans cette étude.

d) Distance entre particules chargées

Lors de la centrifugation précédant l'étape de dosage des ions restant en solution, le solide restant dans le culot de centrifugation n'est pas dépourvu de son eau d'adsorption. Il reste en fait une quantité d'eau non négligeable au contact du solide qui, quelle que soit la vitesse de centrifugation, ne peut être éliminée. En effet, les particules en s'agglomérant ne forment pas un empilement compact, et il reste entre les particules des "trous" dans lesquels la solution aqueuse reste emprisonnée. Dans cette solution entourant les particules chargées de C-S-H existent des gradients de concentration en ions, formant une double couche électrique au voisinage de la surface. Considérons le volume de solution compris entre deux particules chargées (ou agglomérats de particules), dont les parois pourraient être localement assimilées à des surfaces planes (voir Figure 27), et assimilons-le à un "canal". Dans ce volume, la concentration moyenne en ions dépend de la distance entre les surfaces. Si cette distance est très grande devant la longueur de Debye, caractéristique de la taille de la double couche, (cas des solutions très concentrées) la concentration moyenne à mi-distance est égale à celle du réservoir d'électrolyte, c'est-à-dire celle du surnageant, évaluée par dosage. La concentration locale en contre-ions est plus élevée au contact de la surface chargée, celle des coions plus faible. Si en revanche la distance entre deux surfaces est faible devant la longueur de Debye (cas des solutions faiblement concentrées), les coions ont tendance à être exclus de ce volume de solution (concentration moyenne inférieure à celle du surnageant), alors que les contre-ions ont une concentration moyenne nettement supérieure à celle du réservoir (voir Figure 28).

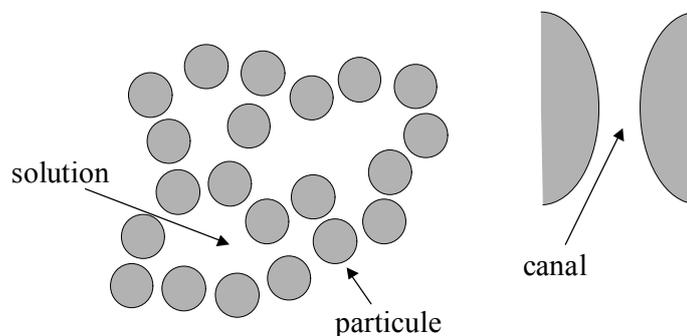


Figure 27. Représentation schématique d'un agglomérat de particules (à gauche), ainsi que d'un "canal" constitué par le volume de solution compris entre deux surfaces chargées (à droite). Par souci de simplification, les particules sont assimilées à des sphères, mais en réalité, elles peuvent présenter des formes très distordues.

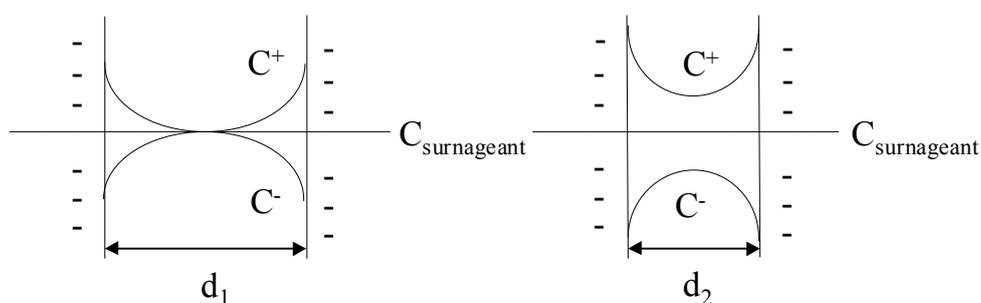


Figure 28. Profils de concentrations à l'intérieur des "canaux" entre deux surfaces chargées. A gauche : cas où la distance entre les surfaces est supérieure à la longueur de Debye. A droite : cas où la distance entre les surfaces est inférieure à la longueur de Debye.

Afin de mieux caractériser ce paramètre de distance entre surfaces chargées, il est nécessaire d'évaluer les masses de liquide mises en jeu, notamment celle du culot de centrifugation, correspondant à l'eau restant en contact avec le solide à la fin de l'expérience d'adsorption. Cette masse d'eau est reliée à la fois à la distance entre particules, et à la surface du matériau accessible aux ions. Cette étude sera détaillée au paragraphe 1 de la deuxième partie.

Dans cette deuxième partie sera également étudiée l'influence, sur les quantités d'ions "fixés", de différents traitements imposés au solide, en particulier le séchage de l'échantillon, permettant d'éliminer l'eau résiduelle restant au contact du solide après centrifugation. Par ailleurs, quelques résultats concernant le chlorure de lithium seront présentés.

Deuxième partie : Investigations complémentaires

1. Évaluation des masses d'eau mises en jeu

Afin d'évaluer le paramètre de distance entre les surfaces chargées, il est nécessaire d'estimer le volume de solution restant dans le culot de centrifugation. Pour cela, différentes expériences ont été réalisées, dans lesquelles les volumes de solution surnageante ont été mesurés (éprouvette graduée) en fonction du rapport C/S du solide et en fonction de la concentration ionique en solution. Il a été observé au cours de ces expériences que la concentration en ions ne modifie pas de façon notable le volume de surnageant récupéré. Seul le rapport C/S, et donc la concentration en hydroxyde de calcium, semble être un facteur non négligeable. La centrifugation a été réalisée à 10000 tours / minute pendant une demi-heure, ce qui assure une élimination de l'eau la plus totale possible au niveau du culot de centrifugation.

a) Évaluation pour un C-S-H de C/S = 0,7

Il a été introduit 1g de solide humide (PF = 1574%) dans 5 ml d'eau. La masse de solide décomposé (de formule $0,7\text{CaO},\text{SiO}_2$ et de masse molaire 99,346 g/mol) est alors de 0,06g. On considère que pour ce rapport C/S le nombre de molécules d'eau de structure par atome de silicium est de 2,5, ce qui conduit à une masse d'eau de 0,027g. La masse de C-S-H est alors égale à 0,087g alors que l'eau non liée introduite avec le solide correspond à 0,913g. Au total, le volume d'eau dans la suspension est donc de 5,913 ml. Or on récupère 4,85 ml de solution après centrifugation. D'où le volume d'eau restant dans le culot de centrifugation : 1,063 ml. Le rapport liquide / solide dans le culot vaut donc $1,063/0,087 = 12,2$ en masse, soit une fraction volumique de 3,6% pour le C-S-H en lui attribuant une masse volumique de $2,25 \text{ g/cm}^3$ (d'après les données de Taylor¹).

Le volume occupé par le solide étant très faible par comparaison avec le volume d'eau entourant le solide, il paraît alors légitime de considérer que la distance entre deux surfaces est très élevée et donc très supérieure à la longueur de Debye (Figure 28, schéma de gauche). Tout se passe donc probablement comme si les surfaces chargées étaient isolées les unes des autres. Notons que la distance considérée ici entre deux surfaces chargées constitue une moyenne des différentes distances mises en jeu dans les agglomérats de particules : du fait de l'empilement non compact des particules, la distribution des distances au sein d'un agglomérat peut être très large (voir Figure 29). Par ailleurs, ces distances interparticulaires ne correspondent pas à des distances entre deux feuillettes de C-S-H (séparés de quelques angströms seulement), mais bien à des distances entre deux particules, dont la taille a été

évaluée à 5 nm environ, et renfermant 3 à 4 feuillet⁴, voire même entre deux agglomérats de particules, de taille plus élevée.

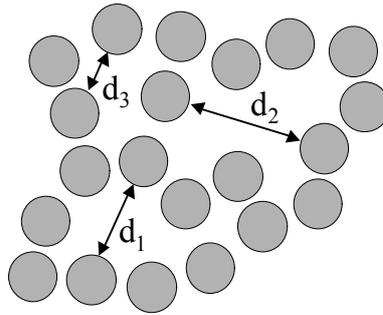


Figure 29. Illustration de la distribution des distances entre surfaces chargées au sein d'un agglomérat de particules.

b) Évaluation pour un C-S-H de $C/S = 1,5$

Un calcul analogue conduit à un rapport liquide / solide dans le culot de centrifugation égal à 13,5 en masse, soit une fraction volumique de 3,2% pour le C-S-H en lui attribuant une masse volumique de $2,35 \text{ g/cm}^3$ (d'après les données de Taylor¹). Le volume occupé par le solide est là aussi très faible par comparaison avec le volume d'eau entourant le solide, et la conclusion est similaire à celle donnée pour le C-S-H 0,7.

2. Validation de la méthode ; rétention de CsCl sur un C-S-H 0,7

Afin de valider l'absence d'interactions spécifiques des traceurs radioactifs utilisés dans le protocole opératoire, sur les propriétés d'adsorption des C-S-H, des expériences de rétention ont été réalisées par dosage des ions selon des méthodes classiques (chromatographie ionique et spectrométrie d'absorption atomique). La détermination des concentrations est cependant moins précise, étant sujette à une incertitude non négligeable tant sur les dilutions, puisqu'il s'agit en général de solutions relativement concentrées, que sur les dosages eux-mêmes. Les nouvelles expériences ont uniquement concerné des C-S-H de rapport $C/S = 0,7$ en interaction avec CsCl.

a) Protocole opératoire

Les expériences de rétention du chlorure de césium sur un C-S-H de $C/S = 0,7$ ont été menées de façon analogue à celles décrites dans la première partie. Le dosage du césium et des chlorures a été réalisé par chromatographie ionique, celui du calcium par spectrométrie d'absorption atomique. Le rapport liquide / solide utilisé est de 30.

b) Résultats et interprétations

Le Tableau 7 récapitule l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette expérience.

⁴ GAUFFINET S., FINOT E., LESNIEWSKA E. et NONAT A. (1998), Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, **327**, 231-236

[CsCl] ini	[Ca ²⁺] eq	K _d (Cs)	K _d (Cl)	[S-Cs]	[S-Cl]
3,96	1,42E-02	4,8	3,6	1656,0	1273,4
2,93	1,51E-02	5,6	0,9	1381,8	243,3
1,89	1,49E-02	5,2	3,1	848,9	539,2
0,96	1,47E-02	5,6	-5,0	468,6	-548,6
0,11	8,34E-03	7,0	-3,7	64,7	-44,2
4,92E-02	6,65E-03	10,5	-4,3	38,9	-24,8
1,16E-02	3,31E-03	24,1	-3,4	16,1	-4,4
8,91E-04	1,61E-03	60,2	ND	1,9	ND

Tableau 7. Concentration en calcium à l'équilibre (en mol/l), coefficients de distribution K_d (en ml/g), et quantités "fixées" sur le solide [S-M] (mmol/100g).

Comparons alors ces résultats à ceux présentés dans la première partie. L'isotherme d'adsorption du césium, regroupant l'ensemble des données, est présentée sur la Figure 30.

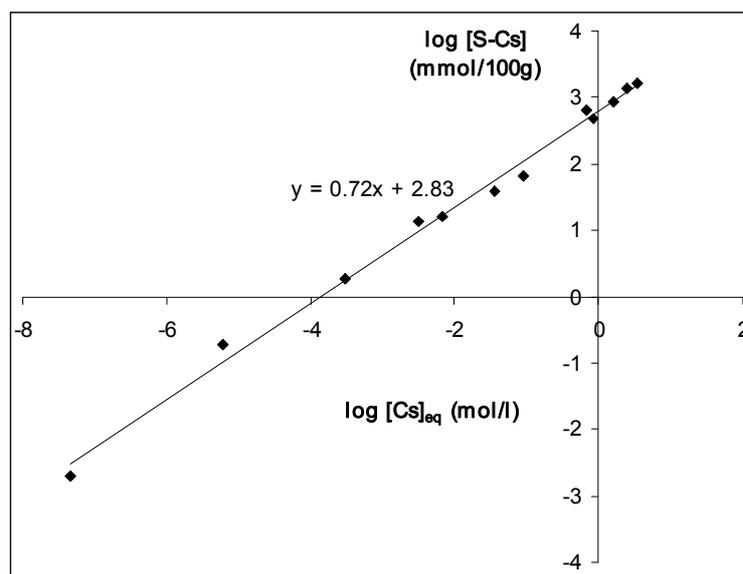


Figure 30. Isotherme d'adsorption du césium sur un C-S-H de rapport C/S = 0,7. Les données correspondantes regroupent les résultats obtenus par la méthode des traceurs radioactifs (Tableau 6), ainsi que ceux acquis par des méthodes de dosage classiques (Tableau 7).

La Figure 30 montre que les quantités de césium "fixées", déterminées par les techniques de dosage classique sont comparables à celles obtenues par la méthode des traceurs radioactifs (voir Figure 25), levant le doute sur l'utilisation de telles espèces. Les équations des isothermes obtenues dans les deux cas sont en effet très proches (même coefficient directeur en particulier). Les résultats concernant les ions chlorures sont eux aussi analogues, montrant dans ce cas également une exclusion de ces ions au voisinage de la surface.

Par ailleurs, les résultats du dosage des ions calcium dans la solution d'équilibre (Tableau 7) montrent un net accroissement de leur concentration avec la teneur en sel, due à l'augmentation de la solubilité des C-S-H et de la portlandite dans des solutions de chlorures d'alcalins (voir chapitre 1). Quant au pH, il varie seulement faiblement dans cette gamme de concentration en sel, diminuant légèrement aux fortes teneurs (en raison de l'abaissement de l'activité des protons aux forces ioniques élevées). Ce comportement est en fait très général, et a été observé dans toutes les expériences de rétention effectuées.

Suite à la similitude des résultats obtenus par les différentes techniques de dosage, des isothermes d'adsorption de LiCl sur des C-S-H de rapports C/S 0,7 et 1,5 ont alors été réalisées avec des méthodes de dosage classiques, le lithium ne possédant pas d'isotope radioactif.

3. Rétention de LiCl (C/S = 0,7 et 1,5)

Les expériences de rétention du chlorure de lithium sur des C-S-H de rapports C/S respectivement égaux à 0,7 et 1,5 ont été menées de façon analogue à celles décrites précédemment. Le rapport liquide / solide utilisé est de 35.

a) Résultats pour C/S = 0,7

Les résultats obtenus sur le C-S-H de rapport C/S = 0,7 sont présentés dans le Tableau 8.

[LiCl] ini	[Ca ²⁺] eq	K _d (Li)	K _d (Cl)
4,83	1,94E-02	6,4	5,4
3,83	1,77E-02	10,9	4,9
2,69	1,59E-02	4,0	2,6
2,51	1,70E-02	3,2	2,1
1,93	1,49E-02	3,1	2,7
1,51	1,42E-02	5,2	2,2
0,94	1,07E-02	2,3	2,1
0,49	8,40E-03	-0,7	0,5
0,14	4,92E-03	-0,1	1,5
5,12E-02	2,58E-03	0,0	1,6
9,15E-03	1,36E-03	-8,2	ND
4,81E-03	ND	-15,6	-17,0

Tableau 8. Concentration en calcium à l'équilibre (en mol/l) et coefficients de distribution K_d (en ml/g).

La Figure 31 donne une représentation graphique des quantités "fixées" sur le solide en fonction de la concentration en lithium à l'équilibre.

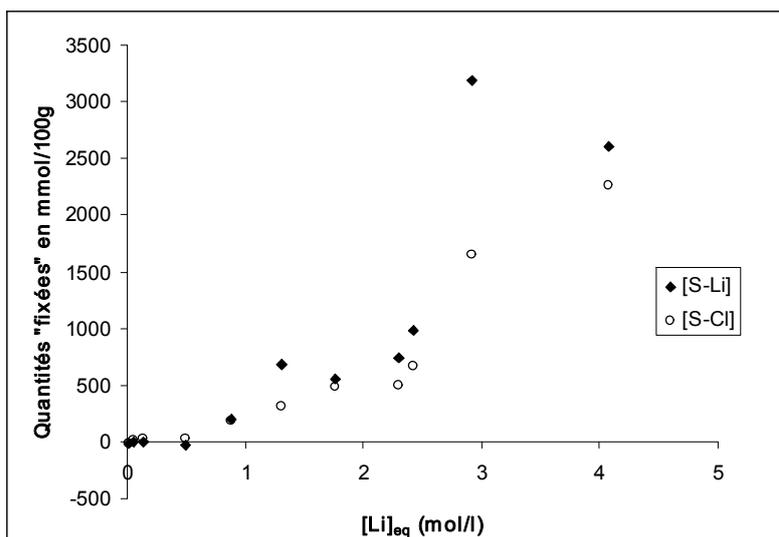


Figure 31. Représentation graphique des quantités "fixées" sur le solide en fonction de la concentration en lithium à l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont grossièrement linéaires sur toute la gamme de concentration étudiée, malgré les incertitudes liées aux différents dosages. Les quantités d'ions "fixés", bien que légèrement inférieures à celles observées en présence de CsCl ou NaCl, restent toutefois du même ordre de grandeur. Par exemple, pour une concentration initiale de 1 mol/l en sel, la quantité de césium fixée est de l'ordre de 600 mmol/100g (en moyenne), celle du sodium est d'environ 300 mmol/100g, et pour le lithium, il se fixe approximativement 200 à 250 mmol/100g.

b) Résultats pour C/S = 1,5

Les résultats obtenus sur le C-S-H de rapport C/S = 1,5 sont présentés dans le Tableau 9.

[LiCl] ini	[Ca ²⁺] eq	K _d (Li)	K _d (Cl)
4,31	5,74E-02	3,8	2,5
3,82	5,30E-02	3,0	8,8
3,08	5,58E-02	2,2	4,4
2,58	5,46E-02	4,2	4,9
1,86	5,21E-02	1,9	1,8
1,46	5,66E-02	0,3	0,1
1,04	4,39E-02	1,5	0,1
0,48	3,67E-02	1,2	1,0
0,11	2,57E-02	1,6	8,3
7,02E-02	2,31E-02	1,2	5,9
9,46E-03	1,39E-02	-10,4	-11,5
4,77E-03	0,85E-03	-0,2	-17,7

Tableau 9. Concentration en calcium à l'équilibre (en mol/l) et coefficients de distribution K_d (en ml/g).

La Figure 32 donne une représentation graphique des quantités "fixées" sur le solide en fonction de la concentration en lithium à l'équilibre.

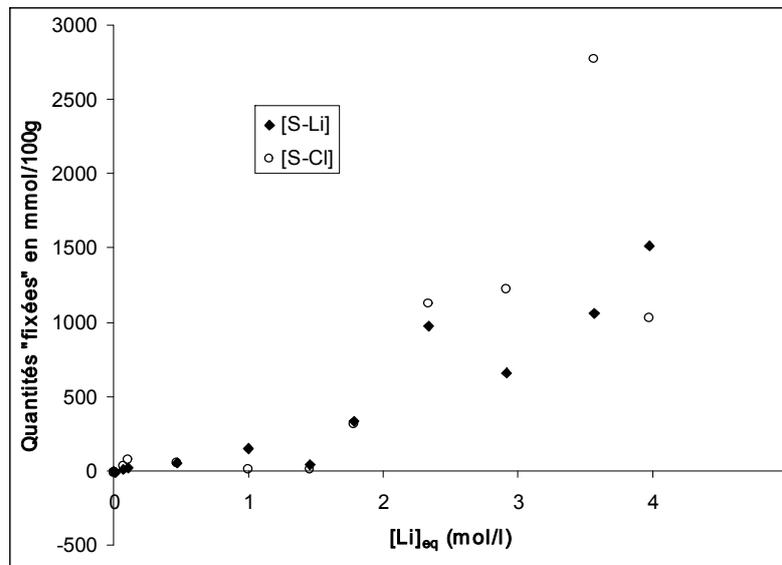


Figure 32. Représentation graphique des quantités "fixées" sur le solide en fonction de la concentration en lithium à l'équilibre.

Là encore, la tendance est à la linéarité pour la rétention du lithium. Les quantités de lithium "fixé" sont plus faibles à C/S = 1,5 qu'à C/S = 0,7, en cohérence avec les résultats précédents sur le césium et le sodium. Le coefficient de distribution du lithium, proche de 1, est comparable à celui du sodium, et beaucoup plus faible que celui du césium. Ce résultat suggère une affinité du lithium pour les C-S-H similaire à celle du sodium.

4. Comparaison entre les alcalins

Il est maintenant intéressant de comparer les résultats obtenus sur les différents cations alcalins. Cette comparaison, effectuée aux deux rapports C/S extrêmes étudiés, est présentée sur la Figure 33.

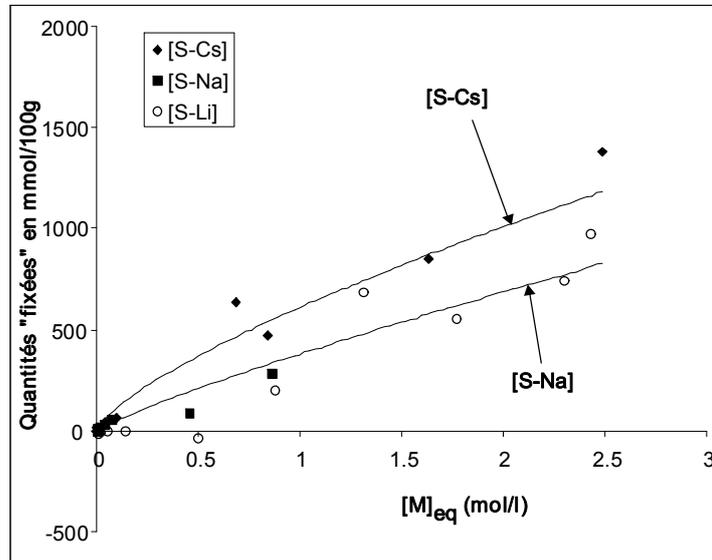


Figure 33. Comparaison des quantités "fixées" d'alcalins pour un C-S-H de rapport C/S faible, M désignant Li, Na ou Cs respectivement. Les courbes de tendance sont tracées pour [S-Na] et [S-Cs], celle de [S-Li] étant très proche de celle de [S-Na].

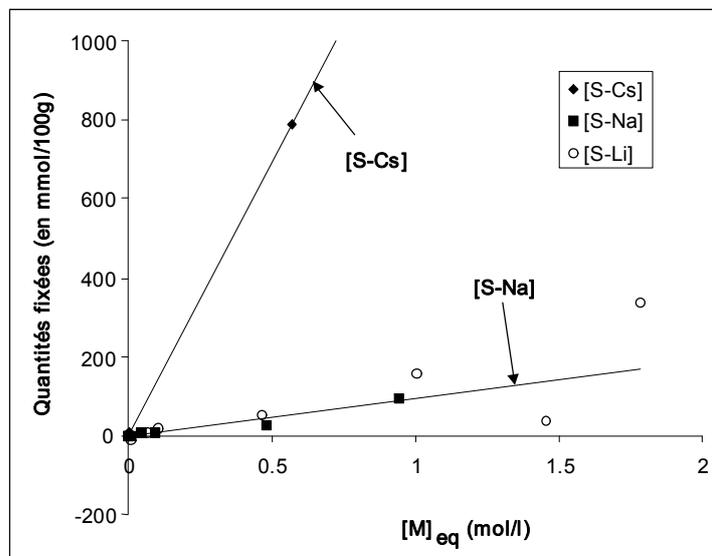


Figure 34. Comparaison des quantités "fixées" d'alcalins pour un C-S-H de rapport C/S élevé, M désignant Li, Na ou Cs respectivement. Les courbes de tendance sont tracées pour [S-Na] et [S-Cs], celle de [S-Li] étant très proche de celle de [S-Na].

La rétention des alcalins dans les C-S-H dépend fortement de leur nature. Ainsi, il apparaît sur la Figure 33 et la Figure 34 que les quantités de césium "fixé" sont beaucoup plus élevées que celles du sodium et du lithium, elles-mêmes sensiblement équivalentes. La différence entre les alcalins s'observe plus particulièrement pour les rapports C/S élevés, suggérant que le césium est capable d'entrer en compétition avec le calcium, contrairement aux deux autres alcalins.

Afin d'extraire l'eau résiduelle en contact avec les C-S-H centrifugés, des expériences de séchage ont été menées. Les résultats obtenus sont décrits dans le paragraphe suivant et comparés aux données issues des isothermes d'adsorption.

5. Les C-S-H séchés ou lyophilisés

Les quantités d'ions "fixés" par le solide paraissant extrêmement élevées, notamment dans le cas du césium, comme il a été dit précédemment, il est nécessaire d'évaluer l'affinité de ces différents ions pour le solide, et de déterminer ainsi la capacité de fixation réelle du solide, en fonction de son rapport C/S. Certains échantillons, en suspension dans des solutions de concentrations relativement élevées, ont été filtrés, puis lyophilisés ou lavés à l'alcool. L'objectif de ces différentes expériences est de connaître les proportions de cations et d'anions fortement liés au solide, capables de rester en contact malgré les différents traitements.

a) **Protocole opératoire**

Les C-S-H ont été synthétisés selon le protocole décrit en annexe 2, avec un rapport liquide / solide de 50. Quatre rapports C/S différents ont été étudiés : 0,66 ; 0,83 ; 1,2 et 1,5, correspondant aux rapports molaires chaux / silice introduits initialement lors de la synthèse.

Les différents sels ont été introduits, après formation des C-S-H, directement dans la suspension de synthèse initiale, à raison de 0,5 mol/l, puis au terme de deux à trois semaines de mise à l'équilibre, le mélange a été filtré puis séché selon deux méthodes différentes.

❖ Lyophilisation

Le solide humide obtenu après filtration a été dans certains cas lyophilisé, dans l'objectif d'une étude sur le solide lui-même (RMN, diffraction des rayons X, voir chapitre 4). La lyophilisation procède par pompage de l'eau sous vide et à froid (-20°C). Une question importante a été de savoir si la lyophilisation conduisait ou non à une destruction de la structure silicatée. Une réponse a pu être donnée grâce à la RMN du silicium (voir chapitre 4). Par ailleurs cette technique, appliquée aux C-S-H ayant interagi avec des sels d'alcalins, a conduit à la précipitation de ces sels. C'est pourquoi une méthode de séchage par un mélange eau/alcool, permettant l'élimination des sels précipités, a également été utilisée à titre de comparaison.

❖ Lavage eau/alcool

Le C-S-H encore humide est délicatement lavé avec un mélange eau/alcool à 50%, puis filtré rapidement. Un deuxième lavage à l'alcool pur est réalisé, suivi d'une filtration rapide. Enfin, le solide est de nouveau lavé à l'alcool absolu, et laissé s'imprégner d'alcool pendant un quart d'heure avant d'être filtré rapidement. Le séchage a lieu ensuite sous vide (trompe à eau) pendant plusieurs heures.

b) **Calcul des quantités "fixées"**

Une analyse chimique du solide sec permet d'avoir accès aux pourcentages massiques des différents éléments dans le C-S-H, et ainsi de calculer les différents rapports molaires M/Si, M désignant l'alcalin en présence, le chlorure ou le calcium. L'hypothèse est ensuite la suivante : tout le silicium introduit initialement lors de la synthèse du C-S-H se retrouve dans le solide. Cette hypothèse est parfaitement justifiée puisque la concentration des silicates en solution ne dépasse pas, dans ces

conditions⁵, 1 à 2 mmol/l. Il est alors possible de calculer, à partir des nombres de moles des produits de départ et des rapports molaires dans le solide, les concentrations résiduelles dans la solution d'équilibre.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 10.

C-S-H + CsCl lyophilisé									
Ca/Si	Cs/Si	Cl/Si	[CsCl] ini	[Cs ⁺] finale	[Cl ⁻] finale	K _d (Cs)	K _d (Cl)	[S-Cs]	[S-Cl]
0,60	0,65	0,57	0,50	0,36	0,38	12,9	10,8	465,6	409,0
0,76	0,84	0,79	0,51	0,35	0,36	16,5	15,0	570,0	535,5
1,04	0,82	0,87	0,51	0,37	0,36	14,3	15,6	530,4	564,1
1,41	0,67	0,76	0,51	0,42	0,41	9,0	10,6	380,6	432,5
C-S-H + CsCl lavé à l'alcool									
Ca/Si	Cs/Si	Cl/Si	[CsCl] ini	[Cs ⁺] finale	[Cl ⁻] finale	K _d (Cs)	K _d (Cl)	[S-Cs]	[S-Cl]
0,62	0,15	0,03	0,50	0,48	0,49	1,6	0,5	75,3	22,2
1,46	0,03	0,04	0,51	0,51	0,51	0,3	0,4	16,2	20,3
C-S-H + NaCl lyophilisé									
Ca/Si	Na/Si	Cl/Si	[NaCl] ini	[Na ⁺] finale	[Cl ⁻] finale	K _d (Na)	K _d (Cl)	[S-Na]	[S-Cl]
0,65	0,74	0,62	0,52	0,36	0,38	14,5	11,4	521,5	438,2
0,73	0,88	0,78	0,51	0,33	0,35	18,1	15,0	602,4	531,4
1,06	0,97	0,90	0,50	0,35	0,36	18,1	16,1	623,8	575,6
1,50	0,86	0,84	0,51	0,39	0,39	12,3	11,9	477,4	466,2
C-S-H + NaCl lavé à l'alcool									
Ca/Si	Na/Si	Cl/Si	[NaCl] ini	[Na ⁺] finale	[Cl ⁻] finale	K _d (Na)	K _d (Cl)	[S-Na]	[S-Cl]
0,67	0,10	0,01	0,52	0,50	0,51	1,36	0,11	67,6	5,6
1,37	0,02	0,06	0,51	0,50	0,50	0,27	0,65	13,8	32,7
C-S-H + LiCl lyophilisé									
Ca/Si	Li/Si	Cl/Si	[LiCl] ini	[Li ⁺] finale	[Cl ⁻] finale	K _d (Li)	K _d (Cl)	[S-Li]	[S-Cl]
0,58	0,54	0,33	0,50	0,38	0,43	10,2	5,5	392,5	237,5
0,71	0,74	0,61	0,50	0,36	0,38	14,3	10,9	509,7	418,0
1,01	0,72	0,62	0,50	0,39	0,40	12,2	10,0	472,0	404,0
1,36	0,69	0,62	0,51	0,42	0,43	9,6	8,4	399,4	359,8

Tableau 10. Résultats des analyses chimiques sur les solides lyophilisés ou lavés à l'alcool. Les C-S-H ont été initialement mis en contact avec des solutions salines à 0,5 M, puis filtrés et séchés. Le calcul des concentrations finales en solution a été effectué à partir des analyses chimiques sur les solides ainsi obtenus. Les rapports M/Si sont molaires, les concentrations sont exprimées en mol/l, les K_d en ml/g et les quantités "fixées" [S-M] en mmol/100g de solide.

c) Interprétations

Les résultats sur les coefficients de distribution et les quantités d'alcalins "fixés" par les C-S-H lyophilisés sont en accord avec ceux obtenus à partir des isothermes d'adsorption (au niveau des ordres de grandeur, les écarts observés pouvant être attribués aux imprécisions des différentes analyses chimiques effectuées). Par ailleurs, au cours de la lyophilisation, qui est une technique d'évaporation de l'eau, les ions ne peuvent être entraînés par le solvant. Ainsi, la RMN du solide a montré que la lyophilisation conduisait à la précipitation d'une grande partie du sel (voir chapitre 4), ce qui signifie que ces ions sont pauvrement liés aux C-S-H (liaisons purement électrostatiques). En revanche, un lavage à l'alcool semble éliminer une grande partie des ions alcalins, signe qu'ils étaient effectivement faiblement liés au C-S-H. Ceux qui restent retenus sur le solide après lavage à l'alcool possèdent une affinité plus forte pour le solide. La RMN du solide, ainsi que la modélisation, montrent qu'il s'agit en

⁵ GARRAULT-GAUFFINET S. (1998), Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique, *Thèse*, Université de Bourgogne.

fait d'ions capables de se complexer avec les sites silanol, dont il est possible de définir une constante d'association de surface (voir chapitres 4 et 5).

Les analyses des C-S-H lyophilisés (Tableau 10) montrent que les alcalins sont d'une manière générale plus retenus que les chlorures, et ce quel que soit le rapport C/S. Toutefois dans le cas du césium, cette tendance semble s'inverser aux rapports C/S plus élevés. De plus, quel que soit le rapport C/S, les quantités "fixées" sont tout à fait comparables pour les trois alcalins considérés. Ce résultat est en cohérence avec les isothermes tracées précédemment, qui montrent que pour les concentrations en sel les plus élevées, les coefficients de distribution ne diffèrent pas notablement d'un alcalin à l'autre, la différence étant plus flagrante aux plus faibles concentrations. Les quantités de cations "fixés" en fonction du rapport C/S sont présentées sur la Figure 35.

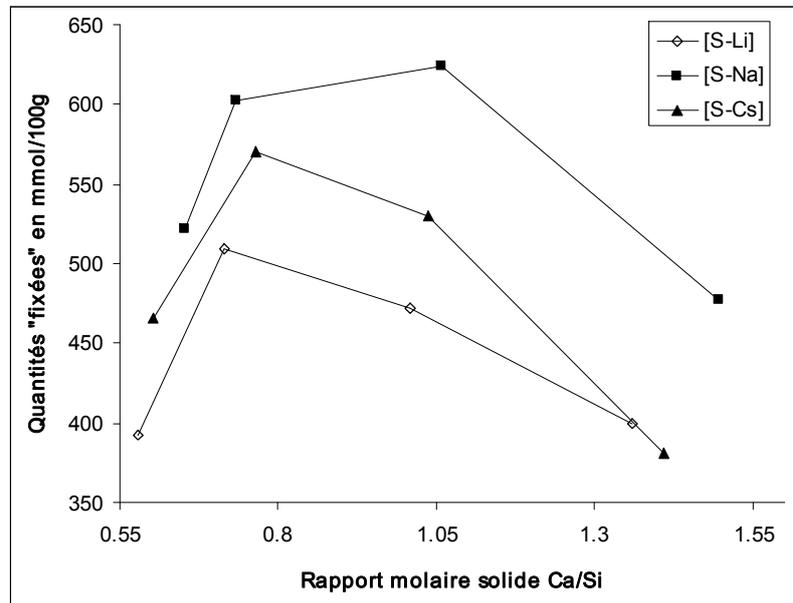


Figure 35. Comparaison entre les quantités "fixées" des trois alcalins considérés par des C-S-H lyophilisés de différents rapports molaires C/S, d'après les données consignées dans le Tableau 10. La concentration initiale en sel est alors de 0,5 mol/l.

La Figure 35 montre que pour les trois séries d'échantillons (lithium, sodium, césium), les quantités "fixées" semblent plus faibles à $C/S = 0,66$ qu'à $C/S = 0,83$, puis elles diminuent ensuite de 0,83 à 1,5. Cette tendance peut aisément s'expliquer entre $C/S = 0,83$ et $C/S = 1,5$, par l'augmentation de la concentration en calcium en solution, se liant aux sites de surface préférentiellement aux alcalins. Quant à l'augmentation brutale de la rétention entre $C/S = 0,66$ et $C/S = 0,83$, elle peut être expliquée par un net accroissement du pH, conduisant à une ionisation plus forte des sites silanol, tandis que la concentration en calcium reste sensiblement constante dans la solution. Cette évolution est en cohérence avec les isothermes d'adsorption tracées dans la première partie, qui montrent également une augmentation de la rétention du sodium et du césium entre $C/S = 0,7$ et $C/S = 0,8$, particulièrement flagrante dans le cas du césium.

L'évolution de la "fixation" des ions chlorures en fonction du rapport C/S et de l'alcalin en présence est montrée sur la Figure 36.

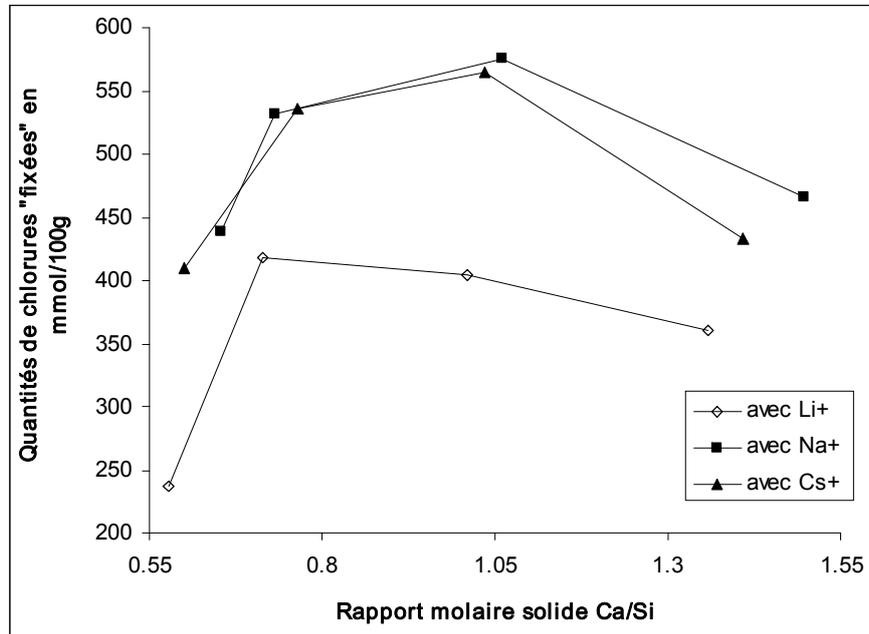


Figure 36. Comparaison entre les quantités de chlorures "fixées" par des C-S-H lyophilisés de différents rapports molaires C/S, en fonction de l'alcalin associé. La concentration initiale en sel est alors de 0,5 mol/l.

Les quantités de chlorures "fixés" suivent des tendances analogues à celles des quantités d'alcalins "fixés" représentées sur la Figure 35. Contrairement à ce qu'on aurait pu prévoir, l'augmentation du rapport C/S ne semble pas favoriser la rétention de chlorures, bien que la charge de surface devienne globalement positive du fait de l'adsorption spécifique des ions calcium. La rétention des chlorures semble donc intimement liée à celle des alcalins et non à l'adsorption du calcium, ce qui sera également confirmé dans les chapitres suivants.

Notons cependant une différence notable avec les résultats obtenus à l'aide des isothermes d'adsorption, concernant la rétention des ions chlorures en présence de césium. Dans le cas des isothermes, les ions chlorures étaient exclus de la surface, alors que pour les C-S-H lyophilisés on observe une rétention non négligeable des chlorures, analogue à celle mesurée dans le cas du sodium. En revanche, dans le cas du lithium, les quantités de chlorures "fixés" semblent nettement plus faibles que dans le cas des deux autres alcalins.

6. Bilan

a) Influence de l'alcalin

Le chlorure de sodium et le chlorure de lithium semblent se comporter de manière similaire vis-à-vis des C-S-H, possédant des coefficients de distribution faibles et tout à fait comparables. Pour ce qui est du césium, les isothermes d'adsorption suggèrent une bien meilleure rétention que pour les deux autres alcalins (voir première partie). Des études complémentaires, notamment des mesures de potentiel zéta (chapitre 3) et une caractérisation structurale par RMN du solide (chapitre 4), ont permis de confirmer ce résultat.

L'ordre d'affinité des alcalins pour la surface des C-S-H semble par conséquent être le suivant :



b) Influence de la concentration en calcium et du pH

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent une nette influence de la valeur du rapport C/S du solide sur les quantités d'alcalins "fixés", plus marquée dans le cas du césium (aux concentrations les plus faibles en sel, $K_d = 400$ ml/g pour C/S = 0,7 et $K_d = 16$ ml/g pour C/S = 1,5, voir annexe 3). Or ce rapport est directement relié à la composition de la solution d'équilibre (c'est-à-dire la concentration, ou plus précisément l'activité, en hydroxyde de calcium). Ainsi, différentes tendances ont été mises en évidence :

- Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium est faible, ce qui est le cas pour des rapports C/S de 0,7 ou 0,8, la rétention est élevée, en raison de l'ionisation partielle des sites silanol, compensée par les alcalins en présence.

- La "fixation" des alcalins est cependant plus élevée à C/S = 0,8 qu'à C/S = 0,7, en raison de l'accroissement du pH de la solution lorsqu'on passe de C/S = 0,7 à C/S = 0,8, favorisant une ionisation plus forte des sites, sans que la concentration en calcium n'augmente notablement.

- Lorsque le rapport C/S augmente de 0,8 à 1,5, la rétention diminue de nouveau en raison de l'augmentation significative de la concentration en ions calcium, qui compensent eux-mêmes la charge de surface des C-S-H, au détriment des alcalins. Ainsi, pour C/S = 1,5, la "fixation" des alcalins est plus faible qu'à C/S = 0,7.

Dans le cas des ions sodium et lithium, l'influence du rapport C/S, bien que suivant globalement la même tendance, est moins nette que pour le césium (diminution d'un facteur 40 pour le césium entre C/S = 0,7 et C/S = 1,5, contre environ 20 pour le sodium, pour une concentration en sel de l'ordre de 1 $\mu\text{mol/l}$, voir annexe 3), laissant supposer que l'adsorption de ces cations est moins sensible que celle du césium aux changements de composition et de structure des C-S-H. Cette observation a été confirmée par l'investigation structurale menée par RMN du solide (voir chapitre 4).

En ce qui concerne les ions chlorures, leur comportement vis-à-vis de l'adsorption semble directement lié à celui du contre-ion en présence. En effet, dans le cas du sodium et du lithium, peu liés au solide, les chlorures possèdent eux-mêmes une affinité faible, avec un coefficient de distribution de plus en plus élevé au fur et à mesure que le rapport C/S du solide augmente. Dans le cas du césium, plus fortement lié au solide, la rétention des chlorures est nulle quelle que soit la valeur du rapport C/S bien que, aux fortes concentrations en calcium, la charge globalement positive en surface des C-S-H puisse laisser envisager une meilleure rétention des chlorures. Au contraire, on observe généralement une exclusion de ces ions au voisinage de la surface (voir première partie).

c) Conclusion

Les observations expérimentales ne permettent pas à ce stade d'identifier des mécanismes précis d'interaction des chlorures d'alcalins avec les C-S-H. Seuls des coefficients de distribution ont été déterminés, et quelques grandes tendances, notamment en fonction de la composition de la solution d'équilibre, se sont dessinées. Cependant, dans l'objectif de modéliser les isothermes, il est nécessaire de mettre en lumière les mécanismes régissant ces interactions au niveau moléculaire. Aussi convient-il maintenant de connaître la nature exacte des mécanismes mis en jeu : substitutions à l'intérieur des feuillets silicatés, complexation de surface (identification des sites mis en jeu et nature des complexes formés), attraction (ou répulsion) électrostatique, etc.

Afin de répondre à cette question, deux approches ont été envisagées. La première a consisté en une étude électrocinétique des suspensions diluées de C-S-H, permettant d'avoir accès à des potentiels électrostatiques, et de définir ainsi l'influence des alcalins sur l'état de surface du matériau. Ce sera l'objet du chapitre 3. La deuxième approche s'est focalisée sur une étude structurale du matériau, permettant d'identifier les environnements chimiques des alcalins et des chlorures dans le solide. Elle sera décrite dans le chapitre 4. Enfin, le chapitre 5 sera consacré à la modélisation de l'adsorption des alcalins par les C-S-H, en supposant des distances très grandes entre particules, d'après le calcul des fractions volumiques des C-S-H dans le culot de centrifugation. Cette hypothèse revient en fait à considérer que l'interaction des ions se produit avec une surface chargée isolée.

❖ Chapitre 3 ❖

CHAPITRE 3 : Les mesures électrocinétiques

Ce chapitre décrit, dans une première partie, la théorie de la double couche électrique, permettant de donner une définition du potentiel zéta, qui caractérise expérimentalement les propriétés de l'interface particules chargées - solution. Pour une description plus complète de cette théorie, le lecteur intéressé est invité à se référer aux ouvrages spécialisés d'Israelachvili⁹⁷ et de Hunter⁹⁸. Dans une deuxième partie sont présentés les résultats obtenus sur l'évolution du potentiel zéta des C-S-H, en fonction de la composition de la solution d'équilibre. La troisième partie en donne une interprétation, tenant compte de la structure connue des C-S-H qui a été décrite dans le premier chapitre.

Première partie : Théorie et conditions expérimentales

1. Partie théorique

a) **La double couche électrique**

A l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique, il existe une couche de solution, notée "double couche", possédant des propriétés différentes de celles du réservoir. Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche.

❖ Le modèle de Gouy-Chapman

La théorie de la double couche électrique a été proposée initialement par Gouy et Chapman en 1910. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse possédant des propriétés différentes de celles du réservoir et qui, au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), récupère les propriétés du réservoir électrolytique (potentiel nul, concentrations en ions identiques à celles du réservoir). Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des coions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec le réservoir (Figure 37). L'équation de Poisson-Boltzmann permet d'accéder aux profils du potentiel électrique dans la couche diffuse et des concentrations ioniques au-delà de la surface chargée. Cette équation sera présentée dans le chapitre 5. Dans ce modèle, les ions sont considérés comme ponctuels et le solvant

⁹⁷ ISRAELACHVILI J. (1992), *Intermolecular and surface forces*, Academic Press limited

⁹⁸ HUNTER R.J. (1981), *Zeta potential in colloid science, Principles and applications*, Edité par R.H. Ottewill et R.L. Rowell, Academic Press

comme un continuum diélectrique, hypothèses non satisfaisantes surtout lorsqu'on se trouve à proximité de la surface chargée. Il a donc été indispensable de définir un nouveau modèle permettant de rendre compte de la taille finie des ions.

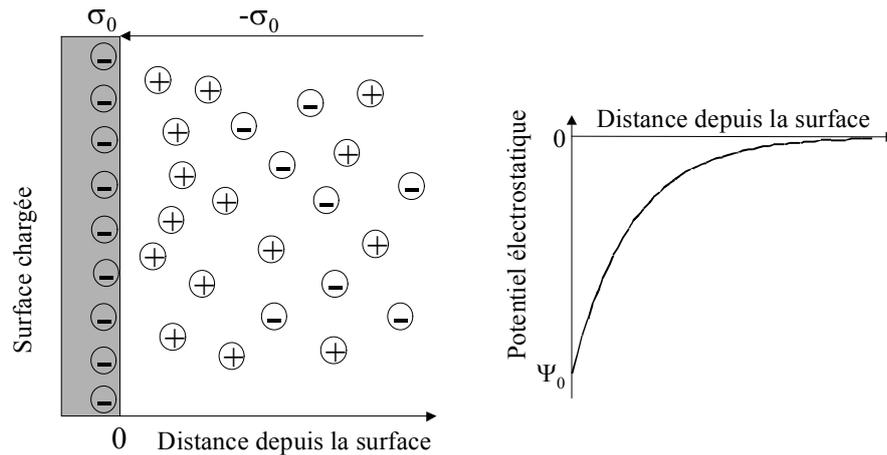


Figure 37. Modèle de Gouy-Chapman montrant l'interface entre une surface chargée de potentiel ψ_0 et une solution électrolytique.

❖ Le modèle de Stern

Ce modèle a été introduit en 1924. L'interface solide-solution se décompose alors en deux parties (Figure 38). La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur d matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions et peut être identifiée comme un condensateur de capacité C_s . La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

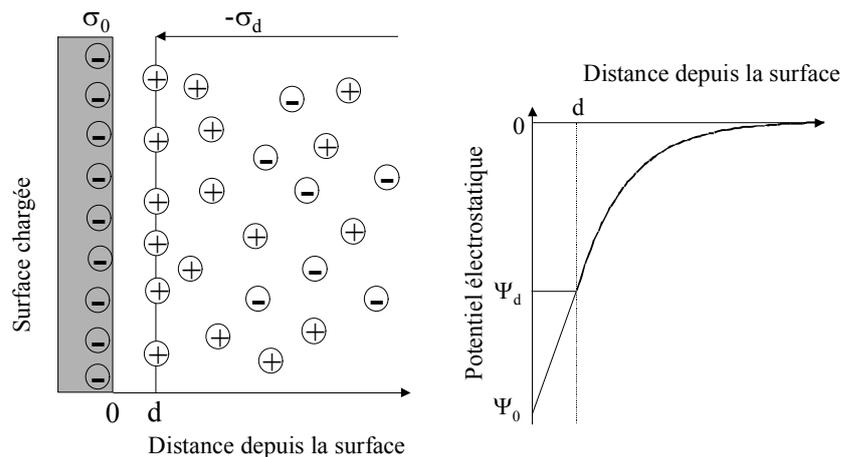


Figure 38. Modèle de Stern, montrant l'existence d'une distance d en deçà de laquelle les ions ne peuvent se loger. La décroissance du potentiel entre la surface et cette distance d est alors linéaire (condensateur de capacité C_s). Les équations régissant l'interface sont : $\sigma_0 = \sigma_d$ et $\psi_0 - \psi_d = \sigma/C_s$.

❖ Le modèle triple couche

Dans ce modèle, introduit en 1947, la couche de Stern est elle-même subdivisée en deux parties (Figure 39). La première est située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés)

peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation (complexes de sphère interne). Le centre de ces ions est localisé au niveau du PIH, et cette couche peut être définie comme un condensateur de capacité C_i . La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmholtz (PEH), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques. Du point de vue électrique, cette couche se comporte comme un deuxième condensateur de capacité C_e .

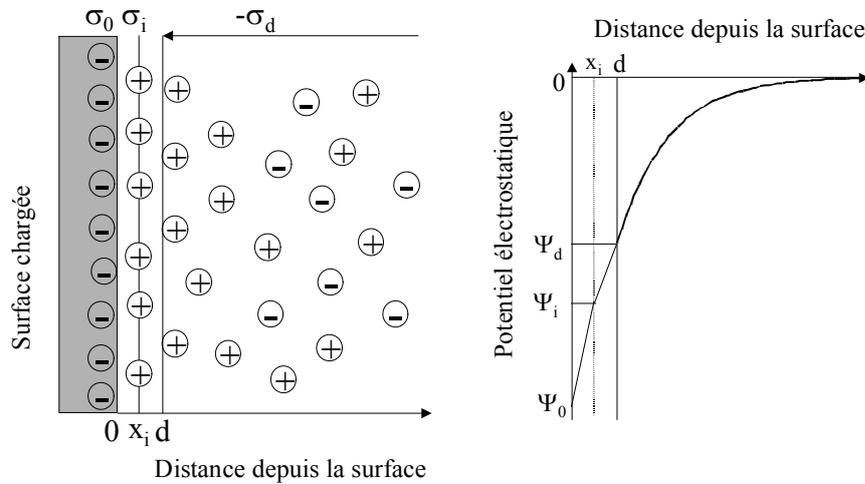


Figure 39. Modèle triple couche. Le plan interne de Helmholtz est localisé à la distance x_i de la surface alors que le plan externe de Helmholtz est localisé à la distance d . Les équations régissant l'interface sont : $\sigma_d = \sigma_0 + \sigma_i$; $\psi_i - \psi_d = \sigma_d/C_e$ et $\psi_0 - \psi_i = \sigma_0/C_i$.

Dans ces trois modèles, l'épaisseur de la couche diffuse apparaît comme un paramètre essentiel, permettant de caractériser la décroissance du potentiel. Cette épaisseur, appelée longueur de Debye et notée κ^{-1} , dépend de la force ionique de la solution. Elle diminue lorsque la force ionique augmente.

L'expression de la longueur réciproque de Debye est la suivante :

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum_i \rho_i^\infty e^2 z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 kT}} \text{ en m}^{-1}$$

où ρ_i^∞ est la concentration de l'ion i dans le réservoir
 z_i est la charge de l'ion i .

Par ailleurs, dans chacun de ces modèles, le plan de la surface accueille lui-même les ions déterminant le potentiel, comme H^+ et OH^- en général, ou des ions participant à la structure du minéral. Pour chacun des ions déterminant le potentiel, peut être définie une loi d'action de masse décrivant son association avec un site de surface. La charge de surface est alors calculée en tenant compte de ces équilibres d'association, et dépend par conséquent à la fois des constantes d'équilibre, des concentrations en ions déterminant le potentiel dans la solution, et du nombre total de sites de surface.

b) Le potentiel zéta

Lorsqu'on applique un champ électrique dans une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les

ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir de considérations hydrodynamiques. Cependant, il est possible de le relier à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz.

Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zéta ou ζ . Il dépend principalement de deux paramètres : le potentiel au plan interne de Helmholtz, qui peut être du signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le potentiel zéta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques.

c) Principe des mesures électrocinétiques

Le principe de ces mesures repose sur la mobilité électrophorétique de particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée. C'est le phénomène d'électrophorèse. Simultanément à l'électrophorèse intervient le phénomène d'électroosmose. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte, sous l'effet du champ électrique appliqué, un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique (voir paragraphe 2.b).

La mobilité u des particules se définit comme le rapport entre la vitesse v de ces particules et le champ électrique E appliqué : $u = v/E$. La mobilité électrophorétique permet d'accéder à la valeur du potentiel zéta, selon la relation de Henry :

$$u = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{3\eta} \times f(\kappa a)$$

où :

η est la viscosité du liquide

$\varepsilon\varepsilon_0$ la constante diélectrique du liquide

κ^{-1} la longueur de Debye

a le rayon de la particule.

Le facteur $f(\kappa a)$ dépend de la forme de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, et si κa est très supérieur à 1 (double couche mince devant la taille des particules), la relation se simplifie selon l'équation de Smoluchowski où $f(\kappa a) = 3/2$:

$$u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta}$$

Cette relation simple permet, à partir des mobilités électrophorétiques, d'accéder au potentiel zéta lorsque le champ électrique appliqué est connu.

d) Les informations fournies par ce type de mesures

Comme il a été dit précédemment, le potentiel zéta dépend du potentiel au plan interne de Helmholtz, lui-même révélateur du comportement des ions interagissant avec la surface. Il existe trois types de comportements possibles pour ces ions, représentés sur la Figure 40 :

❖ Ions déterminant le potentiel

Ce sont des ions constitutifs de la structure du solide, qui fixent la charge de surface de celui-ci. Dans le cas des oxydes, ce peuvent être les ions H^+ et OH^- . Le potentiel de surface, calculé à partir de la charge de surface, tient donc compte de la fixation de ces ions.

❖ Ions indifférents

Ce sont des ions n'ayant qu'une interaction purement électrostatique avec la surface. Tous les ions de même signe et de même valence ont le même comportement vis-à-vis de la surface.

❖ Ions spécifiquement adsorbés

Ce sont des ions possédant une affinité pour la surface, de nature chimique et non électrostatique. Ils peuvent donc s'adsorber sur une surface non chargée ou de signe opposé. Cette interaction dépend alors de la nature de l'ion adsorbé.

Le potentiel zéta est généralement déterminé en fonction de la concentration en ions déterminant le potentiel. La concentration pour laquelle le potentiel zéta s'annule est appelée *point de charge nulle*, dans le cas où aucun autre ion n'est présent dans la solution. C'est également le point où le potentiel de surface s'annule. La charge de surface du solide est alors globalement neutralisée.

Les ions indifférents ont la propriété de ne pas modifier le point de charge nulle du solide. Leur seule influence sur le potentiel zéta est d'abaisser sa valeur absolue, par compression de la double couche, lorsque leur concentration en solution augmente (Figure 41).

En revanche, les ions spécifiquement adsorbés déplacent la valeur de la concentration en ions déterminant le potentiel pour laquelle le potentiel zéta s'annule. Cette concentration est alors appelée *point isoélectrique*.

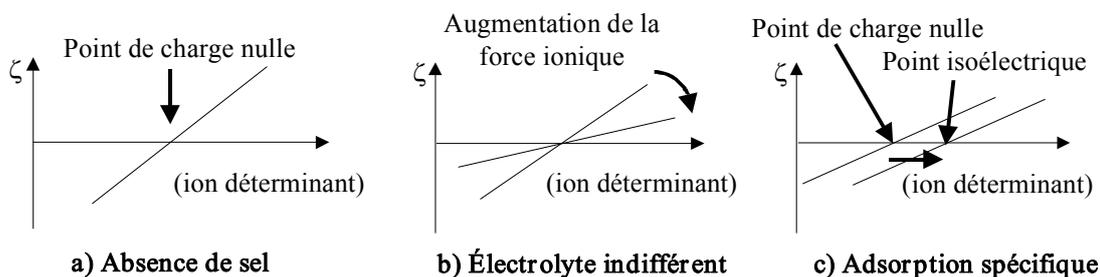


Figure 40. Evolution du potentiel zéta en fonction de la teneur en ions déterminant le potentiel. Le seul effet des ions indifférents est d'abaisser la valeur absolue du potentiel zéta. En ce qui concerne les ions spécifiquement adsorbés, leur effet est de modifier la valeur du point isoélectrique par rapport au point de charge nulle. Cependant, le schéma représenté sur cette figure est simplifié, car il est évident que l'augmentation de la force ionique va également induire une diminution de la valeur absolue du potentiel zéta.

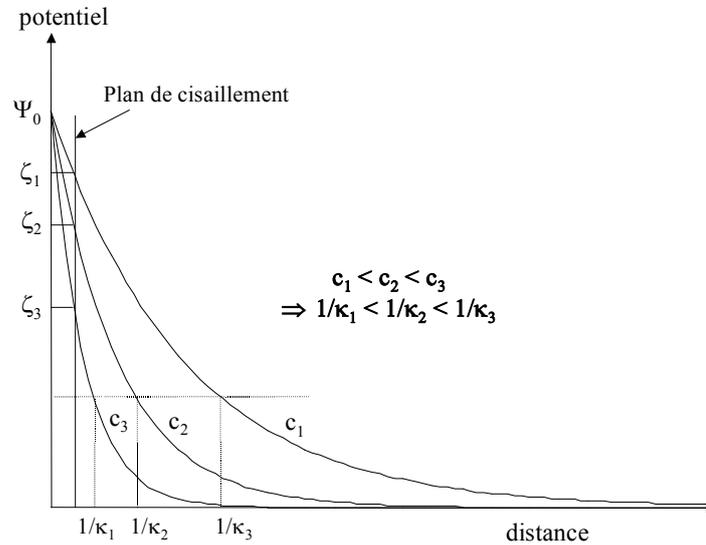


Figure 41. Influence de la concentration c en électrolyte indifférent sur la longueur de Debye ($1/\kappa$) et sur le potentiel zéta (ζ). Plus la concentration est élevée, plus l'épaisseur de la couche diffuse est petite et plus la décroissance du potentiel est rapide, conduisant à des valeurs de potentiel zéta plus faibles.

2. Conditions expérimentales

a) Préparation des suspensions

Pour la préparation des suspensions, deux C-S-H ont tout d'abord été synthétisés, l'un de rapport C/S = 1,5 et l'autre de rapport C/S = 0,66. Dans une deuxième étape, les solutions d'équilibre, constituées d'hydroxyde de calcium à différentes concentrations, ont été préparées indépendamment. Pour obtenir des concentrations en calcium entre 0,2 et 20 mmol/l, il a suffi de diluer une solution initiale saturée en chaux. Des solutions de concentrations plus faibles en Ca^{2+} ont pu être réalisées en additionnant une petite quantité de silicate de sodium (Na_2SiO_3 , $5\text{H}_2\text{O}$, Prolabo) à raison de 0,1 g pour 100 ml, soit une concentration de 0,0047 mol/l.

Pour l'étude des C-S-H purs, le solide encore humide a été introduit dans les solutions de manière à obtenir un rapport massique liquide / solide de 5000, calculé à partir de la masse sèche déterminée par perte au feu. Cette dilution extrêmement élevée est indispensable pour éviter toute interaction entre particules lors des mesures. De plus elle permet d'obtenir des suspensions relativement stables durant le temps d'acquisition. Le C-S-H de rapport C/S = 1,5 a été ajouté dans les solutions de concentration en calcium supérieure à 5 mmol/l, le C-S-H de C/S = 0,66 dans les solutions plus faiblement concentrées. Après mise à l'équilibre pendant une semaine, les suspensions ont été soumises aux ultrasons pendant cinq minutes, puis introduites dans la cellule de mesure. Les mesures de mobilité n'ont été effectuées qu'après mise à l'équilibre thermique dans l'appareil de zétamétrie (environ un quart d'heure).

Pour l'étude des C-S-H en interaction avec des sels d'alcalins, le sel a été introduit dans les solutions d'hydroxyde de calcium, en concentration connue, avant l'ajout du C-S-H. Le protocole suivi ensuite est le même que précédemment.

b) Paramètres utilisés pour les mesures de potentiel

L'appareil utilisé est un DELSA 440 de chez Coulter (DELSA : Doppler Electrophoretic Light Scattering Analyser). Le schéma de la cellule de mesure est présenté sur la Figure 42. La vitesse des particules est mesurée par effet Doppler, c'est-à-dire en analysant le déplacement en fréquence de la lumière diffusée. Cette technique, combinant l'électrophorèse et l'effet Doppler, est appelée "Electrophoretic Light Scattering" (E.L.S.). Le décalage Doppler est mesuré par hétérodynage sur 4 détecteurs, c'est-à-dire à partir de l'interférence entre la lumière diffusée par les particules, décalée en fréquence, et un faisceau de référence, de fréquence fixe proche de la fréquence de la lumière incidente arrivant sur les particules. A partir de la vitesse des particules, et connaissant la valeur du champ électrique imposé, le logiciel calcule la mobilité des particules puis le potentiel zéta grâce à la formule de Smoluchowski.

L'appareil mesure également la conductivité de la solution, qui permet d'ajuster l'intensité du courant électrique appliqué. Or l'une des limites majeures de la méthode est l'impossibilité de travailler avec des conductivités élevées. En effet, l'intensité maximale du courant est de 15 mA, afin d'éviter tout phénomène d'électrolyse. Si la solution est très concentrée, le champ électrique appliqué reste faible, ce qui conduit à des vitesses de déplacement des particules trop réduites pour atteindre une résolution suffisante. C'est pourquoi la concentration en sel introduit dans les suspensions ne dépasse pas 100 mmol/l.

Les mesures de mobilité des particules ne doivent pas être perturbées par le phénomène d'électroosmose. Il est alors nécessaire d'effectuer ces mesures à un plan dit stationnaire dans le capillaire, c'est-à-dire où le fluide a une vitesse rigoureusement nulle. Ces plans stationnaires (il y en a deux) se situent à une distance connue des deux surfaces du capillaire, donnée par le constructeur. Cependant, afin de minimiser les risques d'erreur sur le positionnement à l'intérieur du capillaire, un profil de mobilité a été déterminé sur toute l'épaisseur du capillaire. Ce profil a une allure parabolique, à partir duquel il est aisé de déterminer précisément le centre du capillaire, et ainsi la position exacte des plans stationnaires (Figure 43).

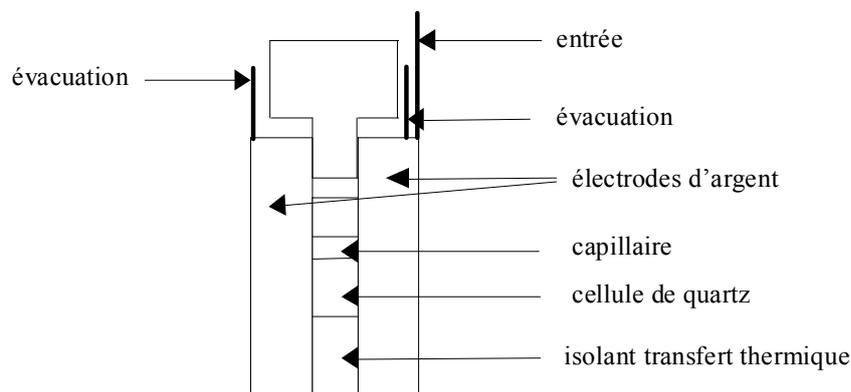


Figure 42. Schéma de la cellule de mesure DELSA 440. Dans chacune des électrodes d'argent est creusé un hémisphère servant de réservoir pour la suspension, la zone de mesure étant le capillaire situé entre les deux électrodes d'argent.

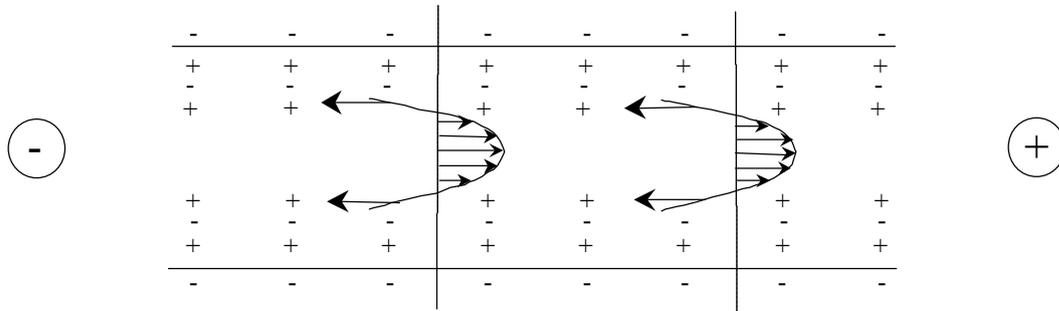


Figure 43. Schéma montrant le profil parabolique de déplacement du fluide dans le capillaire sous l'effet d'un champ électrique. L'intersection des traits en pointillés avec le profil parabolique représente un point stationnaire, pour lequel la mobilité du fluide est nulle.

c) Calcul du potentiel zéta à partir du profil de mobilité

Après la détermination du profil de mobilité à l'intérieur du capillaire, la méthode retenue a été le calcul direct du potentiel zéta, grâce à la relation de Smoluchowski, à partir de la mobilité calculée à l'un des deux plans stationnaires. En effet, la précision dans la détermination du potentiel zéta est nettement améliorée par rapport à une lecture directe sur l'appareil lorsque la mesure est réalisée au plan stationnaire.

d) Dosage des ions en solution

A la suite de la détermination du potentiel zéta, et après sédimentation des suspensions, la concentration en calcium a été mesurée par spectrométrie d'absorption atomique (Perkin-Elmer). En effet, la mise à l'équilibre des suspensions a pu induire des modifications notables de cette concentration. La première raison est l'équilibre chimique qui s'instaure entre le solide et sa solution, la deuxième raison est l'augmentation de la solubilité de la portlandite et des C-S-H en présence de sels d'alcalins (voir chapitre 1). Il a donc été nécessaire de doser le calcium pour connaître précisément sa teneur dans les différentes suspensions étudiées.

Deuxième partie : Résultats expérimentaux

1. Les C-S-H purs

a) Influence de la concentration en hydroxyde de calcium

Les C-S-H sont des solides en équilibre avec une solution plus ou moins riche en hydroxyde de calcium. Or la teneur en calcium de cette solution influe directement sur les propriétés structurales du solide (rapport C/S, longueur des chaînes, charge de surface, etc., voir chapitre 1). Il était alors intéressant d'étudier l'évolution du potentiel zéta en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium, afin de déterminer l'état de surface du solide et notamment sa charge. La courbe obtenue est présentée sur la Figure 44. Cette étude préliminaire a donné des résultats en accord avec ceux de Nachbaur et Coll.⁹⁹, confirmant ainsi que les ions calcium constituent des ions déterminant le potentiel pour la surface des C-S-H.

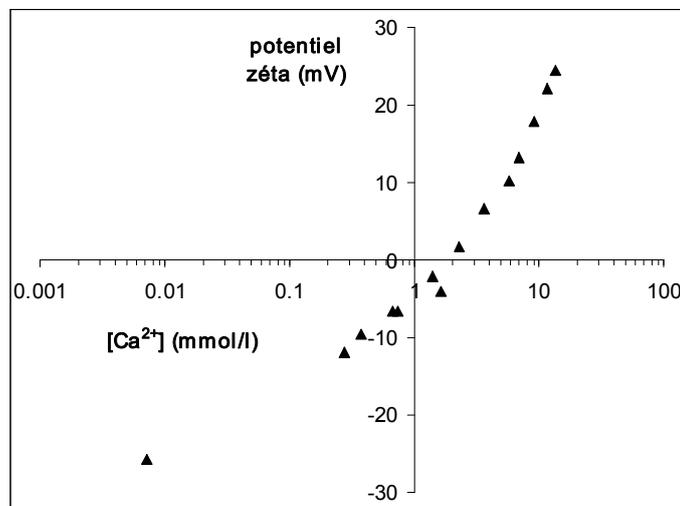


Figure 44. L'évolution du potentiel zéta avec la concentration en ions calcium dans la solution montre que le calcium est capable d'inverser la charge à la surface des C-S-H. Celle-ci est négative pour les faibles concentrations en calcium, puis devient positive au-delà du point de charge nulle situé à 2 mmol/l de calcium environ.

b) Evolution du pH

Pour tous les points compris entre 5 et 20 mmol/l de calcium, la concentration en ions silicates est négligeable et, pratiquement, on peut considérer que la solution d'équilibre est de l'hydroxyde de calcium, de pH fortement basique augmentant avec la concentration en calcium. Cependant, pour les concentrations plus faibles en calcium (de 0,2 à 5 mmol/l), l'équilibre de solubilité des C-S-H (voir

⁹⁹ NACHBAUR L., NKINAMUBANZI P.C., NONAT A. et MUTIN J.C. (1998), Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration, *Journal of Colloid and Interface Science*, **202**, 261-268

chapitre 1) impose une concentration plus significative en silicates. Le pH de la solution n'est alors plus directement lié à la concentration en calcium, mais est une fonction plus complexe de la composition de la solution. En ce qui concerne la solution contenant 0,01 mmol/l de calcium, du métasilicate de sodium a été ajouté. L'augmentation de la teneur en silicates diminue la concentration en calcium dans la solution en équilibre avec le C-S-H, tandis que le pH de la solution s'élève. Nachbaur et Coll.⁹⁹ ont par ailleurs montré que le sodium n'avait aucune interaction spécifique avec la surface du C-S-H, c'est pourquoi l'ajout de métasilicate de sodium ne perturbe pas le système.

2. Les C-S-H en présence d'ions alcalins

Dans l'objectif de mieux comprendre l'interaction des ions alcalins avec les C-S-H, une étude de l'évolution du potentiel zéta dans des solutions de chlorures d'alcalins a été menée. Les ions calcium ayant été définis comme des ions déterminant le potentiel, l'évolution du potentiel zéta a été tracée en fonction de la concentration en calcium dans la solution. L'allure des courbes $\zeta = f([\text{Ca}^{2+}])$ en présence d'alcalins, par comparaison avec la courbe de référence des C-S-H "purs", devrait ainsi permettre d'identifier le type d'interaction, chimique ou purement électrostatique, entre le C-S-H et l'ion en présence.

a) LiCl

La présence de LiCl dans la solution d'équilibre des C-S-H a pour conséquence de déplacer le point isoélectrique vers les plus fortes concentrations en calcium (environ 4 mmol/l). Pour une concentration en calcium donnée, le potentiel zéta est plus faible, en valeur algébrique, que dans le cas des C-S-H purs (Figure 45). Ce comportement semble plus marqué pour les faibles concentrations en calcium. Au-delà de 20 mmol/l de LiCl, une augmentation de la concentration en LiCl ne semble pas déplacer davantage le point isoélectrique.

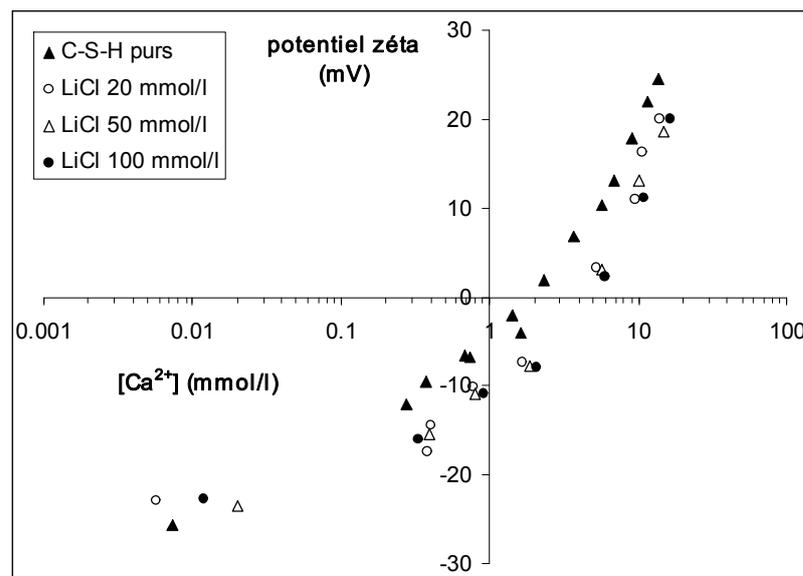


Figure 45 : Evolution du potentiel zéta en fonction de la concentration en calcium pour des C-S-H en solution dans LiCl à différentes concentrations.

b) NaCl

Le point isoélectrique est là aussi déplacé vers les plus fortes concentrations en calcium (Figure 46). Ce déplacement augmente avec la concentration en NaCl, mais reste faible, comparativement à celui induit par LiCl à la même concentration. En effet, le point isoélectrique est à 4 mmol/l pour LiCl, quelle que soit sa concentration, valeur qui n'est atteinte que pour 100 mmol/l de NaCl.

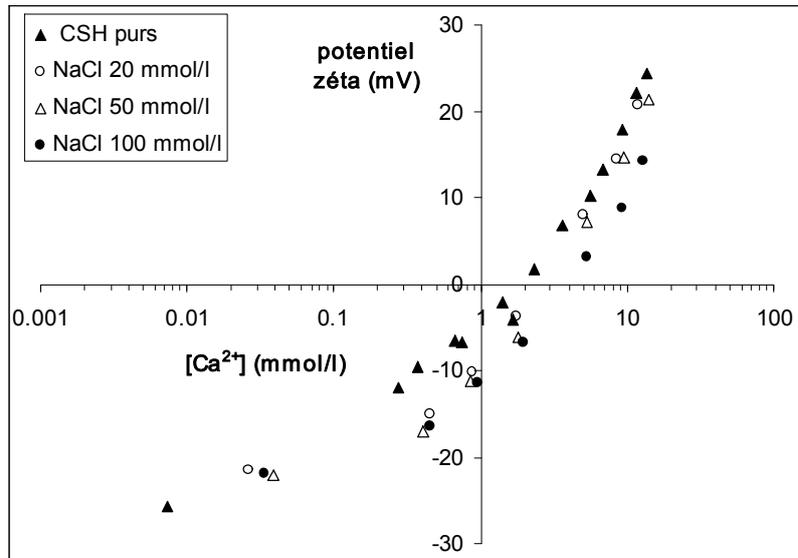


Figure 46 : Evolution du potentiel zéta en fonction de la concentration en calcium pour des C-S-H en solution dans NaCl à différentes concentrations.

c) CsCl

Dans le cas de CsCl, le déplacement du point isoélectrique est beaucoup plus marqué que pour les deux sels précédents, et il augmente notablement avec la concentration en sel (Figure 47). Pour 100 mmol/l de sel, le point isoélectrique est atteint pour une concentration en calcium de 7 mmol/l environ. De la même manière, la diminution du potentiel pour une concentration en calcium donnée est nettement plus accentuée que dans les deux cas précédents, et la concentration en sel semble avoir une influence plus notable également.

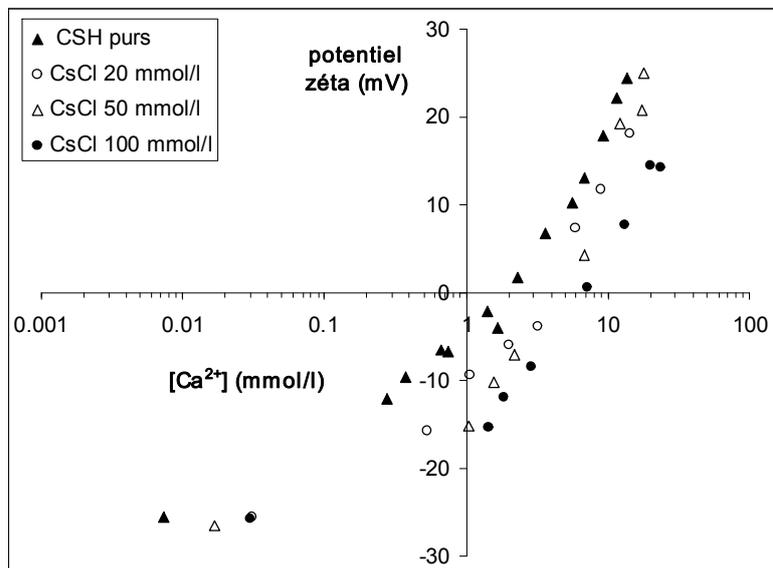


Figure 47 : Evolution du potentiel zéta en fonction de la concentration en calcium pour des C-S-H en solution dans CsCl à différentes concentrations.

Troisième partie : Interprétations

1. Influence du calcium

a) Ion déterminant le potentiel

Les mesures électrocinétiques ont permis de mettre en évidence le couplage intime existant entre la composition de la solution d'équilibre et l'état de surface du solide en suspension. Le calcium, capable d'inverser la charge à la surface des C-S-H, est un ion déterminant le potentiel. Cela peut se traduire au niveau chimique par un processus de complexation de surface, faisant intervenir une constante d'association du calcium sur les sites silanol Si-OH ionisés présents à la surface du solide. Bien qu'il s'agisse d'une approche macroscopique, la modélisation envisagée ne peut cependant être réalisée sans une bonne connaissance préalable de l'évolution structurale et interfaciale du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium en solution.

En raison de la structure en feuillets des C-S-H et de la variation de son rapport stœchiométrique C/S, il existe deux manières différentes d'envisager la surface des C-S-H¹⁰⁰ (voir Figure 48). La première possibilité consiste à dire que les ions calcium sont adsorbés spécifiquement sur les sites de surface des C-S-H (ils sont localisés dans la couche de Stern). La surface est alors définie par les chaînes silicatées. La couche de calcium se formant près de la surface serait de même nature que celles qui se trouvent à l'intérieur même des particules de solide, dans les interfeuillets. Les ions calcium occuperaient en fait des sites équivalents.

La seconde possibilité est de considérer que le calcium est un ion constitutif de la structure du C-S-H, qui lui confère une charge de surface variable selon sa concentration en solution. La surface des C-S-H contient alors à la fois les sites silanol et les ions calcium qui leur sont associés. Dans ce cas, un changement de concentration en ions calcium dans la solution induit une modification du rapport C/S dans le solide.

La position réelle de la surface des C-S-H n'est en réalité qu'un problème de définition, ces deux possibilités étant équivalentes pour le raisonnement qui suit. En d'autres termes, la position de la surface dépend seulement du choix que l'on fait de considérer que les ions calcium appartiennent à la surface minérale ou qu'ils sont localisés dans la couche de Stern.

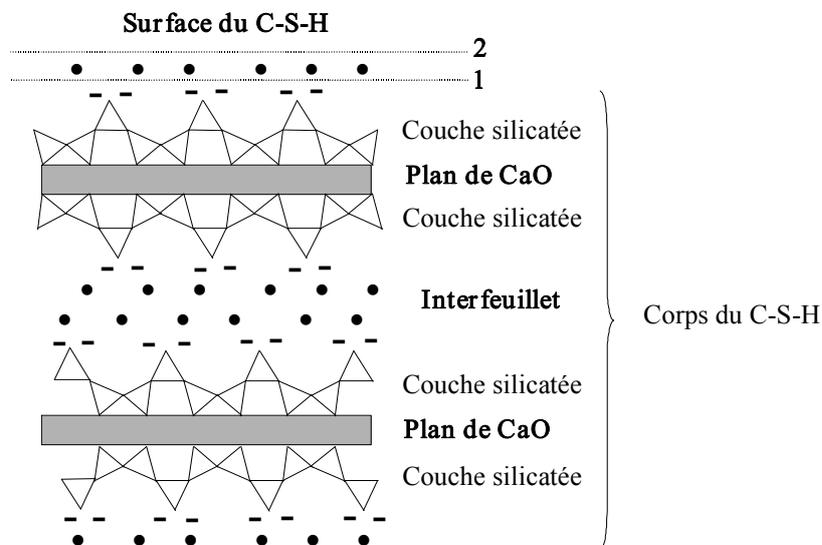


Figure 48 : Schéma structural d'un C-S-H, montrant les deux définitions possibles de la surface. 1: la surface, dont la charge dépend uniquement du pH et donc de l'ionisation des sites silanol, est constituée des couches silicatées sur lesquelles le calcium s'adsorbe spécifiquement. 2: la surface contient à la fois les couches silicatées et les ions calcium, et la charge de surface dépend aussi de la concentration en ions calcium.

b) Interprétation structurale

L'interprétation structurale qui suit fait appel à la description de la structure des C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium en solution, qui a été présentée dans le chapitre 1 et à laquelle le lecteur peut se référer.

¹⁰⁰ NACHBAUR L., NKINAMUBANZI P.-C., NONAT A. et MUTIN J.-C. (1997), Electrokinetic properties of C-S-H; relation with coagulation process, *Proceedings of Second RILEM Workshop on Hydration and Setting*, sous presse.

❖ Formation de la charge de surface

Aux faibles concentrations en hydroxyde de calcium (inférieures à 2 mmol/l), le rapport C/S dans le solide vaut 0,66 soit deux ions calcium pour trois silicium. Les chaînes sont "infinies" et la charge de surface est alors assurée par les tétraèdres pontants, qui possèdent deux atomes d'oxygène non liés. La solution d'équilibre des C-S-H étant très basique (pH \approx 10), les sites silanol Si-OH sont partiellement dissociés, conférant à la surface une charge négative. L'ionisation des sites silanol de surface peut être écrite sous la forme d'une loi d'action de masse, à laquelle est associée une constante d'équilibre.



$$\text{avec } K_1 = \frac{\{\text{SiO}^-\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{SiOH}\}}$$

où les accolades désignent les concentrations locales des différentes espèces (le chapitre 5 en donnera une description plus précise).

La charge de surface peut être évaluée pour les faibles concentrations en calcium à partir de la structure connue de la tobermorite (maille de Hamid, voir chapitre 1). La surface occupée par trois atomes de silicium vaut 41 \AA^2 , pour lesquels la charge est de $-2 e$. La charge de surface est donc proche de $-0,048 e/\text{\AA}^2$.

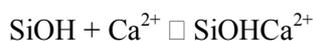
❖ Adsorption spécifique du calcium

Les ions calcium se complexent sur les sites de surface portés par les tétraèdres pontants (ligands SiO⁻), avec une constante d'association notée K_2 .



$$\text{avec } K_2 = \frac{\{\text{SiOCa}^+\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{SiOH}\}\{\text{Ca}^{2+}\}}$$

Il est également possible d'envisager la complexation du calcium sur les sites silanol SiOH selon la loi d'action de masse :



$$\text{avec } K_2' = \frac{\{\text{SiOHCa}^{2+}\}}{\{\text{SiOH}\}\{\text{Ca}^{2+}\}}$$

La modélisation présentée au chapitre 5 montrera cependant que la deuxième réaction écrite ci-dessus est largement minoritaire et que seule la première (de constante K_2) permet d'expliquer les tendances observées expérimentalement.

Lorsque la concentration en ions calcium en solution est faible (inférieure à 2 mmol/l), leur adsorption est insuffisante pour compenser complètement la charge négative due aux sites SiO⁻, et en l'absence d'autres ions spécifiquement adsorbés, la densité de charge de surface demeure négative, d'où la valeur négative du potentiel zéta pour ces concentrations en calcium. L'augmentation de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre conduit cependant à une diminution du potentiel

zéta en valeur absolue, signe d'une compensation progressive mais partielle de la charge de surface. Une augmentation parallèle du rapport C/S dans le solide est observée.

❖ Rupture des chaînes silicatées

Une augmentation supplémentaire de la concentration en hydroxyde de calcium (au-delà de 2 mmol/l) conduit à la rupture des chaînes silicatées par départ des tétraèdres pontants. Ceux-ci libèrent alors deux nouveaux sites silanol susceptibles d'accueillir de nouveaux ions calcium. Dans ce travail, ces sites sont supposés équivalents à ceux portés par les tétraèdres pontants, c'est-à-dire qu'ils possèdent la même réactivité.

La charge de surface globale du C-S-H n'est pas sensiblement modifiée par la rupture des chaînes. En effet, pour tout tétraèdre pontant éliminé, les deux charges négatives qu'il portait sont remplacées par deux nouvelles charges négatives, une à chaque extrémité des chaînes plus courtes ainsi formées (voir schéma Figure 49).

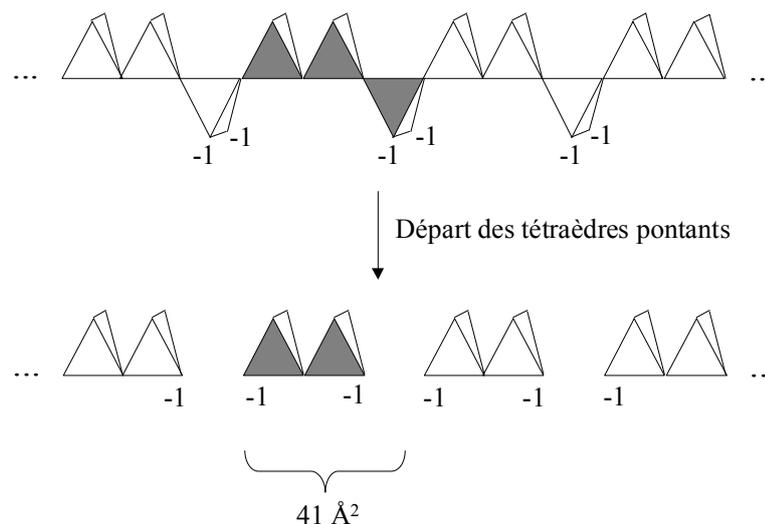


Figure 49. Représentation schématique de la rupture des chaînes dans les C-S-H.

La charge surfacique est donc toujours équivalente à deux charges négatives pour une surface de 41 Å², ce qui conduit à une valeur proche de -0,048 e/Å². Seul le taux d'ionisation des sites silanol évolue, car le pH augmente parallèlement à la concentration en calcium. Pour des concentrations proches de 20 mmol/l en calcium, le pH atteint une valeur de 12,5 et les sites de surface sont encore plus ionisés qu'aux faibles concentrations en calcium. Cependant, du fait de leur concentration élevée en solution, l'adsorption des ions calcium est alors telle qu'ils sont capables d'inverser la charge de surface, conduisant à des valeurs positives de potentiel zéta. La compensation de cet excès de charge positive est assurée par des ions OH⁻.

Sur la Figure 50 est représentée l'évolution probable de l'état de surface des C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre.

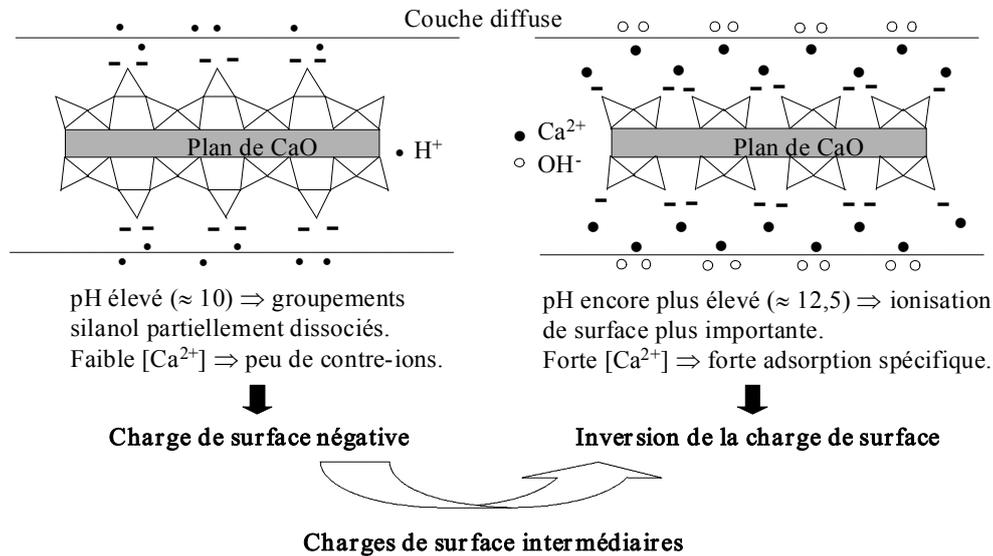


Figure 50 : Représentation schématique de l'évolution de l'état de surface des C-S-H en fonction du pH et de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre.

❖ Les difficultés rencontrées pour modéliser l'évolution du potentiel zéta

Pour rendre véritablement compte de l'état de surface du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium, dans l'objectif de calculer l'évolution du potentiel de surface, il faudrait en toute rigueur tenir compte de la solubilité des C-S-H, notamment aux faibles concentrations en calcium. En effet, les équilibres sont sensiblement modifiés par la présence de silicates en plus grande quantité, et la solution d'équilibre n'est alors plus une solution d'hydroxyde de calcium pure. Il serait alors nécessaire de prendre en compte les divers équilibres chimiques mis en jeu par la présence des silicates. En outre, l'évolution du potentiel zéta observée expérimentalement résulte également de phénomènes hydrodynamiques. Une modélisation correcte de la courbe d'évolution du potentiel zéta en fonction de la composition de la solution d'équilibre apparaît donc comme un problème difficile à résoudre dans le cas des C-S-H purs.

Dans le paragraphe suivant, une analyse de l'influence des cations alcalins sur le potentiel zéta des C-S-H est effectuée.

2. Influence des alcalins

Avant de conclure quant à la spécificité de l'interaction entre chlorures d'alcalins et C-S-H, il s'avère nécessaire d'exprimer le potentiel zéta dans la double couche en fonction de l'activité des ions calcium et non de leur concentration. En effet, comme il a été explicité précédemment, l'association des ions calcium avec la surface se traduit par une constante d'équilibre, définie à partir de potentiels chimiques et donc des activités des différentes espèces ioniques présentes en solution. Or le calcium étant un ion doublement chargé, son coefficient d'activité peut être significativement réduit par l'augmentation de la force ionique. Le calcul des coefficients d'activité du calcium dans les solutions de composition définie précédemment va maintenant être présenté.

a) Calcul des coefficients d'activité

❖ Définitions

Tous les calculs d'activité ont été réalisés avec le logiciel PHREEQC¹⁰¹, logiciel de spéciation permettant de modéliser les comportements de nombreux composés minéraux dans des solutions relativement concentrées (complexation de surface, propriétés de la double couche, dissolution - précipitation, etc.). Pour calculer l'activité du calcium en solution, la formule de Debye-Hückel a été utilisée :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu$$

où A et B sont des constantes dépendantes uniquement de la température, a_i^0 et b_i sont des paramètres spécifiques de chaque ion i considéré, dépendants de sa taille et de son énergie d'hydratation, z_i est la charge ionique de l'espèce i , et μ est la force ionique de la solution.

L'activité est alors définie par $a_i = \gamma_i \times c_i$ où c_i est la molalité ionique de l'espèce i (c'est-à-dire sa concentration exprimée par unité de masse de solvant).

❖ Cas du césium

Dans le logiciel PHREEQC, parmi les alcalins, seuls Li^+ , Na^+ et K^+ font partie de la base de données. Il a donc été nécessaire de déterminer pour Cs^+ les coefficients spécifiques a_i^0 et b_i , qui ne sont pas disponibles non plus dans la littérature existante. Pour cela, à partir des paramètres connus pour les autres alcalins, et à partir des rayons hydratés et des énergies d'hydratation des ions¹⁰² (Tableau 11), une tendance sur la série des alcalins a été mise en évidence (voir Figure 51) afin d'estimer la valeur des paramètres du césium.

Cation alcalin	Rayon hydraté (Å)	Énergie d'hydratation (kJ/mol)	paramètre de taille d'ion a_i^0
Li^+	3,82	506	6
Na^+	3,58	421	4
K^+	3,31	342	3,5
Cs^+	3,29	280	<i>3,2</i>

Tableau 11. Paramètres ioniques d'hydratation des différents alcalins. La valeur estimée de a_i^0 pour le césium est indiquée en italique, tandis que b_i est pris égal à 0, en accord avec les valeurs prises par PHREEQC pour les autres alcalins.

¹⁰¹ PARKHURST D.L. (1995), *User's guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations*, U.S. Geological survey, Water-resources Investigations Report 95-4227.

¹⁰² CONWAY B. E. (1981), *Ionic hydration in Chemistry and Biophysics*, Studies in Physical and Theoretical Chemistry 12, Elsevier : Amsterdam.

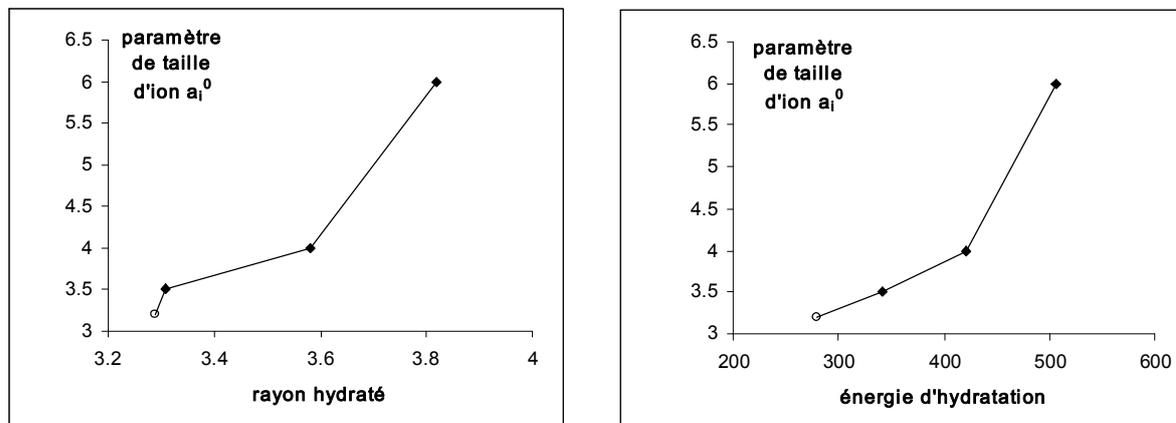


Figure 51. Evolution du paramètre ionique de taille a_i^0 en fonction de l'énergie d'hydratation et du rayon hydraté des différents cations alcalins. La valeur estimée pour le césium est de 3,2 et le point correspondant sur les graphes est repéré d'une marque ronde non colorée.

❖ Calcul des activités

Ces valeurs estimées pour les paramètres ioniques du césium étant introduites dans la base de données de PHREEQC, les calculs d'activités du calcium dans les différentes solutions envisagées est alors possible, à partir simplement des concentrations des divers ions en présence (y compris le métasilicate de sodium s'il y a lieu) et en imposant la compensation des charges dans la solution par les ions hydroxyle. Les espèces silicatées ne sont pas prises en compte dans ce calcul : la solution est considérée comme étant une solution d'hydroxyde de calcium. L'erreur induite par cette approximation est négligeable aux fortes concentrations en calcium, cependant elle devient significative aux plus faibles concentrations (< 5 mmol/l). Néanmoins, le calcul exact peut devenir extrêmement complexe en raison de l'équilibre de solubilité des C-S-H, et l'approximation faite ici se justifie par une incertitude somme toute relativement faible par rapport à toutes les erreurs reliées aux autres modèles qui sont utilisés, notamment celui du calcul du potentiel zéta à partir des mobilités électrophorétiques. Un calcul plus complexe de l'activité du calcium en solution ne se justifie donc pas dans ce contexte.

b) Expression de ζ en fonction de l'activité du calcium

Une fois toutes les activités en calcium estimées dans les diverses solutions d'équilibre étudiées, le potentiel zéta mesuré est alors reporté en fonction de l'activité du calcium. Les courbes obtenues sont représentées sur la Figure 52.

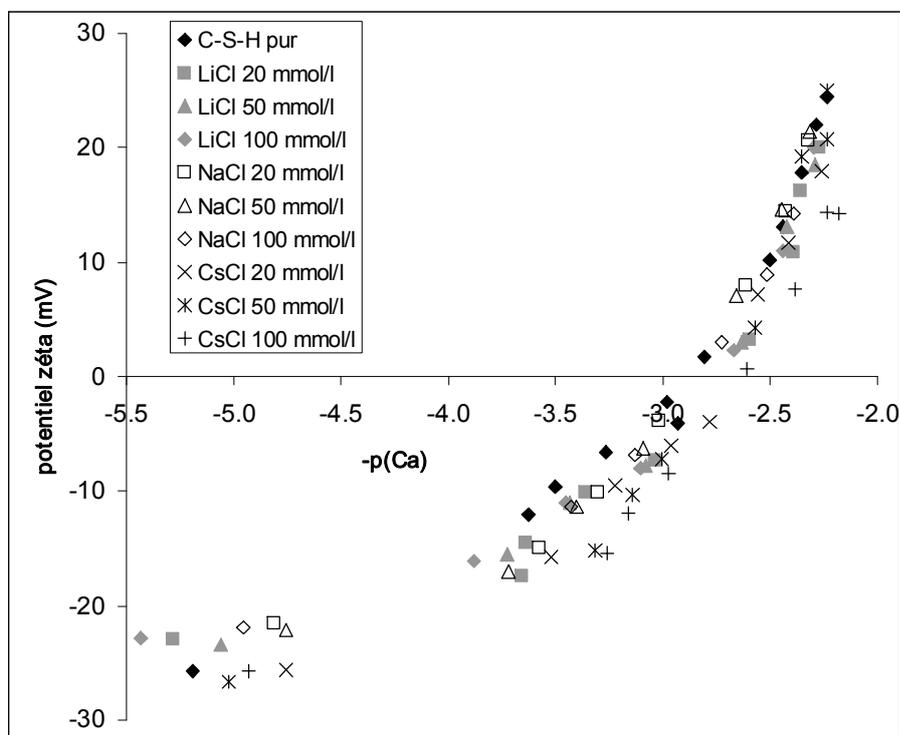


Figure 52. Evolution du potentiel zéta en fonction de l'activité du calcium dans la solution d'équilibre.

Ces courbes confirment l'effet notable de la force ionique sur l'activité des ions calcium. Celle-ci est nettement diminuée en présence d'alcalins (le coefficient d'activité peut être inférieur à 0,5), et ainsi le déplacement apparent du point isoélectrique, observé en fonction de la concentration, n'apparaît plus aussi clairement que précédemment. De réelles conclusions peuvent désormais être tirées quant à la nature des interactions entre chlorures d'alcalins et C-S-H.

c) Lithium et sodium : cations indifférents

En présence de chlorures de lithium et de sodium, aucun déplacement notable du point isoélectrique n'est observé sur le graphe de la Figure 52. Ainsi, ces deux sels se comporteraient comme des électrolytes indifférents vis-à-vis de la surface des C-S-H. Leur seul effet est d'abaisser considérablement l'activité des ions calcium, sans que l'interface solide - solution en soit significativement affectée. Cependant, sur toute la gamme d'activité en calcium étudiée, aucune diminution en valeur absolue du potentiel zéta n'est observée. La force ionique élevée des solutions devrait entraîner une compression de la double couche, et donc une décroissance plus rapide du potentiel dans la couche diffuse, conduisant à un abaissement du potentiel zéta (voir Figure 41). Ce n'est apparemment pas le cas dans cette étude, probablement en raison des valeurs faibles de potentiel zéta (comprises entre -30 et +30 mV).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Nachbaur et Coll.⁹⁹ qui montraient que, de la même manière, NaOH et KOH se comportent comme des électrolytes indifférents vis-à-vis de la surface des C-S-H. Les cations Li^+ , Na^+ et K^+ , ainsi que les ions chlorures, n'ont donc apparemment aucune interaction spécifique avec la surface des C-S-H.

d) Adsorption spécifique du césium

❖ Observations expérimentales

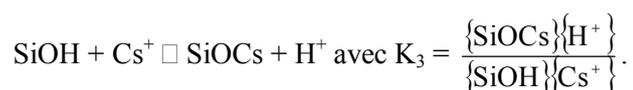
La légère modification du point isoélectrique en présence de chlorure de césium laisse supposer une adsorption spécifique faible des ions sur les C-S-H. Le point isoélectrique est déplacé vers les plus fortes activités en calcium, c'est-à-dire qu'il faut plus de calcium pour neutraliser la charge de surface en présence de sel qu'en son absence. La densité de charge positive à la surface des C-S-H a donc diminué par la présence de CsCl. Cette observation se corrèle avec la diminution de la valeur algébrique du potentiel zéta pour une activité donnée en calcium. Ainsi, la charge de surface est rendue "plus négative" par ajout de CsCl.

❖ Interprétations possibles

Deux hypothèses peuvent alors être émises. La première est l'adsorption d'ions chlorures à la surface du C-S-H. Ceux-ci pourraient se lier aux ions calcium lorsque ceux-ci sont complexés sur les sites de surface, comme cela a été observé avec les ions sulfates⁹⁹. Cependant, dans ce cas, le même phénomène devrait être observé pour NaCl et LiCl. Ce n'est pas ce qui est expérimentalement observé, c'est pourquoi cette première hypothèse n'est pas retenue.

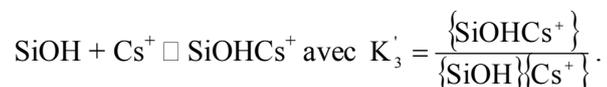
L'hypothèse la plus plausible, et qui a par conséquent été retenue dans ce travail, est une interaction spécifique des ions césium avec les C-S-H. La diminution du potentiel semble plus prononcée pour les faibles activités en calcium, lorsque les ions césium sont largement en excès par rapport aux calcium dans la solution. Au contraire, lorsque l'activité du calcium augmente et devient du même ordre de grandeur que celle des ions césium, le potentiel zéta reste proche de sa valeur dans une solution d'hydroxyde de calcium pure. Cette observation expérimentale, reliée à la très légère modification du point isoélectrique, montre que leur affinité pour la surface est beaucoup moins marquée que celle des ions calcium. Ainsi, l'adsorption du césium ne peut alors avoir lieu que dans la mesure où les ions césium sont en quantité suffisante par rapport aux calcium. Ces résultats mettent donc en évidence une compétition entre les ions calcium et césium, probablement pour les mêmes sites silanol de surface. Un mécanisme plausible pourrait être la substitution d'un ion calcium par un césium sur ces sites, abaissant la densité de charge positive au voisinage de la surface (couche de Stern), et expliquant ainsi la diminution du potentiel zéta pour une même valeur de la concentration en calcium dans la solution.

Il est ainsi possible de définir une constante d'association des césium pour la surface, dont la valeur est beaucoup plus faible que celle des ions calcium, selon la réaction suivante :



Un tel schéma réactionnel a pu être confirmé à la fois par RMN du solide (voir chapitre 4) et par la modélisation des isothermes d'adsorption (voir chapitre 5). La meilleure affinité du césium pour la surface par rapport au lithium et au sodium, serait quant à elle, par analogie avec les smectites, reliée à l'énergie d'hydratation de ces ions, aspect qui sera développé dans le paragraphe 3, et confirmé au chapitre 4 au cours de l'étude par RMN du solide.

Remarque : Comme pour le calcium, il est également possible d'envisager la réaction suivante :



La modélisation montrera cependant qu'une telle réaction ne peut être envisagée (voir chapitre 5).

❖ Concentration élevée en chlorure de césium

Aux fortes concentrations en chlorure de césium (100 mmol/l), on observe une nette diminution du potentiel zéta pour des activités en calcium cependant élevées. Ce comportement peut avoir trois origines. La première est la possibilité d'une adsorption du césium sur les sites de surface, malgré les fortes concentrations en calcium, due simplement à la forte teneur en ions césium dans la solution d'équilibre. La deuxième origine peut être la compression de la double couche en présence de forces ioniques élevées (effet de sel), conduisant à une diminution plus rapide du potentiel dans la couche diffuse et donc à un potentiel zéta plus faible. La troisième hypothèse est la non validité de l'équation de Smoluchowski dans ces solutions concentrées, induisant une déviation du modèle de calcul du potentiel zéta par rapport aux valeurs expérimentales. Par comparaison avec les expériences menées sur NaCl et LiCl, où ce comportement aux fortes concentrations n'apparaît pas, il est probable que la première supposition soit la plus pertinente.

❖ Hypothèse d'une modification structurale des C-S-H

Les deux hypothèses précédemment décrites pour expliquer la modification du potentiel zéta (adsorption spécifique des chlorures ou des cations césium) supposent une interaction de surface entre les sites des C-S-H et les ions de la solution. Néanmoins, il existe une troisième hypothèse, celle d'une modification structurale induite par la présence des ions (substitution à l'intérieur même des feuillets, polymérisation des chaînes silicatées, etc.). C'est pourquoi, avant de pouvoir valider toute réaction chimique entre les alcalins et les C-S-H, puis de modéliser l'évolution du potentiel en présence des différents ions, il a été nécessaire de vérifier par une étude structurale sur le solide que les chlorures d'alcalins n'étaient pas susceptibles de modifier la structure des C-S-H, et que leur interaction était purement interfaciale. Cette étude structurale sera présentée dans le chapitre 4.

e) Conclusion

Les mesures électrocinétiques sur les C-S-H au contact de sels d'alcalins mettent en évidence des différences notables de comportement entre les trois alcalins étudiés, conduisant à l'hypothèse d'une interaction entre alcalins et C-S-H plutôt qu'entre chlorures et C-S-H. L'affinité du césium pour les C-S-H semble nettement plus marquée que celle du sodium et du lithium, qui se comportent comme des ions indifférents vis-à-vis de la surface des C-S-H. Ces résultats sont en cohérence avec les isothermes d'adsorption présentées au chapitre 2.

Intéressons-nous maintenant à différents travaux relativement similaires réalisés sur d'autres matériaux, notamment les argiles et la silice. Les interprétations proposées dans ces différents travaux permettront de mettre en lumière d'autres aspects des phénomènes mis en jeu dans l'interaction des alcalins avec les C-S-H. Un bilan sera ensuite effectué, et une conclusion concernant l'analogie avec les smectites sera donnée.

3. Apport de la littérature

a) **Études électrocinétiques sur les smectites et comparaison avec les C-S-H**

Le potentiel zéta des smectites est en général toujours négatif dans une gamme de pH allant de 2 à 12. La mobilité négative des particules d'argile augmente avec le pH ainsi qu'avec l'adsorption d'anions. Cependant, ces particules deviennent moins négatives lorsque l'affinité pour la surface des cations compensateurs augmente.

❖ Les différences de comportement entre alcalins

La différence de comportement entre alcalins, relevée dans le cadre de notre étude sur les C-S-H, semble être en accord avec les données issues de la littérature sur les smectites. En effet, les cations monovalents les plus fortement hydratés (Li^+ et Na^+) se lient moins fortement à la surface argileuse, donnant naissance à des potentiels plus élevés en valeur absolue (c'est-à-dire plus négatifs), alors que les ions moins hydratés (Rb^+ , Cs^+) se lient plus fortement à la surface donnant lieu à des potentiels plus faibles^{103,104} (moins négatifs). Ainsi, comme dans les smectites, le comportement des alcalins vis-à-vis de la surface des C-S-H pourrait être lié à l'énergie d'hydratation des cations.

Dans les smectites, le potassium, perdant sa sphère d'hydratation et se logeant dans l'interfeuillet, crée des ponts entre les couches silicatés, qui ont alors tendance à se rapprocher les unes des autres^{105,106}. Ce comportement du potassium vis-à-vis des smectites est plus proche de celui du césium que de celui des ions alcalins de plus petite taille. Ce travail n'a pas porté sur l'interaction du potassium avec les C-S-H, mais il serait intéressant de vérifier s'il se comporte plutôt comme le césium (à l'image de ce qui se produit dans les smectites), ou comme de sodium et le lithium (ce que semblerait montrer le travail de Nachbaur et Coll.⁹⁹, ainsi que celui de Hong et Glasser¹⁰⁷), vis-à-vis de la surface des C-S-H.

❖ Influence de la valence du cation

La mobilité change peu avec la concentration en cations faiblement chargés, cependant son signe peut être inversé par des cations fortement adsorbés ou très chargés¹⁰⁸. Ainsi, lorsque la smectite est conditionnée dans un électrolyte indifférent de même valence que les cations compensateurs, le potentiel zéta est très faiblement modifié. Par ailleurs, les smectites homoioniques contenant des cations divalents dans leur interfeuillet présentent un potentiel zéta plus faible en valeur absolue que les échantillons contenant des cations monovalents. Ainsi, des potentiels très faibles en valeur absolue ont été relevés pour des argiles calciques, suggérant une adsorption considérable dans la couche de

¹⁰³ HORIKAWA Y., MURRAY R.S. et QUIRK J.P. (1988), The effect of electrolyte concentration on the zeta potentials of homoionic montmorillonite and illite, *Colloids and surfaces*, **32**, 181-195

¹⁰⁴ CHAN D. Y. C., PASHLEY R. M. et QUIRK J. P. (1984), *Clays and Clay Minerals* **32**, 131

¹⁰⁵ SAWHNEY B.L. (1970), Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure, *Clays and Clay Minerals*, **18**, 47-52

¹⁰⁶ SAWHNEY B.L. (1972), Selective sorption and fixation of cations by clay minerals : a review, *Clays and Clay Minerals*, **20**, 93-100

¹⁰⁷ HONG S.Y. et GLASSER F.P. (1999), Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1893-1903

¹⁰⁸ SWARTZEN-ALLEN S.L. et MATIJEVIC E. (1974), Surface and Colloid Chemistry of clays, *Chemical Reviews*, **74**(3), 385-400, et références incluses.

Stern. De plus, un échange cationique avec un cation de valence plus élevée diminue encore la valeur absolue du potentiel zéta, et peut aller jusqu'à inverser la charge¹⁰⁹.

Güngör et Dilmac¹¹⁰ ont mesuré le potentiel zéta de smectites sodiques ou calciques (dont la structure est de type montmorillonite) en fonction de la nature et de la concentration de l'électrolyte en présence (NaCl ou CaCl₂). Ainsi, lorsque la concentration en chlorure de sodium augmente dans l'électrolyte en contact avec les smectites, le potentiel zéta, négatif, augmente en valeur absolue (Figure 53). Ce résultat est interprété par les auteurs par un échange de cations tels que Ca, Al présents près des bordures de particules, par les cations sodium de grande mobilité et en concentration plus élevée. Le remplacement de ces ions fortement chargés par des ions sodium portant une charge plus faible diminue la densité de charge positive à la surface des particules. La surface acquiert alors un caractère plus négatif. Au contraire, le potentiel zéta diminue en valeur absolue lorsque la concentration en CaCl₂ augmente dans la solution électrolytique (Figure 53), signe d'une affinité plus forte du calcium pour la surface, qui compense donc plus efficacement les charges négatives.

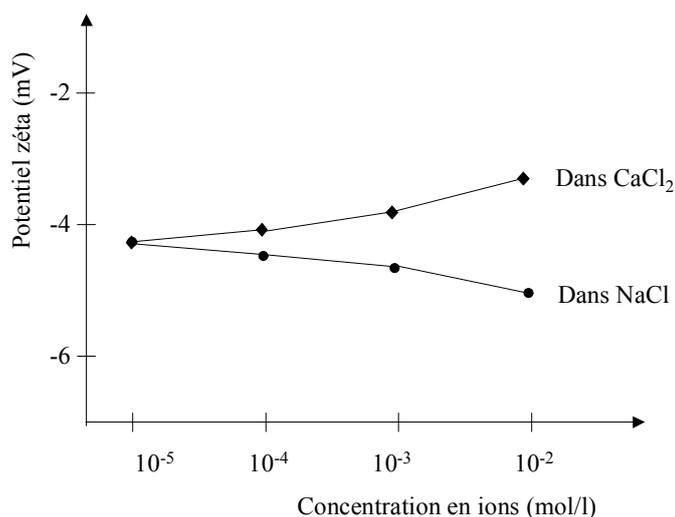


Figure 53. Potentiel zéta d'une smectite calcique en fonction de la concentration en ions sodium ou calcium dans la solution électrolytique en contact avec le solide (d'après les données de Güngör et Dilmac).

Ces résultats semblent corroborer nos interprétations et alimenter l'analogie proposée entre C-S-H et smectites. En effet, la mobilité des particules de C-S-H est peu modifiée par les ions monovalents, alors que le calcium, doublement chargé et fortement lié, est capable d'inverser le signe de la charge de surface. De plus, à la surface des smectites, des cations monovalents tels le sodium sont capables de s'échanger avec des cations plus fortement chargés tels le calcium ou l'aluminium, ce qui semble être également le cas dans les C-S-H, au moins pour le césium.

b) Études électrocinétiques sur la silice et comparaison avec les C-S-H

Le comportement des C-S-H en contact avec des sels d'alcalins mérite également d'être comparé avec celui de la silice pure, dans la mesure où les sites silanol présents à la surface des C-S-H peuvent

¹⁰⁹ THOMAS F., MICHOT L.J., VANTELON D., MONTARGES E., PRELOT B., CRUCHAUDET M. et DELON J.F. (1999), Layer charge and electrophoretic mobility of smectites, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **159**, 351-358

¹¹⁰ GUNGOR N. et DILMAC S. (1996), Difference in the influence of Na and Ca ions on the zeta potentials of Anatolian Bentonitic clays, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **26**, 93-101

s'apparenter à ceux qui se trouvent à la surface de la silice. Certaines propriétés des C-S-H vis-à-vis de l'adsorption de cations pourraient ainsi être comparables à celles observées pour la silice.

Tout d'abord, des mesures électrocinétiques réalisées sur la silice en contact avec diverses solutions salines¹¹¹ ont montré, en présence de CaCl_2 , une inversion possible de la charge de surface, devenant positive vers $\text{pH} = 10$. Par ailleurs, pour des pH inférieurs et toujours en présence de CaCl_2 , la mobilité négative de la silice est renforcée par la présence de chlorure de sodium, suggérant un échange d'ions calcium par du sodium au niveau de la couche de Stern. Cette interprétation est en accord avec celle émise pour les C-S-H dans le cas du césium.

Par ailleurs, Sonnefeld¹¹² a réalisé un modèle électrostatique pour la surface de la silice en interaction avec différents chlorures d'alcalins. L'objectif était de simuler ses résultats expérimentaux¹¹³, concordants avec ceux plus anciens de Tadros et Lyklema¹¹⁴, qui révélaient que la densité de charge de surface de la silice dans des solutions d'électrolytes alcalins, déterminée par des mesures potentiométriques, devenait de plus en plus négative de Li^+ jusqu'à Cs^+ .

Il a tout d'abord montré qu'il n'existait pas d'adsorption spécifique entre les cations alcalins et la surface silicatée, en utilisant un modèle de complexation de surface. Il a ensuite conclu que le modèle capable de simuler le plus correctement les résultats expérimentaux était en fait un modèle de couche de Stern. Pour prendre en compte les différences expérimentalement observées entre les cations alcalins, il a introduit dans son modèle des différences dans l'épaisseur de la couche de Stern, diminuant de Li^+ jusqu'à Cs^+ en accord, pour l'ordre et la valeur, avec le rayon des cations hydratés (qui diminue lorsque le rayon ionique augmente). Ceci conduit à un potentiel à l'extrémité de la couche de Stern (ou au début de la couche diffuse) qui augmente en valeur absolue de Li^+ jusqu'à Cs^+ .

En effet, le potentiel de surface calculé est approximativement le même dans chaque cas. La décroissance de potentiel entre la surface et le plan de Stern est alors uniquement fonction de l'épaisseur de la couche de Stern. Lorsque cette épaisseur est faible, ce qui est le cas pour des cations peu hydratés comme Cs^+ , le potentiel de Stern est plus élevé que lorsque l'épaisseur est grande, ce qui est le cas pour des cations fortement hydratés comme Li^+ . Ce potentiel de Stern est directement relié à la densité de charge de surface mesurée effectivement par titrage potentiométrique. Une approche similaire à celle de Sonnefeld avait déjà été envisagée par Spitzer¹¹⁵.

Même si le césium ne semble pas se lier spécifiquement à la surface de la silice, la tendance observée par Sonnefeld est en accord avec ce qui est observé sur les C-S-H, et souligne également l'influence notable de l'état d'hydratation des ions sur leur interaction avec une surface silicatée chargée.

¹¹¹ OTTEWILL R.H. (1983), Chemistry of colloidal silicates and cements, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A310**, 67-78

¹¹² SONNEFELD J. (1995), Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions. Part II. Evaluation of the surface charge density constants, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 932-938

¹¹³ SONNEFELD J., GOBEL A. et VOGELSBERGER W. (1995), Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions. Part I. Experimental results, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 926-931

¹¹⁴ TADROS T.F. et LYKLEMA J. (1968), Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 267-275

¹¹⁵ SPITZER J.J. (1992), Electrostatic calculations on colloids with planar and spherical charge distributions, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 1147-1158

c) Phénomènes de corrélations entre les ions

Rappelons ici la contribution notable des interactions ioniques dans la solution aqueuse en contact avec le solide, mise en évidence par la diminution significative de l'activité du calcium en présence de fortes concentrations en électrolyte. Si ces interactions entre les ions sont si fortes en solution, il est à prévoir qu'au niveau de l'interface, c'est-à-dire dans la double couche électrique, elles jouent un rôle important dans les phénomènes électrostatiques mis en jeu.

❖ La théorie AHNC

Le modèle de double couche décrit dans la première partie est dit "modèle primitif". Pour résoudre ce modèle, c'est-à-dire calculer les profils de potentiel et de force électrostatiques au voisinage de la surface chargée, plusieurs théories ont été proposées. La première, dite de "champ moyen" et utilisant les équations de Poisson et Boltzmann, considère que l'introduction d'un ion dans le système ne perturbe pas le champ de potentiel subi par les autres ions présents à l'interface. Il s'agit d'une approximation valable seulement si la charge de l'ion est faible et ponctuelle. D'autres théories ont ensuite été développées pour tenir compte des corrélations entre espèces chargées : les ions sont alors considérés de taille finie et subissent des interactions de la part des autres ions. La première théorie mise au point a été la modélisation Monte Carlo (par Guldbrand et Coll.¹¹⁶), suivie de très près par la théorie AHNC (proposée par Kjellander et Marcelja^{117,118,119,120}), qui va être décrite brièvement maintenant.

La théorie AHNC ("Anisotropic Hypernetted Chain Theory") permet de calculer les différentes corrélations existant entre les espèces chargées, ions ou surfaces. Cette théorie permet, entre autres, d'expliquer des phénomènes électrostatiques curieux, comme l'attraction de deux surfaces de même charge en présence d'ions divalents. Elle rend également compte des différences notables de comportements des ions proches de la surface en fonction de leur diamètre ionique. En effet, lorsque le diamètre des contre-ions augmente, la charge de surface effective a tendance à devenir supérieure à la charge réelle portée par la surface (en valeurs absolues). Parallèlement, une augmentation du potentiel de couche diffuse est observée. Comment ce phénomène peut-il se produire ?

Les ions situés à une grande distance d'une interface fortement chargée "voient" une charge de surface réduite, car l'accumulation des contre-ions neutralise une partie de la charge de surface réelle. La charge effective est alors une mesure de la force avec laquelle une charge donnée va interagir avec une particule chargée dans une solution électrolytique¹²¹. Dans la théorie de Gouy-Chapman (GC) ou théorie de Poisson-Boltzmann non linéaire, une première approche de la charge effective peut être faite. Pour prendre en compte le diamètre fini a des ions, il est usuel d'exclure les ions de la zone comprise entre la surface chargée et une distance, égale à $a/2$, correspondant au rayon ionique. Cette

¹¹⁶ GULDBRAND L., JONSSON B., WENNERSTROM H. et LINSE P. (1984), Electrical double layer forces. A Monte-Carlo study, *J. Chem. Phys.*, **80**(5), 2221-2228

¹¹⁷ KJELLANDER R. et MARCELJA S. (1984), Correlation and image charge effects in electric double layers, *Chemical Physics Letters*, **112**(1), 49-53

¹¹⁸ KJELLANDER R. et MARCELJA S. (1986), Double-layer interaction in the primitive model and the corresponding Poisson-Boltzmann description, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1230-1232

¹¹⁹ KJELLANDER R., MARCELJA S., PASHLEY R.M. et QUIRK J.P. (1988), Double-layer ion correlation forces restrict calcium-clay swelling, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6489-6492

¹²⁰ KJELLANDER R. et MARCELJA S. (1988), Attractive double-layer interactions between calcium clay particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **126**(1), 194-211

¹²¹ ENNIS J., MARCELJA S. et KJELLANDER R. (1996), Effective surface charge for symmetric electrolytes in the primitive model double layer, *Electrochimica Acta*, **41**(14), 2115-2124

distance représente le point d'approche maximale du centre d'un ion vers la surface. Le profil de potentiel est alors décalé de $a/2$ depuis la surface, ce qui revient à dire que le potentiel de surface dans cette configuration est supérieur à celui calculé sans tenir compte de cette distance d'exclusion. Cette théorie néglige néanmoins toutes les corrélations entre les ions et tous les effets de taille finie, excepté dans la zone proche de la surface (distance inférieure à $a/2$). Les corrélations entre ions doivent cependant être prises en compte si on considère des solutions concentrées et des charges de surface élevées, et c'est ce qui est fait dans la théorie AHNC.

❖ Explication phénoménologique

La théorie AHNC étant extrêmement complexe à expliquer en quelques lignes, le lecteur intéressé est renvoyé aux différents articles précédemment cités de Kjellander et Marcelja. Dans ce paragraphe, seuls quelques aspects vont être présentés, afin d'éclairer qualitativement les résultats auxquels aboutit cette théorie.

Considérons tout d'abord les corrélations ioniques d'un point de vue électrostatique. Près d'une surface non chargée, un ion voit d'un côté son nuage ionique, qui a une charge opposée à la sienne, de l'autre aucune charge. L'ion subit donc une force répulsive qui l'entraîne loin de la surface. Lorsque la charge de surface augmente, les contre-ions sont attirés par la surface, mais l'effet de corrélation répulsif réduit cette attraction. Lorsque la charge de surface augmente encore, l'effet répulsif est éliminé sauf pour les ions virtuellement en contact avec la surface. Pour les contre-ions adjacents à la surface mais pas en contact avec elle, les corrélations ioniques donnent au contraire lieu à une attraction supplémentaire. Ceci est dû au fait que la région entre l'ion et la surface est dépourvue de contre-ions à cause de la répulsion entre ces contre-ions, et la charge de surface est alors exposée. Chaque contre-ion proche de la surface est donc plus fortement attiré par la surface que lorsque les corrélations ioniques sont négligées (théorie de Gouy-Chapman). Tous ces effets de corrélations électrostatiques vont influencer sur la charge effective.

En outre, il faut aussi prendre en compte un effet de volume d'exclusion autour des ions, dû aux interactions entre cœurs durs : il s'agit alors de phénomènes d'ordre stérique. Considérons une surface non chargée plongeant dans un électrolyte 1:1 de concentration élevée ($> 0,5$ M). Autour des ions et contre la surface existe un volume de liquide dans lequel les autres ions ne peuvent pénétrer du fait de leur taille finie (volume d'exclusion). Or ce volume est minimisé lorsque la densité d'ions au contact de la surface est maximale (déplétion). Cette densité d'ions au contact d'une surface non chargée est proportionnelle au coefficient osmotique (théorème de contact). Or le coefficient osmotique augmente avec la taille de l'ion pour une même concentration en électrolyte dans le réservoir. Par conséquent, plus le diamètre des ions est grand, plus la concentration en contre-ions est élevée à la surface.

Pour des charges de surface faibles, il existe une force répulsive repoussant les ions de la surface, due aux corrélations électrostatiques entre les ions. Lorsque la charge de surface augmente, cette force devient attractive pour la plupart des ions situés près de la surface. Cependant, plus la taille des ions est grande, plus cet effet est contrebalancé par les effets de volume d'exclusion, en particulier aux charges de surface élevées. La charge de surface effective, qui aurait dû être très inférieure à la charge de surface réelle en raison de cette forte attraction des contre-ions (théorie de Gouy-Chapman), est donc augmentée par les effets de répulsion pris en compte par la théorie AHNC.

Par ailleurs, les profils de concentration des contre-ions au contact d'une surface fortement chargée, calculés par la théorie AHNC, peuvent être caractérisés par des oscillations, qui conduisent dans certains cas à une inversion de la charge de surface.

❖ Apport dans le cadre de l'étude sur les C-S-H

Ces phénomènes de corrélations d'ions ne sont pas négligeables dans le cas présent, puisque les C-S-H ont une charge de surface élevée et sont plongés dans des solutions électrolytiques relativement concentrées, contenant de plus des ions divalents. La tendance décrite par la théorie AHNC semble se vérifier dans cette étude, puisque le potentiel zéta augmente d'autant plus, en valeur absolue, que le diamètre des contre-ions alcalins est grand, en accord avec une augmentation de la charge effective à la surface du C-S-H.

Bien qu'une adsorption spécifique du césium ne puisse être remise en cause du fait du déplacement du point isoélectrique, l'interprétation exacte de l'abaissement du potentiel zéta en présence de césium relève certainement d'un ensemble de phénomènes à la fois électrostatiques (interactions entre les ions et la surface, ainsi qu'entre les ions eux-mêmes) et chimiques (complexation de surface, activités ioniques, énergies d'hydratation).

4. Bilan

a) **Comportement des chlorures d'alcalins à l'interface**

La présence de chlorures d'alcalins ne semble pas modifier de façon significative l'interface entre le solide et sa solution d'équilibre. En effet, la seule modification notable est un léger déplacement du point isoélectrique dans le cas du césium, montrant une interaction spécifique avec le C-S-H. Le césium pourrait entrer en compétition avec le calcium pour les mêmes sites silanol de surface, avec une constante d'association cependant beaucoup plus faible. Le lithium et le sodium agissent quant à eux comme des ions indifférents vis-à-vis de la double couche, c'est-à-dire qu'ils semblent se situer dans la couche diffuse sans se fixer préférentiellement sur les sites de surface. Le comportement des ions chlorures est également celui d'ions indifférents vis-à-vis de la surface chargée.

b) **Analogie avec les smectites**

Une différence de comportement entre les divers cations alcalins a ainsi pu être mise en évidence. La principale cause de cette différence, à la lumière des travaux réalisés sur les smectites, pourrait être l'énergie d'hydratation des cations, beaucoup plus élevée dans le cas des ions de petite taille que pour les gros cations. Ainsi ces derniers, se déshydratant plus facilement au contact de la surface chargée, ont une meilleure affinité pour les sites de surface que les petits ions, qui conservent leur sphère d'hydratation et interagissent plus faiblement avec la surface chargée.

Cette différence de comportement entre le césium et les cations alcalins de plus petite taille alimente l'analogie proposée entre C-S-H et smectites, qui présentent des affinités similaires vis-à-vis des différents cations étudiés. L'analogie semble donc s'établir au-delà d'une simple similitude structurale : elle pourrait également se rapporter aux propriétés de réactivité de surface de ces deux matériaux vis-à-vis des cations alcalins, ce qui justifie l'utilisation de cette analogie, dans le chapitre suivant, pour aider à l'interprétation des données structurales obtenues sur les C-S-H.

L'influence de l'hydratation des alcalins sur leur affinité pour la surface des C-S-H mérite en effet d'être affinée par des études complémentaires, notamment une étude structurale qui permettrait de mieux appréhender l'environnement chimique des espèces mises en jeu. De la même manière, il paraît nécessaire de vérifier si le césium subit une interaction uniquement interfaciale avec les C-S-H, ou s'il est capable de s'insérer dans leur structure. La RMN du solide constitue une technique de choix dans la

caractérisation de ce type de matériaux nanocristallins, par conséquent difficilement identifiables par des techniques plus classiques comme la diffraction des rayons X par exemple. La RMN permet en effet de sonder localement l'environnement chimique des noyaux considérés, et ainsi de connaître plus précisément la structure intime du minéral. Une étude par RMN du solide des C-S-H en contact avec des solutions de chlorures d'alcalins devrait donc permettre de confirmer les différences entre alcalins observées au cours des mesures électrocinétiques, et éventuellement de vérifier la nature de cette différence.

❖ Chapitre 4 ❖

CHAPITRE 4 : Étude du solide isolé de sa solution

Ce chapitre est consacré à l'étude structurale des C-S-H en contact avec des sels d'alcalins. La première partie rappelle les principes généraux de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, la principale technique utilisée dans ce travail pour sonder l'environnement chimique des différents atomes présents dans la structure ou à la surface du solide. Dans la deuxième partie seront présentés quelques résultats issus de la littérature, sur l'étude par RMN du solide de l'adsorption d'ions dans les argiles. Ces résultats ont en effet été d'une grande utilité pour interpréter les données de RMN recueillies sur les C-S-H. La troisième partie décrira brièvement les données structurales tirées d'une étude par diffraction des rayons X sur les C-S-H au contact de sels d'alcalins. Enfin la quatrième partie présentera les résultats obtenus par RMN du solide sur les C-S-H, ainsi que les interprétations qui peuvent en être données.

Première partie : Principe de la RMN du solide

Dans cette première partie, quelques rappels sur la méthodologie de résonance magnétique nucléaire (RMN) permettront au lecteur non initié de se familiariser avec cette technique. Cependant, seules les quelques méthodes qui ont été utiles pour mener ce travail seront présentées. Il existe de nombreux autres développements, plus ou moins récents, ayant donné naissance à diverses autres méthodes, mais qui ne seront pas abordés dans ce chapitre. Toutefois, le lecteur intéressé peut se reporter à des ouvrages spécialisés, tels ceux d'Abragam¹²², Fyfe¹²³ ou Mehring¹²⁴. Après cette présentation de la RMN, seront décrites les principales caractéristiques RMN des divers noyaux étudiés dans ce travail, ainsi que les conditions expérimentales d'obtention des spectres.

1. Méthodologie de la RMN

a) Principe de la RMN

Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire repose sur le comportement du moment magnétique de certains noyaux atomiques sous l'influence de champs magnétiques externes, constants ou alternatifs, et de champs locaux induits par les noyaux environnants et la distribution de charges électroniques autour du noyau considéré.

¹²² ABRAGAM A. (1961), *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford, Clarendon Press

¹²³ FYFE C.A. (1983), *Solid State NMR for Chemists*, C.F.C. Press, Guelph (Ontario, Canada)

¹²⁴ MEHRING M. (1983), *High Resolution NMR in Solids*, Springer-Verlag, Berlin

❖ Action d'un champ magnétique permanent B_0 sur un système de spins

Le moment magnétique permanent $\vec{\mu}$ est proportionnel au moment angulaire \vec{I} selon la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau étudié, qui doit donc avoir un nombre quantique de spin non nul pour être observable en RMN, et \hbar la constante de Planck divisée par 2π .

La projection du moment magnétique $\vec{\mu}$ sur l'axe z, axe qui sera ensuite défini selon l'orientation du champ B_0 permanent, peut prendre $2I+1$ valeurs, selon la relation suivante :

$$\mu_z = \gamma \hbar m_i$$

avec $-I \leq m_i \leq +I$, m_i , nombre entier, étant appelé nombre quantique de spin. En l'absence de champ magnétique, les niveaux d'énergie associés à ces différents états sont dégénérés.

En présence d'un champ magnétique statique B_0 , le moment magnétique $\vec{\mu}$ interagit avec le champ B_0 et décrit un mouvement de précession autour de B_0 , avec une fréquence ω_0 appelée fréquence de Larmor : $\omega_0 = \gamma B_0$. L'interaction entre ces noyaux et le champ magnétique lève la dégénérescence. Ce phénomène est appelé effet Zeeman (Figure 54). Les différents niveaux d'énergie ont alors pour valeur :

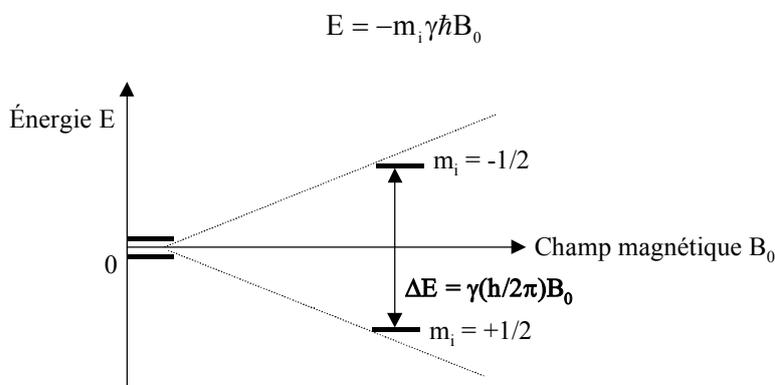


Figure 54. Illustration de l'effet Zeeman, levée de la dégénérescence des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique permanent.

A l'équilibre thermique, il s'établit une différence de population des spins selon la loi de distribution de Boltzmann. La différence de population entre les deux états dépend du rapport gyromagnétique du noyau, du champ appliqué B_0 et de la température.

❖ Action d'un champ de radiofréquence B_1

La spectroscopie de RMN pulsée consiste, par l'application d'un champ magnétique variable B_1 de fréquence ω (produit par une source de radiations électromagnétiques du domaine des radiofréquences) et perpendiculaire à B_0 , à induire des transitions entre ces niveaux d'énergie. La condition de résonance est atteinte lorsque $\omega = \omega_0$. Le système absorbe alors l'énergie nécessaire à une transition de spin nucléaire. Le champ radiofréquence est ensuite coupé, et on observe le retour à l'équilibre initial du système, par le processus de "relaxation".

L'application du champ radiofréquence B_1 perpendiculairement à B_0 entraîne la précession de l'aimantation M autour de B_1 (donc dans le plan xOy) à la fréquence $\omega_1 = \gamma B_1$, qui se superpose à celle de Larmor. On définit ainsi un nouveau référentiel (O, x', y', z') , où $z' = z$, tournant à la vitesse angulaire ω autour de B_0 . Quand la condition de résonance $\omega = \omega_0$ est vérifiée dans le référentiel tournant, tout se passe comme si l'on n'avait qu'un seul champ fixe B_1 . L'aimantation tourne alors dans le plan $x'Oy'$ à la fréquence ω_1 .

Si B_1 est appliqué pendant un temps t_p , l'aimantation initiale M_0 s'incline d'un angle $\alpha = \omega_1 \times t_p$ par rapport à l'axe z . Pour $\alpha = \pi/2$, l'aimantation M_0 se trouve au temps $t_{\pi/2}$ dans le plan $x'Oy'$. Selon la direction de B_1 , M_0 est alors dirigée suivant x' (si B_1 est appliqué suivant x'), ou y' (si B_1 est appliqué suivant y').

Dans la population de noyaux considérée, tous les systèmes de spins ne sont pas équivalents. En effet, ils peuvent posséder des environnements chimiques différents, dus à la présence de spins voisins dans le réseau, avec lesquels ils sont en interaction. Après la coupure du champ radiofréquence, les divers systèmes de spins sont donc amenés à précesser à des vitesses différentes, à cause de l'existence de champs magnétiques locaux créés par les interactions avec les autres systèmes de spins voisins. Les moments magnétiques individuels se déphasent alors dans le plan $x'Oy'$, provoquant une décroissance de l'aimantation transversale (sinusoïde amortie) que l'on appelle relaxation. La mesure, en fonction du temps, de la décroissance de l'aimantation dans le plan $x'Oy'$, fournit un signal de RMN, appelé signal de précession libre ou "Free Induction Decay" (FID).

La transformée de Fourier de ce signal de précession libre en fonction du temps permet d'obtenir un spectre d'absorption en fonction de la fréquence. Ce spectre se caractérise par la présence de différentes raies d'absorption, dont la position et la forme dépendent des interactions subies par le système de spins considéré.

❖ Les processus de relaxation

On distingue deux types de relaxation :

↳ La relaxation longitudinale ou spin-réseau caractérisée par le temps T_1 , qui correspond au retour à l'équilibre le long de l'axe z de la composante longitudinale M_z de l'aimantation M_0 . Dans ce processus, le système de spins échange de l'énergie avec le réseau.

La connaissance du temps de relaxation T_1 est indispensable pour mener à bien une expérience de RMN pulsée. En effet, afin d'obtenir un bon rapport signal / bruit, une accumulation des réponses du système de spins aux perturbations générées par l'application du champ radiofréquence doit être réalisée. Or entre deux séquences d'impulsion, il doit s'écouler un temps suffisamment long pour que le système revienne à l'équilibre initial. Ainsi, pour que l'intensité du signal de RMN soit proportionnelle au nombre de noyaux mis en jeu, et que les spectres soient par conséquent quantitatifs, il est nécessaire que le temps de recyclage entre les impulsions soit beaucoup plus long que le temps de relaxation T_1 du noyau (3 à 5 fois).

↳ La relaxation transversale ou spin-spin caractérisée par le temps T_2 , qui correspond au retour à l'équilibre de l'aimantation transversale $M_{x,y}$ dans le plan perpendiculaire à B_0 . Il y a échange d'énergie entre les spins nucléaires.

Une expérience typique de RMN peut donc être divisée en trois étapes :

- la préparation du système sous l'influence du champ magnétique extérieur constant B_0 ;
- la génération d'une modification bien définie du système par l'irradiation continue ou pulsée provoquée par un champ radiofréquence B_1 ;
- la détection de la réponse induite par le système après cette perturbation, et l'enregistrement du spectre.

Un système de spins placé dans un champ magnétique n'est pas uniquement soumis à l'action de ce champ. En effet, il existe également d'autres interactions propres aux noyaux observés.

b) Les différentes interactions

L'expression de l'Hamiltonien total s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_{rf} + \hat{H}_Z + \hat{H}_{loc}$$

avec :

\hat{H}_{rf} : Hamiltonien correspondant au champ radiofréquence appliqué

\hat{H}_Z : Hamiltonien correspondant à l'effet Zeeman

$$\hat{H}_{loc} = \hat{H}_\sigma + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \hat{H}_J$$

où \hat{H}_σ traduit le déplacement chimique, \hat{H}_D l'interaction dipolaire, \hat{H}_Q l'interaction quadrupolaire et \hat{H}_J l'interaction scalaire spin-spin.

❖ Le déplacement chimique

La valeur du déplacement chimique traduit l'effet de l'environnement électronique autour du noyau (liaison chimique). Dans le cas des études structurales dans les silicates, le déplacement chimique est le paramètre le plus informatif car il renseigne sur l'environnement immédiat des noyaux (nombre d'oxygènes pontants, géométrie, etc.).

Ce terme d'interaction est dû à l'effet d'écran induit par les électrons environnants sur le champ magnétique appliqué. Ces électrons créent un champ électrique local très faible qui s'oppose au champ B_0 extérieur, de telle manière que le champ effectif subi par le noyau vaut (en ne considérant que les contributions des effets Zeeman et du déplacement chimique) :

$$B_{eff} = (1 - \sigma)B_0$$

σ est composée de deux termes : un terme constant responsable de la position de la raie (le déplacement chimique isotrope), et un terme angulaire responsable de l'élargissement de la raie (faisant intervenir l'anisotropie de déplacement chimique et le facteur d'asymétrie).

Les noyaux de même espèce, mais situés dans des environnements chimiques différents, présentent ainsi des fréquences de résonance différentes, d'où le nom de "déplacement chimique" donné à σ , qui est exprimé en ppm de la fréquence ω_0 . En général le déplacement chimique est repéré par rapport à un composé de référence dont le déplacement chimique est noté σ_{ref} . Le déplacement chimique δ relatif à σ_{ref} est alors défini par la relation suivante :

$$\delta_{ppm} = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6 = (\sigma_{ref} - \sigma) \times 10^6$$

où ν_{ref} est la fréquence de résonance de Larmor du composé de référence, et ν la fréquence de résonance de Larmor mesurée pour l'échantillon considéré.

Lorsque σ est positif, on parle de blindage du noyau, dans le cas contraire on parle de déblindage.

❖ L'interaction dipolaire

Pour les noyaux de spin 1/2, cette interaction est la plus importante, pouvant atteindre plusieurs kHz dans certains cas, et est l'une des causes majeures de l'élargissement des raies de résonance en RMN du solide. Elle est due au couplage magnétique entre les spins nucléaires, qu'il soit homonucléaire, comme l'interaction proton-proton, ou hétéronucléaire, comme l'interaction silicium-proton. Ces moments magnétiques induisent un champ magnétique local qui s'ajoute au champ magnétique extérieur B_0 .

❖ L'interaction quadrupolaire

Elle n'intervient que dans le cas de noyaux possédant un moment I strictement supérieur à 1/2 (par exemple ^{27}Al , ^{23}Na , ^{133}Cs ...). Cette interaction se produit entre le moment quadrupolaire électrique du noyau Q , résultant de la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau, et le gradient de champ électrique q créé par la distribution des électrons se trouvant autour du site occupé par le noyau. L'interaction quadrupolaire résultante est caractérisée par la constante de couplage quadrupolaire $\chi = \frac{e^2qQ}{h}$, qui témoigne de l'intensité du couplage, et le paramètre d'asymétrie η du gradient de champ électrique, qui rend compte de l'écart à la symétrie.

Ces paramètres d'interaction quadrupolaire renseignent sur la distribution des charges autour du noyau, c'est-à-dire sur sa coordinence et sa symétrie. L'élargissement quadrupolaire peut être considérable (de l'ordre du MHz). Si le noyau occupe un site dont l'environnement a une symétrie sphérique, le couplage quadrupolaire subi par le noyau est faible, voire nul. En revanche, un site dont l'environnement est plus distordu produit un gradient de champ électrique plus important et donc un couplage quadrupolaire plus fort.

❖ L'interaction scalaire spin-spin

Elle résulte du couplage indirect entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons. Son intensité est négligeable par rapport aux autres interactions présentes dans les systèmes étudiés.

c) Spectres haute résolution

Dans les liquides, du fait du mouvement brownien, l'interaction dipolaire est totalement moyennée. De la même manière, les rotations moléculaires moyennent la partie anisotrope du déplacement chimique, et ne demeure que la partie isotrope. En phase solide, si on ne s'intéresse qu'au déplacement chimique isotrope, il est nécessaire de s'affranchir des diverses interactions entre les spins qui provoquent l'élargissement du signal de résonance, notamment l'interaction dipolaire et la partie anisotrope du déplacement chimique. Les différentes méthodes expérimentales utilisées consistent à moduler rapidement et périodiquement les Hamiltoniens de ces interactions, de façon à rendre leur valeur moyenne égale à zéro. Il est ainsi possible d'obtenir des spectres haute résolution.

❖ La rotation à l'angle magique

Inventée et élaborée par Andrew^{125,126}, la rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenniser mécaniquement l'interaction dipolaire, l'anisotropie de déplacement chimique, ainsi que l'interaction quadrupolaire électrique au premier ordre, par une rotation rapide de l'échantillon selon un axe faisant avec le champ magnétique B_0 un angle de $54,44^\circ$ (Figure 55), ce qui a pour conséquence d'affiner les raies de résonance (meilleure résolution). Cependant, tous les termes des différents Hamiltoniens impliqués ne sont pas moyennés à zéro. Ainsi, si la fréquence de rotation est inférieure à la largeur de la raie statique (exprimée en Hz), le signal se répartit en une raie centrale fine et une série de raies satellites latérales (appelées bandes de rotation) espacées de la fréquence de rotation de l'échantillon. Si la vitesse de rotation est supérieure à la largeur du spectre statique, l'anisotropie est alors moyennée et l'intensité des raies satellites devient négligeable (par exemple dans le cas des spectres du ^{29}Si , une vitesse de rotation de 4 kHz est suffisante pour améliorer la résolution du signal, compte tenu de l'anisotropie de déplacement chimique généralement faible pour le ^{29}Si).

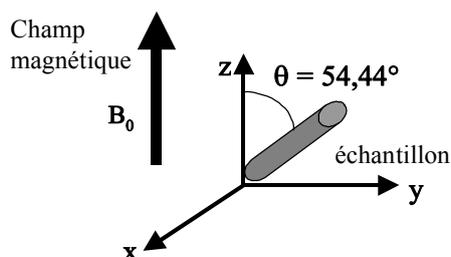


Figure 55. Illustration de l'expérience de rotation à l'angle magique. L'échantillon tourne autour de son axe, faisant lui-même un angle de $54,44^\circ$ avec l'axe z matérialisé par le champ magnétique B_0 .

La rotation à l'angle magique fut la première avancée pour améliorer la résolution des spectres de RMN du solide et faire de la RMN haute résolution. Il existe, depuis quelques années, de nombreuses autres méthodes qui permettent également d'obtenir des spectres d'excellente résolution¹²⁷ (DAS, DOR, RMN multi-quanta, etc.). Cependant, ces méthodes, qui n'ont pas été utilisées dans ce travail, ne seront pas présentées ici.

❖ Le découplage des spins

Pour enregistrer des spectres de RMN haute résolution de noyaux naturellement peu abondants (^{29}Si , ^{13}C , ^{15}N), le couplage dipolaire hétéronucléaire avec des spins abondants (^1H), qui a pour effet d'élargir le signal, doit être éliminé. Pour cela les spins abondants sont irradiés sélectivement par un champ radiofréquence de forte puissance et de fréquence ν_1 égale à leur fréquence de Larmor. Cette technique de découplage induit un phénomène de saturation des noyaux abondants (égalisation des populations des deux niveaux Zeeman). L'aimantation globale des noyaux abondants est donc nulle, et le champ magnétique global produit par ces noyaux est alors en moyenne nul au cours du temps. Les noyaux observés ne subissent alors plus d'interaction avec les noyaux (^1H) irradiés, ce qui permet

¹²⁵ ANDREW E.R., BRADBURY A. et EADES R.G. (1958), Nuclear Magnetic Resonance spectra from a crystal rotated at high speed, *Nature*, **182**, 1659

¹²⁶ ANDREW E.R., BRADBURY A. et EADES R.G. (1959), Removal of dipolar broadening of Nuclear Magnetic Resonance spectra of solids by specimen rotation, *Nature*, **182**, 1802-1803

¹²⁷ VIRLET J. (1996), Line narrowing methods in solids, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Edité par D.M. Grant et R.K. Harris ; Wiley : Chichester, Angleterre ; **4**, 2694-2711

d'une part une simplification des spectres par absence de couplage et d'autre part un gain notable en intensité.

d) Mobilité des noyaux

La technique de rotation à l'angle magique permet en général l'affinement des raies en moyennant les interactions dipolaires et d'anisotropie de déplacement chimique (Figure 56). Cependant, dans certains cas, l'acquisition des spectres par rotation à l'angle magique n'améliore pas la résolution des pics. C'est en particulier le cas de raies associés à des noyaux fortement mobiles et "sautant" d'un site à l'autre, ces sites étant caractérisés par des déplacements chimiques très voisins. La mobilité des noyaux peut également être détectée par l'absence de bandes de rotation pour la raie considérée, en plus de l'absence d'affinement, en rotation à l'angle magique.

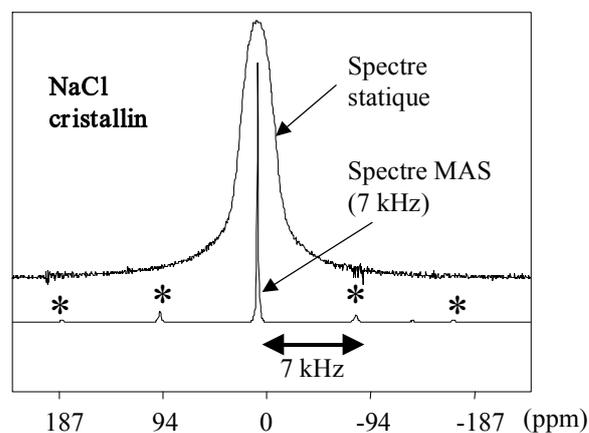


Figure 56. Spectres de RMN du ^{23}Na de NaCl cristallin, dans lequel les noyaux sont parfaitement fixes. Le spectre enregistré en statique montre une raie très large, qui s'affine en rotation à l'angle magique alors que des bandes de rotation (marquées d'une astérisque) apparaissent.

2. Caractéristiques RMN des noyaux étudiés

Chaque raie d'un spectre de RMN est caractérisée par trois paramètres :

- son déplacement chimique (défini par sa position)
- son intensité (définie par sa surface)
- sa largeur (prise à mi-hauteur)

Ces paramètres sont directement reliés à la structure et à la composition chimique de l'échantillon étudié. D'autres paramètres, comme le temps de relaxation et les constantes de couplage spin-spin, peuvent également donner des informations sur l'environnement chimique des noyaux. Dans cette étude, le déplacement chimique constitue le paramètre le plus informatif, car il reflète directement l'environnement structural des noyaux considérés.

a) Le silicium

Le ^{29}Si est un noyau de spin 1/2, très peu abondant naturellement (4,70%), possédant un faible rapport gyromagnétique γ et présentant donc une faible sensibilité en RMN. De plus, il possède un temps de relaxation relativement long (pouvant atteindre plusieurs centaines de secondes selon les

cas¹²⁸). C'est pourquoi l'enregistrement de spectres de RMN du silicium nécessite d'une part une durée d'acquisition très longue (plusieurs heures, voire plusieurs jours), afin d'obtenir un rapport signal sur bruit exploitable par de nombreuses accumulations (augmentation de la sensibilité du signal de RMN), et d'autre part des techniques de découplage visant à diminuer l'intensité des interactions dipolaires hétéronucléaires avec des spins abondants tels les protons (amélioration de la résolution des raies). Dans cette étude, les spectres de RMN du ²⁹Si ont donc en général été enregistrés avec découplage protons.

La RMN du ²⁹Si se caractérise par la séparation très nette des diverses contributions dues aux différents degrés de connectivité des tétraèdres de silicium, qui peuvent alors être aisément quantifiées. Les unités silicatées sont représentées par le symbole Q_n, où Q représente un atome de silicium et *n* son degré de connectivité, c'est-à-dire le nombre d'autres unités Q liées au tétraèdre SiO₄ considéré. Ainsi, Q₀ représente l'anion orthosilicate monomère SiO₄⁴⁻, Q₁ un tétraèdre en extrémité de chaînes, Q₂ un groupement interne à une chaîne ou à un cycle, etc. (Figure 57).

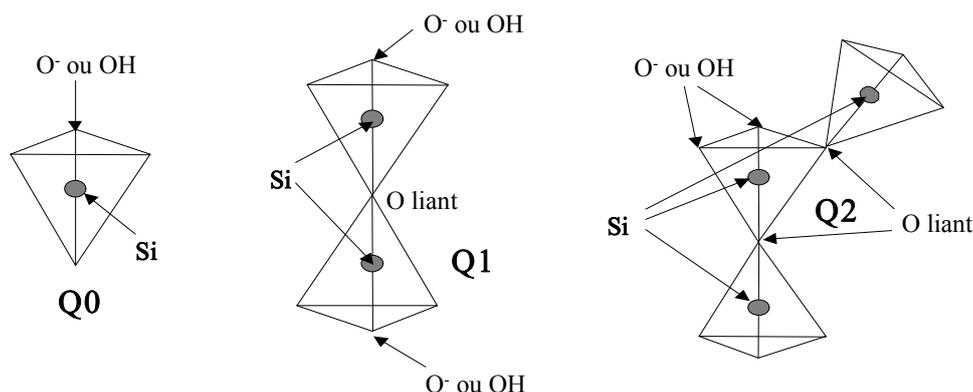


Figure 57. Illustration des degrés de connectivités des tétraèdres de silicium rencontrés dans cette étude, avec leur nomenclature en RMN du silicium.

La gamme de déplacement chimique des silicates en phase solide se situe entre -60 et -120 ppm par rapport au Tétraméthylsilane (TMS), choisi comme composé de référence, et il est possible de définir des subdivisions de cette gamme selon le degré de connectivité des tétraèdres de silicium¹²⁹ (Figure 58). Le blindage des noyaux mis en jeu augmente avec leur degré de connectivité. Parallèlement la largeur des raies augmente avec la valeur de *n*.

¹²⁸ BARRON P.F., FROST R.L. et SKJEMSTAD J.O. (1983), ²⁹Si spin-lattice relaxation in aluminosilicates, *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, 581-583

¹²⁹ ENGELHARDT G. et MICHEL D. (1987), *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, Wiley.

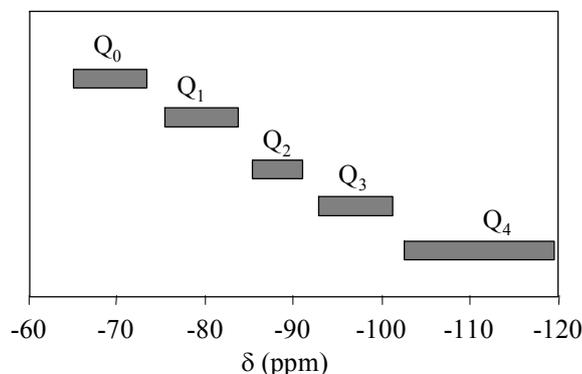


Figure 58. A chaque type de tétraèdre de silicium, caractérisé par son degré de connectivité, correspond une gamme de déplacement chimique bien définie.

Le déplacement chimique du ^{29}Si dépend de divers paramètres structuraux, tels la nature des substituants (Si-O-Si, Si-O-Al...), le nombre de coordination, ou la géométrie du silicate. Ainsi, diverses corrélations ont pu être établies entre le déplacement chimique du ^{29}Si et la distance Si-O^{130,131} ou la valeur de l'angle Si-O-Si¹³². Par ailleurs, le déplacement chimique du ^{29}Si est également affecté par l'électronégativité des autres cations auxquels les atomes d'oxygène d'un tétraèdre de silicium sont coordonnés^{133,134} (ces cations se trouvent en fait dans la deuxième sphère de coordination de Si).

b) Le césium

Le ^{133}Cs est un noyau de spin 7/2, naturellement abondant (100%), présentant par conséquent des raies intenses. Son moment quadrupolaire est peu élevé ($Q = -0,003 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$), résultant en un faible élargissement des raies comparativement aux autres noyaux quadrupolaires. En raison de son nombre élevé d'électrons, sa gamme de déplacement chimique est très étendue, couvrant environ 600 ppm.

Hayashi et Hayamizu¹³⁵ ont observé dans les halogénures de césium que le déplacement chimique du ^{133}Cs augmente avec la taille de l'anion. Par ailleurs, dans les solutions aqueuses d'halogénures de césium, le déplacement chimique du ^{133}Cs augmente avec son activité en solution. Il est intéressant de noter que lorsque les déplacements chimiques dans l'eau sont extrapolés au sel cristallin, le déplacement chimique obtenu est cohérent avec celui des halogénures cristallins^{136,137}.

¹³⁰ GRIMMER A.R., PETER R., FECHNER E. et MOLGEDEY G. (1981), High-resolution ^{29}Si NMR in solid silicates. Correlations between shielding tensor and Si-O bond length, *Chemical Physics Letters*, **77**(2), 331-335

¹³¹ GRIMMER A.R. et RADEGLIA R. (1984), Correlation between the isotropic ^{29}Si chemical shifts and the mean silicon-oxygen lengths in silicates, *Chemical Physics Letters*, **106**, 262-265

¹³² SMITH J. et BLACKWELL C.S. (1983), Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs, *Nature*, **303**, 223-225

¹³³ MAGI M., LIPPMAN E., SAMOSON A., ENGELHARDT G. et GRIMMER A.R. (1984), Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1518-1522

¹³⁴ ENGELHARDT G. et RADEGLIA R. (1984), A semi-empirical quantum-chemical rationalization of the correlation between SiOSi angles and ^{29}Si NMR chemical shifts of silica polymorphs and framework aluminosilicates (zeolites), *Chemical Physics Letters*, **108**, 271-274

¹³⁵ HAYASHI S. et HAYAMIZU K. (1990), Accurate determination of NMR chemical shifts in alkali halides and their correlation with structural factors, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 913-919

¹³⁶ DEVERELL C. et RICHARDS R.E. (1966), Nuclear magnetic resonance studies of alkali metal halide solutions. I. Cation resonances, *Molecular Physics*, **10**, 551-564

¹³⁷ DETELIER C. (1983), "*NMR of newly accessible nuclei*", Volume 2 (chemically and biochemically important elements), Edité par P. Laszlo, Academic Press, New York.

c) Le sodium

Le ^{23}Na est un noyau de spin 3/2, naturellement abondant (100%), présentant donc lui aussi une excellente sensibilité en RMN. Sa gamme de déplacement chimique est cependant peu étendue, et l'élargissement des raies est plus notable que dans le cas du césium, en raison d'un moment quadropolaire plus élevé ($Q = 0,12 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$).

Le déplacement chimique du sodium est corrélé à son nombre de coordination avec l'oxygène, ainsi qu'à la distance Na-O^{138} . Ainsi, dans bon nombre de composés minéraux, le déplacement chimique du ^{23}Na diminue lorsque son nombre de coordination augmente. Par ailleurs, Hayashi et Hayamizu¹³⁵ ont observé dans les halogénures de sodium que le déplacement chimique du ^{23}Na diminue lorsque la taille de l'anion augmente. Concernant l'évolution du déplacement chimique avec l'activité du sel d'halogénure en solution, des observations similaires à celles notées pour le césium ont été relevées dans la littérature^{136,137,139}.

d) Le lithium

Le ^7Li est un noyau de spin 3/2, de moment quadropolaire intermédiaire entre césium et sodium ($Q = -0,04 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$). Son abondance naturelle est élevée (92,5%), permettant une très bonne sensibilité en RMN. Cependant, en raison de son nombre réduit d'électrons, sa gamme de déplacement chimique est très faible, conduisant à des difficultés importantes de différenciation des raies.

Hayashi et Hayamizu¹³⁵ ont observé dans les halogénures de lithium que le déplacement chimique du ^7Li devient de plus en plus négatif lorsque la taille de l'anion augmente.

e) Le chlore

Le ^{35}Cl est un noyau de spin 3/2, d'abondance naturelle élevée (75,5%). Son moment quadropolaire est très élevé ($-0,08 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$), provoquant des élargissements de raies très importants qui limitent fortement l'exploitation des spectres de RMN. Il possède cependant une très large gamme de déplacement chimique, de l'ordre de 1000 ppm.

Dans les chlorures d'alcalins, Hayashi et Hayamizu¹³⁵ ont établi l'ordre suivant pour le déplacement chimique du ^{35}Cl : $\text{Na} < \text{Li} < \text{Cs}$. Par ailleurs, dans les solutions de chlorures d'alcalins, le déplacement chimique du ^{35}Cl augmente avec la concentration en sel^{140,141}.

3. Conditions expérimentales

Les expériences de RMN ont été réalisées sur un spectromètre DMX-300 Bruker (7 T). Les fréquences de Larmor des différents noyaux étudiés sont les suivantes :

¹³⁸ XUE X. et STEBBINS J.F. (1993), ^{23}Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses, *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 297-307

¹³⁹ TEMPLEMAN G.J. et VAN GEET A.L. (1972), Sodium magnetic resonance of aqueous salt solutions, *Journal of the American Chemical Society*, **94**(16), 5578-5582

¹⁴⁰ DEVERELL C. et RICHARDS R.E. (1969), NMR studies of aqueous solutions of alkali halides. II. Anion resonances, *Molecular Physics*, **16**(5), 421-439

¹⁴¹ LINDMAN B. et FORSEN S. (1976), "*Chloride, Bromine and Iodine NMR, Physico-Chemical and Biological applications*", Springer-Verlag, Berlin.

- ^{29}Si : 59,63 MHz
- ^{133}Cs : 39,37 MHz
- ^{23}Na : 79,39 MHz
- ^7Li : 116,64 MHz

Pour le chlore, le spectromètre utilisé est un DMX-400 Bruker (9,4 T), opérant à la fréquence de 39,21 MHz pour ^{35}Cl .

Les spectres RMN de ces différents noyaux ont été acquis avec un rotor en ZrO_2 , en statique et en rotation à l'angle magique. Les expériences MAS ont été réalisées à 4 kHz pour le ^{29}Si et le ^{35}Cl . Pour les autres noyaux, la vitesse de rotation était en général de 7 kHz.

Les spectres de RMN du silicium ont été enregistrés en simple acquisition (SPE = Simple Pulse Excitation), c'est-à-dire à l'aide d'une impulsion de $\pi/2$, avec un découplage haute puissance fourni par un champ radiofréquence de 60 kHz, permettant de s'affranchir des interactions entre silicium et protons environnants. Le temps de répétition de l'expérience simple excitation a été pris égal à 30s, sauf indication contraire. Chaque spectre a nécessité en moyenne 2000 accumulations, correspondant à un temps d'acquisition de 8 heures environ. Le Tétraméthylsilane (TMS) a été utilisé comme référence externe de déplacement chimique.

Pour le ^{35}Cl , une simple impulsion de $\pi/2$ a été utilisée avec un temps de répétition de 1s, et une solution de CaCl_2 à 2M a été employée comme référence externe.

Pour les autres noyaux quadrupolaires comme le césium, le sodium et le lithium, les impulsions de $\pi/2$ ne sont pas quantitatives. Afin de pouvoir déterminer les proportions entre les différentes raies observées, il a été nécessaire d'effectuer des impulsions de $\pi/12$, qui permettent d'assurer la quantitativité des spectres obtenus¹⁴².

Les traitements de données spectroscopiques ont été effectués grâce au logiciel Bruker WINNMR. Les simulations de spectres ont été réalisées à l'aide du logiciel Bruker modifié WINFIT¹⁴³.

¹⁴² MASSIOT D., BESSADA C., COUTURES J. P. et TAULELLE F. (1990), A quantitative study of ^{27}Al MAS NMR in crystalline YAG, *Journal of Magnetic Resonance*, **90**, 231-242

¹⁴³ MASSIOT D., THIELE H. et GERMANUS A. (1994), *Bruker Report*, **140**, 43

Deuxième partie : Adsorption d'ions et RMN dans les smectites

Pour caractériser l'interaction entre les chlorures d'alcalins et les C-S-H, la RMN du solide multinucléaire constitue une technique de choix. Cependant, les spectres de RMN sont souvent difficilement interprétables du fait de la connaissance seulement partielle de la structure des C-S-H. En particulier, aucune donnée n'est accessible dans la littérature concernant la localisation exacte des alcalins dans les C-S-H. Dans le but d'obtenir des informations fiables sur la structure des C-S-H en présence d'alcalins, il est par conséquent nécessaire d'utiliser une nouvelle démarche. Pour cela, l'analogie structurale entre C-S-H et smectites, établie au chapitre 1, peut se révéler d'un grand secours pour interpréter les spectres obtenus par RMN du solide. En effet, il existe dans la littérature un très grand nombre d'études structurales des argiles réalisée par RMN du solide multinucléaire, en particulier sur le césium et le sodium. De plus, d'après les résultats obtenus au chapitre 3, ces deux cations semblent avoir un comportement vis-à-vis des C-S-H similaire à celui observé dans les smectites, concernant leur affinité respective pour le minéral. La démarche adoptée consiste alors, à partir des renseignements issus des études d'interaction entre alcalins et smectites, à caractériser plus finement la structure des C-S-H au contact des alcalins, en considérant l'analogie structurale entre ces deux matériaux. C'est pourquoi cette partie est consacrée à une analyse des informations acquises en RMN du solide sur les smectites, avant la présentation et l'interprétation des résultats obtenus sur les C-S-H.

1. Introduction

Outre la détermination de paramètres structuraux, tels l'agencement des atomes d'aluminium ou de silicium dans les feuillettes argileux, la spectroscopie de RMN est depuis quelques décennies une technique de choix pour caractériser également les espèces de surface, en raison de la très grande surface spécifique caractérisant les minéraux argileux. Ainsi, dans les suspensions argileuses, des mesures de relaxation du proton et du deutérium ont permis une investigation poussée du système eau-argile^{144,145,146,147,148,149,150,151,152,153,154,155}, et notamment de la structure de l'eau dans les interfeuillettes

¹⁴⁴ DELVILLE A. et LETELLIER M. (1995), Structure and dynamics of simple liquids in heterogeneous condition : an NMR study of the clay-water interface, *Langmuir*, **11**, 1361-1367

¹⁴⁵ DELVILLE A., GRANDJEAN J. et LASZLO P. (1991), Order acquisition by clay platelets in a magnetic field. NMR study of the structure and microdynamics of the adsorbed water layer, *J. Phys. Chem*, **95**, 1383-1392

¹⁴⁶ FRIPIAT J.J. (1976), The NMR study of proton exchange between adsorbed species and oxides and silicates surfaces, *Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*, 261-274

¹⁴⁷ FRIPIAT J.J., KADI-HANIFI M., CONARD J. et STONE W.E.E. (1980), NMR study of adsorbed water. III. Molecular orientation and protonic motions in the one-layer of a Li hectorite, *Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*, **529**, 535 (Edité par J.P. Fraissard et H.A. Resing)

¹⁴⁸ GRANDJEAN J. (1992), NMR studies of interfacial phenomena, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **24**, 181-217

¹⁴⁹ GRANDJEAN J. (1997), Water sites at a clay interface, *Journal of colloid and interface Science*, **185**, 554-556

¹⁵⁰ GRANDJEAN J. et LASZLO P. (1989), Deuterium nuclear magnetic resonance studies of water molecules restrained by their proximity to a clay surface, *Clays and Clay Minerals*, **37**(5), 403-408

¹⁵¹ GRANDJEAN J. et LASZLO P. (1989), Multinuclear and pulsed gradient magnetic resonance studies of sodium cations and of water reorientation at the interface of a clay, *Journal of Magnetic Resonance*, **83**, 128-137

argileux. En effet, les propriétés physiques de l'eau sont affectées par leur interaction avec la surface, et elles peuvent être efficacement mises en évidence par RMN. Par ailleurs, les évolutions des techniques de RMN du solide ont offert de nouvelles possibilités pour étudier l'adsorption de molécules à la surface des minéraux (degré de mobilité, orientation spatiale, etc.), qui ont été largement utilisées sur les smectites. Par exemple, différentes études se sont consacrées à la RMN des cations compensateurs de charge, par caractérisation du solide à basse température. Ainsi, la RMN du ^7Li , ^{23}Na , ^{39}K , ^{113}Cd et ^{133}Cs a permis l'étude du comportement des cations dans l'espace interfeuillet des smectites^{156,157,158}. Ces travaux ont montré que les déplacements chimiques de ces noyaux sont influencés par l'état d'hydratation de l'échantillon, le pH, la température, etc., révélant la nature extrêmement intéressante du déplacement chimique pour acquérir des informations structurales sur le matériau.

D'autres types d'argiles ont été également étudiés^{161,162,163}. Les résultats obtenus seront présentés parallèlement à ceux acquis sur les smectites, car l'influence de l'environnement du césium sur son déplacement chimique en RMN, dans les diverses argiles existantes, est très général et permet d'avoir accès à une richesse d'informations plus grande.

2. Le césium dans les argiles

La RMN du ^{133}Cs a été tout particulièrement étudiée dans les matériaux argileux au cours de ces dernières années^{159,160,161,162,163,164}. En effet, ce noyau a une forte abondance isotopique (100%) et des propriétés magnétiques lui conférant une très bonne sensibilité en RMN (couplage quadrupolaire

¹⁵² GRANDJEAN J. et ROBERT J.L. (1997), Multinuclear magnetic resonance studies on aqueous suspensions of synthetic saponites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **187**, 267-273

¹⁵³ PORION P., FAUGERE M.P., LECOLIER E., GHERARDI B. et DELVILLE A. (1998), ^{23}Na nuclear quadrupolar relaxation as a probe of the microstructure and dynamics of aqueous clay dispersions : an application to laponite gels, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3477-3485

¹⁵⁴ WOESSNER D.E. et SNOWDEN B.S. (1968), A study of the orientation of adsorbed water molecules on montmorillonite clays by pulsed NMR, *Journal of Colloid and Interface Science*, **30**(1), 54-68

¹⁵⁵ WOESSNER D.E. et SNOWDEN B.S. (1968), NMR doublet splitting in aqueous montmorillonite gels, *The Journal of Chemical Physics*, **50**(4), 1516-1523

¹⁵⁶ BANK S., BANK J.F. et ELLIS P.D. (1989), Solid-state ^{113}Cd nuclear magnetic resonance study of exchanged montmorillonites, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4847-4855

¹⁵⁷ LAMBERT J.-F. et PROST R. (1992), ^{39}K solid-state NMR studies of potassium tecto- and phyllosilicates: the in-situ detection of hydratable K^+ in smectites, *Clays and Clay Minerals*, **40**(3), 253-261

¹⁵⁸ LAPERCHE V., LAMBERT J.F., PROST R. et FRIPIAT J.J. (1990), High-resolution solid-state NMR of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica : ^{23}Na , ^{111}Cd and ^{133}Cs vermiculites, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8821-8831

¹⁵⁹ WEISS C.A., KIRKPATRICK R.J. et ALTANER S.P. (1990), The structural environments of cations adsorbed onto clays : ^{133}Cs variable-temperature MAS NMR spectroscopic study of hectorite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1655-1669

¹⁶⁰ WEISS C.A., KIRKPATRICK R.J. et ALTANER S.P. (1990), Variations in interlayer cation sites of clay minerals as studied by ^{133}Cs MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy, *American Mineralogist*, **75**, 970-982

¹⁶¹ KIM Y. (1995), Nuclear Magnetic Resonance investigation of mineral surface reactions involving inner-sphere and outer-sphere complexes, *Thèse*, Illinois University, Etats-Unis

¹⁶² KIM Y., CYGAN R.T. et KIRKPATRICK R.J. (1996), ^{133}Cs NMR and XPS investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(6), 1041-1052

¹⁶³ KIM Y., KIRKPATRICK R.J. et CYGAN R.T. (1996), ^{133}Cs NMR study of cesium on the surfaces of kaolinite and illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(21), 4059-4074

¹⁶⁴ KIM Y. et KIRKPATRICK R. J. (1997), ^{23}Na and ^{133}Cs study of cation adsorption on mineral surfaces : local environments, dynamics, and effects of mixed cations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(24), 5199-5208

faible), ce qui conduit à des raies fines très exploitables. Par ailleurs, il bénéficie d'une large gamme de déplacements chimiques, susceptible de favoriser l'identification de son environnement.

a) Influence de la concentration en césium

Les travaux de Kim¹⁶¹ ont permis d'éclaircir les mécanismes de complexation de surface du césium sur certaines argiles. En ce qui concerne la montmorillonite (smectite dioctaédrique), le césium se situe essentiellement dans l'espace interfeuillet, en s'échangeant avec le calcium, initialement présent en tant que cation compensateur. La concentration de la solution de CsCl a une influence notable sur le déplacement chimique du ¹³³Cs, qui est relié à la concentration en césium dans l'interfeuillet. En effet, en raison des interactions courte portée entre les ions et le solvant et entre les ions eux-mêmes, le déplacement chimique du ¹³³Cs en solution augmente (l'écrantage diminue) avec la concentration en CsCl. La concentration en césium (c'est-à-dire le rapport Cs/H₂O) dans l'interfeuillet de la montmorillonite est plus élevée aux fortes concentrations en CsCl en solution, ainsi le déplacement chimique du césium augmente. Parallèlement, lorsque la concentration en césium augmente, l'intensité des bandes de rotation s'accroît, signe d'une réduction du mouvement des ions césium. En effet, l'anisotropie de déplacement chimique et les interactions quadrupolaires ne sont alors plus moyennées.

b) Force d'interaction du césium pour la surface

Le césium s'adsorbe également en surface de la kaolinite, de l'illite et du gel de silice, et au moins deux environnements chimiques ont pu être distingués pour ce cation. Les pics les plus fins, possédant des bandes de rotation intenses, ayant des déplacements chimiques très négatifs (noyaux très écrantés), qui varient peu avec les conditions expérimentales (concentration de la solution, humidité de l'échantillon) mais beaucoup avec la composition du minéral, ont été attribués au césium fortement lié à la surface. Inversement, les pics larges, possédant peu de bandes de rotation, de déplacements chimiques plus élevés (noyaux moins écrantés), qui varient beaucoup avec les conditions expérimentales et peu avec la composition du minéral, ont été attribués au césium faiblement lié à la surface¹⁵⁹.

Le césium étant un cation faiblement hydraté en solution, il est capable de se lier directement aux oxygènes de la surface du minéral, où il se trouve alors dans un environnement chimique différent des césium faiblement liés et entourés de molécules d'eau.

En terme de double couche électrostatique, les premiers césium pourraient se trouver dans la couche de Stern en surface du minéral (complexes de sphère interne, voir définition au chapitre 1), alors que les seconds se situeraient dans la couche diffuse (environnement proche de la solution aqueuse). Ces cations pourraient cependant également se trouver en complexes de sphère externe, car la RMN n'est pas capable de distinguer ces deux environnements chimiques, très similaires¹⁶⁴. La présence des ions césium faiblement liés à la surface est liée au traitement de l'échantillon après mise en contact avec la solution de CsCl (filtration, lavage, séchage, etc.). La quantité de césium fortement lié à la surface est quant à elle dépendante de la composition du minéral étudié (rapport Al/Si), de son point de charge nulle et de sa charge structurale permanente. Le minéral qui a, dans des conditions de pH données, la charge de surface la plus négative, est susceptible d'attirer plus de cations.

c) Teneur en eau de l'échantillon

Le déplacement chimique du césium est également très influencé par le degré d'humidité de l'argile étudiée. Il diminue (noyau plus écranté) lorsque le taux d'humidité augmente, le césium se trouvant alors dans un environnement de plus en plus similaire à une solution aqueuse.

Ainsi, lorsque les minéraux possèdent un taux d'humidité de 100%, les spectres de chacun d'eux présentent un pic dû au césium en solution et un pic fin unique, proche de 0 ppm, attribué au césium adsorbé. Ceci suggère un échange entre tous les cations de la surface, dont la fréquence diminue lorsque la teneur en eau de l'échantillon est abaissée. On observe alors deux pics de déplacements chimiques distincts, correspondant au césium dans la couche de Stern et la couche diffuse. Toutefois, la valeur du déplacement chimique du pic moyenné n'est dans aucun des cas égale à la moyenne des déplacements chimiques des pics obtenus à faible taux d'humidité.

Ceci peut s'expliquer de la manière suivante. Le changement de degré d'humidité induit une modification de la quantité d'eau adsorbée en surface du minéral, conduisant à une variation des déplacements chimiques du césium (qui sont fonctions de sa concentration). D'autre part, le mouvement du césium à la surface du minéral est considérablement influencé par la quantité d'eau adsorbée en surface. En effet, l'eau adsorbée est de nature différente de l'eau du réservoir, et cette différence s'accroît au fur et à mesure que l'on se rapproche de la surface. Les molécules d'eau de la première monocouche forment des liaisons hydrogène avec les sites SiO et AlO, et sont donc moins mobiles que dans l'eau liquide. Lorsque le taux d'humidité augmente, l'eau ajoutée forme des liaisons hydrogène avec les autres molécules d'eau adsorbées, construisant un réseau continu, de plus en plus proche de l'eau liquide et par conséquent de plus en plus mobile. Le mouvement du césium adsorbé est lui-même relié à la mobilité de l'eau de surface. Pour une même quantité d'ions, plus le film d'eau en surface est fin, moins les cations sont mobiles. Inversement, plus la teneur en eau est élevée, plus le comportement des ions est proche de celui observé en solution (pics moyennés, proches de 0 ppm).

L'influence de la teneur en eau dans l'interfeuillet des smectites est également notable. A un certain niveau de déshydratation, l'interaction électrostatique augmente entre le cation et la surface argileuse, et le cation peut alors entrer dans les cavités hexagonales, ce qui ne peut se produire si la teneur en eau est trop élevée¹⁶⁵.

Il est néanmoins à noter que l'environnement chimique du césium, cation faiblement hydraté, est non seulement fonction de l'humidité relative à laquelle est soumis l'échantillon, mais également de l'historique de son hydratation¹⁶⁶, ce qui peut parfois conduire à une mauvaise reproductibilité des spectres de RMN du ¹³³Cs.

d) Étude à basse température

Une étude à basse température montre un élargissement des raies par rapport à la température ambiante. Ainsi, le pic unique proche de 0 ppm à 100% d'humidité (attribué au césium adsorbé) s'élargit lorsque la température diminue, ce qui est le signe d'un mouvement des cations césium entre plusieurs sites de surface.

¹⁶⁵ EIRISH M.V. et TRET'YAKOVA L.I. (1970), The role of sorptive layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite, *Clays Minerals*, **8**, 255-266

¹⁶⁶ LABOURIAU A., JOHNSTON C.T. et EARL W.L. (1997), Cation and water interactions in the interlamellae of a smectite clay, *Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Environ. Chem.*, 181-197

Il est à noter par ailleurs que le déplacement chimique augmente lorsque la température décroît. En effet, une partie de l'eau contenue dans l'interfeuillet gèle, et la concentration du césium dans l'eau qui reste effectivement mobile augmente.

Dans l'hectorite (smectite trioctaédrique)¹⁵⁹, un dédoublement du pic a pu être observé, et le déplacement chimique du pic unique observé à température ambiante est alors une moyenne pondérée des déplacements chimiques des cations en échange entre les sites observés à basse température. L'interprétation des deux pics obtenus repose sur la théorie de la double couche, comme cela a été décrit précédemment.

e) Étude des smectites fortement déshydratées

Des spectres de RMN du césium enregistrés à haute température (500°C) sur un échantillon d'hectorite montrent la présence de deux pics à -120 et 30 ppm, qui ont été attribués par Weiss et Coll. à deux environnements chimiques du césium partiellement ou totalement déshydratés¹⁵⁹. En effet, une étude thermique leur a indiqué une déshydratation de l'interfeuillet intervenant à 150°C, et par ailleurs, la présence de bandes de rotation suggère une mobilité très faible des ions césium mis en jeu.

Pour expliciter l'environnement chimique de ces cations, les auteurs utilisent une relation entre le déplacement chimique et le nombre de coordination, qui a été établie sur des composés analogues. Ainsi, le déplacement chimique isotrope de différents noyaux (Si, Al, Na) diminue (l'écrantage augmente) lorsque le nombre de coordination avec l'oxygène augmente¹⁶⁷. Ce comportement peut être extrapolé au césium, ce qui s'expliquerait par le déplacement des électrons occupant les orbitales des oxygènes vers les orbitales 6p vides du césium. En utilisant cette interprétation, le césium de déplacement chimique -120 ppm doit se trouver dans un site de coordination plus élevée que celui donnant naissance au pic à 30 ppm. Ce césium pourrait se situer dans l'interfeuillet entre deux cavités hexagonales situées de part et d'autre, en coordination 12. Si on considère un déplacement des feuillets l'un par rapport à l'autre d'un tiers de la maille, il est possible de définir des sites de coordination 9, dans lesquels se logeraient les ions césium ayant un déplacement chimique de 30 ppm. Le même type de spectre a été obtenu pour d'autres smectites, révélant des environnements chimiques similaires¹⁶⁰.

3. Le sodium dans les argiles

L'ion sodium Na⁺ possède une énergie d'hydratation (-421 kJ/mol) plus élevée que l'ion césium Cs⁺ (-280 kJ/mol)¹⁶⁸, et McBride¹⁶⁹ a observé dans différents minéraux que le sodium s'adsorbait en complexes de sphère externe contrairement au césium, qui peut se lier directement aux oxygènes de la surface en formant des complexes de sphère interne. Aussi l'adsorption du sodium est-elle moins sélective que celle du césium (voir aussi le chapitre 1).

Kim et Kirkpatrick¹⁶⁴ ont alors mené, par RMN du solide, une étude comparative de l'adsorption du sodium et du césium sur plusieurs minéraux tels l'illite, la kaolinite, la boehmite et le gel de silice,

¹⁶⁷ PHILLIPS B.L., KIRKPATRICK R.J. et HOVIS G.L. (1988), ²⁷Al, ²⁹Si and ²³Na MAS NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series, *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 262-275

¹⁶⁸ CONWAY B. E. (1981), *Ionic hydration in Chemistry and Biophysics*, Studies in Physical and Theoretical Chemistry 12, Elsevier : Amsterdam

¹⁶⁹ McBRIDE M.B. (1994) Mobility of small molecules in interlayers of hectorite gels : ESR study with an uncharged spin probe, *Clays and Clay Minerals*, **42**(4), 455-461

afin de mettre en évidence les différences de comportement de ces deux cations par des considérations de déplacements chimiques. Les résultats concernant le sodium vont maintenant être présentés.

a) Complexation de surface

A température ambiante, Kim et Kirkpatrick¹⁶⁴ ont relevé un pic unique pour toutes les phases étudiées, faiblement négatif et peu influencé par la composition du minéral, la concentration en solution, ou la température. Il pourrait être dû à la formation de complexes de sphère externe pour le sodium, qui est alors dans un environnement proche de celui en solution, c'est-à-dire $\text{Na}^+(6\text{H}_2\text{O})$. L'intensité du signal diminue fortement par lavage de l'échantillon, confirmant une adsorption faible à la surface. Parallèlement le déplacement chimique du pic devient alors plus négatif, suggérant l'élimination des ions sodium les plus éloignés de la surface, les cations restants se trouvant plus proches des oxygènes portés par la surface.

b) Teneur en eau de l'échantillon

Lorsque la teneur en humidité de l'échantillon augmente, le pic dû au sodium adsorbé s'affine et son déplacement chimique s'approche de 0 ppm. En effet, du fait de l'augmentation de la quantité d'eau adsorbée à la surface du minéral, l'environnement du sodium est comparable à celui qu'il possède dans l'eau liquide, et sa mobilité est accrue. L'affinement du pic montre un échange, non pas entre différents sites comme pour le césium, mais plutôt selon une gamme continue d'environnements chimiques plus ou moins hydratés selon leur distance par rapport à la surface.

Labouriau et Coll.¹⁶⁶ ont quant à eux noté que le déplacement chimique du sodium devient plus négatif lorsque la montmorillonite est progressivement séchée, ce qu'ils interprètent par l'existence d'ions sodium se liant plus fortement à la surface siloxane au cours du séchage.

c) Étude à basse température

Une diminution de la température conduit quant à elle à l'élargissement de la raie du sodium, montrant comme pour le césium un mouvement dont la fréquence diminue par abaissement de la température¹⁶⁴.

d) Compétition entre le césium et le sodium

Une étude de la compétition entre l'adsorption du sodium et du césium¹⁶⁴ suggère que le sodium peut prendre la place du césium se trouvant en complexes de sphère externe (ou dans la couche diffuse), mais pas du césium fortement lié à la surface. De la même manière le césium peut remplacer le sodium adsorbé, puisque celui-ci n'est que faiblement lié.

4. Bilan

Les principales caractéristiques des déplacements chimiques du césium et du sodium peuvent être ainsi résumées :

- Le déplacement chimique des alcalins augmente avec la concentration ionique dans la solution.

- La teneur en eau de l'échantillon a une influence notable sur l'environnement des alcalins : leur déplacement chimique augmente par diminution de la teneur en eau, et leur mobilité est parallèlement décriue.

- La diminution de la température d'acquisition des spectres a une influence analogue, permettant éventuellement d'identifier des échanges entre plusieurs sites. Cependant, bien que susceptible de donner des informations structurales intéressantes, cette technique n'a pas été utilisée sur les C-S-H dans le cadre de ce travail.

- Le déplacement chimique du césium, comme celui du sodium, peut être interprété en terme de coordinence avec les atomes d'oxygènes (ceux de la structure ou de l'eau environnante). Plus le degré de coordinence est faible, plus le déplacement chimique du cation est élevé.

- Le césium est capable de se lier plus fortement aux sites de surface que le sodium, du fait de sa plus faible énergie d'hydratation. Ainsi, le césium peut former des complexes de sphère interne si le degré d'hydratation de l'argile est suffisamment faible. Au contraire, le sodium ne peut que se trouver en complexes de sphère externe en surface des minéraux.

Ces différentes considérations sur le déplacement chimique des alcalins dans des matériaux analogues aux C-S-H, les smectites, vont maintenant être exploitées pour l'interprétation des données de RMN obtenues sur les C-S-H. Dans un premier temps, quelques résultats préliminaires de diffraction des rayons X, technique complémentaire à la RMN pour l'étude du solide isolé de sa solution, vont être présentés. Ensuite les résultats de RMN du solide multinucléaire sur les C-S-H en interaction avec les chlorures d'alcalins seront décrits, puis analysés à la lumière des renseignements issus des études sur les argiles.

Troisième partie : Étude des C-S-H par diffraction des rayons X

Pour caractériser le matériau issu de la mise en contact des C-S-H avec les sels d'alcalins, la méthode adoptée a consisté à identifier les phases en présence par diffraction des rayons X, avant de réaliser les spectres de RMN permettant de connaître l'environnement chimique des différents atomes. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été effectués sur des C-S-H encore globalement humides, afin d'être le plus proche possible des conditions expérimentales dans le cadre des isothermes d'adsorption, et également sur des C-S-H lyophilisés, tels qu'ils ont été ensuite étudiés par RMN du solide. En effet, le séchage par lyophilisation permet une identification plus précise des environnements chimiques, justement grâce à la faible teneur en eau, qui limite les mouvements d'ions dans le solide.

a) Méthode expérimentale

Les données de diffraction des rayons X sur les échantillons lyophilisés ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre de poudre Siemens D-500 utilisant le rayonnement $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). La vitesse du goniomètre est de $0,02^\circ/\text{s}$, induisant un temps d'analyse de plusieurs heures pour couvrir une gamme angulaire allant de 3 à 65° (2θ). Dans le cas de C-S-H humides, il est nécessaire d'effectuer l'analyse sur un temps beaucoup plus court, afin d'éviter d'une part un séchage incontrôlé de l'échantillon, provoquant des modifications de la teneur en eau et par conséquent des pics de diffraction, et d'autre part la carbonatation des C-S-H, très sensibles au CO_2 atmosphérique. C'est pourquoi, le dispositif utilisé dans ce cas est un compteur à localisation spatiale INEL CPS 120 couvrant une zone angulaire de 120° (2θ). Les rayons X sont produits par un tube à anticathode de cuivre. La longueur d'onde $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ est obtenue à l'aide d'un monochromateur à lame de quartz.

b) Les C-S-H lyophilisés

❖ Les C-S-H purs

Les diagrammes de diffraction des rayons X de C-S-H purs lyophilisés (Figure 59) montrent la présence de différentes raies caractéristiques du matériau, ce qui les différencie des gels, totalement amorphes. Ces raies sont cependant larges et non résolues, indiquant un ordre à courte distance seulement. D'après la largeur des raies de Bragg sur les clichés de diffraction, la taille caractéristique des domaines organisés serait de l'ordre de la centaine d'angströms.

La raie aux petits angles, indexée (002), correspond à des réflexions sur des plans (a, b) distants de $c/2$. Cette distance peut être attribuée à l'espace entre deux plans de calcium dans la structure des C-S-H. La position de la raie (002) indique donc la taille totale des feuillettes. En supposant que l'empilement des plans de calcium et des chaînes de silicates est incompressible, cette raie donne donc une information sur la taille de l'interfeuille. Lorsque le rapport C/S augmente dans le solide, il a été observé que la distance entre deux feuillettes diminue brutalement au passage de $C/S = 1$, ce qui est

caractéristique d'une transition entre deux phases distinctes¹⁷⁰. Cependant, dans les conditions d'analyse des C-S-H synthétisés ici, la raie (002) est difficilement détectable pour les rapports C/S inférieurs à 1, ne permettant pas de vérifier les observations antérieures.

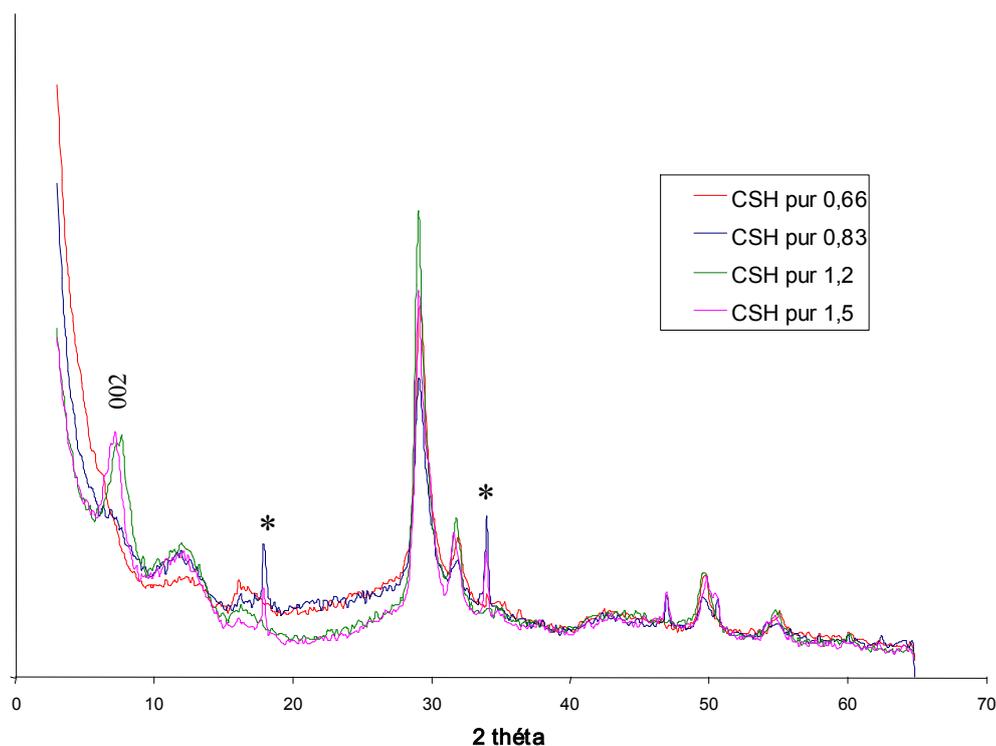


Figure 59. Diagrammes de diffraction des rayons X de C-S-H lyophilisés montrant leur évolution en fonction du rapport C/S du solide. Les deux raies repérées par une astérisque sont dues à la portlandite.

❖ Les C-S-H en contact avec des sels d'alcalins

Lorsque les C-S-H ont été additionnés de chlorures d'alcalins, puis lyophilisés, les diagrammes de diffraction (Figure 60 et Figure 61) révèlent la présence de sel cristallin, qui a donc précipité au cours du séchage, excepté dans le cas de LiCl. Dans ce dernier cas, la précipitation du sel n'est pas non plus observée lors du chauffage de l'échantillon.

Par ailleurs, la structure cristalline des C-S-H ne semble pas affectée par l'ajout des sels. En effet, la position des raies attribuées au C-S-H ne sont pas modifiées par la présence de sels. Concernant les échantillons additionnés de chlorure de césium, les raies de diffraction caractéristiques du C-S-H voient cependant leur intensité diminuer notablement, et ce quel que soit le rapport C/S. Ceci suggère une diminution du taux de cristallinité en présence de ce sel, c'est-à-dire un désordre plus grand.

¹⁷⁰ KLUR I., POLLET B., VIRLET J. et NONAT A. (1998), C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR, "NMR Spectroscopy of Cement Based Materials", Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 119-141.

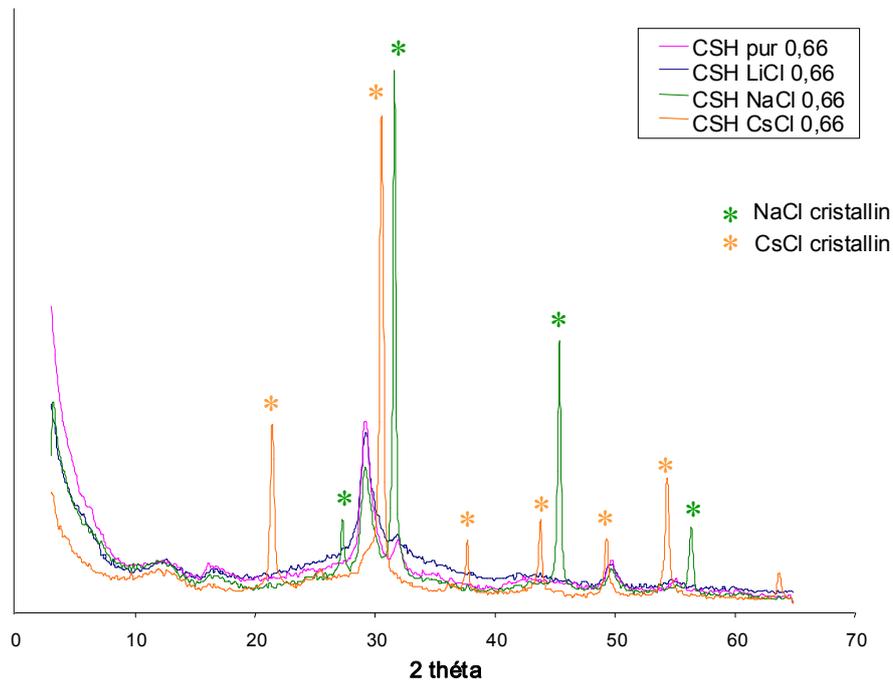


Figure 60. Diagrammes de diffraction des rayons X de C-S-H lyophilisés possédant un C/S de 0,66. La diminution d'intensité des raies du C-S-H lorsque celui-ci est en contact avec du chlorure de césium suggère une perte de cristallinité du matériau.

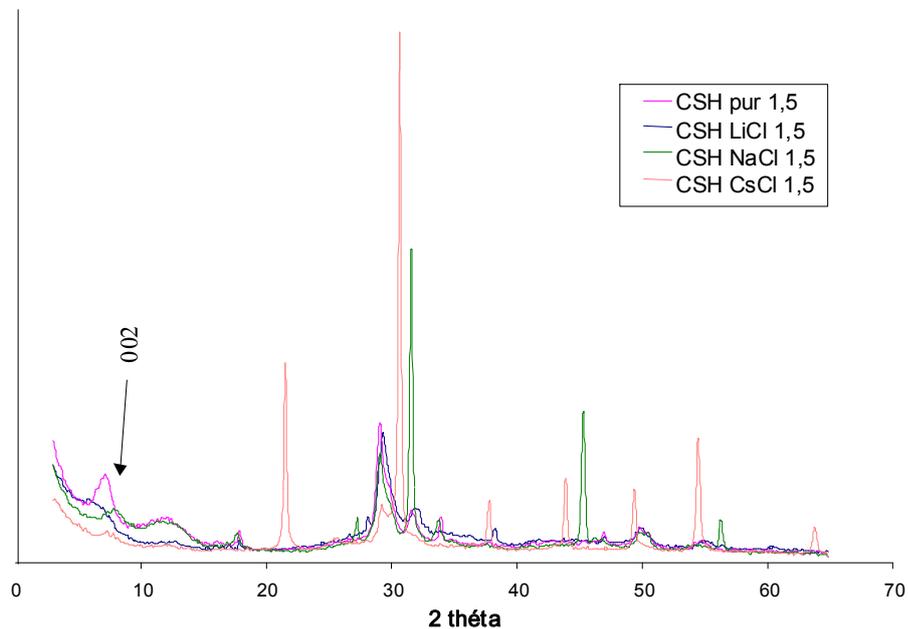


Figure 61. Diagrammes de diffraction des rayons X de C-S-H lyophilisés possédant un C/S de 1,5. Dans ce cas aussi la baisse de cristallinité due à l'addition de chlorure de césium est notable.

❖ Interprétations

Le césium ayant une énergie d'hydratation plus faible (-280 kJ/mol) que le sodium (-421 kJ/mol) et le lithium (-506 kJ/mol)¹⁶⁸, le rayon de l'ion césium hydraté devient plus petit que celui des deux autres alcalins. L'hypothèse qui peut alors être émise à ce niveau est la possibilité que, du fait de sa plus petite taille, le césium puisse s'insérer dans les interfeuillets, contrairement aux autres cations alcalins étudiés, et puisse ainsi distordre l'édifice cristallin. En effet, la cohésion des feuillets, assurée

par le calcium dans des C-S-H purs (forces d'attraction entre les feuillets), serait alors diminuée (répulsion électrostatique)¹⁷¹, ce qui pourrait conduire à un éclatement de la structure dans le sens de l'empilement des feuillets (axe c).

Sur les clichés de diffraction des C-S-H de rapport C/S = 1,5, la raie (002) est bien visible (Figure 61). Cette raie, correspondant à la taille des feuillets, peut donner des informations sur l'évolution de la distance interfeuillelet en fonction de l'alcalin en présence. Au contact du chlorure de sodium ou de lithium, les C-S-H ne voient pas la taille de leur interfeuillelet se modifier de façon notable. En présence de césium, en revanche, la raie correspondante semble avoir "disparu". Un tel comportement permet d'envisager deux hypothèses : soit une nette augmentation de la taille des feuillets, qui donnerait naissance à une raie située aux très petits angles, et donc indétectable sur les diagrammes présentés dans ce travail, soit la séparation des feuillets et la disparition de l'ordre dans la direction c. Cependant, aucune confirmation de l'une ou l'autre de ces hypothèses ne peut être donnée, du fait de la baisse considérable de cristallinité de l'échantillon, conduisant à une diminution significative de l'intensité des raies de diffraction. Ainsi, la possibilité d'une insertion éventuelle de césium dans l'interfeuillelet ne peut pas être confirmée par ce moyen.

c) Les C-S-H humides

La lyophilisation conduit à une précipitation importante du sel dans l'échantillon. De plus, il faudra vérifier par RMN qu'elle ne perturbe pas la structure intime du matériau. Pour se situer plus près des conditions expérimentales employées pour l'obtention des isothermes d'adsorption, des diagrammes de diffraction des rayons X des C-S-H encore humides ont également été tracés, l'objectif étant de vérifier que la structure cristalline des C-S-H est maintenue malgré l'ajout des sels et malgré les quantités élevées d'ions retenus par les C-S-H, comme cela a été observé au chapitre 2. Ces clichés de diffraction sont présentés sur la Figure 62 et la Figure 63.

¹⁷¹ VAN DAMME H., PELLENQ R. et DELVILLE A. (1998), La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire, *Revue Française de Génie Civil*, **2**(7), 767-779

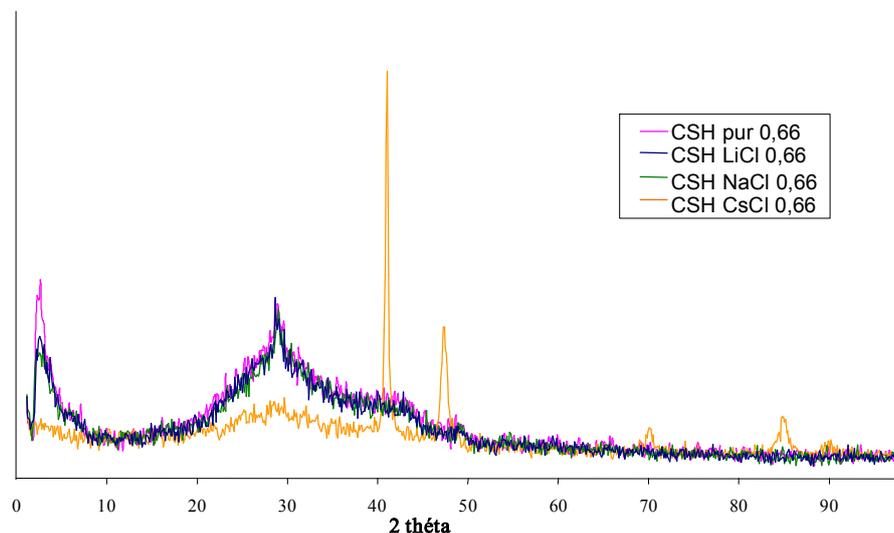


Figure 62. Diagrammes de diffraction des rayons X de C-S-H humides possédant un rapport C/S de 0,66. Dans le cas des C-S-H additionnés de chlorure de césium, on constate une amorce de précipitation du chlorure de césium cristallin, due au séchage à l'air libre de l'échantillon. Par ailleurs, les raies caractéristiques des C-S-H sont moins intenses que pour les autres échantillons, confirmant une fois encore la perte de cristallinité de ces C-S-H.

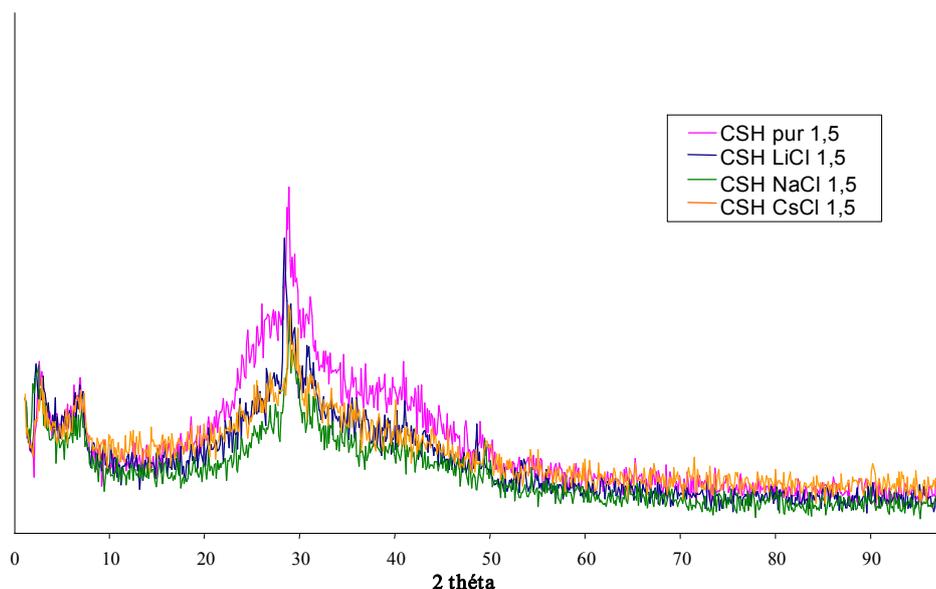


Figure 63. Diagrammes de diffraction des rayons X de C-S-H humides possédant un rapport C/S de 1,5. La perte de cristallinité dans le cas du C-S-H additionné de chlorure de césium est moins notable que précédemment, les diagrammes associés aux C-S-H interagissant avec CsCl, NaCl ou LiCl étant sensiblement superposables.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des C-S-H humides additionnés de sels d'alcalins ne semblent pas montrer de différences notables avec les C-S-H purs, bien qu'à $C/S = 1,5$ les raies semblent un peu moins intenses. Comme cela a été observé dans le cas des C-S-H lyophilisés, l'addition de chlorure de césium entraîne une diminution notable de l'intensité des raies de diffraction des C-S-H. Mais dans le cas des C-S-H humides, ce phénomène de perte de cristallinité n'apparaît vraiment qu'à faible C/S.

d) Conclusions

L'analyse des échantillons de C-S-H mis en contact avec des sels d'alcalins montre que globalement la structure cristalline des C-S-H semble maintenue. Seuls les C-S-H additionnés de chlorure de césium voient leur cristallinité diminuer notablement. Ceci peut être interprété par un éclatement de la structure dans le sens de l'empilement des feuillets, dû sans doute à l'insertion des ions césium de petite taille à l'intérieur des particules, dans les interfeuillets. Cette interprétation est cependant délicate car il est difficile de différencier surface externe et surface interne des C-S-H. Même la RMN, confirmant l'affinité forte du césium pour les C-S-H, ne pourra véritablement trancher sur ce point et affirmer l'insertion du césium dans l'espace interfoliaire. Néanmoins, ce comportement différent du césium par rapport aux autres cations alcalins est à mettre en parallèle avec son comportement à la surface des argiles. En effet, le césium possède une affinité plus élevée que le sodium pour les sites de surface, et son interaction est plus forte avec le solide. Cette observation confirme l'analogie avec les argiles, mettant en relief une réactivité proche des deux matériaux considérés pour les alcalins.

La lyophilisation entraîne la précipitation du sel dans l'échantillon, ce qui a été confirmé par RMN du solide. Il s'agit là d'un artefact de manipulation : la lyophilisation, en éliminant l'eau de la solution interstitielle, concentre la solution de sel dans les pores du matériau, jusqu'à atteindre le seuil de saturation du sel au-delà duquel celui-ci précipite.

Les pics de diffraction restent globalement inchangés en présence de sels d'alcalins. Il n'y a donc pas de modification apparente de la structure des C-S-H. A ce niveau, il est donc possible de prédire une interaction de surface des alcalins avec les C-S-H. En effet, tout se passe comme si les ions alcalins se localisaient sur les sites de surface, suffisamment nombreux pour accueillir tous les ions en présence sans que ceux-ci puissent diffuser à l'intérieur de la structure. Les C-S-H ayant une structure peu rigide, une telle diffusion des ions aurait pu être envisageable, et aurait pu conduire à des substitutions au sein même des feuillets. Ce n'est apparemment pas le cas, ce qui constitue un élément supplémentaire en faveur de l'analogie structurale avec les smectites, qui subissent également une interaction de surface avec les alcalins. Ce comportement, prévisible pour les argiles dont la structure est beaucoup plus rigide que celle des C-S-H, n'était pas nécessairement attendu dans le cas des C-S-H. L'analogie est donc meilleure que celle à laquelle il était légitime de s'attendre.

Quatrième partie : Étude des C-S-H par RMN multinucléaire

Les conclusions tirées de l'étude préliminaire par diffraction des rayons X, en particulier celle concernant l'absence de modification structurale apparente des C-S-H en présence de chlorures d'alcalins, doivent être vérifiées par une technique mieux adaptée à l'analyse de matériaux nanocristallins, la RMN du solide multinucléaire, permettant de sonder localement l'environnement chimique des atomes. Dans un premier temps a été réalisée une étude par RMN du ^{29}Si , permettant de valider l'hypothèse d'une interaction de surface avec les alcalins. Puis la RMN des cations alcalins, ainsi que du chlore, a été utilisée pour caractériser l'environnement de ces ions en fonction de divers paramètres structuraux et expérimentaux. L'analogie avec les argiles a alors été exploitée pour interpréter les déplacements chimiques observés.

1. La RMN du silicium

a) C-S-H purs

❖ Spectres enregistrés à 100% d'humidité

Les spectres de RMN du silicium obtenus sur les C-S-H purs humides (c'est-à-dire issus directement de la filtration, sans traitement supplémentaire), de rapport C/S variant entre 0,6 et 1,5, sont conformes à ceux relevés dans la littérature^{172,170,173} (Figure 64). Pour un rapport de 0,6, deux pics de résonance apparaissent sur le spectre. La raie de déplacement chimique -85 ppm peut être attribuée aux tétraèdres de silicium Q_2 , tétraèdres de milieu de chaînes connectés à deux autres atomes de silicium via les oxygènes. Une seconde raie, dont l'intensité vaut approximativement la moitié de la précédente, est visible à -82,5 ppm. Cette raie a déjà été observée par Brough et Coll¹⁷⁴, ainsi que par Masse et Coll.¹⁷⁵ qui l'ont attribuée aux tétraèdres pontants ou Q_{2p} . Lorsque le rapport C/S atteint 0,7, un nouveau pic de résonance apparaît à -79,5 ppm. Il est quant à lui attribué aux tétraèdres Q_1 , en bout des chaînes silicatées. Ces spectres sont en accord avec la structure "dreierketten" proposée dans la littérature pour les chaînes silicatées des C-S-H, composées de l'enchaînement de deux tétraèdres Q_2 non pontants, liés entre eux par un tétraèdre Q_{2p} pontant (voir chapitre 1).

La diminution de l'intensité des raies attribuées aux tétraèdres Q_2 et Q_{2p} lorsque le rapport C/S augmente indique une décroissance progressive de la longueur des chaînes silicatées. L'intensité de la

¹⁷² LIPPMAA E., MAGI M., SAMOSON A., ENGELHARDT G. et GRIMMER A.R. (1980), Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889-4893

¹⁷³ KLUR I. (1996), Etude par RMN de la structure des Silicates de Calcium Hydratés, *Thèse*, Université Paris VI

¹⁷⁴ BROUGH A.R., DOBSON C.M., RICHARDSON I.G. et GROVES G.W. (1994), Application of selective ^{29}Si isotopic enrichment to studies of the structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 593-596

¹⁷⁵ MASSE S., ZANNI H., LECOURTIER J., ROUSSEL J.C. et RIVEREAU A. (1995), High temperature hydration of tricalcium silicate, the major component of Portland cement: a silicon-29 NMR contribution, *Journal de Chimie Physique*, **92**, 1861-1866

raie correspondant aux tétraèdres Q_1 augmente soudainement lorsque le rapport C/S passe à 1, confirmant la rupture des chaînes, mais mettant également en relief un changement brutal de structure du matériau. Cette observation est en accord avec celle de Klur¹⁷³, qui l'a analysée comme une transition de phase entre un C-S-H α et un C-S-H β .

Lorsque le rapport C/S augmente, un accroissement du déplacement chimique (vers les bas champs) des raies de RMN du ²⁹Si peut être observée (Tableau 12), en accord avec Klur¹⁷³ et Okada¹⁷⁶. Cette légère modification peut être corrélée soit à l'ajout d'ions calcium dans l'interfeuillet, soit à l'augmentation de la concentration en ions calcium dans la solution interstitielle. Klur¹⁷³ l'a interprétée par une petite différence dans les angles de liaison Si-O-Si dans la structure des chaînes de silicates. Une autre hypothèse sera proposée au paragraphe 1.b. Par ailleurs, il devient délicat, lorsque le rapport C/S augmente, de quantifier les proportions de Q_2 pontants et non pontants (en toute rigueur elles devraient être de 1/2), en raison de l'incertitude croissante sur la ligne de base entre les deux raies du spectre de RMN.

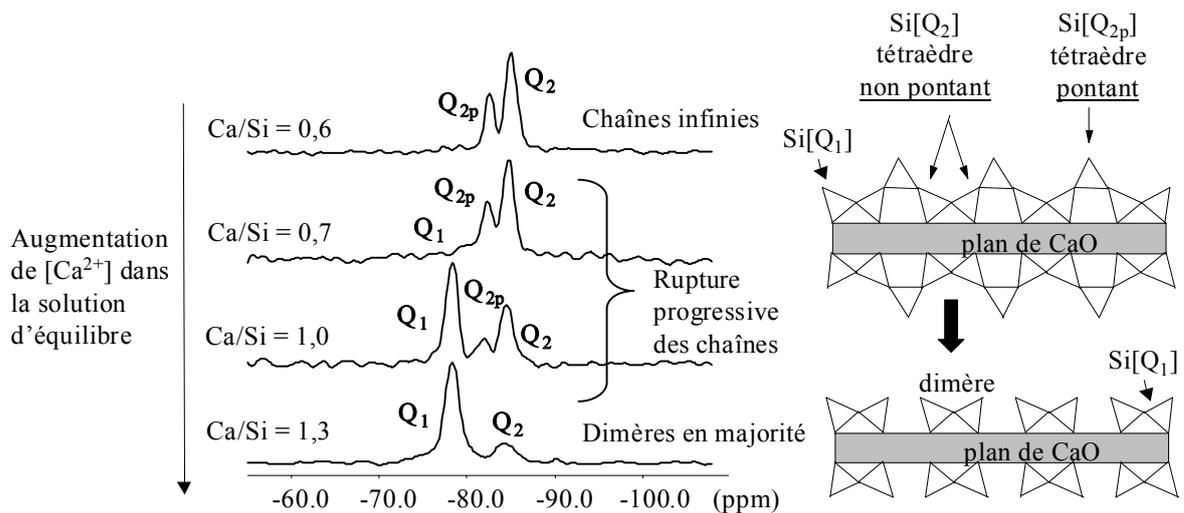


Figure 64. Spectres en rotation à l'angle magique (4 kHz) de RMN du ²⁹Si de C-S-H purs dont le rapport C/S varie, en parallèle avec la concentration en calcium dans la solution d'équilibre. Voir le Tableau 12 pour la quantification des raies et leur déplacement chimique.

❖ Spectres des C-S-H lyophilisés

Les spectres de la Figure 64 ont été enregistrés sur des C-S-H à 100% d'humidité. Or l'interaction des alcalins avec les C-S-H a été étudiée en RMN du solide sur des C-S-H lyophilisés, dans le but d'identifier plus clairement les environnements chimiques des cations. Aussi est-il nécessaire de vérifier si la lyophilisation a une influence quelconque sur l'enchaînement des tétraèdres de silicium dans les feuillettes des C-S-H. C'est pourquoi un échantillon lyophilisé a également été étudié par RMN du silicium. Il s'agit d'un C-S-H de rapport C/S de 1,3, car le seul effet que pourrait avoir la lyophilisation serait la polymérisation des chaînes silicatées, c'est-à-dire l'augmentation de leur longueur. Il paraît donc plus intéressant de vérifier l'effet de la lyophilisation sur un C-S-H possédant des chaînes courtes.

¹⁷⁶ OKADA Y., ISHIDA H. et MITSUDA T. (1994), ²⁹Si NMR spectroscopy of silicate anions in hydrothermally formed C-S-H, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 765-768

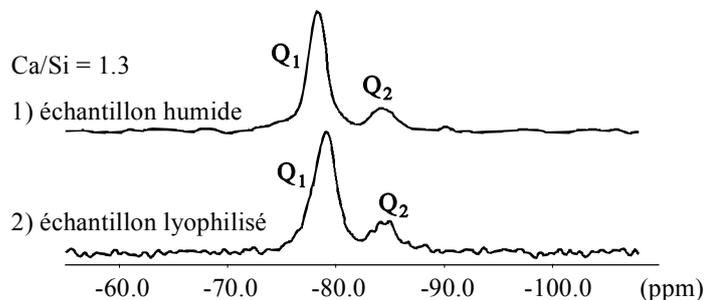


Figure 65. Spectres de RMN du ^{29}Si de deux échantillons de $\text{C/S} = 1,3$ et ayant subi deux traitements différents. La proportion entre Q_1 et Q_2 n'est pas modifiée par la lyophilisation, comparativement au spectre enregistré sur un échantillon totalement humide.

Le spectre obtenu, présenté sur la Figure 65, montre un rapport Q_1/Q_2 du même ordre de grandeur que celui obtenu sur l'échantillon humide. Ceci permet donc d'affirmer que la lyophilisation ne modifie pas la longueur des chaînes de silicates et que la structure est conservée au cours du traitement. Cependant, la résolution des spectres est nettement meilleure dans le cas de C-S-H humides. En effet, en présence d'eau, les protons de la structure des C-S-H sont plus facilement échangeables avec les protons des molécules d'eau adsorbées à la surface des C-S-H. Cette mobilité accrue des protons permet un découplage plus efficace entre les noyaux de silicium et les protons. Ainsi, les interactions hétéronucléaires entre Si et H, sources d'élargissement des raies, sont partiellement moyennées, conduisant à une meilleure résolution des raies. C'est pourquoi pour les C-S-H additionnés de chlorure d'alcalins, les spectres de RMN du silicium ont tous été enregistrés sur des échantillons totalement humides.

❖ Influence de la température

La valeur du rapport Q_1/Q_2 dans les échantillons synthétisés au cours de ce travail est supérieure aux valeurs habituellement relevées dans la littérature^{177,170,178,179}, notamment lorsque le rapport C/S est élevé (1,5). Une étude a donc été menée pour connaître l'origine de cette différence. Plusieurs possibilités ont été envisagées : une influence de la teneur en fer significative (0,05%) dans nos échantillons, qui pourrait réduire notablement le temps de relaxation des noyaux de silicium, un temps de répétition mal adapté, ou bien une différence dans la composition du solide provenant des conditions de synthèse choisies. Une expérience comparative, entre deux échantillons provenant de sources différentes, a donc été réalisée. Le premier produit est issu de la synthèse décrite en annexe 2, puis lyophilisé. Le deuxième échantillon a été synthétisé à partir de la même silice et de la même portlandite, mais agité pendant 4 semaines à température contrôlée (25°C), puis séché sur filtre et lavé à l'acétone/éther. Les spectres de RMN ont été enregistrés dans les mêmes conditions d'acquisition, qui permettent d'obtenir des résultats quantitatifs. Ainsi, au vu de la courbe 'intensité fonction du temps de répétition', le temps de répétition a été choisi égal à 180 secondes. La proportion entre Q_1 et Q_2 est ensuite calculée sur chacun des deux produits. Les résultats obtenus (Figure 66) montrent une proportion de 90/10 dans le cas des C-S-H synthétisés dans le présent travail, et de 80/20 pour le

¹⁷⁷ CONG X.D. et KIRKPATRICK R.J. (1996), ^{29}Si MAS NMR study of the structure of Calcium Silicate Hydrate, *Advances in Cement-Based Materials*, 3, 144-156

¹⁷⁸ NONAT A. et LECOQ X. (1998), The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled condition, *"NMR Spectroscopy of Cement Based Materials"*, Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 197-207

¹⁷⁹ NOMA H., ADASHI Y., YAMADA H., NISHINO T., MATSUDA Y. et YOKOYAMA T. (1998), ^{29}Si MAS NMR spectroscopy of poorly crystalline C-S-H, *"NMR Spectroscopy of Cement Based Materials"*, Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 160-168.

produit provenant d'une synthèse différente. Les spectres ayant été réalisés dans les mêmes conditions d'acquisition et étant tous deux quantitatifs, seules les conditions différentes de synthèse peuvent être à l'origine de la différence de proportions entre les deux types de tétraèdres.

Une hypothèse probable est la différence de température au cours de la synthèse du C-S-H. En effet, les synthèses sont réalisées dans le présent travail à une température de l'ordre de 20°C (non contrôlée), qui est inférieure à la température en général utilisée dans les expériences à température contrôlée (supérieure ou égale à 25°C).

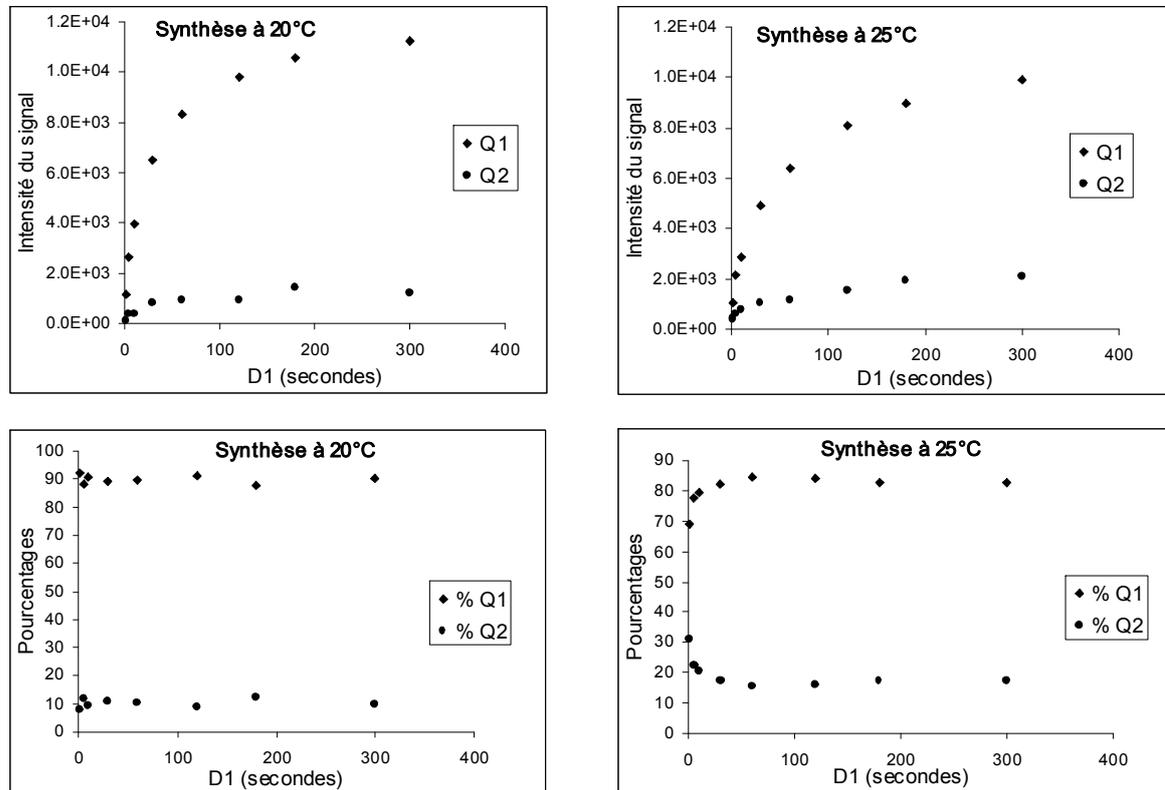


Figure 66. Evolution de l'intensité du signal (égale au produit de l'amplitude de la raie par sa largeur à mi-hauteur) et des pourcentages respectifs de Q₁ et Q₂ en fonction du temps de répétition D₁ pour deux C-S-H de rapport C/S 1,5 synthétisés de deux manières différentes (synthèses à 20°C et à 25°C). A partir d'un temps de répétition de 180 secondes, les spectres de RMN du ²⁹Si deviennent quantitatifs (on a atteint le maximum d'intensité pour les signaux de Q₁ et Q₂). Les pourcentages respectifs des deux types de tétraèdres sont alors de 90% et 10% dans le cas de la synthèse à 20°C alors qu'ils valent 80% et 20% dans le cas de la synthèse à température contrôlée de 25°C.

Une confirmation de cette hypothèse peut être donnée par la comparaison des spectres obtenus après synthèse des C-S-H à 20°C avec ceux de C-S-H chauffés ensuite à 85°C pendant 3 semaines (Figure 67 et Figure 68). Ces derniers spectres montrent que dans les C-S-H chauffés à 85°C les chaînes se sont allongées, et ceci est particulièrement visible à C/S élevé. Ainsi, plus la température de synthèse est élevée, plus les chaînes des silicates sont longues, en accord avec une étude de Young¹⁸⁰ par RMN du ²⁹Si concernant l'hydratation du C₃S à diverses températures, ainsi qu'avec une étude de Okada¹⁷⁶ sur des C-S-H synthétisés à haute température (150°C).

¹⁸⁰ YOUNG J.F. (1988), Investigations of calcium silicate hydrate structure using silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(3), C118-C120

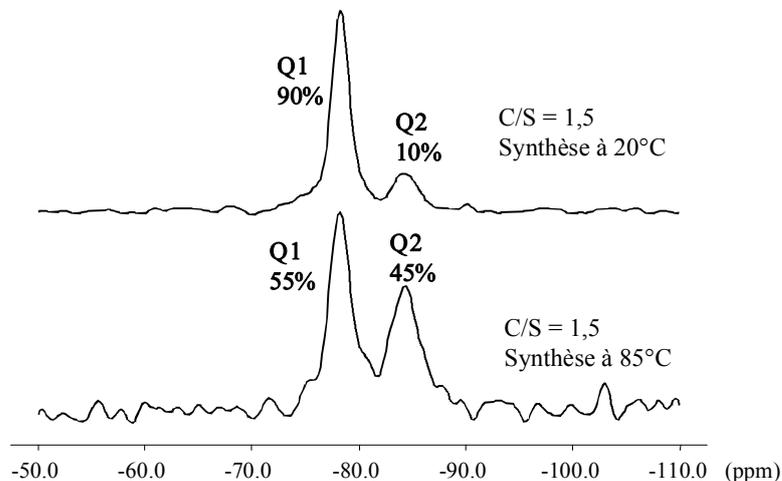


Figure 67. Comparaison entre les spectres de RMN du ^{29}Si de deux C-S-H de rapport C/S 1,5, dont la synthèse a été effectuée à deux températures différentes (20 et 85°C). Sur chaque spectre sont indiquées les proportions entre Q_1 et Q_2 , montrant que le chauffage des C-S-H induit une augmentation de la longueur des chaînes.

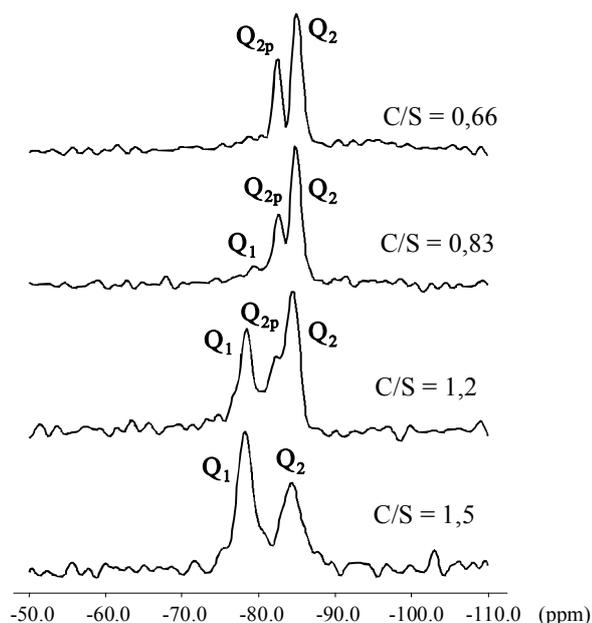


Figure 68. Spectres de RMN du ^{29}Si de C-S-H chauffés à 85°C en fonction de leur rapport C/S. Cette figure est à comparer avec la Figure 64, et montre de façon très nette l'augmentation de la longueur des chaînes avec la température.

❖ Remarque

Dans les conditions opératoires adoptées au cours de ce travail, le temps de répétition à partir duquel les spectres de RMN du ^{29}Si sont quantitatifs est de 180s. Cependant, les proportions entre tétraédres Q_1 et Q_2 sont constantes et indépendantes du temps de répétition D_1 à partir de $D_1 = 20\text{s}$ (voir Figure 66), ce qui justifie le choix $D_1 = 30\text{s}$ pour les expériences présentées dans ce chapitre.

b) Influence des alcalins

Dans l'objectif d'une étude complète par RMN des C-S-H additionnés de chlorures d'alcalins, différentes synthèses ont été réalisées, pour lesquelles la concentration initiale en chlorure d'alcalin, dans la solution en équilibre avec les C-S-H, est de 0,5 mol/l. Les chlorures d'alcalins sont dans chaque cas introduits après la synthèse des C-S-H, c'est-à-dire après les trois semaines de mise à l'équilibre.

La mise en contact des C-S-H avec les sels se poursuit pendant une à deux semaines. La concentration en sel, relativement élevée, est nécessaire pour observer des raies d'intensité significative sur les spectres de RMN des alcalins.

Échantillons	C/S	δQ_1 (ppm)	δQ_{2p} (ppm)	δQ_2 (ppm)	% Q_1	% Q_{2p}	% Q_2
C-S-H purs	0,6	-	-82,5	-85,0	0	30	70
	0,7	-79,5	-82,2	-84,7	5	30	65
	1,0	-78,3	-81,8	-84,5	60	40	
	1,3	-78,2	-	-84,4	90	10	
C-S-H + CsCl	0,6	-	-82,1	-84,7	0	30	70
	0,8	-79,1	-81,9	-84,6	10	25	65
	1,0	-78,1	-81,7	-84,3	60	40	
	1,4	-77,8	-	-83,7	90	10	
C-S-H + NaCl	0,6	-	-82,1	-84,7	0	30	70
	0,7	-78,8	-82,1	-84,7	10	25	65
	1,1	-78,2	-81,6	-84,3	60	40	
	1,5	-77,8	-	-83,4	85	15	
C-S-H + LiCl	0,6	-79,1	-82,4	-84,9	5	30	65
	0,7	-78,6	-82,3	-84,9	5	25	70
	1,0	-78,2	-81,8	-84,4	60	40	
	1,4	-78,1	-	-84,2	85	15	

Tableau 12. Résultats de RMN du ^{29}Si sur les échantillons de C-S-H purs ou additionnés de chlorures d'alcalins. Les pourcentages indiqués dans le tableau sont donnés à titre indicatif, et comportent $\pm 5\%$ d'incertitude. Quant à l'incertitude sur les déplacements chimiques, elle est de l'ordre de 0,1 ppm.

Les résultats obtenus en RMN du ^{29}Si sur les C-S-H additionnés de chlorures d'alcalins sont résumés dans le Tableau 12, où sont indiqués les déplacements chimiques de chaque raie et les proportions entre les différentes contributions. Les déplacements chimiques sont très peu modifiés par la présence de sels d'alcalins, et les proportions des raies demeurent dans l'ensemble inchangées, compte tenu des incertitudes sur la simulation des raies. De plus, la raie attribuée aux tétraèdres pontants est toujours présente pour les rapports C/S inférieurs à 1, d'intensité proche de la moitié de celle des tétraèdres Q_2 . Ces résultats suggèrent une absence de modification notable de la structure silicatée des C-S-H en présence de sels, et ce quels que soient l'alcalin introduit et le rapport C/S du solide. En particulier, la structure "dreierketten" est conservée au contact des sels d'alcalins.

Cependant il est à noter que les déplacements chimiques des différentes raies semblent être rendus légèrement supérieurs (déplacés vers les bas champs) dans le cas des C-S-H additionnés de sels. De la même manière, il avait été observé au paragraphe 1.a que ces déplacements chimiques augmentent avec le rapport C/S dans l'échantillon pur, c'est-à-dire aussi lorsque la concentration en calcium augmente dans la solution interstitielle. Cette tendance pourrait être liée à un effet de susceptibilité magnétique de la solution interstitielle des C-S-H, qui augmente avec sa concentration ionique. En effet, un champ magnétique constant supplémentaire pourrait se créer au sein même de l'échantillon de C-S-H, qui serait à l'origine du déplacement des raies¹⁸¹.

En revanche, le déplacement chimique du ^{29}Si ne semble pas particulièrement affecté par la nature de l'alcalin en présence, ce qui est en accord avec les travaux de Thompson¹⁸² et de Weiss et Coll.¹⁸³ sur des smectites échangées par différents cations dans leur interfeuillet.

¹⁸¹ VANDERHART, D. L. (1996), Magnetic susceptibility and high resolution NMR of liquids and solids, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Edité par D. M. Grant and R. K. Harris ; Wiley : Chichester, Angleterre ; 5, 2938-2946.

¹⁸² THOMPSON (1984), ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals, *Clay Minerals*, 32, 229-236

c) Bilan

Ainsi, la présence de sels d'alcalins dans les échantillons de C-S-H ne semble pas induire de modification significative de la structure "dreierketten" des C-S-H, confirmant les conclusions données à l'issue de l'étude par diffraction des rayons X. L'hypothèse la plus plausible, si on considère l'analogie structurale entre C-S-H et smectites, aurait été le remplacement des ions calcium localisés au sein des feuillettes par des cations alcalins (substitutions isomorphiques). Si de telles substitutions avaient lieu, il est probable que l'environnement chimique des atomes de silicium serait suffisamment perturbé pour que le changement puisse être détecté par RMN. En effet, entre les chaînes silicatées et les plans d'atomes de calcium existent des liaisons de type Si-O-Ca. Or dans le cas des liaisons Si-O-Si présentes dans les chaînes silicatées, une substitution d'un atome de silicium Si^{4+} par un aluminium Al^{3+} , de même densité électronique, entraîne une modification du déplacement chimique du silicium voisin d'environ 5 ppm. De même, pour un même type de tétraèdre de silicium, les déplacements chimiques diffèrent de 10 ppm entre silicates de calcium et silicates de magnésium, ou entre silicates de sodium et silicates de magnésium¹²⁹. La différence de densité électronique entre le calcium (18 électrons) et le césium (54 électrons) étant très élevée, et ce paramètre étant le plus influent sur le déplacement chimique des noyaux, une telle substitution, si elle avait lieu, donnerait naissance à des différences notables de déplacements chimiques pour le silicium. Par conséquent, cette hypothèse ne semble pas pouvoir être retenue, et les résultats suggèrent donc que l'interaction avec les cations alcalins est plutôt de nature interfaciale.

La suite de l'étude par RMN du solide a alors porté sur la caractérisation de l'environnement chimique des alcalins et des chlorures à la surface des C-S-H.

2. La RMN du césium

Les résultats des mesures électrocinétiques ont montré que le césium a une interaction spécifique avec les C-S-H. La diffraction des rayons X a également laissé suggérer une interaction forte du césium, capable d'induire un désordre important au sein de la structure cristalline des C-S-H. L'hypothèse envisagée a été celle de l'insertion de ces cations dans l'interfeuille. Par ailleurs, aucune modification structurale n'a pu être détectée par RMN du ^{29}Si , suggérant une interaction de type interfaciale entre césium et C-S-H. Le type d'interaction du césium avec le C-S-H semble donc être une adsorption forte en surface, et la RMN du césium devrait permettre de mieux caractériser l'environnement chimique des cations adsorbés.

a) Influence de l'humidité de l'échantillon

❖ Échantillon humide

L'environnement chimique du césium est très fortement influencé par la teneur en eau du C-S-H, comme le montre la Figure 69. Lorsque le C-S-H est totalement humide, la résonance observée est proche de 0 ppm, référence qui correspond à du chlorure de césium en solution dans l'eau (ici la référence est une solution à 1 mol/l). Le dédoublement de la raie peut être interprété par la présence de deux types d'environnement pour le césium. Le césium pourrait d'une part se trouver en solution dans

¹⁸³ WEISS C.A., ALTANER S.P. et KIRKPATRICK R.J. (1987), High-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of 2:1 layer silicates : correlations among chemical shift, structural distortions, and chemical variations, *American Mineralogist*, **72**, 935-942

les pores remplis d'eau du matériau (déplacement chimique de -3 ppm), et d'autre part être adsorbé à la surface des C-S-H (raie à 2 ppm), probablement entouré (au moins partiellement) de sa sphère d'hydratation. Dans ce deuxième environnement, le césium pourrait se situer plus proche des oxygènes portés par la surface des C-S-H, et donc avoir un déplacement chimique légèrement différent du césium en solution dans les pores.

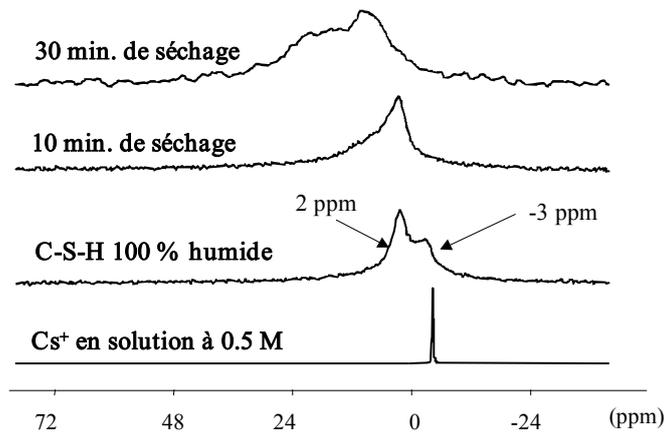


Figure 69. Spectres de RMN du ^{133}Cs enregistrés sans rotation à l'angle magique (spectres statiques) montrant l'évolution des raies au cours du séchage directement dans le rotor (flux d'azote) d'un échantillon de $C/S = 0,83$ additionné de 0,5 M de CsCl . La référence utilisée est ici une solution de chlorure de césium à 1M.

❖ Séchage progressif

Lorsque l'échantillon est progressivement séché, soit à l'air sans contrôle de la teneur en humidité, soit par des lyophilisations successives, la résonance du césium se déplace vers les champs faibles (voir Figure 70), ce qui indique un déblindage progressif des noyaux correspondants (environnement de plus en plus pauvre en électrons). Sur les spectres de la Figure 70, pour un séchage de moins de 24 heures, la raie la plus fine pourrait être attribuée au césium en solution dans les pores (très mobile, de déplacement chimique proche de 0 ppm), alors que la raie plus élargie pourrait correspondre à du césium adsorbé en surface du C-S-H. Après 48 heures de séchage, la raie la plus fine proche de 0 ppm a complètement disparu, tandis que la raie la plus large est nettement déplacée à plus bas champ (47 ppm).

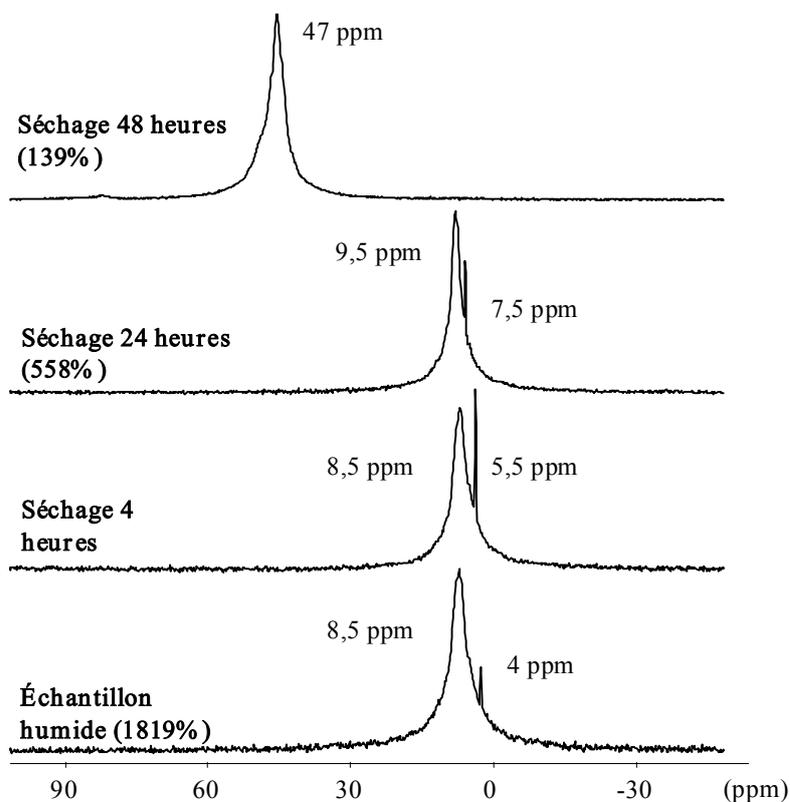


Figure 70. Spectres de RMN du ^{133}Cs en rotation à l'angle magique (7 kHz) montrant l'évolution des raies en fonction du séchage à l'air d'un échantillon de C/S = 0,66 additionné de 0,5 M de CsCl. Les pourcentages indiqués entre parenthèses représentent la perte au feu de l'échantillon aux différents stades de son séchage (voir annexe 2).

Si on poursuit le séchage de l'échantillon (séchage à l'air pendant environ un mois ou lyophilisation pendant 5 jours), une nouvelle raie apparaît à 227 ppm, porteuse de bandes de rotation en rotation à l'angle magique (Figure 71). Ce déplacement chimique correspond à celui relevé dans la littérature pour CsCl solide^{135,184}. Cette raie est donc le signe que du chlorure de césium cristallin commence à précipiter. L'attribution de cette raie est confirmée par l'étude en diffraction des rayons X des C-S-H lyophilisés, montrant également la présence de chlorure de césium cristallin (voir 3^{ème} partie). Cependant, une autre raie est également présente sur le spectre de RMN, montrant que tout le césium ne précipite pas sous forme de CsCl et qu'il existe dans l'échantillon un ou plusieurs autres environnements chimiques pour le césium. Elle possède un déplacement chimique de 70 ppm environ. L'étude par RMN du silicium a indiqué une absence de modification de la structure silicatée en présence d'alcalins, c'est pourquoi cette raie a été attribuée à des cations adsorbés en surface du C-S-H.

Ainsi, si on compare les spectres obtenus après 48 heures de séchage à l'air (Figure 70) et 5 jours de lyophilisation (Figure 71), il est possible d'émettre l'hypothèse suivante : la raie à 47 ppm, apparaissant au bout de 48 heures de séchage à l'air, correspond à du césium adsorbé en surface des C-S-H, dans un environnement probablement encore très hydraté puisque le chlorure de césium demeure en dessous de sa limite de solubilité. Si on poursuit le séchage, le chlorure de césium précipite, au fur et à mesure que l'eau s'évapore. Il reste cependant une deuxième contribution (raie à 70 ppm), montrant que du césium demeure adsorbé en surface. Par ailleurs, cette raie du césium adsorbé se déplace vers les champs faibles avec la diminution de la teneur en eau de l'échantillon.

¹⁸⁴ HAASE A.R., KERBER M.A., KESSLER D., KRONENBITTER J., KRUGER H., LUTZ O., MULLER M. et NOLLE A. (1977), Nuclear magnetic shielding and quadrupole coupling of ^{133}Cs in cesium salt powders, *Z Naturforsch.*, **32a**, 952-956

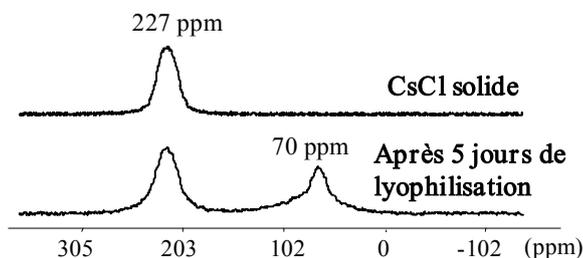


Figure 71. Spectre statique de RMN du ^{133}Cs d'un C-S-H 0,83 additionné de 0,5 M de CsCl et lyophilisé pendant 5 jours. La raie à 227 ppm est attribuée au CsCl précipité dans l'échantillon au cours du séchage. La deuxième raie (proche de 70 ppm) correspond quant à elle à du césium adsorbé à la surface du C-S-H.

❖ Mobilité des ions césium adsorbés

La raie vers 70 ppm, relativement large, ne possède pas de bandes de rotation en MAS, et ne s'élargit pas plus lorsque le spectre est enregistré en statique (Figure 72). Le fait que cette contribution ne soit pas affectée par la rotation de l'échantillon peut être interprété par le mouvement rapide du césium entre plusieurs sites de surface, ayant des déplacements chimiques voisins mais différents. Le césium donnant naissance à ce pic de résonance semble donc être très mobile dans l'échantillon.

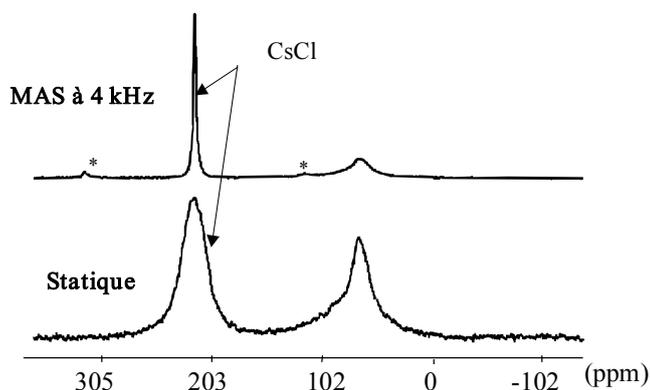


Figure 72. Spectres MAS et statique d'un échantillon de C-S-H 0,83 additionné de 0,5 M de CsCl et lyophilisé pendant 5 jours, montrant que seule la raie due au CsCl s'affine par rotation à l'angle magique. La deuxième raie garde sensiblement la même largeur à mi-hauteur, et aucune bande de rotation n'apparaît sur le spectre MAS pour cette raie. Les raies marquées d'une astérisque sur le spectre MAS correspondent aux bandes de rotation du chlorure de césium cristallin.

❖ Interprétations

Il est difficile à ce stade d'identifier plus en détail l'environnement chimique de ces ions césium apparaissant très mobiles. Des spectres enregistrés à basse température auraient peut-être permis de distinguer différents environnements du césium. Cependant, la progression de son déplacement chimique vers les champs faibles peut être interprété de la façon suivante. Il a été observé par différents auteurs que le déplacement chimique du chlorure de césium en solution augmente avec sa concentration^{136,185}. Dans le cas présent, lorsque l'échantillon de C-S-H possède une teneur en eau de 100%, le chlorure de césium se trouve dans un environnement similaire à celui d'une solution aqueuse. La raie observée est alors proche de 0 ppm (déplacement chimique de 2 ppm). Au fur et à mesure du

¹⁸⁵ HALLIDAY J.D., RICHARDS R.E., SHARP R.R. et F.R.S. (1969), Chemical shifts in nuclear resonances of caesium ions in solution, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A.313**, 45-69

séchage de l'échantillon, la concentration en césium augmente par élimination de l'eau, ce qui conduit à une augmentation du déplacement chimique (47 ppm au bout de 48 heures). Puis lorsque la saturation en CsCl est atteinte, une partie du césium précipite sous forme de sel cristallin (raie à 227 ppm), alors que l'autre partie demeure adsorbée en surface du C-S-H (déplacement chimique proche de 70 ppm), dans un environnement sans doute relativement hydraté comme le montrent les résultats présentés dans le paragraphe suivant. Ce déplacement des raies vers les bas champs, lorsque la teneur en eau de l'échantillon diminue, est analogue à celui observé dans les argiles (voir 2^{ème} partie).

En utilisant les études réalisées sur les argiles, et par analogie structurale avec celles-ci, il peut être à ce stade suggéré que la majeure partie du césium se trouve soit en complexe de sphère externe, soit dans la couche diffuse à l'interface entre le solide et sa solution aqueuse. Cependant, les études électrocinétiques menées sur les C-S-H (voir chapitre 3) ayant montré une adsorption spécifique du césium, il est également probable que certains ions césium, tout en conservant partiellement leur sphère d'hydratation, forment avec la surface des C-S-H des complexes de sphère interne. Afin de vérifier cette hypothèse, la lyophilisation a été poursuivie pendant encore plusieurs jours (perte d'eau supplémentaire de 20% par rapport à la masse sèche). Les spectres obtenus ont ainsi une allure bien différente (voir Figure 73).

❖ Lyophilisation pendant 10 jours

Sur le spectre de la Figure 73, obtenu pour un C-S-H de faible rapport C/S lyophilisé pendant 10 jours, plusieurs raies sont alors visibles. La première raie se situe vers 250 ppm alors que la deuxième se trouve dans la raie du CsCl (épaulement vers 220 ppm). Le chlorure de césium a en effet une structure cubique, ce qui lui confère un spectre de RMN sans forme quadrupolaire¹³⁵. Ainsi, l'épaulement situé à droite de la raie correspond bien à une deuxième contribution.

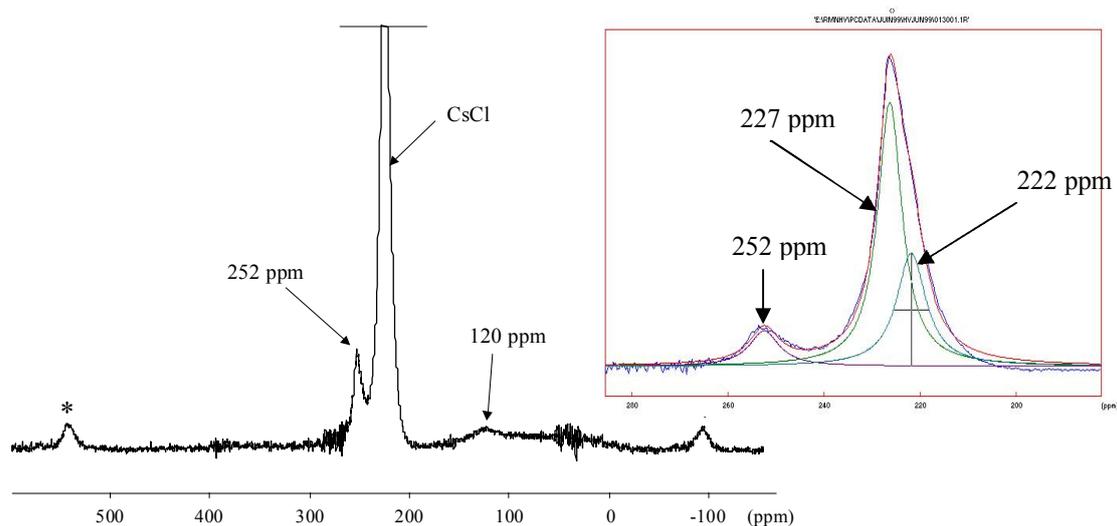


Figure 73. Spectre de RMN du ¹³³Cs en rotation à l'angle magique (7 kHz) d'un C-S-H de C/S = 0,66 additionné de 0,5 M de CsCl et lyophilisé pendant 10 jours. Les raies marquées d'une astérisque correspondent aux bandes de rotation du chlorure de césium cristallin. L'encadré représente la déconvolution du spectre entre 180 et 290 ppm, montrant deux contributions en plus de CsCl dans cette gamme de déplacement chimique.

L'analogie avec les argiles peut être utilisée ici pour mieux caractériser ces différents environnements. Dans les smectites, Weiss et Coll.¹⁵⁹ ont mis en évidence deux sites pour le césium, de coordinations 9 (déplacement chimique du césium de 30 ppm) et 12 (déplacement chimique du césium de -120 ppm) avec les oxygènes structuraux, dans lesquels le césium viendrait se loger lorsque

la smectite a subi au préalable un séchage intensif en température. Leur interprétation repose sur le déblindage croissant des noyaux sensibles en RMN, tels le silicium, l'aluminium et le sodium, lorsque leur nombre de coordinence avec l'oxygène diminue. Ils extrapolent ce résultat au césium pour caractériser les raies qu'ils observent (voir 2^{ème} partie).

Si cette interprétation demeure envisageable dans le cas des C-S-H, les déplacements chimiques observés pour le césium, proches de 220 et 250 ppm, suggèrent alors un nombre de coordinence plutôt faible (inférieur à 9) avec les oxygènes pour le césium adsorbé en surface des C-S-H. Il s'agirait alors probablement de césium très faiblement hydraté et formant avec les oxygènes de la surface des complexes de sphère interne.

❖ Interprétation de la raie vers 120 ppm

Le déplacement chimique du césium est ainsi très sensible au degré d'hydratation du cation et donc à la teneur en eau du C-S-H lui-même. Or les C-S-H ont une très grande capacité d'adsorption d'eau, il est donc extrêmement difficile de contrôler le degré d'humidité du matériau, qui est très sensible aux conditions extérieures notamment lorsqu'il a été longuement séché. C'est pourquoi sur certains spectres de RMN du césium, enregistrés sur des échantillons ayant subi 10 jours de lyophilisation, une raie vers 120 ppm est visible (voir Figure 73), correspondant probablement à des ions césium dans un environnement hydraté (complexes de sphère externe ou localisés dans la couche diffuse). Ceci se produit en particulier lorsque l'échantillon est resté pendant quelque temps sous atmosphère non contrôlée, montrant que dans ces conditions le degré d'hydratation du C-S-H a évolué et par conséquent l'environnement chimique du césium également. Il est probable qu'alors une partie du césium se trouvant initialement en complexe de sphère interne se soit réhydratée, au moins partiellement, pour se trouver en complexe de sphère externe ou dans la couche diffuse. Lorsque le C-S-H est séché à l'air pendant plusieurs jours, seule cette raie à 120 ppm apparaît (outre celle correspondant au chlorure de césium cristallin qui précipite), montrant que le césium se trouve dans un environnement sans doute plus hydraté que lorsque l'échantillon est lyophilisé.

Cette raie vers 120 ppm, qui n'apparaît que dans certaines conditions expérimentales, est relativement large, comme le montre la Figure 73. Il est alors envisageable qu'elle ne puisse être correctement résolue, dans les conditions d'acquisition choisies, et soit par conséquent difficilement visible sur tous les spectres de RMN du ¹³³Cs enregistrés. Il n'est par conséquent pas exclu que ce site soit en fait présent dans les différents échantillons étudiés malgré, dans certains cas, l'absence apparente de la raie correspondante. C'est ce que qui a pu être confirmé en étudiant l'influence du rapport C/S du C-S-H (voir paragraphe b).

❖ Nombre d'hydratation du césium

Il est très difficile d'estimer le nombre de molécules d'eau entourant les cations césium. En effet, comme il a été dit précédemment, le degré d'hydratation des C-S-H est très sensible aux conditions opératoires choisies et il est alors difficile d'évaluer correctement la teneur en eau de l'échantillon à un instant bien déterminé. Par ailleurs, une perte au feu de l'échantillon prend en compte différents types d'eau dans les C-S-H : l'eau structurale, l'eau adsorbée, l'eau d'hydratation des cations, et également l'eau associée au CsCl précipité, qui est fortement hygroscopique. Il est alors complexe de distinguer ces différents types d'eau par un simple calcul de perte au feu, ou même par analyse thermique, car dans chacun de ces environnements, l'eau s'évapore autour de 100°C, sans différenciation possible.

b) Influence du rapport C/S

❖ Les C-S-H lyophilisés pendant 10 jours

L'influence de la composition du C-S-H a été essentiellement étudiée sur les échantillons lyophilisés pendant 10 jours (Figure 74). A faible rapport C/S (inférieur à 1), les raies du césium de déplacement chimique élevé (220-250 ppm) sont bien visibles et suggèrent donc une adsorption des cations en complexes de sphère interne, d'après l'interprétation donnée dans le paragraphe précédent. En revanche, lorsque le rapport C/S est plus élevé, ces contributions n'apparaissent pas sur les spectres. L'adsorption du césium en complexe de sphère interne ne peut donc apparemment avoir lieu que lorsque la teneur en calcium est faible, signe d'une compétition entre les deux ions pour les mêmes sites de surface.

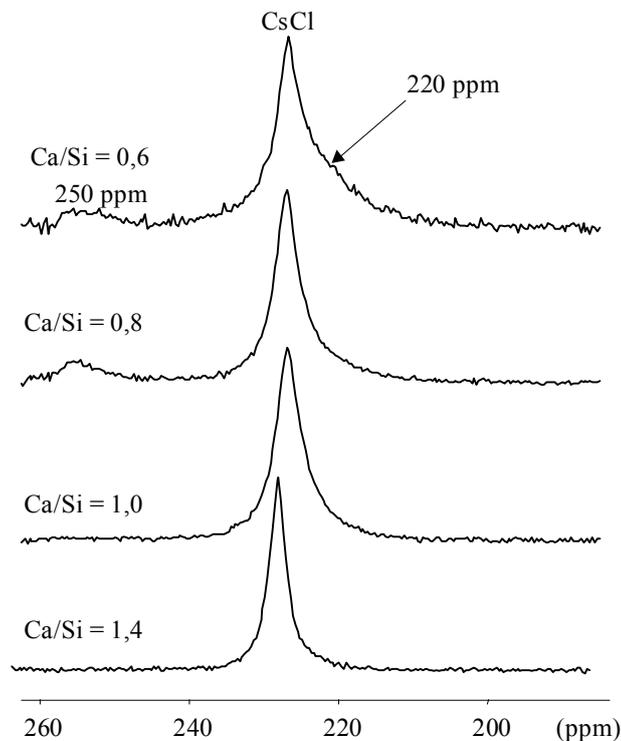


Figure 74. Spectres RMN du ^{133}Cs en rotation à l'angle magique (7 kHz) de C-S-H additionnés de 0,5 M de chlorure de césium et lyophilisés pendant 10 jours. Influence du rapport C/S : lorsque ce rapport est inférieur à 1, deux contributions sont bien visibles sur cette gamme de déplacements chimiques, en dehors de CsCl, l'une à 220 ppm l'autre à 250 ppm. Lorsque le rapport C/S augmente, ces deux contributions disparaissent.

❖ Les C-S-H de fort rapport C/S

En ce qui concerne le C-S-H de $C/S = 1,5$, un séchage à l'air montre cependant une raie vers 100 ppm (Figure 75), qui laisse suggérer une adsorption d'ions césium en complexes de sphère externe (ou dans la couche diffuse). Cette raie semble absente des spectres de C-S-H à $C/S = 1,5$ lyophilisés, cependant, on l'a vu, cette raie large n'apparaît que dans certaines conditions expérimentales, et le site correspondant pourrait être aussi présent dans l'échantillon lyophilisé malgré l'absence apparente d'une raie sur le spectre de RMN (Figure 74).

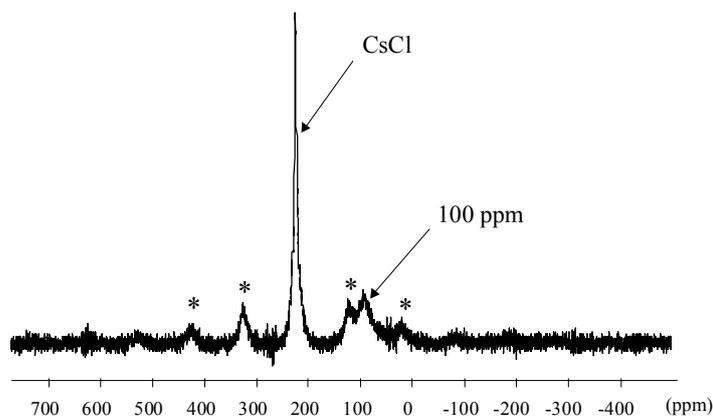


Figure 75. Spectre de RMN du ^{133}Cs en rotation à l'angle magique d'un échantillon de C-S-H de rapport C/S = 1,5 séché pendant 48 heures à l'air. Les raies notées d'une astérisque correspondent aux bandes de rotation du chlorure de césium précipité.

Cette hypothèse est confirmée par une expérience de chauffage d'un échantillon de C/S 1,5, préalablement lyophilisé pendant 10 jours, puis chauffé à 130°C pendant 5 jours. Bien qu'aucune raie correspondant à du césium de surface n'apparaisse sur le spectre du C-S-H lyophilisé (Figure 74), une raie à 250 ppm est en revanche bien visible sur le spectre du C-S-H chauffé (Figure 76), suggérant que le césium se trouve dans ce cas en complexe de sphère interne. Il est donc probable que dans le C-S-H lyophilisé, du césium soit également présent en complexe de sphère externe, et que celui-ci soit capable, par séchage plus puissant, de se lier plus fortement aux oxygènes de la surface.

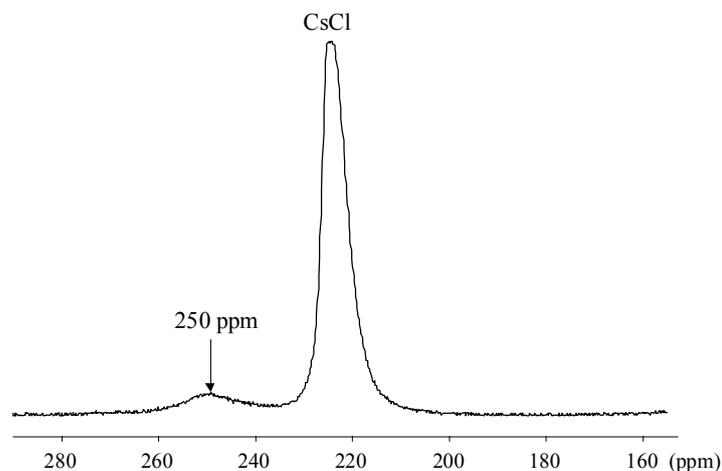


Figure 76. Spectre de RMN du ^{133}Cs en rotation à l'angle magique d'un C-S-H additionné de CsCl (0,5 M), lyophilisé pendant 10 jours puis chauffé à 130°C pendant 5 jours.

❖ Compétition entre le césium et le calcium

L'adsorption du césium sur les C-S-H semble donc très affectée par la présence de calcium adsorbé sur les sites de surface. En effet, dans les C-S-H lyophilisés de faibles rapports C/S, le césium est capable de former avec les sites de surface des complexes de sphère interne, fortement déshydratés (déplacements chimiques de 220 et 250 ppm), alors qu'aux C/S plus élevés, ces complexes de sphère interne ne peuvent apparemment se former qu'après un séchage plus puissant (à 130°C). Ces différents résultats suggèrent une compétition entre le césium et le calcium pour les mêmes sites silanol de surface (adsorption spécifique, en complexes de sphère interne), qui se ferait en faveur du calcium lorsque celui-ci est présent à la surface en quantité suffisante. Cependant, dans des conditions de séchage drastique, le césium est apparemment capable de se lier aux sites de surface, malgré la

présence du calcium adsorbé (rapport C/S = 1,5). Parallèlement à l'adsorption du césium en complexe de sphère interne, du césium semble également être présent sous forme plus hydratée, probablement en complexe de sphère externe, voire dans la couche diffuse lorsque l'échantillon est suffisamment hydraté, et ce quel que soit le rapport C/S.

c) Interprétation structurale

Pour une interprétation plus fine des différentes raies observées en RMN du césium, une analyse chimique du solide a été réalisée sur les différents échantillons lyophilisés pendant 10 jours (Tableau 13).

C-S-H + CsCl

Ca/Si initial	% Ca	% Si	% Cs	% Cl	Ca/Si	Cs/Si	Cs/Cl
0,66	10,5	12,0	36,5	8,5	0,6	0,6	1,1
0,83	11,0	10,0	40,0	10,0	0,8	0,8	1,05
1,2	13,5	9,0	35,5	10,0	1,0	0,8	0,95
1,7	18,0	9,0	28,5	8,5	1,4	0,7	0,9

Tableau 13. Résultats des analyses chimiques réalisées sur des C-S-H additionnés de CsCl et lyophilisés pendant 10 jours.

Les analyses chimiques indiquent qu'aux faibles rapports C/S (inférieurs à 1), les cations césium sont en excès par rapport aux chlorures. Pour l'échantillon de C/S = 0,66, où les chaînes sont formées d'un tétraèdre pontant pour trois atomes de silicium, cet excès correspond à environ 0,3 césium par tétraèdre pontant. Cette valeur est seulement donnée à titre indicatif, car l'incertitude sur les analyses chimiques est de l'ordre de 3%.

Considérons maintenant le spectre de RMN du césium de cet échantillon de C-S-H 0,66 (Figure 73). La raie de déplacement chimique 250 ppm compte pour environ 10% de la totalité des sites mis en jeu, ce qui correspond, là aussi, à environ 0,3 atome de césium par tétraèdre pontant. Il est donc possible d'attribuer cette raie à 250 ppm à du césium qui ne serait pas compensé par des ions chlorures dans sa sphère de coordinence. Ces cations césium pourraient alors être en interaction directe avec les oxygènes chargés négativement portés par les tétraèdres pontants. Ces oxygènes sont seulement partiellement neutralisés par des protons lorsque le rapport C/S est faible (pH proche de 10 donc sites silanol en partie dissociés). Les cations césium compenseraient donc la charge de surface résiduelle.

Pour ce qui est de la deuxième raie observée, de déplacement chimique très proche de celui de CsCl (environ 220 ppm), il pourrait s'agir d'ions césium compensés par des ions chlorures dans leur sphère de coordinence. Ceci permettrait d'expliquer le faible excès d'ions césium par rapport aux chlorures (analyses chimiques), par comparaison avec la forte proportion de césium en surface des C-S-H (spectres de RMN). Par ailleurs, si le césium possède réellement des ions chlorures dans sa sphère de coordinence, il paraît alors plausible que ce site ait un déplacement chimique très proche de celui de CsCl (227 ppm). La RMN du ³⁵Cl montre une contribution supplémentaire par rapport au CsCl précipité (voir paragraphe 5), confirmant la présence d'ions chlorures en surface des C-S-H, sous une autre forme que CsCl cristallin.

Pour ce qui est de la raie observée vers 100 ppm, l'interprétation proposée repose sur la présence d'ions césium hydratés, se trouvant par conséquent à une distance plus grande de la surface (probablement majoritairement en complexes de sphère externe ou dans la couche diffuse). C'est ce qui permettrait d'expliquer pourquoi cette raie apparaît indépendamment de la composition du C-S-H. Aux faibles rapports C/S, les ions césium dans cet environnement compenseraient une partie de la

charge de surface négative des C-S-H, alors qu'aux plus fortes valeurs de C/S, la charge apportée par ces ions césium est donc sans doute compensée par des chlorures présents à la surface ou plus loin dans la couche diffuse.

d) Lavage à l'alcool

Dans le but d'éliminer le sel précipité et de vérifier la force de l'adsorption entre le césium et la surface du C-S-H, un lavage à l'alcool (en réalité un mélange eau/alcool 50/50) a été effectué sur deux échantillons, l'un de rapport C/S = 0,66 et l'autre de rapport C/S = 1,5, selon le protocole opératoire décrit dans le chapitre 2 (2^{ème} partie, paragraphe 5.b). Les résultats d'analyses chimiques (Tableau 14), comparés à ceux obtenus sur les échantillons lyophilisés (Tableau 13), montrent que dans les deux cas, la quasi totalité du chlorure de césium a été éliminée, au vu du rapport Cl/Si.

Dans le cas du C-S-H 1,5, la quantité de césium qui subsiste dans l'échantillon est du même ordre de grandeur que celle des ions chlorures. Ceci confirme que dans cet échantillon, tout le césium incorporé l'était soit sous forme de sel, qui a été en grande partie éliminé par le lavage à l'alcool, soit sous forme d'ions faiblement liés, qui ont également été entraînés par le lavage.

Dans le cas du C-S-H 0,66, la majeure partie des chlorures a été chassée par le lavage, mais il reste du césium adsorbé en surface des C-S-H. Si on ne considère que l'excès de césium par rapport aux chlorures restant, le rapport Cs/Si est de l'ordre de 0,1, ce qui est équivalent à 0,3 césium par tétraèdre pontant. Cette proportion est la même que celle évaluée, sur les C-S-H lyophilisés, pour les césium directement liés aux tétraèdres pontants et non compensés par des chlorures dans leur sphère de coordinence (raie à 250 ppm). Ceci semble signifier que ces ions césium sont les seuls à rester adsorbés en surface des C-S-H après lavage, ce qui rejoint l'hypothèse émise de la formation de complexes de sphère interne, fortement liés à la surface.

Échantillons	% Cl	% Cs	% Si	% Ca	Ca/Si	Cs/Cl	Cs/Si	Cl/Si
0,66Cs + alcool	0,7	13,0	18,5	16,4	0,6	4,8	0,15	0,03
1,5Cs + alcool	0,6	1,9	14,0	29,3	1,4	0,8	0,03	0,04

Tableau 14. Résultats des analyses chimiques réalisées sur des C-S-H additionnés de CsCl puis lavés à l'alcool.

Le spectre de RMN du césium correspondant à l'échantillon de C/S 0,66 lavé à l'alcool (Figure 77) montre deux contributions de déplacements chimiques proches de 0 ppm, très élargies, qui suggèrent donc un environnement chimique du césium très différent de celui qu'il possède dans les échantillons lyophilisés (raie de déplacement chimique 250 ppm), et qui pourrait être lié à la présence d'eau (apportée par le mélange eau/alcool utilisé) dans le C-S-H. L'élargissement significatif des raies observées, par rapport à celles présentes dans l'échantillon humide (proches de 0 ppm également), suggèrent cependant une mobilité fortement réduite des ions césium.

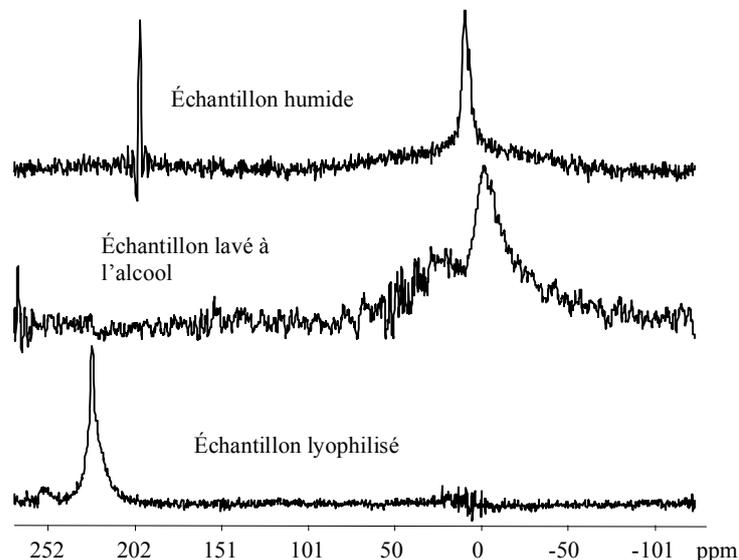


Figure 77. Comparaison des spectres de RMN du ^{133}Cs (MAS) d'un même échantillon de C-S-H de rapport C/S = 0,66 et additionné de 0,5 M de CsCl, ayant subi différents traitements : filtration simple (échantillon humide), lavage à l'alcool et lyophilisation.

e) Bilan

En conclusion de l'étude de l'interaction du chlorure de césium avec les C-S-H, les principales informations structurales obtenues sont les suivantes :

- La structure "dreierketten" des C-S-H est maintenue en présence de sels (résultats de RMN du ^{29}Si et de diffraction des rayons X).

- Les ions césium sont capables de former des complexes de sphère interne. Ces complexes se forment préférentiellement à faible rapport C/S (inférieur à 1), c'est-à-dire lorsque la charge de surface est négative, alors que pour des rapports C/S plus élevés, le césium entre en compétition avec le calcium, qui possède une affinité supérieure pour les mêmes sites de surface.

3. La RMN du sodium

Les mesures électrocinétiques ont montré que le sodium n'avait apparemment aucune interaction spécifique avec les C-S-H. Par ailleurs, la RMN du ^{29}Si n'a révélé aucune modification structurale notable des C-S-H en contact avec NaCl. L'interaction du sodium avec les C-S-H, de type interfaciale, doit par conséquent être faible. Par RMN du ^{23}Na , l'environnement chimique des cations a pu être identifié et semble confirmer cette hypothèse.

a) Influence de l'humidité de l'échantillon

❖ Échantillon humide

Lorsque l'échantillon de C-S-H a une teneur en eau de 100%, un pic dédoublé peut être observé (Figure 79), de déplacement chimique proche de 0 ppm, montrant que le sodium a un environnement chimique comparable à celui d'une solution aqueuse de NaCl. L'interprétation des deux raies obtenues est comparable à celle qui a été donnée pour le césium : la raie la plus fine (0,3 ppm) peut être

attribuée à du sodium en solution dans les pores, alors que la raie plus large (-1,5 ppm) correspondrait à du sodium adsorbé en surface des C-S-H.

❖ Séchage progressif

Lorsque l'échantillon est progressivement séché, deux pics ont pu être mis en évidence (Figure 78), l'un correspondant au NaCl cristallin qui précipite au cours du séchage ou de la lyophilisation (de déplacement chimique 7,7 ppm en accord avec les données de la littérature¹³⁵), l'autre, de déplacement chimique négatif, pouvant être attribué, par comparaison avec l'étude menée sur le césium, à des cations sodium en interaction avec la surface des C-S-H. Celui-ci a un déplacement chimique de -14 ppm après 10 jours de lyophilisation (Figure 79) et ne possède pas de bandes de rotation.

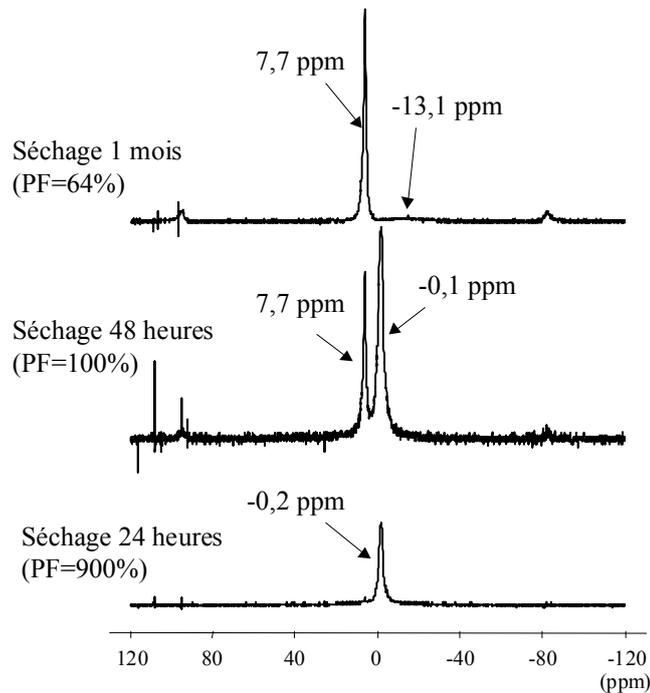


Figure 78. Spectres de RMN du ²³Na en rotation à l'angle magique (7 kHz) montrant l'évolution des raies en fonction du séchage à l'air d'un échantillon de C/S = 0,66 additionné de 0,5 M de NaCl. Les pourcentages indiqués entre parenthèses représentent la perte au feu (PF) de l'échantillon aux différents stades de son séchage (voir annexe 2).

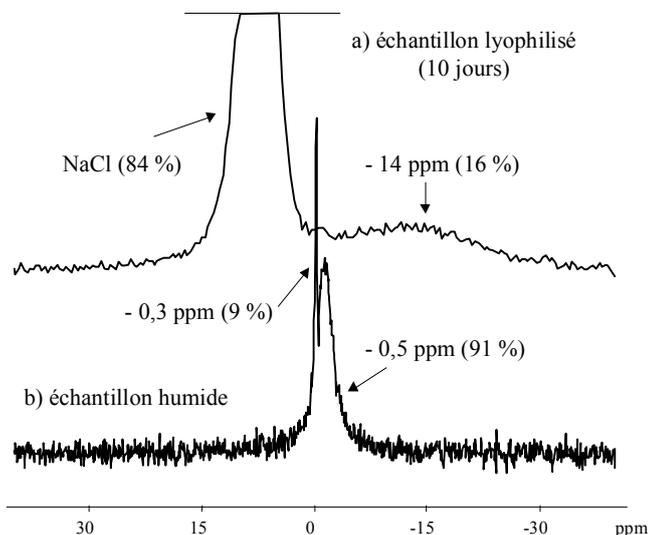


Figure 79. Spectres de RMN du ^{23}Na en rotation à l'angle magique d'un C-S-H 0,66 additionné de 0,5 M de NaCl, montrant l'évolution des raies en fonction du degré d'humidité de l'échantillon. Les pourcentages indiqués entre parenthèses correspondent aux proportions respectives des raies indexées.

La précipitation du chlorure de sodium intervient au bout de 48 heures, c'est-à-dire bien avant celle du chlorure de césium (voir paragraphe 2.a). Ce comportement est en accord avec la solubilité plus faible de NaCl (environ 2 mol/l) comparativement à celle de CsCl (environ 6 mol/l).

❖ Interprétation

Le déplacement chimique de la raie attribuée au sodium adsorbé en surface des C-S-H lyophilisés (-14 ppm), négatif et beaucoup plus faible que celui de NaCl (7,7 ppm), suggère un environnement relativement hydraté. En effet, d'après la littérature, et de la même manière que pour le césium, le déplacement chimique du sodium diminue lorsque le nombre d'oxygènes dans sa sphère de coordinence augmente^{164,167}. Le déplacement chimique du césium adsorbé en surface des C-S-H lyophilisés (250 ppm) était, quant à lui, supérieur à celui de CsCl cristallin (227 ppm), ce qui a laissé supposer un environnement faiblement hydraté. Or les sites de surface du C-S-H accessibles aux deux cations sont *a priori* les mêmes, donc présentent une sphère de coordinence identique. Seule la présence de molécules d'eau autour du sodium pourrait alors expliquer une augmentation du nombre de coordinence de cet ion par rapport aux ions césium. Ainsi, à conditions de séchage identiques, le sodium resterait plus hydraté que le césium en surface des C-S-H. Cette interprétation peut être renforcée par la plus forte énergie d'hydratation du sodium (-421 kJ/mol) par rapport au césium (-280 kJ/mol), qui conduit en général à la formation de complexes de sphère externe en surface des minéraux, comme cela a été observé dans les argiles.

b) Influence du rapport C/S

❖ Échantillons lyophilisés pendant 10 jours

L'influence du rapport C/S a été principalement étudiée sur des C-S-H lyophilisés pendant 10 jours (Figure 80). Le site correspondant à des ions sodium en interaction avec la surface du C-S-H présente, quel que soit le rapport C/S du solide, toujours le même déplacement chimique (-14 ppm) et surtout la même contribution par rapport à la raie attribuée à NaCl (7,7 ppm). Ainsi, la quantité d'ions en interaction avec la surface serait la même pour toute composition du C-S-H, c'est-à-dire quelle que soit la quantité de calcium adsorbée en surface du C-S-H. Il n'apparaît donc pas, dans ce cas, de

compétition entre le sodium et le calcium. Cette contribution peut alors être comparée avec celle du césium restant hydraté en surface des C-S-H, et donnant naissance à la raie vers 100-120 ppm sur les spectres de RMN du ^{133}Cs .

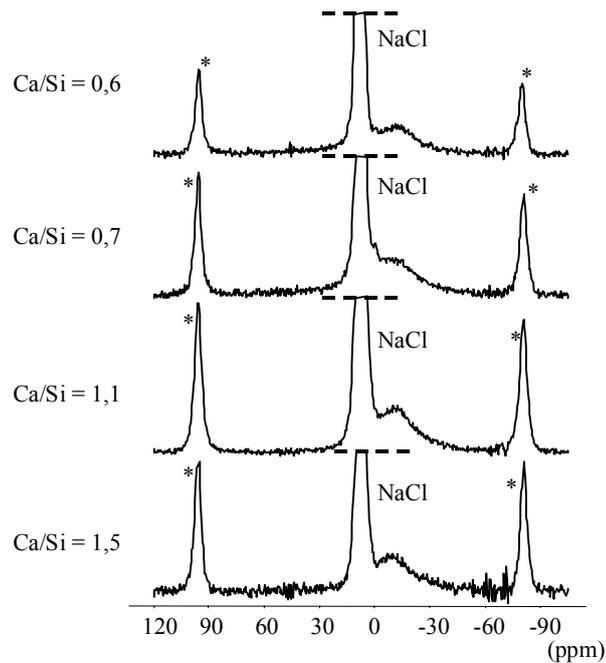


Figure 80. Spectres RMN du ^{23}Na en rotation à l'angle magique de C-S-H additionnés de 0,5 M de chlorure de sodium et lyophilisés pendant 10 jours. Influence du rapport Ca/Si : les proportions entre la raie attribuée à NaCl (7,7 ppm) et celle correspondant au site de surface (-14 ppm) restent identiques quel que soit le rapport Ca/Si. Les raies marquées d'une astérisque correspondent aux bandes de rotation du chlorure de sodium cristallin.

❖ Échantillons séchés à l'air

Cependant, lorsque les C-S-H sont séchés pendant deux jours à l'air, malgré un taux d'humidité très similaire à celui qu'ils possèdent après lyophilisation (proche de 90%), les échantillons présentent des spectres fort différents (Figure 81), montrant dans ce cas une quantité beaucoup plus élevée de cations en interaction avec la surface lorsque le rapport C/S est faible.

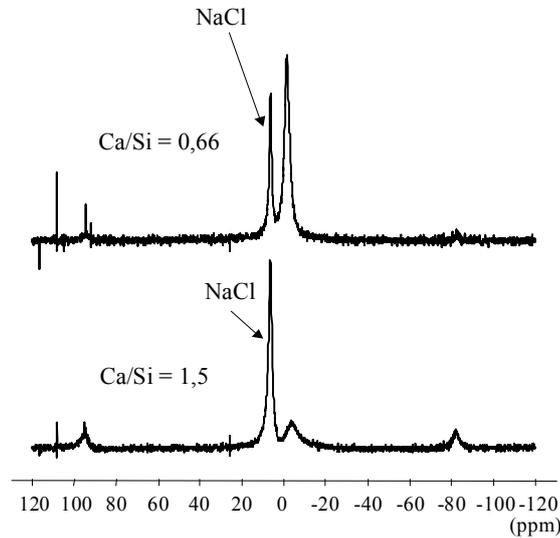


Figure 81. Spectres RMN du ^{23}Na en rotation à l'angle magique de C-S-H additionnés de 0,5 M de chlorure de sodium et séchés à l'air pendant 48 heures. Influence du rapport Ca/Si : plus celui-ci est faible, plus la quantité de sodium en interaction avec la surface est élevée.

L'interprétation proposée est la suivante : dans les C-S-H séchés à l'air, les ions sodium pourraient se situer en grande partie dans la couche diffuse, à proximité de la surface négativement chargée des C-S-H, jouant le rôle de contre-ions, et seraient donc très faiblement liés. Ainsi, lorsque la concentration en calcium est faible dans la solution interstitielle (rapport C/S petit), la charge de surface est négative, non compensée par les ions calcium (voir chapitre 3). Le nombre de contre-ions sodium nécessaires à la compensation de la charge est par conséquent élevé. Au contraire, lorsque la concentration en calcium est élevée dans la solution interstitielle (rapport C/S grand), la charge de surface est compensée par les ions calcium en solution. Le nombre de contre-ions sodium nécessaires à la compensation de la charge diminue donc sensiblement. Cette interaction des ions sodium avec la surface est faible, et la lyophilisation fait précipiter sous forme de sel une grande partie de ces ions de la couche diffuse. Ceux qui restent présents à la surface après lyophilisation seraient alors plus fortement liés, probablement en complexes de sphère externe (cette interprétation sera justifiée dans le paragraphe suivant).

c) Interprétation structurale

Pour une interprétation plus fine de la raie observée en RMN du sodium, une analyse chimique du solide a été réalisée sur les différents échantillons lyophilisés pendant 10 jours (Tableau 15).

C-S-H + NaCl

Ca/Si initial	% Ca	% Si	% Na	% Cl	Ca/Si	Na/Si	Na/Cl
0,66	15,0	16,0	10,0	12,5	0,6	0,8	1,25
0,83	16,0	15,5	11,0	15,0	0,7	0,9	1,1
1,2	20,0	13,0	10,0	15,0	1,1	0,9	1,0
1,7	25,0	12,0	8,0	12,5	1,5	0,8	1,0

Tableau 15. Résultats des analyses chimiques réalisées sur des C-S-H additionnés de NaCl et lyophilisés pendant 10 jours.

Les analyses chimiques indiquent qu'aux faibles rapports C/S (inférieurs à 1), les cations sodium sont en excès par rapport aux chlorures. Pour l'échantillon de C/S = 0,66, cet excès correspond à environ 0,3 sodium par tétraèdre pontant. Si on considère le spectre de RMN du sodium de cet échantillon (Figure 79), la raie de déplacement chimique -14 ppm compte pour environ 15%, ce qui

correspond, là aussi, à environ 0,3 atome de sodium par tétraèdre pontant. Il est donc possible d'attribuer cette raie à -14 ppm à du sodium qui ne serait pas compensé par des ions chlorures dans sa sphère de coordinence. Cette valeur de 0,3 atome par silicium pontant est comparable à celle estimée pour le césium. Cependant, dans le cas du césium, cette valeur diminue considérablement lorsque le rapport C/S augmente, alors que pour le sodium elle ne diminue que faiblement, d'après les proportions évaluées sur les spectres de RMN, qui restent similaires quel que soit le rapport C/S (Figure 80). Quant au rapport Na/Cl, il diminue sensiblement lorsque le rapport C/S augmente, jusqu'à atteindre la valeur 1. Lorsque le rapport C/S augmente, la charge de surface est peu à peu compensée par les ions calcium qui, on l'a vu, empêchent les ions césium de s'adsorber en complexes de sphère interne à la surface. Dans le cas du sodium, l'adsorption spécifique du calcium ne semble pas influencer sur la présence des cations alcalins, mais ceux-ci voient leur charge globalement compensée par des ions chlorures.

Ce comportement du sodium, dont l'adsorption ne semble pas dépendre du rapport C/S, peut être mis en parallèle avec l'interprétation donnée de son déplacement chimique. D'après les conclusions du paragraphe précédent, le sodium forme probablement des complexes de sphère externe, ou même se trouve uniquement dans la couche diffuse (sous réserve que l'échantillon soit suffisamment hydraté), ces deux environnements étant en fait indiscernables par RMN du solide à température ambiante. Il se situe alors vraisemblablement à une distance de la surface plus grande que le césium qui, dans des conditions analogues, est capable de se lier directement avec les oxygènes de la surface. L'influence de la composition du C-S-H, et notamment de l'adsorption du calcium sur les sites de surface lorsque le rapport C/S augmente, serait alors moins sensible pour le sodium que pour le césium. Ceci est en accord avec les observations faites dans la littérature au cours des études par RMN des minéraux argileux. Les auteurs ont attribué des raies peu modifiées par la composition du minéral aux cations faiblement liés à la surface, et se trouvant donc soit dans une couche diffuse soit en complexe de sphère externe, selon le degré d'hydratation du matériau (voir la 2^{ème} partie).

d) Lavage à l'alcool

Deux échantillons, de rapports C/S 0,66 et 1,5, ont été lavés à l'alcool, afin d'éliminer la contribution due au sel précipité. Les analyses chimiques (Tableau 16) montrent que la quasi totalité du NaCl a été éliminée par le lavage. A faible rapport C/S, il reste un excès significatif de sodium, de l'ordre de 0,1 atome par silicium, ou de 0,3 atome par tétraèdre pontant. C'est exactement la quantité évaluée pour le sodium en interaction avec la surface des C-S-H lyophilisés (raie à -14 ppm). Ainsi, le sodium reste intégralement adsorbé malgré le lavage (compensation de la charge de surface). En revanche pour un rapport C/S élevé, tout le sodium résiduel reste lié au chlorure (Na/Cl proche de 1), et il est probable que cette quantité restante soit essentiellement due à du sel précipité, subsistant malgré le lavage. Le sodium subit donc, pour de tels rapports C/S, une interaction beaucoup plus faible avec la surface du C-S-H, et il est alors éliminé par simple lavage à l'alcool.

Échantillons	% Cl	% Na	% Si	% Ca	Ca/Si	Na/Cl	Na/Si	Cl/Si
0,66Na + alcool	0,2	1,6	20,0	19,1	0,6	12,1	0,10	0,01
1,5Na + alcool	0,7	0,4	13,3	28,4	1,5	0,9	0,04	0,04

Tableau 16. Résultats des analyses chimiques réalisées sur des C-S-H additionnés de NaCl puis lavés à l'alcool.

Ces observations sont en accord avec les spectres de RMN enregistrés pour les deux échantillons. A C/S 0,66, le spectre montre une contribution intense vers -10 ppm (Figure 82), correspondant au sodium restant en interaction avec la surface. En revanche, le spectre de l'échantillon de rapport C/S 1,5 montre une très faible contribution, à la fois du NaCl et de la raie attribuée au sodium de surface

(Figure 83). Ces résultats montrent donc une interaction relativement forte du sodium à faible rapport C/S, bien qu'il conserve vraisemblablement sa sphère d'hydratation. Lorsque le rapport C/S augmente, la quantité de sodium à la surface demeure comparable, cependant l'interaction est alors beaucoup plus faible, sans doute en raison de la présence des calcium, qui sont eux très fortement liés aux oxygènes de la surface.

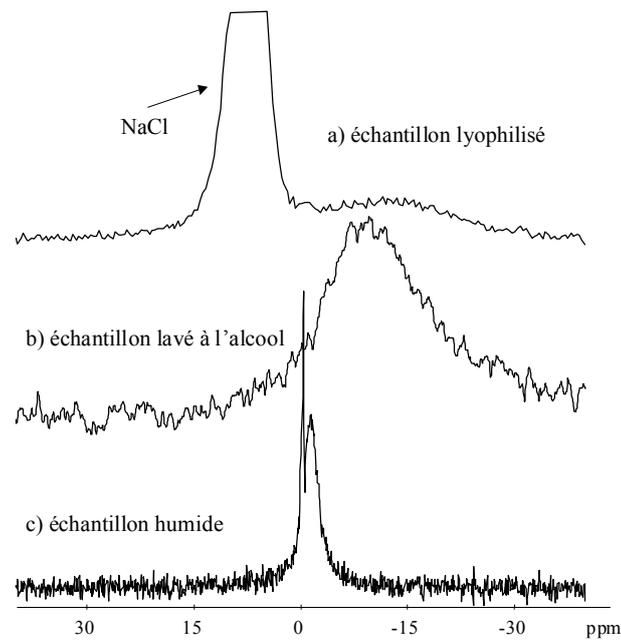


Figure 82. Spectres de RMN du ^{23}Na en rotation à l'angle magique d'un C-S-H 0,66 additionné de 0,5 M de NaCl et ayant subi différents traitements (lyophilisation et lavage à l'alcool). Comparaison avec le spectre du produit de départ totalement humide.

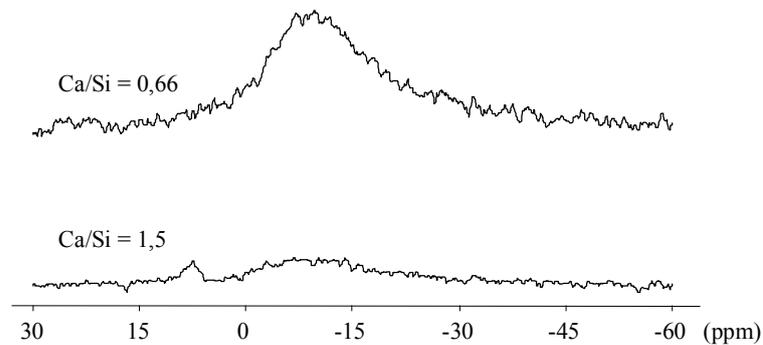


Figure 83. Spectres de RMN du ^{23}Na en rotation à l'angle magique de C-S-H de rapports C/S = 0,66 et 1,5, additionné de 0,5 M de NaCl et ayant subi un lavage à l'alcool.

e) Bilan

En conclusion de cette étude de l'interaction du sodium avec les C-S-H, les principales caractéristiques de l'adsorption du sodium sont les suivantes :

- Son interaction avec la surface est faible.
- Il formerait des complexes de sphère externe, c'est-à-dire ne perdrait pas sa sphère d'hydratation au cours de la lyophilisation.
- Il n'entre pas en compétition avec les ions calcium.

4. La RMN du lithium

Comme pour le sodium, les mesures électrocinétiques ont montré que le lithium n'avait apparemment aucune interaction spécifique avec les C-S-H. Par ailleurs, la RMN du ^{29}Si n'a révélé aucune modification structurale notable des C-S-H en contact avec LiCl. L'interaction du lithium avec les C-S-H, de type interfaciale, doit par conséquent être faible. La RMN du ^7Li est cependant relativement inexploitable, du fait de la très faible gamme de déplacement chimique de ce noyau. Quelques spectres vont néanmoins être présentés, afin d'en montrer les principales caractéristiques, même si aucune information structurale pertinente ne pourra en être tirée.

a) Échantillons lyophilisés

Les spectres de RMN du ^7Li des C-S-H additionnés de 0,5 M de LiCl puis lyophilisés montrent l'existence de deux contributions de proportions similaires, dont l'une est très large, l'autre beaucoup plus fine (Figure 84), de déplacements chimiques très proches de 0 ppm. Ces deux contributions semblent être de la même manière affectée par la rotation à l'angle magique, qui affine les deux raies par rapport au spectre statique. Le mouvement des ions lithium n'est donc pas très rapide dans l'échantillon.

Il est difficile à ce stade de savoir si la raie fine correspond à LiCl qui aurait précipité dans l'échantillon au cours de la lyophilisation, car la gamme de déplacement chimique du ^7Li est très étroite. Cependant, l'analyse par diffraction des rayons X a montré l'absence de LiCl précipité, et par ailleurs la RMN du ^{35}Cl (voir paragraphe 5) montre également l'absence de pic caractéristique de LiCl. Il est donc vraisemblable qu'aucune des deux raies des spectres de RMN du ^7Li ne soit attribuable à du chlorure de lithium précipité (dont le déplacement chimique vaut environ -1 ppm¹³⁵). D'après les résultats de RMN du ^{29}Si , il paraît donc probable que les deux contributions puissent être attribuées à des cations Li^+ interagissant avec la surface des C-S-H.

Ce comportement du lithium est à rapprocher de celui observé pour le césium. En effet, il a été observé également dans ce cas plusieurs contributions outre celle due au CsCl précipité. Par ailleurs, le lithium possédant une énergie d'hydratation plus élevée (-506 kJ/mol) que le sodium, le lithium se trouve probablement dans un environnement relativement hydraté, par comparaison au comportement du sodium dans les C-S-H (paragraphe 3).

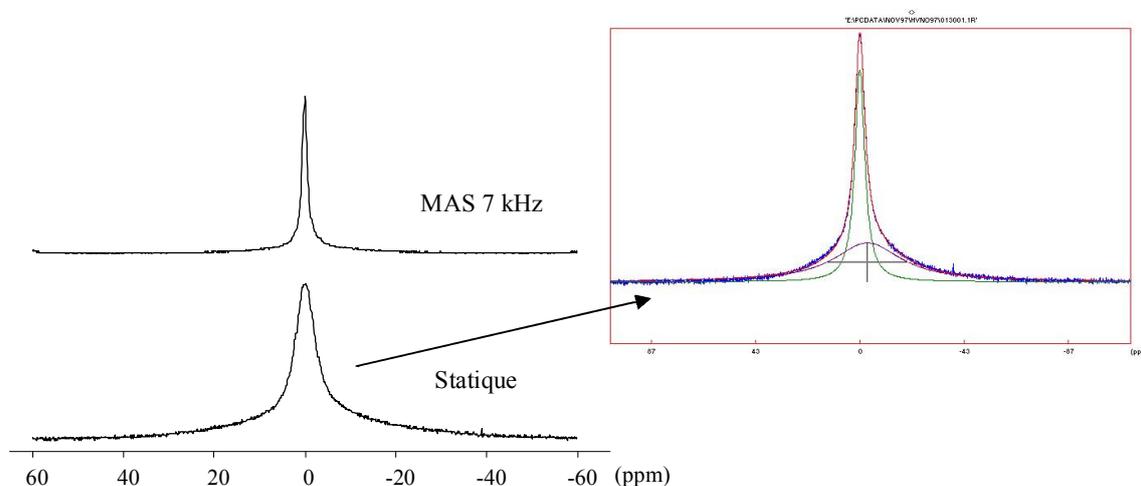


Figure 84. Spectres de RMN (MAS et statique) du ^7Li d'un C-S-H de C/S = 0,7 additionné de 0,5 M de LiCl puis lyophilisé. La déconvolution du spectre statique montre l'existence de deux contributions sur ce spectre.

b) Influence du rapport C/S

Il semble n'y avoir aucune influence du rapport C/S sur les spectres de RMN du ^7Li enregistrés en rotation à l'angle magique (Figure 85). Les spectres ont tous la même allure (même largeur de raie à mi-hauteur), et les quantités en interaction avec la surface des C-S-H semblent inchangées par l'augmentation du rapport C/S. Ce comportement est à rapprocher de celui du sodium (raie à -14 ppm), pour lequel les quantités interagissant avec la surface n'étaient pas modifiées par l'augmentation de la quantité de calcium dans le solide, et également de celui du césium hydraté caractérisé par la raie vers 100-120 ppm.

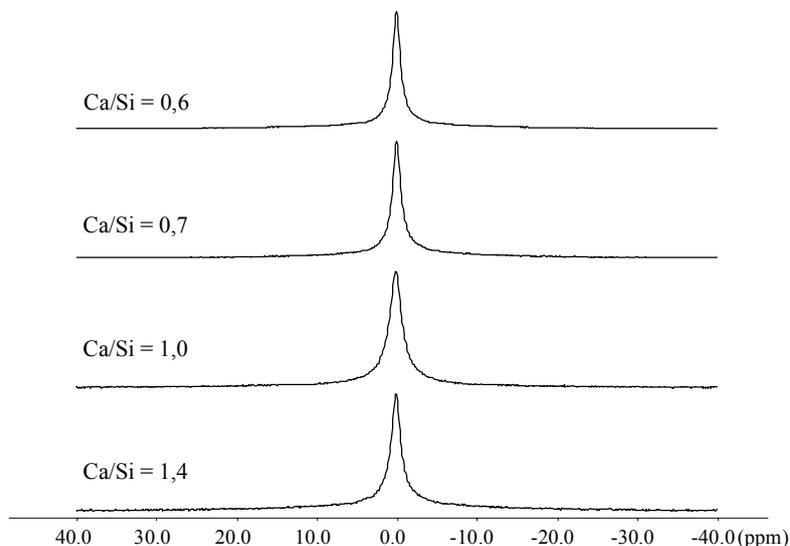


Figure 85. Spectres de RMN du ^7Li en rotation à l'angle magique (7 kHz) de C-S-H de différents rapports Ca/Si, additionnés de 0,5 M de LiCl, puis lyophilisés. Les quatre spectres de la figure sont superposables.

c) Échantillons humides

Les spectres de RMN du ^7Li enregistrés sur des échantillons humides montrent une raie unique de largeur à mi-hauteur inférieure à celle des spectres enregistrés sur des C-S-H lyophilisés. Ceci suggère que le mouvement des ions lithium est augmenté lorsque l'échantillon est humide, par la présence des molécules d'eau.

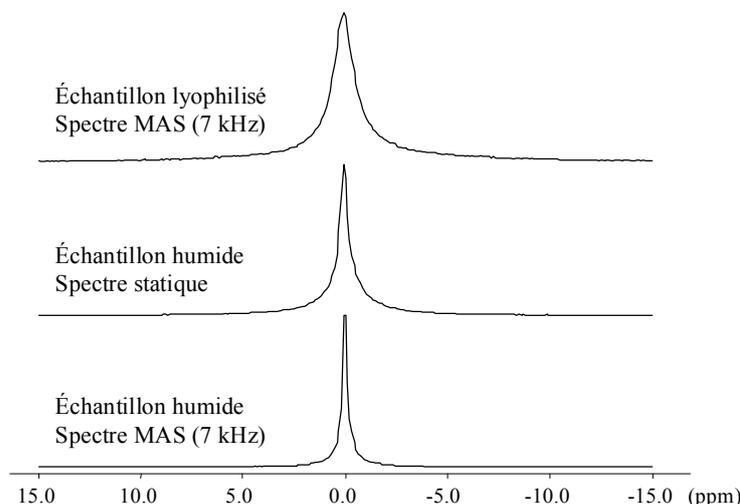


Figure 86. Spectres de RMN du ^7Li d'un C-S-H de rapport C/S = 0,7, additionné de 0,5 M de LiCl. Comparaison entre les spectres obtenus sur l'échantillon humide (statique et en rotation à l'angle magique) et sur l'échantillon lyophilisé.

d) Analyses chimiques

Le rapport Li/Si, du même ordre de grandeur que les rapports Cs/Si et Na/Si déterminés précédemment, ne varie pas ou très peu avec le rapport C/S du solide (Tableau 17). En revanche, le rapport Li/Cl, très élevé aux faibles rapports C/S, diminue sensiblement lorsque celui-ci augmente, en accord avec la possibilité d'une compensation de la charge de surface par le lithium lorsque la concentration en calcium est faible dans la solution.

C-S-H + LiCl

Ca/Si initial	% Ca	% Si	% Li	% Cl	Ca/Si	Li/Si	Li/Cl
0,66	14,6	17,7	2,4	7,3	0,6	0,5	1,7
0,83	15,4	15,1	2,8	11,5	0,7	0,7	1,2
1,2	20,2	14,0	2,5	10,9	1,0	0,7	1,2
1,7	23,7	12,2	2,1	9,6	1,4	0,7	1,1

Tableau 17. Résultats des analyses chimiques réalisées sur des C-S-H additionnés de LiCl et lyophilisés pendant 10 jours.

e) Interprétations

La gamme de déplacements chimiques du ^7Li étant très faiblement étendue, il est difficile de donner une interprétation des différentes raies observées reposant sur leur déplacement chimique. De plus, ni l'une ni l'autre des deux raies mises en évidence sur les C-S-H lyophilisés ne peut être attribuée à LiCl ayant précipité au cours de la lyophilisation. Par ailleurs, elles ne semblent pas affectées par l'augmentation du rapport C/S dans le solide. Une hypothèse plausible de l'absence de précipitation du chlorure de lithium est sa solubilité beaucoup plus grande (environ 20 mol/l) que celles du chlorure de sodium (2 mol/l) et du chlorure de césium (6 mol/l). De plus, d'après des mesures de conductivité de solution de chlorure de lithium fortement concentrées (voir Figure 87), le lithium aurait une forte propension à former des paires d'ions avec les chlorures. C'est également ce qui peut être suggéré par RMN du ^{35}Cl , montrant que le déplacement chimique du ^{35}Cl augmente avec la concentration en LiCl jusqu'à environ 6 mol/l, puis diminue sensiblement¹⁴⁰, selon une courbe analogue à celle de la Figure 87.

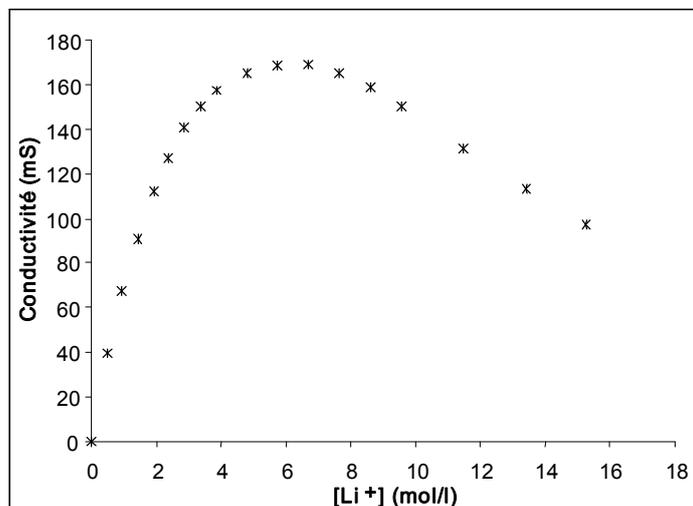


Figure 87. Courbe de conductivité d'une solution de chlorure de lithium en fonction de sa concentration. La diminution de la conductivité aux plus fortes concentrations en électrolyte suggère la formation de paires d'ions en solution, diminuant ainsi la mobilité des espèces ioniques.

Il est donc possible, à partir de l'étude par RMN de l'interaction du chlorure de lithium avec les C-S-H, de conclure à la présence d'une espèce de surface faiblement mobile dans l'échantillon, et probablement située dans un environnement hydraté, par comparaison aux résultats obtenus en RMN du ^{133}Cs et du ^{23}Na . Par ailleurs, le chlorure de lithium, du fait de sa très grande solubilité dans l'eau, ne précipiterait pas dans l'échantillon, mais il se formerait probablement des paires d'ions (Li^+, Cl^-).

Afin de compléter l'analyse effectuée par RMN des cations alcalins sur l'interaction entre les chlorures d'alcalins et les C-S-H, une étude par RMN du ^{35}Cl a également été effectuée. Elle permet d'affiner les interprétations proposées dans les paragraphes précédents, sans toutefois pouvoir répondre à toutes les questions. En effet, le ^{35}Cl est un noyau de fort couplage quadrupolaire, présentant par conséquent des raies larges, difficilement exploitables. Quelques spectres vont maintenant être présentés et interprétés, puis un bilan général terminera cette étude structurale par RMN du solide multinucléaire.

5. La RMN du chlore

a) C-S-H humides

Les spectres de RMN du ^{35}Cl de C-S-H humides additionnés de 0,5 M de chlorure d'alcalins montrent la nette influence du cation associé sur le déplacement chimique des chlorures (Figure 88). L'environnement chimique des chlorures dépend donc fortement de l'alcalin en présence, ce qui suggère que les ions Cl^- se trouvent en contact ou très proches spatialement du cation associé. Par ailleurs, la référence des spectres étant une solution de CaCl_2 , un déplacement chimique relativement différent de 0 ppm et dépendant fortement de l'alcalin révèle que les ions chlorures ne sont probablement pas associés au calcium, mais bien à l'alcalin en présence.

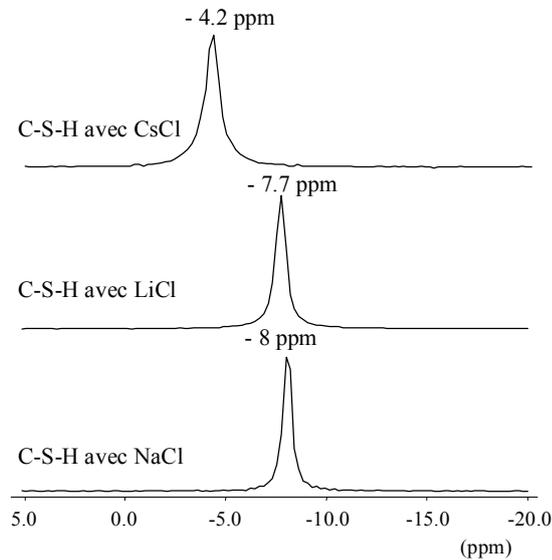


Figure 88. Spectres RMN du ^{35}Cl en rotation à l'angle magique (4 kHz) de C-S-H humides additionnés de LiCl, NaCl et CsCl (0,5 M), ayant un rapport C/S de 0,6.

b) Les sels d'alcalins

L'influence de l'alcalin sur le déplacement chimique des chlorures est également significative au regard des spectres de RMN du ^{35}Cl des différents sels d'alcalins considérés (Figure 89). Il est à noter qu'en présence de césium, le chlore a le déplacement chimique le plus élevé, puis viennent le lithium et enfin le sodium. L'ordre observé dans la série des sels d'alcalins, en accord avec les données de Hayashi et Hayamizu¹³⁵, est le même que celui qui a été relevé pour les C-S-H humides, confirmant une nouvelle fois l'importance notable de l'alcalin auquel est associé le chlorure.

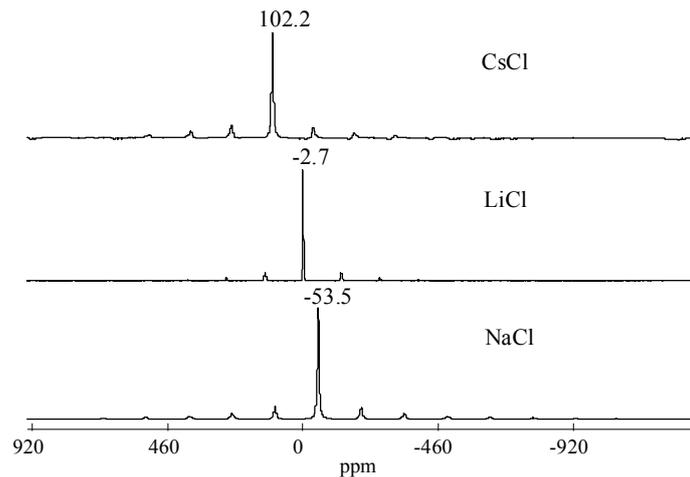


Figure 89. Spectres de RMN du ^{35}Cl en rotation à l'angle magique (4 kHz) des sels d'alcalins cristallins. Les valeurs de déplacements chimiques indiquées sont en accord avec celles relevées dans la littérature¹³⁵.

c) Les C-S-H lyophilisés

❖ Échantillons en contact avec CsCl

Les spectres de RMN du ^{35}Cl enregistrés en présence de césium sont présentés sur la Figure 90. Ces spectres révèlent la présence de CsCl précipité au cours de la lyophilisation, ainsi qu'une

deuxième raie, de déplacement chimique plus élevé, probablement due à une espèce de surface. Cette raie ne semble pas affectée par l'augmentation du rapport C/S dans le solide. En revanche, sa largeur semble être notablement diminuée par rotation à l'angle magique, ce qui suggère la présence d'ions faiblement mobiles à la surface du C-S-H.

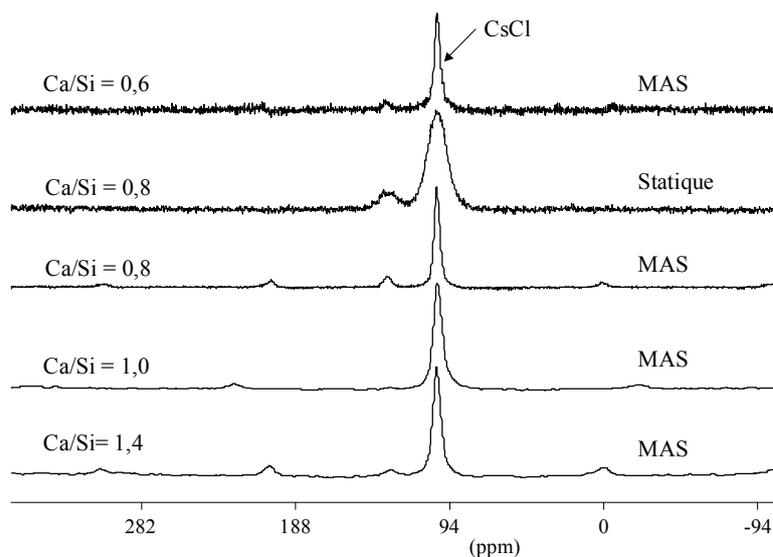


Figure 90. Spectres de RMN du ^{35}Cl en rotation à l'angle magique de C-S-H additionnés de 0,5 M de CsCl puis lyophilisés pendant 10 jours.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec ceux obtenus en RMN du ^{133}Cs (paragraphe 2). Sur les spectres des C-S-H de faible rapport C/S lyophilisés pendant 10 jours, la raie à 220 ppm a été attribuée à des ions césium susceptibles de posséder dans leur sphère de coordinence des ions chlorures. Une première hypothèse serait alors de dire que la raie observée sur les spectres de ^{35}Cl correspond aux chlorures se trouvant associés à ces ions césium. Cependant, cette interprétation mérite la plus grande prudence. En effet, le déplacement chimique de ce site (132 ppm) est très différent de celui de CsCl (102 ppm). Or en RMN du ^{133}Cs la raie à 220 ppm, attribuée aux césium possédant des chlorures dans leur sphère de coordinence, a un déplacement chimique très proche de celui de CsCl (227 ppm), ce qui avait conforté notre hypothèse. Dans le cas du chlore, ce comportement n'est pas vérifié, justifiant une interprétation prudente. De plus, le site correspondant aux chlorures en surface du C-S-H ne semble pas (ou très peu) affecté par l'augmentation du rapport C/S, contrairement au site à 220 ppm sur les spectres de RMN du ^{133}Cs , dont l'intensité diminue fortement avec l'augmentation du rapport C/S.

Une deuxième hypothèse serait de considérer les ions césium donnant naissance à la raie située vers 100-120 ppm sur les spectres de RMN du ^{133}Cs , qui sont eux aussi probablement compensés par des ions chlorures. Ces anions se trouveraient alors relativement loin de la surface (couche diffuse) et leur quantité ne dépendrait que faiblement du rapport C/S. Cependant, une telle hypothèse ne permet pas d'expliquer la faible mobilité apparente de ces anions, ni leur déplacement chimique très positif, et donc très différent de celui qui a été observé lorsque l'échantillon est humide. L'attribution de cette raie est par conséquent rendue délicate.

❖ Échantillons en contact avec NaCl

En présence de sodium, les spectres de RMN du ^{35}Cl en rotation à l'angle magique sont donnés sur la Figure 91. Ceux-ci montrent la présence de NaCl précipité, mais aucun autre site n'a pu être détecté, suggérant l'absence de chlorures au niveau de la surface du solide. Toutefois, il convient de rester extrêmement prudent dans l'interprétation des spectres, car il est possible qu'une éventuelle raie

supplémentaire ne puisse être détectée dans les conditions expérimentales choisies, sachant que le chlore possède un moment quadrupolaire très élevé et que les raies sont par conséquent très élargies. En particulier, il a été suggéré lors des analyses par RMN du ^{23}Na (paragraphe 3) qu'à haut rapport C/S, le sodium de surface visible sur les spectres pourrait être compensé par des ions chlorures, puisque le rapport Na/Cl vaut alors 1. Ces ions chlorures n'apparaissent pas sur le spectre de RMN du ^{35}Cl , mais pour autant cela ne signifie pas qu'ils en soient absents.

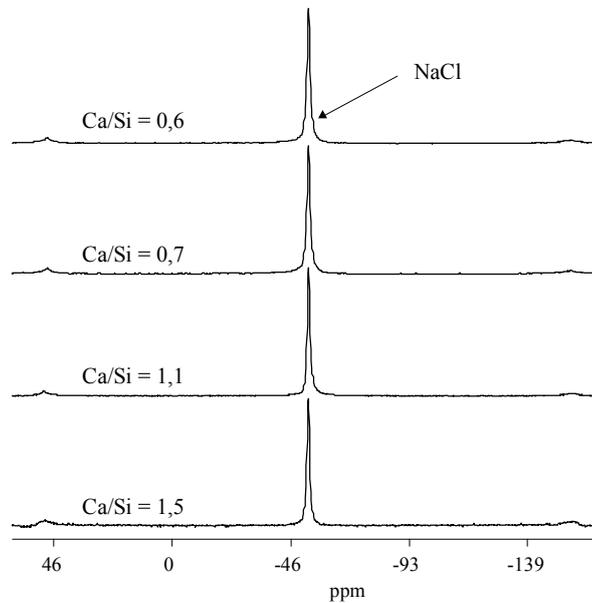


Figure 91. Spectres de RMN du ^{35}Cl en rotation à l'angle magique (4 kHz) de C-S-H additionnés de 0,5 M de NaCl puis lyophilisés pendant 10 jours.

❖ Échantillons en contact avec LiCl

En présence de lithium, les spectres de RMN du ^{35}Cl en rotation à l'angle magique sont présentés sur la Figure 92, en fonction du rapport C/S du solide.

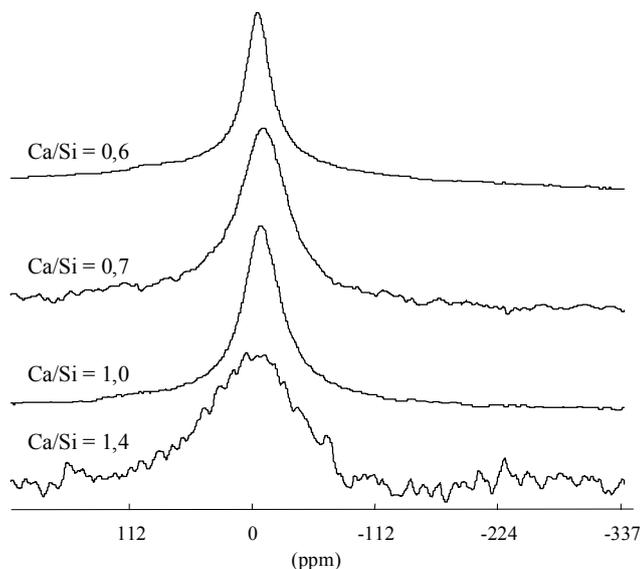


Figure 92. Spectres de RMN du ^{35}Cl en rotation à l'angle magique (4 kHz) de C-S-H additionnés de 0,5 M de LiCl puis lyophilisés pendant 10 jours.

Ces spectres montrent l'existence d'une raie simple, qui semble s'élargir lorsque le rapport C/S augmente dans le solide. Ceci peut être le signe d'un abaissement de la mobilité des ions chlorures lorsque la teneur en calcium augmente dans l'échantillon. En effet, la largeur des raies suggère que les ions chlorures passent d'un site à l'autre, ces sites étant caractérisés par une distribution de déplacements chimiques très proches les uns des autres. Lorsque les chlorures passent rapidement d'un site à l'autre, il en résulte une raie relativement fine et bien résolue, de déplacement chimique égale à la moyenne des déplacements chimiques de tous les sites mis en jeu, ce qui est le cas aux faibles rapports C/S. Lorsque le mouvement entre les sites est plus lent, il en résulte un abaissement de la résolution et un élargissement significatif des raies, ce qui est le cas à C/S = 1,5.

Les spectres statiques (non présentés dans ce travail) ont une allure très similaire aux spectres en rotation à l'angle magique, signifiant que les ions chlorures sont dans un environnement suffisamment labile pour moyenniser les interactions quadripolaires. Par ailleurs, le déplacement chimique du ^{35}Cl est de -11,5 ppm, très différent de celui du chlorure de lithium cristallin (-2,7 ppm), suggérant que le chlorure de lithium n'a pas précipité au cours de la lyophilisation. Ce résultat confirme les conclusions données après l'analyse par diffraction des rayons X.

Il a été vu en RMN du ^7Li (paragraphe 4) que ce cation alcalin est présent près de la surface des C-S-H, et ce quel que soit le rapport C/S. Ces cations doivent être en partie compensés par des ions chlorures, au moins aux C/S élevés, au vu des analyses chimiques effectuées sur le solide. Les raies observées sur les spectres de RMN du ^{35}Cl peuvent donc être attribuées à ces ions chlorures, compensateurs de l'excès de charge apporté par les alcalins dans la couche diffuse. Cependant, l'interprétation est rendue délicate par l'absence de modification notable des spectres de RMN du ^7Li et du ^{35}Cl lorsque le C/S augmente, alors que le rapport molaire Li/Cl dans le solide diminue considérablement. Il est donc difficile d'apporter ici une réponse claire aux phénomènes observés.

6. Bilan

a) Interaction de surface

La RMN du silicium a montré l'absence de modification notable de la structure silicatée des C-S-H en présence de chlorures d'alcalins, et l'hypothèse émise est celle d'une interaction interfaciale de ces ions avec les C-S-H. Cette conclusion est confirmée par l'étude en diffraction des rayons X. Ces ions peuvent d'une part être adsorbés à la surface des C-S-H, en se complexant avec les sites silanol présents sur la surface du matériau, et d'autre part se situer dans la couche diffuse, à l'interface entre le solide et sa solution aqueuse.

b) Hypothèse sur l'état d'hydratation des cations à la surface des C-S-H

❖ Le césium

La RMN du ^{133}Cs suggère la présence de cations en complexes de sphère interne, c'est-à-dire partiellement déshydratés, formant des liaisons avec la surface des C-S-H. Cette interprétation repose sur l'analogie structurale entre C-S-H et smectites, et s'appuie essentiellement sur des considérations de déplacements chimiques. La déshydratation du césium paraît facilitée lorsque le matériau est suffisamment séché (lyophilisé, voire même chauffé). Par ailleurs, la complexation en sphère interne semble favorisée lorsque le rapport C/S du solide est faible. Celle-ci entraîne un désordre plus grand dans la structure cristalline des C-S-H, comme le montrent les clichés de diffraction des rayons X.

Même si la RMN n'a pas permis de conforter l'hypothèse alors émise d'une insertion des ions césium dans les interfeuillettes des C-S-H, cette interaction forte du césium avec la surface semble aller dans le même sens. La possibilité pour le césium de pénétrer l'interfeuillet reste donc envisageable.

❖ Le sodium

Dans le cas du sodium, une contribution due à du sodium en interaction avec la surface est bien visible, et ne semble pas dépendre du rapport C/S. Son déplacement chimique négatif laisse supposer que le cation se trouve dans un environnement hydraté, probablement en complexe de sphère externe. Cette interprétation repose, comme pour le césium, sur l'analogie structurale existant entre C-S-H et smectites, et est cohérente avec l'énergie d'hydratation élevée du sodium par rapport au césium.

❖ Le lithium

En ce qui concerne le lithium, aucune information précise ne peut être tirée des spectres de RMN du ^7Li . Cependant, l'énergie d'hydratation du lithium (-506 kJ/mol) étant encore plus élevée que celle du sodium (-421 kJ/mol), l'hypothèse la plus probable est que le lithium reste lui aussi hydraté au contact de la surface, d'autant plus que ces deux alcalins présentent des comportements électrocinétiques similaires.

c) Modèle structural envisagé

❖ Adsorption spécifique du césium

Le césium est capable de se lier spécifiquement aux sites de surface, d'après les résultats des mesures électrocinétiques (voir chapitre 3). Cette caractéristique du césium est à rapprocher des résultats obtenus par RMN. En effet, il semble que le césium puisse former avec les sites de surface des complexes de sphère interne. Aux faibles rapports C/S, pour lesquels les ions calcium n'occupent pas tous les sites de surface, le césium peut se lier aux sites silanol, compensant en partie la charge de surface. Ces ions césium ne sont alors pas associés à des chlorures, comme le montre le rapport Cs/Cl supérieur à 1. Lorsque le rapport C/S augmente, en l'absence de chauffage aucun ion césium ne semble pouvoir se lier spécifiquement aux sites silanol. Il y aurait en effet compétition entre le césium et le calcium, en faveur du calcium qui possède une affinité plus élevée pour la surface : tous les sites d'adsorption seraient alors occupés par le calcium. Cependant, si l'échantillon est chauffé, le césium semble capable de se lier en complexe de sphère interne, même aux fortes valeurs du rapport C/S.

La force de l'interaction des ions césium en complexes de sphère interne a été évaluée par lavage à l'alcool, qui montre que le césium ne reste solidement fixé qu'à faible rapport C/S, et dans les proportions estimées pour le site à 250 ppm (correspondant aux complexes de sphère interne se formant dans les C-S-H lyophilisés).

D'autres ions césium semblent être présents également, les uns apparemment hydratés (raie à 100-120 ppm), les autres peu hydratés mais possédant vraisemblablement des ions chlorures dans leur sphère de coordinence (raie à 220 ppm, dont l'intensité diminue lorsque le rapport C/S augmente). Les ions césium hydratés semblent être également associés à des ions chlorures, comme le suggère l'analyse effectuée au paragraphe 2.c, comparant la composition chimique des échantillons avec la quantification des spectres de RMN. Ces ions se trouvent sans doute à une distance un peu plus grande de la surface, probablement en complexes de sphère externe.

Les ions césium peu hydratés et liés à des chlorures semblent se trouver dans un environnement chimique très similaire à celui du chlorure de césium cristallin, au vu de leurs déplacements chimiques respectifs très proches. L'interprétation structurale de ce site est très délicate, mais une hypothèse plausible, par comparaison avec le lithium, est la formation de paires d'ions (Cs^+, Cl^-), qui ne précipiteraient pas du fait de la forte solubilité du chlorure de césium dans l'eau (environ 6 mol/l). Une autre possibilité envisageable serait l'interaction des ions césium avec d'autres types d'oxygènes que les sites silanol, comme les molécules d'eau structurale ou les oxygènes pontants entre deux tétraèdres de silicium. Cette "liaison" avec des atomes d'oxygène neutres conduirait à un excès de charges positives, nécessairement compensé par des chlorures. Une hypothèse supplémentaire serait la formation d'espèces de surface SiOHCs^+ , nécessitant par conséquent la présence de chlorures pour compenser l'excès de charge ainsi induit. Cette hypothèse ne peut en fait être retenue, ce qui sera justifié au chapitre 5.

Les spectres de RMN du ^{35}Cl semblent montrer un seul environnement chimique pour les chlorures (autre que CsCl), qui n'est pas modifié par la variation du rapport C/S. Il est difficile de dire s'il s'agit des chlorures se trouvant dans la sphère de coordination des césium peu hydratés car, comme pour les ions césium, l'intensité de la raie devrait alors diminuer avec l'augmentation du rapport C/S, ce qui n'est pas le cas. L'autre possibilité est la présence de ces chlorures dans la couche diffuse. Mais si tel était le cas, ces ions devraient être hydratés, et comment expliquer alors un déplacement chimique du ^{35}Cl aussi élevé ?

❖ Interaction faible du sodium

Pour le sodium, un seul site de surface a pu être détecté, correspondant vraisemblablement à des ions fortement hydratés. Ce site ne semble pas affecté par l'augmentation du rapport C/S, ce qui suggère une absence de compétition entre sodium et calcium pour les mêmes sites de surface. Le sodium n'est donc sans doute pas capable, contrairement au césium, de venir se lier spécifiquement aux sites silanol, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par les mesures de potentiel zéta (voir chapitre 3).

Les résultats obtenus sur des C-S-H séchés à l'air montrent que l'intensité de la raie attribuée au sodium interagissant avec la surface est très forte à faible rapport C/S et diminue significativement lorsque le rapport C/S augmente. Le sodium pourrait alors se trouver à la fois dans la couche diffuse et en complexe de sphère externe, deux environnements difficiles à distinguer par RMN du solide. Par lyophilisation prolongée, seuls les ions en complexes de sphère externe demeurent présents à la surface, tandis que ceux localisés dans la couche diffuse précipitent sous forme de sel.

Ces complexes compensent la charge de surface des C-S-H à faible rapport C/S, alors qu'aux rapports C/S élevés ce sont vraisemblablement les chlorures qui assurent la compensation des charges supplémentaires apportées par les ions sodium, présents en aussi grande quantité qu'à faible C/S. Les ions sodium étant fortement hydratés, ils sont alors moins sensibles que les ions césium aux modifications structurales du solide, comme la variation de son rapport C/S. Toutefois, un lavage à l'alcool élimine le sodium adsorbé à haut C/S, alors qu'à faible C/S celui-ci reste à la surface du C-S-H, montrant que la force de l'interaction dépend malgré tout du rapport C/S.

❖ Le lithium

Enfin, dans le cas du lithium, il existe apparemment deux environnements distincts pour les cations, dont l'un met sans doute en jeu des ions chlorures, comme le montrent les spectres de RMN du ^{35}Cl . Par ailleurs, aucune précipitation de chlorure de lithium n'est observée, contrairement à ce qui se passe pour le césium et le sodium. Ce comportement pourrait être lié à l'extrême solubilité de LiCl (20M) par rapport à CsCl (6M) et NaCl (2M). Les analyses chimiques montrent qu'aux faibles rapports C/S, le lithium est en large excès par rapport aux chlorures, suggérant que les alcalins compensent la charge de surface des C-S-H. Aux C/S élevés en revanche, le rapport Li/Cl est très proche de 1, ce qui montre que les ions lithium en interaction avec la surface sont globalement compensés par des chlorures. Le comportement du lithium peut alors être comparé à celui du sodium. Cependant, la présence de deux espèces de surface différentes reste mal expliquée : l'une d'elles peut-elle être comparée à celle qui a été décrite pour le césium (espèce peu hydratée et possédant des chlorures dans sa sphère de coordinence, de déplacement chimique 220 ppm, qui pourrait résulter par exemple de la formation de paire d'ions) ? A ce stade, aucune conclusion précise ne peut être tirée.

d) Quantification de l'adsorption du césium

Dans les échantillons lyophilisés de rapport C/S = 0,66, la proportion d'ions césium en complexes de sphère interne (site à 250 ppm) a été évaluée à 0,3 par tétraèdre de silicium pontant (quantité calculée en se référant à l'excès d'ions césium par rapport aux chlorures). En faisant l'hypothèse que cette quantité pourrait correspondre aux ions césium en interaction spécifique avec la surface lorsqu'on se trouve en solution aqueuse, cette valeur permet d'avoir accès à la constante d'association de surface du césium.

D'après les résultats de RMN du ^{133}Cs et ceux des mesures de potentiel zéta, les ions césium entrent en compétition avec le calcium pour les mêmes sites silanol de surface. Il est alors possible d'écrire la loi d'action de masse suivante, analogue à celle écrite pour le calcium (voir chapitre 3) : $\text{SiOH} + \text{Cs}^+ \rightleftharpoons \text{SiOCs} + \text{H}^+$, et la constante associée vaut :

$$K_{\text{Cs}} = \frac{[\text{SiOCs}] \times [\text{H}^+]}{[\text{SiOH}] \times [\text{Cs}^+]}$$

Il y a deux sites de surface SiO^- par tétraèdre pontant, donc la concentration en espèces SiOCs vaut $0,3 \div 2 = 0,15$ par site de surface. Si on suppose que tous les sites restants sont associés à des protons (espèces SiOH), ce qui constitue une hypothèse cohérente pour un rapport C/S de 0,66, la concentration en espèces SiOH vaut alors 0,85 par site de surface.

Par ailleurs, la concentration correspondante en ions césium dans la solution d'équilibre a été évaluée à 0,36 mol/l dans le chapitre 2 (tableau 13). Le pH, quant à lui, est de l'ordre de 11 lorsque le rapport C/S est faible. Ce qui conduit à une constante $K_{\text{Cs}} = 10^{-11,3}$.

Nous verrons au chapitre suivant que la valeur de cette constante est en fait du même ordre de grandeur de celle qui sera choisie pour modéliser les isothermes d'adsorption, ce qui confirme la cohérence des interprétations données dans ce chapitre.

e) Comparaison avec les smectites

L'interprétation des résultats obtenus par RMN du solide multinucléaire s'appuie souvent sur des données issues de la littérature sur les argiles, notamment en ce qui concerne les déplacements chimiques des alcalins. Cette démarche a été nécessaire et très utile pour décrire le comportement des alcalins en interaction avec les C-S-H, car aucune donnée de ce type n'était disponible dans la littérature. Les principales caractéristiques de l'adsorption des alcalins sur les C-S-H semblent être analogues à celles décrites pour les argiles, à savoir une plus forte affinité du césium, capable de former des complexes de sphère interne, que du sodium, se trouvant uniquement sous forme hydratée, pour la surface de ces deux types d'oxydes.

Ainsi, l'analogie structurale entre C-S-H et smectites nous a permis d'interpréter efficacement les résultats obtenus par RMN sur les C-S-H. De plus, elle semble se confirmer au-delà d'une simple similitude de structure, puisque la réactivité des deux matériaux paraît également analogue vis-à-vis des ions alcalins.

Le chapitre suivant va maintenant s'attacher à une modélisation de la réactivité de surface des C-S-H, et là encore, une comparaison avec les argiles sera menée. En effet, différents travaux de simulation de l'adsorption d'ions sur des argiles ont été réalisés, et il semble extrêmement intéressant d'établir un parallèle de comportement de ces deux matériaux à ce niveau, puisque les différents résultats obtenus sur l'interaction des ions avec ces matériaux (étude électrocinétique et RMN) confirment une analogie de réactivité de surface, au-delà de l'analogie de structure.

❖ Chapitre 5 ❖

La modélisation de l'interaction des chlorures d'alcalins avec les C-S-H a été réalisée à l'aide d'un modèle de double couche électrostatique (équation de Poisson-Boltzmann). L'outil utilisé pour ce faire est un logiciel de spéciation (appelé PHREEQC), permettant de quantifier les phénomènes impliqués à l'interface entre une surface chargée et une solution (complexation de surface, interactions électrostatiques). Il est de plus possible de tenir compte des activités des ions en solution, ce qui en fait un outil adéquat pour le système à modéliser, caractérisé par des concentrations élevées en solution.

Tout d'abord seront présentés les paramètres de la modélisation. Les différents équilibres d'association de surface, caractérisés grâce à la simulation des courbes de potentiel obtenues au chapitre 3, et en accord avec les résultats structuraux présentés au chapitre 4, seront ensuite décrits. Puis une simulation de quelques isothermes d'adsorption décrites au chapitre 2 sera réalisée. Pour terminer ce chapitre, l'analogie avec les smectites sera complétée et argumentée.

Première partie : Présentation des paramètres de la modélisation

1. Description du modèle appliqué par PHREEQC

a) Description physique

Dans cette modélisation, le système est constitué d'une surface chargée unique en contact avec une solution électrolytique. Une telle configuration est en cohérence avec les conclusions données au chapitre 2 concernant les fractions volumiques de C-S-H dans le culot de centrifugation, laissant supposer que les distances entre particules chargées sont très grandes devant la longueur de Debye. Il est par ailleurs possible de décrire précisément les caractéristiques du système, notamment le volume d'eau mis en jeu, la surface spécifique du minéral susceptible d'adsorber les ions, le nombre de sites de surface et leur charge, ainsi que la masse totale de solide dans le volume considéré. Par ailleurs, le modèle prend en compte les interactions entre les ions, par l'intermédiaire des activités, tant au niveau de la solution elle-même que des lois d'action de masse (constantes d'association de surface). A partir des concentrations ioniques introduites, ainsi que des phases présentes dans le système considéré et des constantes de complexation de surface, le programme calcule les activités des ions en solution et les concentrations des différentes espèces de surface.

Le modèle permet également de tenir compte de la solubilité des composés minéraux dans le système, notamment de celle de la portlandite. Cette donnée est importante à prendre en compte, puisque la solubilité de la portlandite tend à augmenter avec la force ionique, et que par conséquent la

concentration en calcium est intimement liée à la concentration en sel introduit. Le modèle permet également de prévoir la précipitation éventuelle de phases secondaires.

b) Les calculs d'activités

La démarche du calcul des activités à partir des paramètres ioniques a été décrite au chapitre 3, et nous rappelons simplement ici la formule de Debye-Hückel utilisée pour ces calculs :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu$$

où A et B sont des constantes dépendantes uniquement de la température, a_i^0 et b_i sont des paramètres spécifiques de chaque ion i considéré, dépendants de sa taille et de son énergie d'hydratation, z_i est la charge ionique de l'espèce i , et μ est la force ionique de la solution.

$\mu = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \frac{n_i}{W_{\text{eau}}}$ où $\frac{n_i}{W_{\text{eau}}}$ représente la molalité ionique de l'espèce i (n_i est son nombre de moles, W_{eau} est la masse totale d'eau dans le système).

L'activité de l'ion i est définie par $a_i = \gamma_i \times \frac{n_i}{W_{\text{eau}}}$.

c) Les équilibres de solubilité

La surface des C-S-H est considérée en équilibre avec une solution d'hydroxyde de calcium dont la constante de solubilité s'écrit :

$$K_s^{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{Ca(OH)}_2}} = 22,94$$

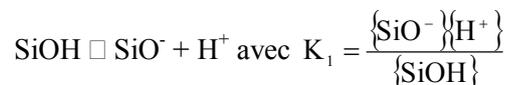
d'après la réaction de dissolution : $\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$.

L'activité d'une phase pure est égale à 1 par convention. L'indice de saturation vaut alors :

$$SI_{\text{Ca(OH)}_2} = \log \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{OH}^-}^2}{K_s^{\text{Ca(OH)}_2}} \text{ pour toute composition de la solution.}$$

d) Les lois d'action de masse

Pour la formation de la charge de surface, l'équation considérée est la suivante :



où les accolades désignent les concentrations locales des espèces à la surface du solide. La concentration surfacique des protons est liée à l'activité des protons au sein de la solution, notée a_{H^+} , par la relation : $\{\text{H}^+\} = a_{\text{H}^+} \times \exp\left(-\frac{e\Psi_0}{kT}\right)$, où Ψ_0 est le potentiel de surface.

L'expression de la loi d'action de masse incluant le terme de potentiel électrostatique est alors :

$$K_1 = \frac{a_{\text{SiO}^-} \times a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SiOH}}} \exp\left(-\frac{e\Psi_0}{kT}\right)$$

L'activité des espèces de surface SiOH et SiO⁻ est considérée égale à leur molalité (nombre de moles d'espèce de surface par unité de masse d'eau), même si conceptuellement les espèces de surface se trouvent en phase solide.

De la même manière, il est possible d'écrire une loi d'action de masse pour le calcium :



$$K_2 = \frac{a_{\text{SiOCa}^+} \times a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SiOH}} \times a_{\text{Ca}^{2+}}} \exp\left(\frac{e\Psi_0}{kT}\right)$$

Enfin, dans le cas du césium, adsorbé spécifiquement, la loi d'action de masse s'écrit :



$$K_3 = \frac{a_{\text{SiOCs}} \times a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SiOH}} \times a_{\text{Cs}^+}}$$

Le terme de potentiel électrostatique n'apparaît pas dans ces conditions, car la variation de charge à la surface est nulle.

Notons que cette modélisation implique que tous les ions sont supposés s'adsorber au même plan, celui de la surface.

e) Les équations de l'électrostatique

❖ L'équation de Poisson-Boltzmann en géométrie plane^{186,187}

L'équation de Poisson permet de relier l'évolution du potentiel électrostatique $\psi(x)$ avec la densité d'ions à l'abscisse x , l'origine étant prise à la surface du solide considéré.

$$\Delta\psi = \frac{d^2\psi}{dx^2} = -\text{div}(\mathbf{E}) = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \sum_i z_i e \rho_i(x)$$

où z_i est la valence de l'ion i et ρ_i sa densité locale à l'abscisse x , \mathbf{E} désignant le champ électrique.

Par ailleurs, l'approximation de Boltzmann donne la distribution des ions à l'abscisse x selon :

$$\rho_i(x) = \rho_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{kT}\right)$$

¹⁸⁶ ISRAELACHVILI J. (1992), *Intermolecular and surface forces*, Academic Press limited

¹⁸⁷ HUNTER R.J. (1981), *Zeta potential in colloid science, Principles and applications*, Edité par R.H. Ottewill et R.L. Rowell, Academic Press

où ρ_i^∞ est la concentration de l'ion i dans le réservoir électrolytique.

D'où l'équation non linéarisée de Poisson-Boltzmann : $\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \kappa^2 \sinh \varphi(x)$,

valable pour un électrolyte 1/1, où κ est la longueur de Debye, définie au chapitre 3, et $\varphi = \frac{e\Psi}{kT}$.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\varphi(\infty) = 0$$

$$\varphi(x=0) = \varphi_0 \text{ ou } \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} = -4\pi L_B \sigma .$$

où $L_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT}$ et σ est la densité surfacique de charge.

❖ Densité de charge de surface

La densité de charge de surface est le nombre de charge par unité de surface du matériau, qui peut être calculée à partir de la distribution des espèces de surface de la façon suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S \times M} \sum_i^N v_i n_i$$

où σ est la densité de charge de surface en C/m^2 , F est la constante de Faraday, S est la surface spécifique du matériau, M est sa masse, N est le nombre total d'espèces de surface, v_i est la valence de l'espèce de surface i et n_i son nombre de moles. La présence de lois d'action de masse, telles celles définies dans le paragraphe précédent, conduit à une régulation de la charge.

La résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann (première intégration) conduit à la relation suivante entre la densité de charge de surface et le potentiel électrostatique de surface :

$$\sigma = \frac{\kappa}{2\pi L_B} \sinh \frac{\varphi_0}{2}$$

D'où à $25^\circ C$: $\sigma = 0,117\sqrt{\mu} \times \sinh\left(\frac{ze\Psi_0}{2kT}\right)$, équation également valable pour un électrolyte symétrique de valence z , où Ψ_0 est le potentiel de surface (en V) et μ la force ionique de la solution.

❖ Composition de la couche diffuse

Pour connaître les profils de concentration des ions dans la couche diffuse et ainsi calculer sa composition, il est nécessaire d'intégrer une deuxième fois l'équation de Poisson-Boltzmann, conduisant à l'équation :

$$\tanh \frac{\varphi(x)}{4} = \tanh \frac{\varphi_0}{4} \exp(-\kappa x)$$

Il est alors possible de calculer l'excès d'ions à la surface du matériau. Cet excès d'ions s'écrit de la manière suivante :

$$\Gamma_{i,s} = \int_{x_d}^{\infty} (c_i(x) - c_i^{\infty}) dx$$

où $\Gamma_{i,s}$ est l'excès d'ions en mol/m², x_d est l'abscisse du plan de Helmholtz, $c_i(x)$ est la concentration de l'ion i en mol/m³ à l'abscisse x et c_i^{∞} sa concentration dans la solution, loin de la surface.

La molalité correspondant à cet excès d'ions à la surface est donc : $m_{i,s} = S \times M \times \Gamma_{i,s}$ en mol/kg d'eau, la référence étant alors qu'un volume de 1 l contient 1 kg d'eau. Cet excès d'ions est directement relié à sa molalité dans la solution, par l'intermédiaire d'une fonction complexe notée $g_{i,s}$ dépendant à la fois du potentiel de surface et des charges de tous les ions présents dans la solution : $m_{i,s} = g_{i,s} \times m_i$ où m_i représente la molalité de l'ion i dans le réservoir.

Dans le modèle, il est nécessaire de spécifier, dans les paramètres initiaux, l'épaisseur de la couche d'eau au contact du solide dans laquelle va être calculé l'excès d'ions, en supposant que la totalité de l'excès d'ions à la surface est localisée dans cette couche. Ainsi, l'épaisseur de cette couche d'eau doit être au minimum supérieure à la longueur de Debye, ce qui justifie dans la suite son appellation de couche diffuse. Le nombre total de moles d'une espèce aqueuse dans la couche diffuse est alors la somme des contributions dues à l'excès d'ions à la surface et à la concentration de ces ions dans le réservoir :

$$n_{i,s} = n_{i,s,\text{excès}} + n_{i,s,\text{aq}} = g_{i,s} W_{\text{bulk}} \frac{n_i}{W_{\text{aq}}} + W_s \frac{n_i}{W_{\text{aq}}}$$

où $n_{i,s,\text{aq}}$ correspond au nombre de moles de l'espèce aqueuse i présente dans la couche diffuse et provenant de la contribution due au réservoir, $n_{i,s,\text{excès}}$ représente le nombre de moles ajouté à la couche diffuse dû à l'excès d'ions à la surface calculé précédemment. W_{aq} est la masse d'eau dans le système excluant la couche diffuse, W_s est la masse d'eau dans la couche diffuse et $W_{\text{bulk}} = W_{\text{aq}} + W_s$. La masse d'eau dans la couche diffuse est calculée à partir de son épaisseur t_s (exprimée en m) et de la surface spécifique du matériau, en supposant qu'un volume de 1 l contient 1 kg d'eau : $W_s = S \times M \times t_s$.

Ainsi, connaissant les concentrations ioniques initiales et l'état de surface du matériau, il est possible de déterminer les quantités d'ions retenus dans la couche diffuse, et d'en déduire les concentrations résiduelles dans la solution.

f) La démarche

En résumé, la démarche adoptée pour caractériser le système est la suivante :

↳ définition d'une loi d'action de masse pour tous les équilibres supposés exister dans la région interfaciale (équilibres acido-basiques des groupements superficiels, équilibres de formation des complexes de surface) et éventuellement dans la solution,

↳ écriture des équations de bilan matière concernant les sites réactionnels et les constituants de la solution,

↳ écriture d'une équation permettant de déterminer la charge de surface,

↳ résolution des équations décrivant les relations charge - potentiel.

Une simulation des courbes de potentiel a ensuite été réalisée à l'aide de PHREEQC. Dans un premier temps, les constantes d'association de surface des protons et du calcium ont été définies, à l'aide des courbes de potentiel zéta expérimentales des C-S-H purs. Dans un deuxième temps, une simulation des courbes de potentiel en présence d'alcalins a été envisagée. Cette modélisation ne permet cependant pas de reproduire les résultats expérimentaux, et les difficultés rencontrées seront alors explicitées, ainsi que les solutions envisagées.

2. Détermination des constantes des protons et du calcium

a) Potentiel de surface et potentiel zéta

Le potentiel calculé par le modèle est le potentiel de surface. Un profil de potentiel peut également être déterminé, permettant d'estimer la rapidité de décroissance du potentiel à partir de la surface. Cependant une valeur précise du potentiel zéta ne peut en aucun cas être obtenue par un tel modèle. En effet, le potentiel de surface est défini par les lois de l'électrostatique et peut donc être calculé en toute rigueur, alors que le potentiel zéta est quant à lui défini par des considérations hydrodynamiques uniquement accessibles par l'expérience. De plus, la valeur de potentiel zéta, obtenue à partir des mesures de mobilité, est elle-même définie par un modèle dont la validité est dépendante de la taille et de la forme des particules, qui dans le cas présent restent encore mal définies. Enfin, cette valeur de potentiel zéta dépend de la taille des ions en contact avec la surface, puisqu'elle met en jeu un plan de cisaillement défini par des comportements d'ions différents : les uns restent solidaires de la surface alors que les autres se déplacent avec le liquide environnant. Il est donc très délicat, à partir du modèle électrostatique, de retrouver les valeurs de potentiel zéta obtenues par l'expérience, même en considérant que le plan de cisaillement se trouve à une distance fixe de la surface. Une telle hypothèse ne saurait être vérifiée et n'a donc pas été considérée dans ce travail.

b) Point isoélectrique et point de charge nulle

Les protons et les ions calcium déterminent le potentiel à la surface du matériau (voir chapitre 3). Le point de charge nulle (PCN) est défini par une valeur nulle du potentiel de surface, c'est-à-dire que les charges apportées par les différentes espèces de surface se compensent exactement. Dans le cas où ne sont considérés que les ions déterminant le potentiel, le point de charge nulle correspond alors au point isoélectrique expérimental (PIE), où le potentiel zéta est lui-même nul.

Le calcul des constantes du calcium et des protons peut alors s'appuyer sur la valeur de l'activité des ions calcium au point isoélectrique (déterminé par l'expérience).

c) Caractéristiques du système

Pour calculer le potentiel de surface du C-S-H, il est nécessaire de définir les caractéristiques du système étudié :

- la surface spécifique du matériau est dans un premier temps prise égale à $500 \text{ m}^2/\text{g}$
- la masse de solide vaut $0,20 \text{ g}$ dans un litre d'eau (d'où un rapport liquide / solide de 5000 correspondant aux mesures électrocinétiques réalisées)

- le nombre de sites (en mol/l) est alors égal à 8.10^{-4} en considérant que la totalité des sites présents dans le système est accessible aux ions et que le nombre de sites par Å^2 est de 0,048 (voir chapitre 3)

- la surface est en équilibre avec une solution d'hydroxyde de calcium de concentration variable.

d) Calcul des constantes

Au point de charge nulle la relation suivante est vérifiée : $[\text{SiOCa}^+] = [\text{SiO}^-]$.

$$\text{Or } K_1 = \frac{[\text{SiO}^-] \times a_{\text{H}^+}}{[\text{SiOH}]} \times \exp\left(-\frac{e\Psi_0}{kT}\right)$$

$$\text{et } K_2 = \frac{[\text{SiOCa}^+] \times a_{\text{H}^+}}{[\text{SiOH}] \times a_{\text{Ca}^{2+}}} \times \exp\left(\frac{e\Psi_0}{kT}\right)$$

$$\text{d'où } \frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{SiOCa}^+]}{[\text{SiO}^-] \times a_{\text{Ca}^{2+}}} \times \exp\left(\frac{2e\Psi_0}{kT}\right) = \frac{1}{a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{PCN}}} \text{ au point de charge nulle, car alors } \Psi_0 = 0.$$

Or au point isoélectrique, $[\text{Ca}^{2+}] = 2 \text{ mmol/l}$ soit : $a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{PIE}} = 1,393.10^{-3}$. Le point isoélectrique étant confondu avec le point de charge nulle, $a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{PIE}} = a_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{PCN}}$, d'où $\text{p}K_2 - \text{p}K_1 = -2,9$.

Un écart entre $\text{p}K_1$ et $\text{p}K_2$ égal à 2,9 est donc nécessaire pour rendre compte de l'annulation de la charge de surface au point de charge nulle déterminé expérimentalement. Cependant, ce calcul ne permet d'avoir accès qu'à un rapport de constantes entre les protons et le calcium. Il faut donc maintenant définir l'une des deux constantes pour obtenir l'autre.

La constante associée aux protons est en réalité fixée par les proportions des espèces de surface SiOH et SiOCa^+ , qui doivent être en accord avec les valeurs de rapport C/S connues pour les C-S-H, aux différentes concentrations en calcium.

Les valeurs proposées sont $K_1 = 10^{-12,3}$ et $K_2 = 10^{-9,4}$. Ces constantes permettent d'obtenir les courbes de la Figure 93, qui représentent l'évolution des concentrations en espèces de surface, en fonction de l'activité du calcium dans la solution.

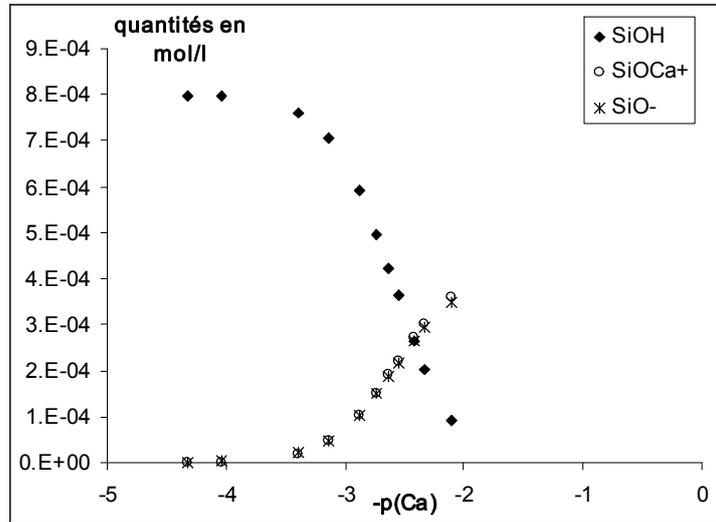


Figure 93. Evolution des quantités d'espèces de surface en mol/l en fonction de l'activité des ions calcium.

Pour une activité de $7,8 \cdot 10^{-3}$ en ions Ca^{2+} , ce qui correspond à une molalité de 22 mmol/l environ en calcium total, y compris $\text{Ca}(\text{OH})^+$, le rapport C/S calculé à partir des concentrations en espèces de surface est alors de 1,45, ce qui est tout à fait conforme aux valeurs expérimentales.

Le calcul prend en compte la structure connue des C-S-H, qui est alors majoritairement constituée de dimères (voir chapitre 1). Dans le plan situé entre deux chaînes silicatées, se trouve alors un atome de calcium par tétraèdre de silicium. La concentration en sites SiOCa^+ représente le nombre d'atomes de calcium situés à la surface du solide. Par ailleurs, le nombre de sites de surface total mis en jeu est de $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l (voir paragraphe a), chaque atome de silicium étant porteur d'un site de surface.

D'où $C/S = 1 + [\text{SiOCa}^+] / 8 \cdot 10^{-4}$, avec $[\text{SiOCa}^+] = 3,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l, ce qui conduit à $C/S = 1,45$.

Pour les plus faibles activités en calcium, la concentration en SiOCa^+ devient négligeable devant celle de SiOH , ce qui conduit à un rapport C/S de 0,66, en ne tenant compte que des atomes de calcium situés à l'intérieur des feuillettes (2 atomes de calcium pour 3 tétraèdres de silicium).

Les constantes proposées pour les protons et le calcium sont donc cohérentes avec la structure des C-S-H décrite au chapitre 1.

Ces constantes ont une influence notable sur la valeur de $[\text{SiOCa}^+]$ et donc sur le rapport C/S calculé. Si K_1 était plus élevée que $10^{-12,3}$, le rapport C/S serait toujours de l'ordre de 1,5 aux concentrations élevées en calcium, mais il deviendrait beaucoup plus élevé que 0,66 aux faibles concentrations (pour $K_1 = 10^{-5,5}$, le rapport C/S est égal à 1,0 lorsque la concentration en calcium vaut 0,1 mmol/l). Si K_1 était plus faible que $10^{-12,3}$, très rapidement le rapport C/S deviendrait beaucoup plus faible que 1,5 aux fortes concentrations en calcium (pour $K_1 = 10^{-13,3}$, le C/S est égal à 1,3 lorsque la concentration en calcium vaut 25 mmol/l). La valeur $K_1 = 10^{-12,3}$ semble donc être un bon compromis pour être en accord avec les rapports C/S expérimentaux.

A partir de ces constantes, il est possible de calculer l'allure des courbes de potentiel de surface, qui vont être comparées aux courbes de potentiel zéta obtenues expérimentalement.

Deuxième partie : Simulation des courbes de potentiel

Tout d'abord, une comparaison entre le potentiel de surface calculé à partir du modèle de Poisson-Boltzmann et le potentiel zéta déterminé expérimentalement, sera réalisée sur des C-S-H purs, en l'absence de sel monovalent. Une démarche analogue sera ensuite présentée sur les C-S-H au contact de chlorures d'alcalins, pour lesquels les problèmes rencontrés seront explicités et analysés.

1. Simulation des courbes de potentiel des C-S-H purs

a) Comparaison entre potentiel de surface et potentiel zéta

A partir des équilibres d'association de surface définis précédemment, calculons les valeurs de potentiel de surface pour les C-S-H purs dans leur solution d'équilibre et comparons-les aux valeurs expérimentales de potentiel zéta (Figure 94).

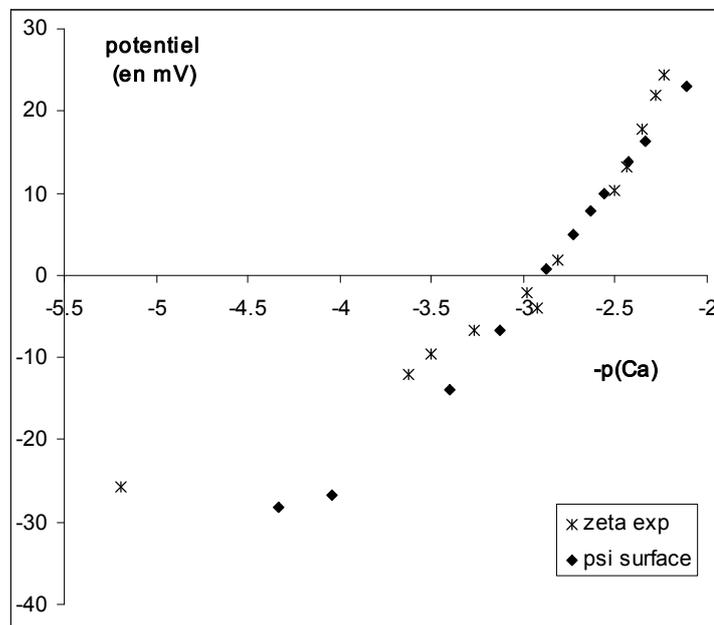


Figure 94. Simulation à l'aide du logiciel PHREEQC de l'évolution du potentiel de surface en fonction de l'activité en ions calcium, dans le cas de C-S-H purs. Comparaison avec les valeurs expérimentales de potentiel zéta.

La courbe obtenue pour le potentiel de surface en fonction de la concentration en calcium en solution suit la même tendance que celle du potentiel zéta expérimental (Figure 94), ce qui valide le modèle de surface proposé pour les C-S-H ainsi que le choix des constantes d'association de surface. Les valeurs de potentiels sont de plus relativement proches.

Il est à noter que la décroissance théorique du potentiel dans la couche diffuse impose une valeur de potentiel zéta d'autant plus inférieure à celle du potentiel de surface que la force ionique de la

solution est élevée. Or d'après les courbes présentées sur la Figure 94, le potentiel zéta expérimental est beaucoup plus faible que le potentiel de surface lorsque la concentration en calcium en solution est faible, alors que pour les concentrations en calcium élevées les deux potentiels sont du même ordre de grandeur. Cette tendance observée semble donc être en désaccord avec la théorie de décroissance du potentiel. Est-il possible d'envisager la présence d'espèces de surfaces différentes ou supplémentaires pour mieux rendre compte des évolutions expérimentales ? C'est ce qui fera l'objet du paragraphe b.

Notons cependant que la déviation du potentiel de surface théorique par rapport au potentiel zéta expérimental, observée sur la Figure 94 plus particulièrement aux faibles concentrations en calcium, peut être attribuée à la simplification sans doute excessive du modèle de surface des C-S-H (voir chapitre 3), dans lequel la solubilité des C-S-H n'est pas prise en compte. Ainsi, aux faibles concentrations en calcium (< 5 mmol/l), la solution n'est plus constituée d'hydroxyde de calcium pur, et il faudrait en toute rigueur tenir compte des espèces silicatées en présence, qui induisent une augmentation notable du pH par rapport à la valeur induite par le modèle proposée.

b) Introduction d'espèces de surface supplémentaires

❖ Espèce SiOHCa^{2+}

Il est possible d'envisager la formation d'autres types d'espèces de surface, possédant des charges différentes. En effet, il pourrait par exemple se créer des espèces du type SiOHCa^{2+} , à partir de la réaction suivante : $\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{SiOHCa}^{2+}$ de constante $K_2' = \frac{[\text{SiOHCa}^{2+}]}{[\text{SiOH}] \times a_{\text{Ca}^{2+}}} \times \exp\left(\frac{2e\Psi_0}{kT}\right)$.

Le point de charge nulle est dans ce cas défini par la relation :
 $2 \times [\text{SiOHCa}^{2+}] + [\text{SiOCa}^+] = [\text{SiO}^-]$.

En exprimant les concentrations des espèces de surface en fonction des constantes d'équilibre, ainsi que des activités du calcium et des protons au point de charge nulle (sachant par ailleurs que $\psi_0 = 0$), on obtient l'expression suivante :

$$\frac{K_2}{K_1} \times a_{\text{Ca}}^{\text{PCN}} + 2 \times \frac{K_2'}{K_1} \times a_{\text{Ca}}^{\text{PCN}} \times a_{\text{H}}^{\text{PCN}} = 1$$

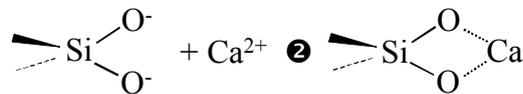
Si le deuxième terme de gauche (faisant intervenir K_2') devient significatif devant le premier terme (faisant intervenir K_2), le potentiel de surface est alors notablement réduit en valeur absolue, de part et d'autre du point de charge nulle, par rapport au cas inverse où le premier terme est prépondérant. En effet, la somme des deux termes devant rester constante, augmenter K_2' revient à diminuer K_2 . Or l'espèce de surface prédominante aux fortes activités des ions calcium est SiOCa^+ , dont la concentration tend alors à diminuer, donnant lieu à un potentiel de surface plus faible. Inversement, aux faibles activités des ions calcium, pour lesquelles les sites silanol sont peu ionisés, l'espèce SiOHCa^{2+} devient non négligeable, conduisant alors à un potentiel moins négatif.

Cette évolution du potentiel de surface ne semble pas être compatible avec l'évolution du potentiel zéta observée expérimentalement. En effet, le potentiel de surface doit être supérieur, en valeur absolue, au potentiel zéta, en vertu de la décroissance du potentiel le long de la double couche. Pour que cette propriété puisse rester vérifiée dans le modèle adopté, la constante K_2' doit donc rester

négligeable devant K_2 . Ainsi, l'espèce de surface SiOHCa^{2+} ne paraît pas susceptible de se former de façon significative.

❖ Espèce SiO_2Ca

Il pourrait également se former des complexes neutres du type SiO_2Ca , formés par la fixation d'un ion calcium sur un site de surface du type SiO_2^{2-} , les deux atomes d'oxygène étant portés par le même tétraèdre. Cependant, dans ce cas, la charge négative est neutralisée par le calcium, mais ne peut jamais devenir positive.



❖ Espèce SiOCaOH

Une autre possibilité serait la substitution des protons des sites silanol par l'espèce CaOH^+ présente en solution aux pH élevés. La réaction de surface s'écrit alors : $\text{SiOH} + \text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{SiOCaOH} + \text{H}^+$. Cette espèce ne peut se former qu'aux plus fortes concentrations en hydroxyde de calcium, et n'intervient donc qu'au-delà du point isoélectrique. Cependant, elle ne peut se former qu'à partir de l'espèce SiOH , minoritaire dans cette gamme de concentration en calcium, et n'intervient donc pas de façon notable. De plus, étant neutre, elle n'apporte aucune charge positive supplémentaire et, au contraire, conduit à une diminution du potentiel de surface, ce qui ne permet pas d'améliorer la simulation des courbes de potentiel.

Ainsi, une modélisation plus précise des courbes de potentiels zéta ne semble pas pouvoir être atteinte avec ce modèle, et nous avons retenu les valeurs de constantes définies précédemment pour tous les calculs suivants.

2. Evolution du potentiel avec l'ajout de sels d'alcalins

Le modèle utilisé considère l'adsorption des ions au plan de la surface, quelle que soit leur nature (ions déterminant le potentiel ou spécifiquement adsorbés). Le comportement des ions sodium et lithium vis-à-vis de la surface semble être celui d'ions indifférents, au vu des courbes de potentiel zéta du chapitre 3, montrant l'absence de modification du point isoélectrique. Dans ce cas, le point isoélectrique est confondu avec le point de charge nulle, puisque aucune espèce de surface supplémentaire n'est introduite.

En revanche, dans le cas du césium qui semble s'adsorber spécifiquement sur les sites de surface (voir chapitre 3), une loi d'action de masse a été définie, conduisant à la formation d'une nouvelle espèce de surface. Le point isoélectrique (point où le potentiel zéta s'annule) est alors différent du point de charge nulle (point où le potentiel de surface s'annule).

Les deux cas vont être considérés successivement, dans l'objectif de simuler les courbes de potentiel, et ainsi d'accéder à la constante d'association de surface du césium.

a) Cas du lithium et du sodium

Les courbes montrant l'évolution du potentiel de surface en fonction de l'activité des ions calcium dans la solution sont présentées sur la Figure 95 pour le sodium et la Figure 96 pour le lithium, où elles sont comparées aux valeurs expérimentales de potentiel zéta.

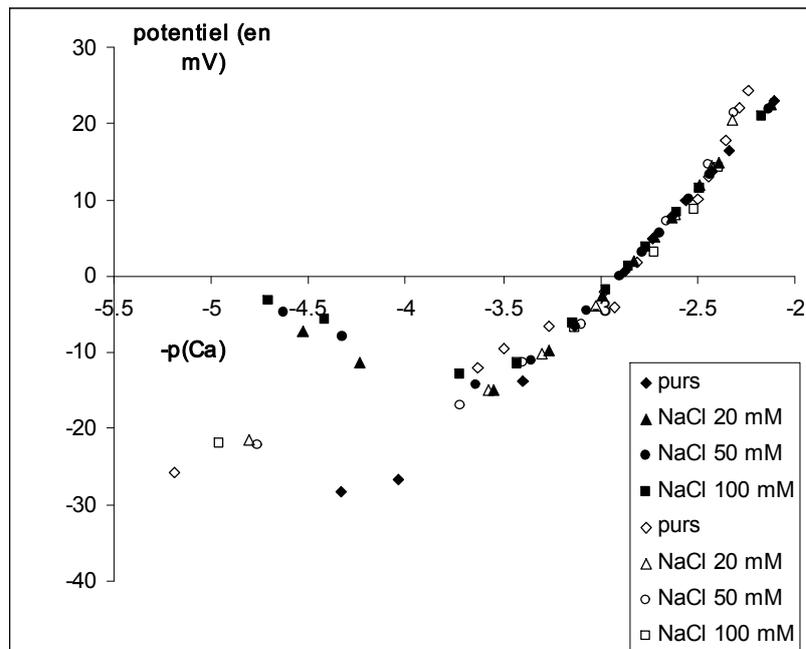


Figure 95. Comparaison entre les valeurs théoriques de potentiel de surface calculées par le logiciel PHREEQC (marques avec un fond noir) et les valeurs expérimentales de potentiel zéta (marques non colorées) pour des C-S-H en contact avec des solutions de NaCl.

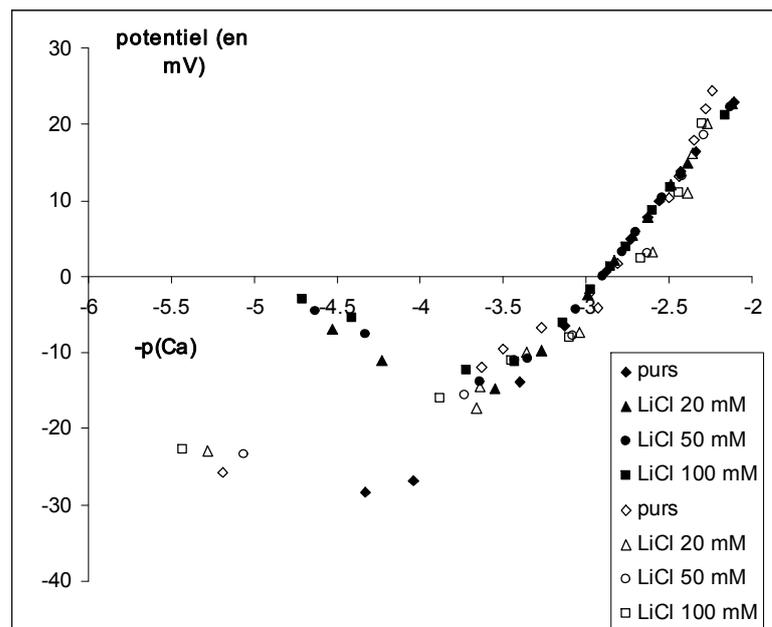


Figure 96. Comparaison entre les valeurs théoriques de potentiel de surface calculées par le logiciel PHREEQC (marques avec un fond noir) et les valeurs expérimentales de potentiel zéta (marques non colorées) pour des C-S-H en contact avec des solutions de LiCl.

Les résultats montrent une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et théoriques, essentiellement aux fortes activités en calcium. En revanche, la nette diminution du potentiel de surface (en valeur absolue), relevée par la modélisation aux faibles activités en calcium, n'est

absolument pas observée expérimentalement. Cette évolution théorique du potentiel de surface peut être aisément expliquée par la compétition entre les protons et les ions calcium pour les mêmes sites de surface. Ainsi, aux plus faibles concentrations en hydroxyde de calcium, ce sont les protons qui neutralisent la charge. Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente, deux effets opposés sont alors observés : l'accroissement du pH entraîne une ionisation de plus en plus forte des sites silanol, alors que l'augmentation de la teneur en calcium conduit à une adsorption de plus en plus prononcée des ions calcium sur ces sites. Le premier effet est prépondérant jusqu'à $pCa \approx 3,5$, d'où un accroissement de la charge négative jusqu'à cette valeur. Au-delà, c'est le deuxième effet qui l'emporte, conduisant à la neutralisation, puis à l'inversion de la charge. En présence de sel, la condensation des contre-ions au voisinage de la surface conduit à une meilleure neutralisation de la charge qu'en leur absence, d'où la forte diminution de la densité de charge négative observée aux plus faibles concentrations en hydroxyde de calcium. L'écart entre théorie et expérience dans cette gamme de concentration en hydroxyde de calcium est vraisemblablement dû à une mauvaise représentation du C-S-H dans cette zone, concernant sa solubilité.

b) Cas du césium

Il est paru nécessaire dans le cas du césium de définir une constante d'association de surface pour rendre compte de la modification du point isoélectrique observée expérimentalement.



$$K_3 = \frac{[\text{SiOCs}] \times a_{\text{H}^+}}{[\text{SiOH}] \times a_{\text{Cs}^+}}$$

Considérons $K_3 = 10^{-11,3}$, valeur en accord avec la constante déterminée à partir des résultats de RMN du solide (voir chapitre 4). Les potentiels de surface obtenus sont alors comparés avec les potentiels zéta mesurés expérimentalement (Figure 97).

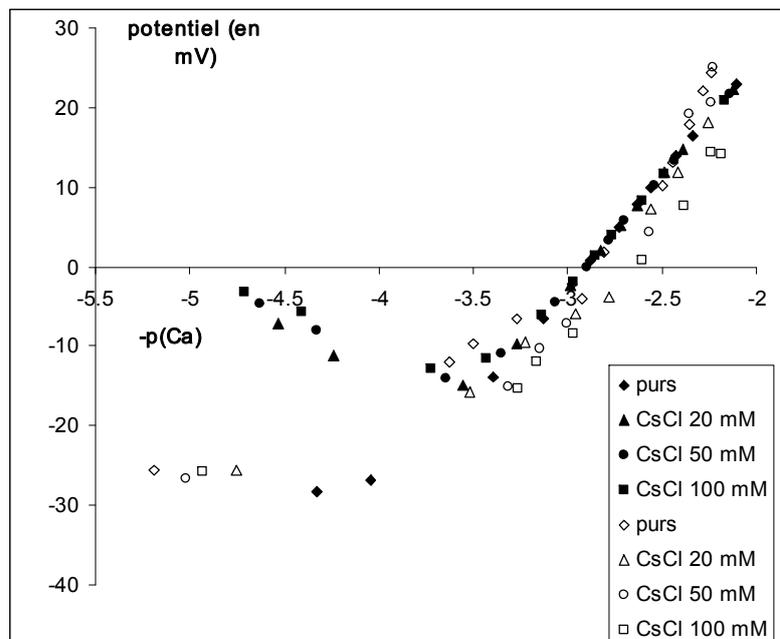


Figure 97. Comparaison entre les valeurs théoriques de potentiel de surface calculées par le logiciel PHREEQC (marques avec un fond noir) et les valeurs expérimentales de potentiel zéta (marques non colorées) pour des C-S-H en contact avec des solutions de CsCl.

Les résultats montrent qu'il est en fait impossible, quelle que soit la constante attribuée au césium, de rendre compte du déplacement observé expérimentalement pour le point isoélectrique. Le seul effet du césium, plus perceptible si la constante attribuée au césium était plus élevée, est d'abaisser en valeur absolue le potentiel de surface. En effet, aux fortes concentrations en hydroxyde de calcium, le césium s'adsorbe sur les sites de surface au détriment du calcium, diminuant la densité de charge positive. Au contraire, lorsque la concentration en hydroxyde de calcium est faible, le césium, en s'adsorbant sur les sites alors chargés négativement, neutralise la charge qui devient par conséquent moins négative.

L'absence de déplacement du point isoélectrique, dans ce cas de figure, provient du fait que le modèle calcule le potentiel de surface en considérant que tous les ions adsorbés se localisent sur un même plan. Tout se passe alors comme si le césium était, au même titre que le calcium et les protons, un ion déterminant le potentiel. Le point de charge nulle est donc, comme en l'absence de sel d'alcalins, caractérisé par l'équation $[\text{SiOCa}^+] = [\text{SiO}^-]$, l'association du césium à la surface (qui conduit à l'espèce neutre SiOCs) n'apportant aucune charge supplémentaire. Le potentiel de surface s'annule alors pour la même valeur de l'activité des ions calcium (voir le paragraphe 2.d de la première partie).

Des investigations supplémentaires doivent donc être menées pour interpréter le déplacement du point isoélectrique observé expérimentalement. Elles seront présentées au paragraphe 3.

c) Conclusions

La valeur de la constante d'association de surface des alcalins n'apparaît donc pas comme déterminante dans l'allure des courbes obtenues, qui est similaire pour les trois alcalins considérés. Aux fortes concentrations en calcium, le potentiel de surface est régi par la présence des ions calcium, dont la constante est beaucoup plus élevée que celle des alcalins. Ainsi, la présence des alcalins, adsorbés spécifiquement ou non, ne modifie pas de façon notable ce potentiel. En revanche, aux faibles concentrations en calcium, le potentiel de surface diminue considérablement (en valeurs absolues) par rapport au potentiel calculé en l'absence de sel monovalent, en raison de l'écrantage de la charge de surface par le sel monovalent. La valeur du potentiel de surface semble cependant indépendante de la valeur (faible) de la constante choisie pour l'alcalin.

3. Le déplacement du point isoélectrique

a) Adsorption du césium à un plan différent de la surface

Considérons sur la Figure 97 la portion de courbe $\zeta = f(\text{Ca}^{2+})$ située en deçà du point isoélectrique (concentrations en calcium inférieures à 2 mmol/l). Le potentiel zéta mesuré en présence de césium est alors inférieur (plus négatif) au potentiel zéta des C-S-H purs. Considérons maintenant que les ions césium sont adsorbés sur un plan plus éloigné de la surface (plan externe de Helmholtz par exemple) que les ions calcium et les protons (localisés à la surface), et supposons que le potentiel zéta que l'on mesure soit égal au potentiel au plan externe de Helmholtz (ce qui est très proche de la réalité). Le modèle de double couche est représenté sur la Figure 98.

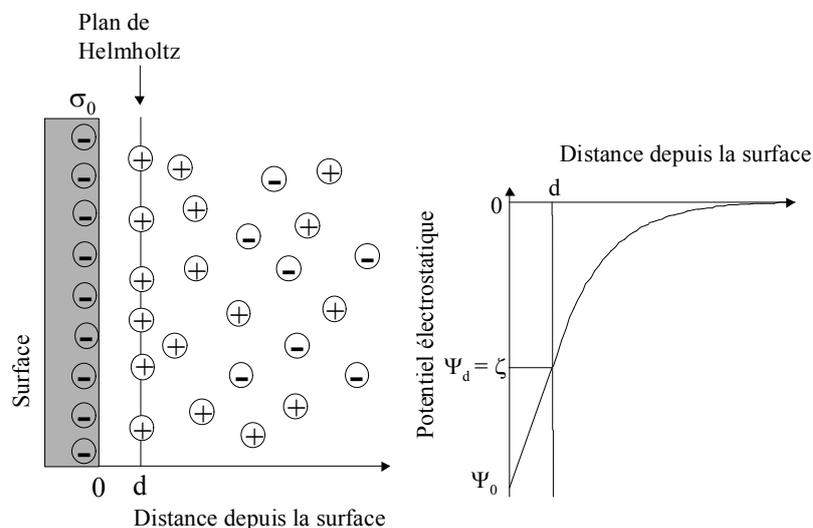


Figure 98. Modèle double couche appliqué aux C-S-H dans le cas où l'adsorption des ions calcium ne conduit pas à une inversion de la charge de surface, qui reste donc négative (concentration faible en hydroxyde de calcium). On considère que tous les ions césium sont adsorbés au plan externe de Helmholtz. Le profil de potentiel dans la double couche est représenté sur le schéma de droite.

Dans ce cas de figure, la charge apportée par les ions césium étant positive, leur présence conduit à une meilleure neutralisation de la charge de surface (négative), et le potentiel au plan de Helmholtz devient alors supérieur (moins négatif) en présence d'ions césium qu'en leur absence. Il faut donc moins d'ions calcium pour atteindre le point isoélectrique. Or ce n'est pas ce qui est observé expérimentalement, puisque les mesures montrent au contraire que le potentiel zéta diminue (devient plus négatif) en présence d'ions césium. La modification du point isoélectrique dans le sens d'une augmentation de l'activité des ions calcium ne peut donc être expliquée de cette façon. Pour expliquer la tendance observée expérimentalement, il est donc nécessaire de faire appel à d'autres mécanismes.

b) Formation d'autres espèces de surface

Il est envisageable que d'autres espèces de surface puissent également se former, telles par exemple SiOHCs^+ . La RMN du ^{133}Cs a en effet suggéré la formation de deux types de complexes de sphère interne pour le césium (voir chapitre 4). L'interprétation proposée était la suivante : certains ions césium pourraient se lier aux sites silanol de surface (250 ppm), d'autres possèderaient des ions chlorures dans leur proche environnement (220 ppm). Ce deuxième environnement n'a pas été caractérisé de façon très précise, mais une des hypothèses proposées est la formation de complexes SiOHCs^+ à la surface du matériau, dont la charge serait compensée par des ions chlorures. Ces complexes ne pourraient bien sûr se former que lorsque les sites silanol sont peu dissociés, c'est-à-dire aux faibles concentrations en hydroxyde de calcium, ce qui paraît cohérent avec les observations faites par RMN, montrant la présence du site à 220 ppm uniquement aux faibles rapports C/S.

Afin de vérifier cette hypothèse, une simulation de la courbe de potentiel a été effectuée, à l'aide du logiciel PHREEQC, en tenant compte d'une telle espèce de surface. La constante associée à l'équilibre $\text{SiOH} + \text{Cs}^+ \rightleftharpoons \text{SiOHCs}^+$ a été évaluée à environ $10^{+0,2}$ d'après les résultats de RMN du solide (estimation de la proportion du site à 220 ppm). Cependant, la courbe montrant l'évolution du potentiel de surface en fonction de l'activité des ions calcium est très éloignée de la courbe expérimentale de potentiel zéta. En effet, le potentiel est alors toujours positif, même aux plus faibles concentrations en calcium (voir Figure 99).

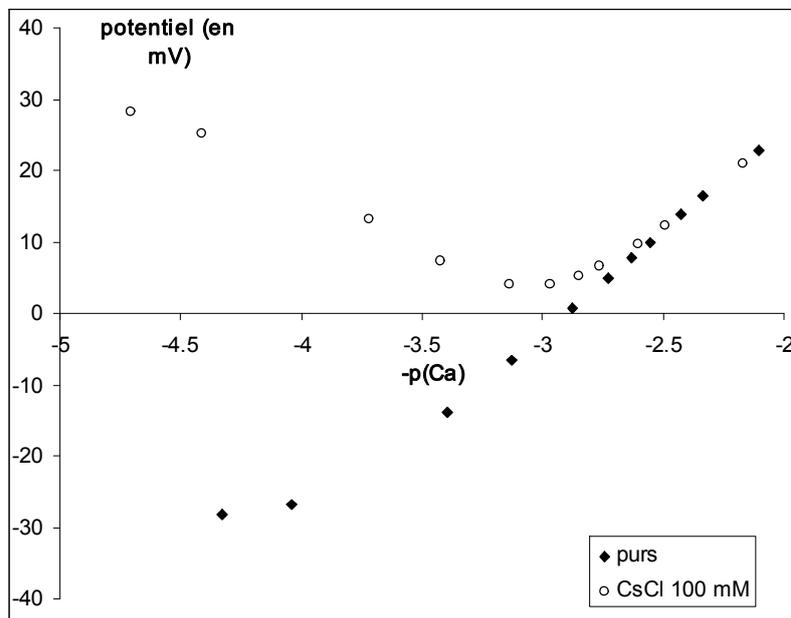


Figure 99. Evolution du potentiel de surface en fonction de l'activité des ions calcium dans le cas de l'intervention d'une espèce de surface SiOHCs^+ , et comparaison avec les valeurs expérimentales.

L'intervention d'une espèce de surface SiOHCs^+ ne permet donc pas d'expliquer la modification du point isoélectrique en présence de chlorure de césium. Ce résultat est cohérent puisque, dans ce cas, le césium apporte des charges positives à la surface, qui a donc besoin de moins d'ions calcium pour atteindre le point de charge nulle. La présence d'une telle espèce (chargée positivement) ne peut par conséquent être invoquée dans le cas des C-S-H.

c) Corrélations ioniques

Le lecteur est renvoyé au chapitre 3, pour une description sommaire de la théorie AHNC ("Anisotropic Hypernetted Chain"), prenant en compte des phénomènes de corrélations d'ordres stérique et électrostatique entre les espèces chargées. Cette théorie prévoit en particulier des oscillations du potentiel électrostatique au voisinage d'une surface fortement chargée, lorsque l'électrolyte en contact est constitué d'ions divalents¹⁸⁸. La décroissance du potentiel le long de la double couche n'est alors plus monotone, pouvant conduire dans certains cas à une inversion de la charge. Il est possible qu'un tel phénomène puisse se produire dans le cas des C-S-H purs, lorsque le contre-ion majoritaire (le calcium) est divalent. En revanche, en présence d'ions monovalents spécifiquement adsorbés, cet effet est probablement réduit, ce qui pourrait permettre d'expliquer la plus faible valeur du potentiel zéta en présence de césium (voir Figure 100).

¹⁸⁸ ENNIS J., MARCELJA S. et KJELLANDER R. (1996), Effective surface charge for symmetric electrolytes in the primitive model double layer, *Electrochimica Acta*, **41**(14), 2115-2124

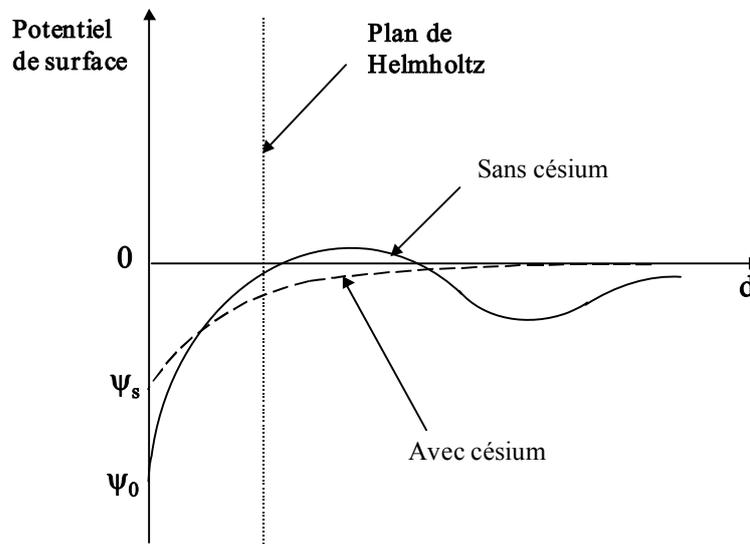


Figure 100. Décroissance du potentiel dans la couche diffuse, en présence d'ions divalents seulement (courbe en traits pleins, sans césium), ou en présence d'ions monovalents spécifiquement adsorbés (courbe pointillée, avec césium). Le potentiel ψ_0 est le potentiel de surface lorsque seuls les ions calcium sont présents, alors que ψ_s est le potentiel de surface tenant compte des ions césium spécifiquement adsorbés.

d) Conclusion

Il a donc été nécessaire d'envisager un autre mécanisme qu'une simple loi d'action de masse $\text{SiOH} + \text{Cs}^+ \rightleftharpoons \text{SiOCs} + \text{H}^+$, pour expliquer le léger déplacement du point isoélectrique dans le cas du césium. D'autres causes peuvent également être invoquées. En particulier, n'est-il pas limitant de considérer que l'activité des espèces de surface est égale à leur concentration, et donc ne varie pas en fonction de la composition de la solution ? On a vu que le césium en particulier avait une influence non négligeable sur l'activité du calcium. N'en est-il pas de même pour les activités des espèces de surface ?

Par ailleurs, il n'est donc pas possible, par la simulation des courbes de potentiel, de connaître les constantes associées aux différents ions alcalins. En effet, il n'est pas exclu dans ces conditions que les ions sodium et lithium puissent également se lier aux sites de surface par l'intermédiaire d'une loi d'action de masse, puisque la présence d'une constante aussi faible n'influe pas notablement sur l'allure des courbes de potentiel de surface. Cependant, comme aucune modification du point isoélectrique n'est observée expérimentalement pour ces deux ions, contrairement au césium, il est à prévoir que leur constante soit encore plus petite, en accord également avec les conclusions du chapitre 4, concernant les résultats de RMN du solide. Seule une modélisation des isothermes d'adsorption peut alors permettre d'évaluer les valeurs de ces différentes constantes.

Troisième partie : Simulation des isothermes d'adsorption

Grâce à l'évaluation précédente des constantes d'association de surface du calcium et des protons, une modélisation des isothermes d'adsorption expérimentales est alors envisageable, qui permet d'estimer également les valeurs des constantes de complexation des alcalins à la surface des C-S-H. La démarche adoptée sera tout d'abord explicitée, puis quelques résultats seront ensuite présentés.

1. Démarche adoptée

a) Surface spécifique

Il a été dit au chapitre 4 que la structure en feuillets semblait "éclatée" en présence de chlorure de césium. Cela pourrait être le signe que les particules de C-S-H sont détruites en présence de CsCl, qui a alors accès à la quasi totalité des sites. En revanche, le chlorure de sodium ne semble pas avoir cet effet au vu des diagrammes de diffraction des rayons X. Les particules pourraient alors rester intactes, et les interfeuillets compris dans ces particules pourraient rester inaccessibles aux ions chlorures et sodium dans ces conditions, d'autant plus que le sodium semble rester hydraté (plus gros diamètre, interaction plus faible avec la surface). Dans le cadre de cette modélisation, il est nécessaire de définir une surface spécifique, dont tous les sites sont accessibles aux ions de la solution. Ainsi, pour tenir compte de cette observation expérimentale, le modèle doit inclure des surfaces spécifiques différentes pour ces deux ions, la surface accessible au césium (surfaces interne et externe) étant plus grande que celle accessible au sodium (surface externe seulement).

b) Complexation du sodium

D'après les résultats des mesures de potentiel zéta présentés dans le chapitre 3, le sodium serait un ion indifférent vis-à-vis de la surface chargée des C-S-H. Sa constante d'association avec la surface devrait par conséquent être nulle. Les résultats de la modélisation par la théorie de Poisson-Boltzmann montrent alors que, quel que soit le rapport C/S, les cations sont très peu "fixés" à la surface, tandis que les chlorures sont très fortement retenus. En effet, la concentration en ions calcium (qui a été déterminée expérimentalement) est dans tous les cas supérieure à celle du point isoélectrique des C-S-H (environ 2 mmol/l), en raison de l'augmentation de la solubilité des C-S-H et de la portlandite en présence de chlorures d'alcalins. La charge portée par la surface des C-S-H est alors rendue positive par l'adsorption des ions calcium, conduisant ainsi à une rétention beaucoup plus élevée des ions chlorures (qui sont alors les contre-ions) que des alcalins. Ceci est en contradiction avec les isothermes expérimentales, qui montrent que le sodium est au contraire davantage "fixé" (excepté à C/S = 1,5 où le sodium et les chlorures sont alors "fixés" par les C-S-H en quantités sensiblement équivalentes). Il faut alors envisager que le sodium possède, malgré son comportement apparemment indifférent d'après les mesures de potentiel zéta, une constante d'association de surface avec les C-S-H.

c) Paramètres de la modélisation

Pour modéliser l'adsorption d'ions sur un C-S-H de rapport C/S élevé à l'aide du logiciel PHREEQC, la démarche a consisté à saturer le milieu d'une solution d'hydroxyde de calcium. Sa concentration est alors choisie à 2 mol/l. Pour rendre compte des rapports C/S plus faibles, la concentration en hydroxyde de calcium est prise de l'ordre de 0,1 mol/l.

Afin de reproduire au mieux les résultats expérimentaux, la surface spécifique du C-S-H a été estimée à 700 m²/g en présence de sodium, et 1000 m²/g en présence de césium. Cette valeur est cohérente avec les résultats obtenus au chapitre 2, concernant l'évaluation des masses d'eau mises en jeu. En effet, si on considère la fraction volumique du solide dans le culot de centrifugation (de l'ordre de 3 à 4 %), la surface spécifique S du solide peut alors être évaluée grâce à la formule $V_{\text{eau}} = S \times d$, où d représente la distance moyenne entre particules chargées. Si on suppose une distance moyenne de 200 Å entre surfaces chargées, largement supérieure à la longueur de Debye dans les solutions étudiées, la surface spécifique peut alors être estimée à environ 600 m²/g.

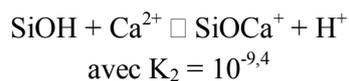
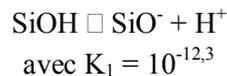
Dans les expériences d'adsorption réalisées, le rapport liquide / solide est de 20. Pour se situer dans des conditions analogues, considérons une masse de C-S-H égale à 50g dans un kilogramme d'eau. Le nombre de sites de surface accessibles (exprimé en mol/kg d'eau) vaut alors 0,4 dans le cas du césium et 0,28 dans le cas du sodium, si on considère qu'il existe 0,048 site par Å² (c'est la charge de surface évaluée dans le chapitre 3). L'épaisseur de la couche diffuse (voir première partie, paragraphe 1.e) est prise égale à 100 Å.

Pour comparer les valeurs issues de la modélisation avec les valeurs expérimentales, il suffit dans ce cas de noter les concentrations finales en ions sodium et chlorures données par le programme, puis de calculer les quantités fixées par la formule :

$$[S-M] = (C_{\text{ini}} - C_{\text{fin}}) \times V/m \text{ où } V = 1 \text{ kg et } m = 50 \text{ g.}$$

M représente Na ou Cl, C_{ini} est la concentration en sel introduite initialement, et C_{fin} est la concentration en solution (en sodium ou en chlorures respectivement) calculée par le programme. Les concentrations sont toutes des molalités, c'est-à-dire exprimées par unité de masse d'eau.

Rappelons les constantes associées aux différents équilibres d'association de surface :



L'équilibre d'association de surface du sodium avec les C-S-H s'écrit : $\text{SiOH} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{SiONa} + \text{H}^+$ et la constante permettant de simuler au mieux les isothermes est égale à $K_3 = 10^{-12,1}$. Pour le césium, la constante est prise égale à $K_3 = 10^{-11,3}$.

2. Adsorption du sodium

a) Isotherme d'adsorption du sodium sur un C-S-H de rapport C/S = 1,5

❖ Résultats de la modélisation

Les résultats de la modélisation, dans les conditions décrites précédemment, sont présentés dans le Tableau 18 et sur la Figure 101.

[NaCl]	[S-Na]	[S-Cl]	Kd (Na)	Kd (Cl)
5,00E-06	2,56E-04	6,64E-04	0,53	1,42
1,00E-05	5,14E-04	1,33E-03	0,53	1,42
5,00E-05	2,56E-03	6,62E-03	0,53	1,42
1,00E-04	5,14E-03	1,33E-02	0,53	1,42
5,00E-04	2,60E-02	6,60E-02	0,53	1,41
1,00E-03	5,22E-02	1,31E-01	0,54	1,40
5,00E-03	2,78E-01	6,28E-01	0,57	1,34
1,00E-02	5,90E-01	1,20	0,61	1,27
2,00E-02	1,28	2,20	0,66	1,16
3,00E-02	2,06	3,08	0,71	1,08
4,00E-02	2,86	3,86	0,74	1,01
5,00E-02	3,70	4,58	0,77	0,96
6,00E-02	4,56	5,24	0,79	0,91
7,00E-02	5,44	5,86	0,81	0,87
8,00E-02	6,32	6,44	0,82	0,84
9,00E-02	7,22	6,98	0,84	0,81
0,10	8,10	7,52	0,84	0,78
0,25	21,40	14,00	0,89	0,58
0,50	41,40	22,20	0,86	0,45
0,75	59,40	29,80	0,82	0,41
1,00	75,80	36,80	0,79	0,37

Tableau 18. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-12,1}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 700 m²/g, 2 mol/kg de portlandite. [NaCl] représente la concentration initiale en sel. Les quantités "fixées" [S-X] sont exprimées en mmol/100g de C-S-H et les coefficients de distribution K_d sont donnés en ml/g.

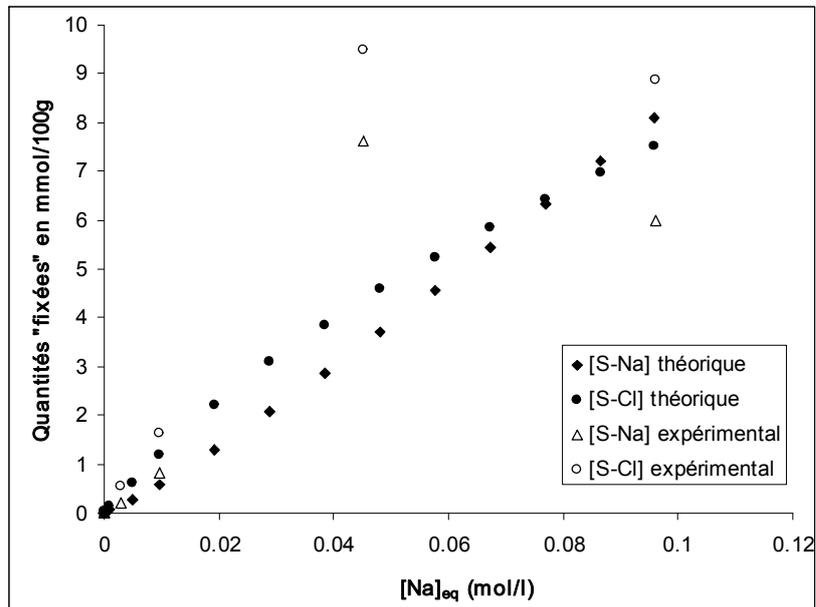


Figure 101. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-12,1}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 700 m²/g, 2 mol/kg de portlandite. Comparaison avec les résultats expérimentaux (interaction avec NaCl d'un C-S-H de C/S = 1,5).

Les résultats de la modélisation sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Les coefficients de distribution sont en effet comparables, et la linéarité des isothermes est correctement reproduite. Une différence est cependant à noter : le modèle montre que la rétention des chlorures devient inférieure à celle du sodium à partir de 0,08 mol/l, ce qui n'est pas observé expérimentalement. Pour obtenir des courbes plus concordantes avec l'expérience, il faudrait prendre une constante plus faible pour le sodium. Les chlorures seraient alors davantage retenus. Cependant, pour reproduire les quantités de sodium "fixées" expérimentales, il serait alors nécessaire d'augmenter la surface spécifique, ce qui paraît difficilement concevable d'après la structure des C-S-H.

Par ailleurs, des écarts importants entre le calcul et l'expérience sont à relever pour des concentrations de NaCl en solution supérieures à 0,1 mol/l. Ceci peut être dû aux limites de validité du modèle électrostatique, qui considère les approximations des solutions diluées. C'est pourquoi, la modélisation des isothermes d'adsorption ne prend en compte que les valeurs obtenues aux concentrations en sel inférieures à 0,1 mol/l.

❖ Composition de la solution et espèces adsorbées

La Figure 102 montre l'évolution des concentrations des espèces de surface en fonction de la teneur en sel dans la solution.

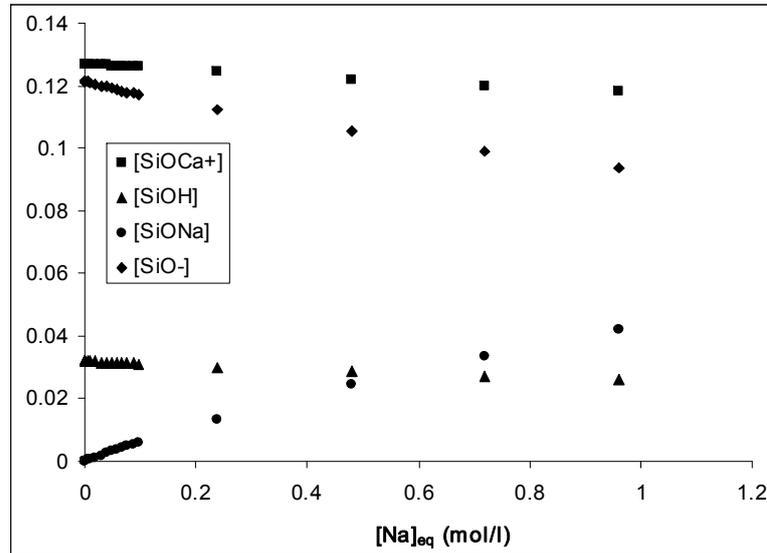


Figure 102. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-12,1}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 700 m²/g, 2 mol/kg de portlandite. Les concentrations sont toutes exprimées en mol/kg d'eau.

La Figure 102 montre que l'espèce de surface SiOCa^+ demeure largement majoritaire devant SiONa , ce qui est cohérent avec la très faible affinité du sodium pour la surface, mise en évidence à différentes reprises au cours de ce travail. Par ailleurs, le pH calculé reste relativement constant en présence de sel (aux alentours de 12,5), malgré l'augmentation de la force ionique. En revanche, la concentration en calcium est considérablement accrue, de 21,9 mmol/l à 42 mmol/l lorsque la teneur en NaCl augmente de 1 $\mu\text{mol/l}$ à 1 mol/l, en cohérence avec la plus grande solubilité de la portlandite. Cette augmentation est en accord avec les valeurs mesurées expérimentalement.

b) Isotherme d'adsorption du sodium sur un C-S-H de rapport C/S = 0,7

Pour reproduire les résultats expérimentaux, il a dans ce cas été nécessaire d'introduire pour le sodium une constante légèrement plus élevée. Sa valeur est alors $K_3 = 10^{-11,8}$.

❖ Résultats de la modélisation

Les résultats de la modélisation sont présentés dans le Tableau 19 et sur la Figure 103.

[NaCl]	[S-Na]	[S-Cl]	Kd (Na)	Kd (Cl)
5,00E-06	9,22E-04	3,44E-04	2,03	0,71
1,00E-05	1,84E-03	6,88E-04	2,03	0,71
5,00E-05	9,22E-03	3,44E-03	2,03	0,71
1,00E-04	1,85E-02	6,84E-03	2,03	0,71
5,00E-04	9,28E-02	3,34E-02	2,05	0,69
1,00E-03	1,86E-01	6,50E-02	2,06	0,67
5,00E-03	9,50E-01	2,74E-01	2,10	0,56
1,00E-02	1,90	4,78E-01	2,10	0,49
2,00E-02	3,74	8,20E-01	2,06	0,42
3,00E-02	5,48	1,12	2,01	0,38
4,00E-02	7,12	1,38	1,95	0,35
5,00E-02	8,68	1,66	1,90	0,34
6,00E-02	10,18	1,90	1,85	0,32
7,00E-02	11,62	2,16	1,81	0,31
8,00E-02	13,02	2,40	1,77	0,30
9,00E-02	14,36	2,62	1,73	0,30
0,10	15,66	2,86	1,70	0,29
0,25	31,80	6,00	1,36	0,24
0,50	51,40	10,20	1,08	0,21
0,75	66,20	14,00	0,92	0,19
1,00	78,20	17,20	0,81	0,17

Tableau 19. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,8}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 700 m²/g, 0,06 mol/kg de portlandite. [NaCl] représente la concentration initiale en sel. Les quantités "fixées" [S-X] sont exprimées en mmol/100g de C-S-H et les coefficients de distribution K_d sont donnés en ml/g.

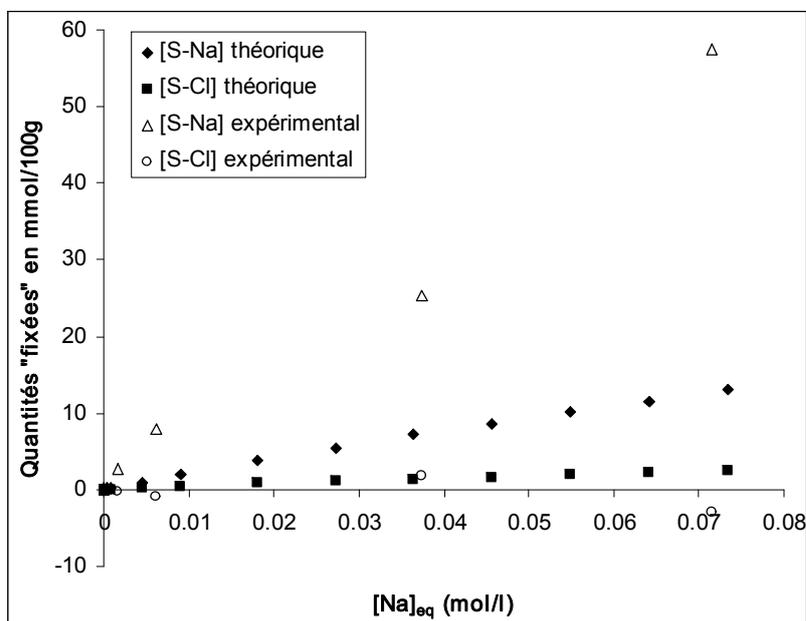


Figure 103. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,8}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 700 m²/g, 0,06 mol/kg de portlandite. Comparaison avec les résultats expérimentaux (interaction avec NaCl d'un C-S-H de C/S = 0,7).

Les quantités "fixées" issues de la modélisation sont toutefois encore bien inférieures à celles observées expérimentalement, et l'écart s'accroît au fur et à mesure que la concentration en sel augmente. Cependant, les tendances sont comparables, notamment la quasi-linéarité des isothermes. De plus, les courbes théoriques montrent que les ions chlorures sont moins retenus que les ions sodium à la surface, ce qui est effectivement observé expérimentalement. Toutefois, le modèle ne permet pas

de rendre compte de l'inversion qui se produit aux plus fortes concentrations en sel, pour lesquelles il a pu être observé une meilleure rétention des chlorures au détriment du sodium.

Comparons les valeurs théoriques obtenues pour les deux rapports C/S envisagés dans cette modélisation. Cette comparaison est présentée sur la Figure 104. Elle ne prend en compte que les plus faibles concentrations (inférieures à 100 mmol/l), pour lesquelles l'accord avec les valeurs expérimentales est le meilleur. Ainsi, on observe que les quantités théoriques de sodium fixées sont les plus élevées aux rapports C/S faibles, contrairement aux chlorures. Par ailleurs, les courbes de tendance sont toutes très proches de la linéarité. Ces différentes observations sont conformes à celles décrites pour les isothermes expérimentales.

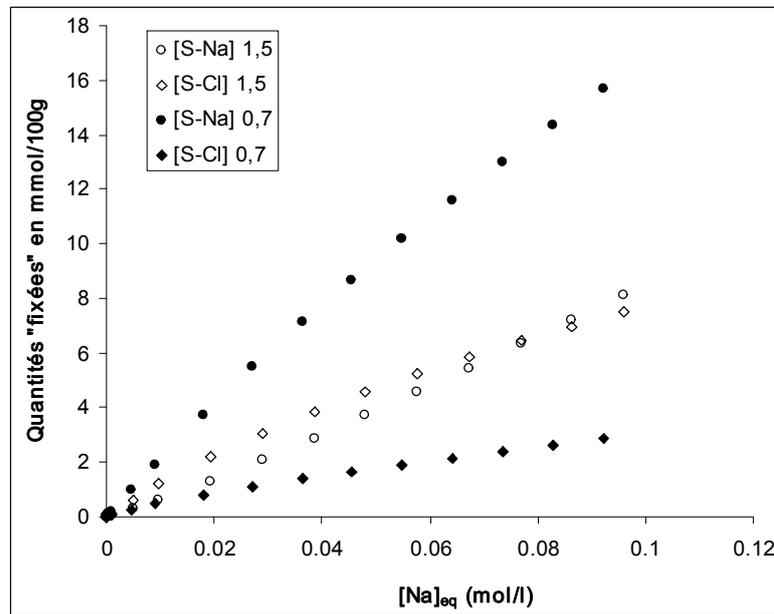


Figure 104. Comparaison des quantités "fixées" calculées par le modèle pour deux rapports C/S (1,5 et 0,7).

Ces résultats montrent que, sous réserve de ne considérer que les plus faibles concentrations en sel, le modèle permet de rendre compte de manière satisfaisante des diverses observations expérimentales, même aux faibles concentrations en calcium. Cependant, dès que la force ionique augmente, des écarts importants avec l'expérience sont notés, tout particulièrement aux faibles rapports C/S, dus à la non prise en compte des autres équilibres entrant alors en jeu à l'interface.

❖ Composition de la solution et espèces adsorbées

La Figure 105 montre l'évolution des concentrations des espèces de surface en fonction de la teneur en sel dans la solution.

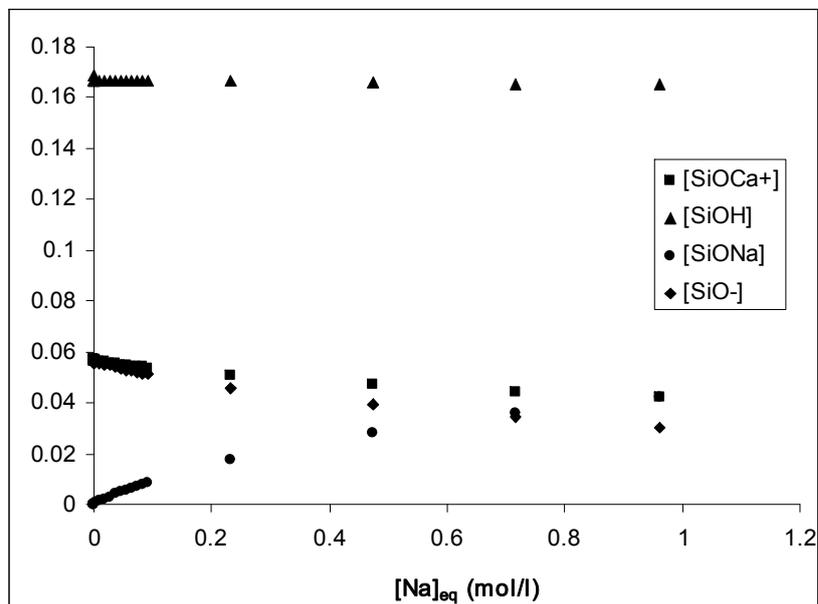


Figure 105. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,8}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 700 m²/g, 0,06 mol/kg de portlandite. Les concentrations sont toutes exprimées en mol/kg d'eau.

Tout d'abord, les valeurs obtenues pour le pH et la concentration en calcium dans la solution d'équilibre sont comparables à celles observées expérimentalement. La très légère diminution du pH (de 11,7 à 11,4), ainsi que l'augmentation significative de la concentration en calcium (de 3 à 17 mmol/l), lorsque la concentration en sel augmente dans la solution (entre 1 μmol/l et 1 mol/l), sont elles aussi conformes aux observations expérimentales. Concernant les concentrations des différentes espèces de surface, il est notable de constater que dans les conditions choisies, le sodium ne semble pas capable d'entrer en compétition avec les protons, qui restent fortement majoritaires à la surface du solide. Par ailleurs, jusqu'à 0,8 mol/l en sel, le calcium est davantage fixé que le sodium, malgré sa faible concentration en solution.

3. Adsorption du césium

a) Isotherme d'adsorption du césium sur un C-S-H de rapport C/S = 1,5

❖ Résultats de la modélisation

Les résultats de la modélisation sont présentés dans le Tableau 20 et sur la Figure 106.

[CsCl]	[S-Cs]	[S-Cl]	Kd (Cs)	Kd (Cl)
5,00E-06	3,36E-03	1,03E-03	10,13	2,29
1,00E-05	6,73E-03	2,05E-03	10,13	2,28
5,00E-05	3,36E-02	1,03E-02	10,13	2,29
1,00E-04	6,72E-02	2,05E-02	10,13	2,28
5,00E-04	0,34	0,10	10,12	2,28
1,00E-03	0,67	0,20	10,10	2,27
5,00E-03	3,33	0,99	9,99	2,20
0,01	6,59	1,92	9,84	2,12
0,02	12,94	3,62	9,56	1,99
0,03	19,04	5,18	9,30	1,89
0,04	24,92	6,62	9,05	1,80
0,05	30,58	7,98	8,81	1,73
0,10	56,38	13,88	7,85	1,49
0,25	116,80	27,40	6,10	1,16
0,50	186,60	44,40	4,59	0,93
0,75	235,80	58,20	3,73	0,81
1,00	272,80	70,20	3,16	0,73

Tableau 20. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,3}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 1000 m²/g, 2 mol/kg de portlandite. [CsCl] représente la concentration initiale en sel. Les quantités "fixées" [S-X] sont exprimées en mmol/100g de C-S-H et les coefficients de distribution K_d sont donnés en ml/g.

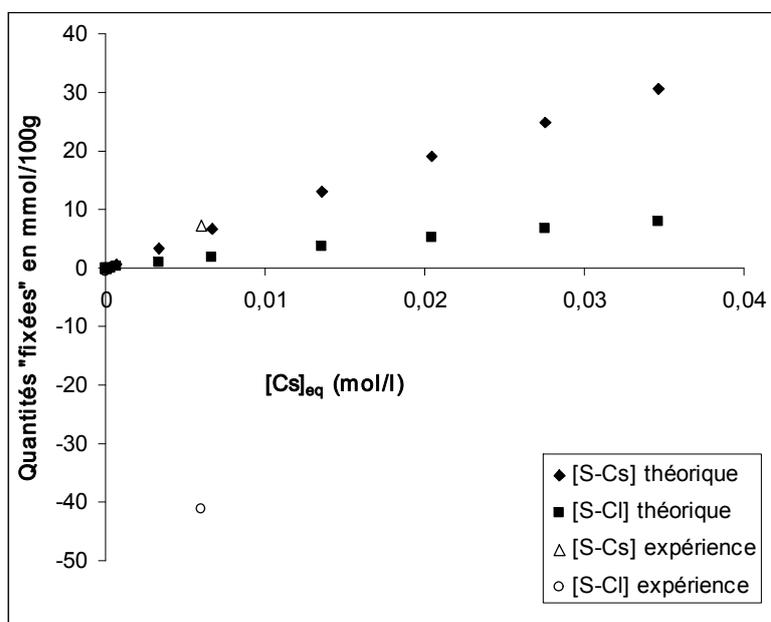


Figure 106. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,3}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 1000 m²/g, 2 mol/kg de portlandite. Comparaison avec les résultats expérimentaux (interaction avec CsCl d'un C-S-H de C/S = 1,5).

Les résultats montrent une bonne concordance entre expérience et modélisation. Comme pour le sodium à ce même rapport C/S, les valeurs de coefficients de distribution sont très similaires à celles observées expérimentalement, et la linéarité est correctement reproduite, notamment aux faibles concentrations (inférieures à 50 mmol/l). L'écart entre théorie et expérience devient ensuite de plus en plus grand lorsque la concentration en sel augmente dans la solution.

❖ Composition de la solution et espèces adsorbées

La Figure 107 montre l'évolution des concentrations des espèces de surface en fonction de la teneur en sel dans la solution.

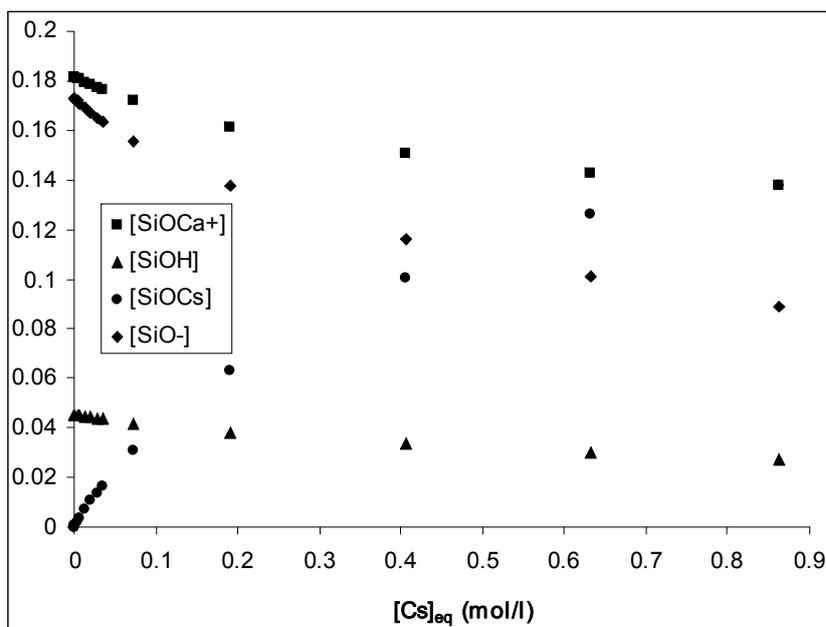


Figure 107. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,3}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 1000 m²/g, 2 mol/kg de portlandite. Les concentrations sont toutes exprimées en mol/kg d'eau.

D'après les courbes présentées sur la Figure 107, le césium, contrairement au sodium, est capable d'entrer en compétition avec le calcium, même aux fortes valeurs de C/S, en raison de sa plus grande constante d'association de surface. Cependant, jusqu'à 0,8 mol/l, la quantité de calcium fixée reste plus élevée que celle du césium, en cohérence avec la bien meilleure affinité du calcium que du césium pour la surface. Par ailleurs, la concentration en calcium et le pH sont en concordance avec les valeurs observées expérimentalement : le pH diminue de 12,5 à 12,3, alors que la concentration en calcium augmente de 21,9 à 73 mmol/l, lorsque la teneur en CsCl passe de 1 μ mol/l à 1 mol/l. La concentration du calcium en solution est cependant supérieure à celle déterminée dans le cas du sodium. Cet écart peut avoir pour origine la substitution du calcium par le césium sur les sites de surface, qui n'est pas aussi perceptible dans le cas du sodium.

b) Isotherme d'adsorption du césium sur un C-S-H de rapport C/S = 0,7

❖ Résultats de la modélisation

Les résultats de la modélisation sont présentés dans le Tableau 21 et sur la Figure 108.

[CsCl]	[S-Cs]	[S-Cl]	Kd (Cs)	Kd (Cl)
5,00E-06	3,62E-03	6,84E-04	11,37	1,47
1,00E-05	7,25E-03	1,37E-03	11,37	1,47
5,00E-05	3,62E-02	6,84E-03	11,36	1,47
1,00E-04	7,24E-02	1,37E-02	11,35	1,47
5,00E-04	0,36	0,07	11,29	1,46
1,00E-03	0,72	0,14	11,21	1,45
5,00E-03	3,47	0,65	10,62	1,38
0,01	6,67	1,24	10,01	1,33
0,02	12,50	2,34	9,09	1,24
0,03	17,76	3,36	8,41	1,19
0,04	22,58	4,32	7,86	1,14
0,05	27,10	5,22	7,43	1,10
0,10	46,24	9,12	6,01	0,96
0,25	86,40	17,60	4,18	0,73
0,50	127,80	27,40	2,93	0,56
0,75	154,40	34,40	2,29	0,47
1,00	173,20	40,20	1,90	0,41

Tableau 21. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,3}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 1000 m²/g, 0,1 mol/kg de portlandite. [CsCl] représente la concentration initiale en sel. Les quantités "fixées" [S-X] sont exprimées en mmol/100g de C-S-H et les coefficients de distribution K_d sont donnés en ml/g.

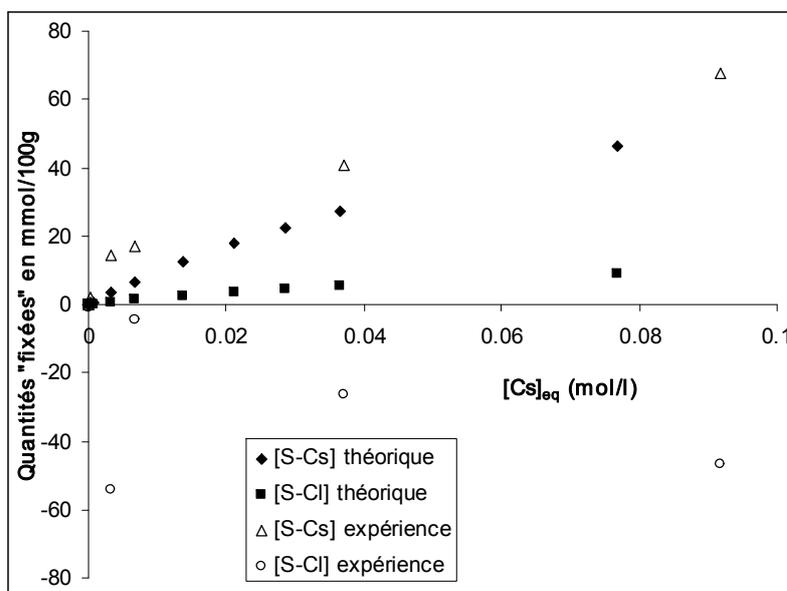


Figure 108. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,3}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 1000 m²/g, 0,1 mol/kg de portlandite. Comparaison avec les résultats expérimentaux (interaction avec CsCl d'un C-S-H de C/S = 0,7).

La modélisation conduit à des valeurs de coefficient de distribution pour le césium légèrement inférieures à celles obtenues au rapport C/S élevé. C'est aussi ce qui est observé expérimentalement, mais uniquement aux fortes concentrations en sel, d'où une bonne concordance entre théorie et expérience pour les concentrations élevées en sel (supérieures à 0,01 mol/l). En revanche, pour les faibles concentrations, l'expérience montre des coefficients de distribution très élevés (de l'ordre de 100 à 500 ml/g) qui ne sont absolument pas reproduits par la modélisation, bien que celle-ci conduise aussi à une diminution nette du coefficient de distribution. Cette observation met en relief les limites de la modélisation lorsque la concentration en calcium est faible dans la solution, et que d'autres équilibres interviennent à l'interface. Ainsi, dans la solution réelle, la présence de silicates en concentration non négligeable induit une augmentation du pH, entraînant par conséquent une

meilleure ionisation des sites de surface, probablement à l'origine de la forte rétention des ions césium aux très faibles concentrations en sel.

❖ Composition de la solution et espèces adsorbées

La Figure 109 montre l'évolution des concentrations des espèces de surface en fonction de la teneur en sel dans la solution.

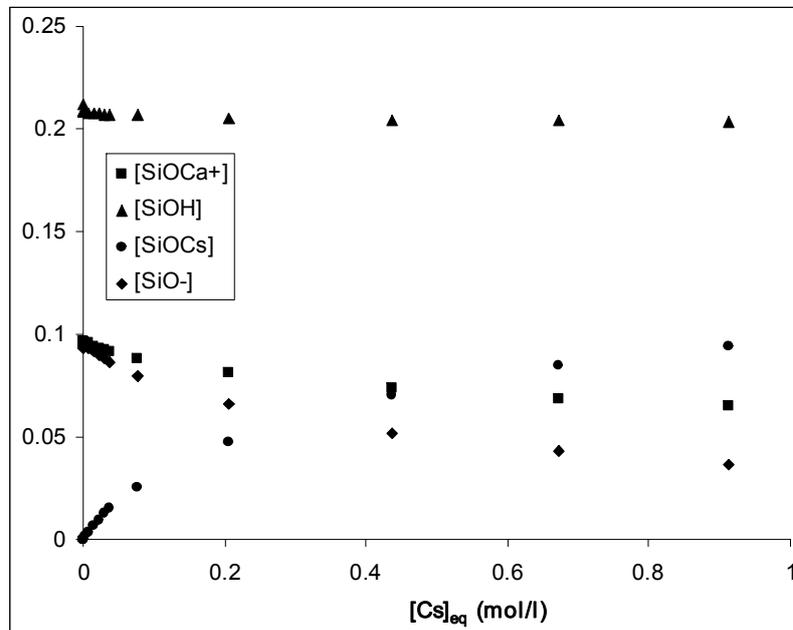


Figure 109. Résultats de la modélisation par PHREEQC dans les conditions suivantes : $K_1 = 10^{-12,3}$, $K_2 = 10^{-9,4}$ et $K_3 = 10^{-11,3}$, 50g de solide par kg d'eau, surface spécifique de 1000 m²/g, 0,1 mol/kg de portlandite. Les concentrations sont toutes exprimées en mol/kg d'eau.

Comme le montre la Figure 109, le césium n'est pas capable d'entrer en compétition avec les protons pour les sites de surface, alors qu'il peut plus facilement remplacer le calcium, en cohérence avec les valeurs des constantes respectives des protons et du calcium. C'est ce qui permet d'expliquer pourquoi il n'est pas possible, dans cette modélisation, de fixer plus de césium à $C/S = 0,7$ qu'à $C/S = 1,5$.

c) Les limites du modèle

❖ Problème des faibles rapports C/S

Il n'a pas été possible avec ce modèle de décrire correctement les résultats expérimentaux de l'adsorption d'ions sur des C-S-H de faible rapport C/S (concernant autant les courbes de potentiel zéta que les isothermes d'adsorption). Or le modèle qui a été utilisé considère une surface chargée dans une solution d'hydroxyde de calcium. Cette approximation, valable aux fortes concentrations en calcium, est plus limitante aux faibles concentrations. En effet, dans ce cas il devient abusif de négliger la solubilité des C-S-H, qui sont alors également en équilibre avec des ions silicatés en solution, en concentration significative. Pour être en mesure de modéliser le comportement des C-S-H de faible rapport C/S, cette contribution serait donc à ajouter aux différents équilibres déjà pris en compte dans ce chapitre.

❖ Forces ioniques élevées

Dans le modèle de Poisson-Boltzmann, toutes les corrélations entre les espèces chargées sont négligées (effets de taille des ions, interactions électrostatiques entre eux et avec la surface). Cependant, une telle approximation n'est valable que pour des solutions très diluées, ce qui n'est pas le cas dans le cadre de cette étude. Pour une meilleure simulation des résultats expérimentaux, il serait alors intéressant de prendre en compte ces interactions entre ions. Cet effet peut être inclus dans des modèles très élaborés comme la théorie AHNC ("Anisotropic Hypernetted Chain"), ou dans des modélisations type Monte-Carlo. Néanmoins, malgré cette imperfection du modèle aux forces ioniques élevées, les valeurs obtenues sont en général très proches des valeurs expérimentales.

❖ Incertitude sur les constantes associées aux alcalins

Pour expliquer les différences entre les cations alcalins observées expérimentalement, seule une modification de la constante d'association des ions avec la surface peut être invoquée, à partir du modèle de surface proposé. Or il a été vu au chapitre 3 que le lithium et le sodium étaient probablement des ions indifférents, et leur constante d'association avec les C-S-H a alors été supposée nulle. Dans ce cas, le modèle de Poisson-Boltzmann indique une adsorption forte des anions, alors que les cations sont très faiblement retenus à la surface. Par conséquent, l'hypothèse d'une constante nulle semble être en désaccord avec les résultats expérimentaux issus des isothermes d'adsorption, qui montrent une "fixation" non négligeable des ions alcalins contrairement à ce que prédit le modèle. Il a donc fallu envisager la possibilité que le sodium possède une constante d'association de surface non nulle. Cependant, cette constante ne peut être déterminée de façon très précise, en raison des incertitudes liées aux autres paramètres du modèle (en particulier la surface spécifique du matériau). Il en est de même pour la constante attribuée au césium, que les simulations des courbes de potentiel n'ont pas permis d'évaluer. Ainsi, ces constantes ne sont données ici qu'à titre indicatif (ordre de grandeur), et sont susceptibles de varier légèrement par rapport à la valeur adoptée dans cette modélisation (dans le cas du sodium, il a été nécessaire de faire appel à deux valeurs de constante légèrement différentes, $K_3 = 10^{-12,1}$ et $10^{-11,8}$, la réalité devant se situer entre les deux).

Néanmoins, malgré les incertitudes citées sur les différents paramètres du modèle, les valeurs proposées dans ce travail résultent d'un compromis sur la constante de complexation des alcalins et le nombre de sites de surface, permettant d'ajuster à la fois les quantités d'ions "fixés" et les écarts entre anions et cations retenus à la surface. Ainsi, pour une simulation correcte des isothermes d'adsorption, les ordres de grandeur retenus dans ce chapitre doivent être respectés.

❖ Surface spécifique des C-S-H

La modélisation par PHREEQC nécessite de connaître la surface spécifique du matériau considéré, qui est cependant difficilement accessible pour les C-S-H, notamment dans leur solution d'équilibre. La littérature¹⁸⁹ propose une valeur proche de 250 m²/g par mesure d'adsorption d'eau. Cependant, cette valeur pourrait être dépendante de la quantité d'eau adsorbée par le solide, et éventuellement des ions présents dans la solution (à l'image de ce qui a pu être observé dans les argiles, voir chapitre 1). Les valeurs de 700 et 1000 m²/g qui ont été considérées dans le modèle, pour le sodium et le césium respectivement, ne semblent néanmoins pas incohérentes, une valeur de 700

¹⁸⁹ KANTRO D.L., BRUNAUER S. et WEISE C.H. (1962), Development of surface in the hydration of calcium silicates, II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1804-1809

m²/g ayant été relevée dans la littérature¹⁹⁰. Par comparaison, la surface spécifique d'une smectite est de l'ordre de 800 m²/g en tenant compte de la surface interne, celle des zéolites peut varier entre 100 et 1000 m²/g.

Ces valeurs de surface spécifique sont néanmoins seulement indicatives. Il s'agit en effet dans cette modélisation d'un paramètre ajustable, qui peut également rendre compte de phénomènes mécanistiques différents. En effet, le paramètre-clé est en fait le nombre de sites de surface dans le volume d'eau considéré. Or, outre la surface spécifique, ce nombre fait aussi intervenir le rapport liquide / solide mis en jeu. Ce rapport n'est toutefois pas connu avec certitude, une adsorption possible d'eau par les C-S-H n'étant pas à exclure, eau dont les propriétés physiques et chimiques pourraient être différentes de celle du réservoir, et dont la quantité ne peut être déterminée expérimentalement de façon précise.

D'autre part, une hypothèse a dû être émise implicitement concernant la surface accessible aux ions : nous avons considéré dans le modèle que cette surface est la même pour le cation et pour le chlorure associé. Cette hypothèse n'est pas non plus vérifiable expérimentalement, et il peut être envisageable de considérer que dans le cas du chlorure de césium, les ion chlorures, présents uniquement dans la couche diffuse, ne puissent pénétrer la surface interne, de manière comparable aux ions sodium.

¹⁹⁰ JENNINGS H.M. (2000), A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research*, **30**, 101-116

Quatrième partie : Bilan et discussion

1. Modèle de surface des C-S-H

a) Formation de la charge et complexation de surface

La modélisation réalisée dans ce chapitre a permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques de l'état de surface des C-S-H. Tout d'abord, la surface est constituée de sites silanol SiOH, de plus en plus fortement dissociés lorsque le pH de la solution augmente, ce qui a conduit à définir une constante d'association de surface pour les protons, de la manière suivante :



$$\text{avec } K_1 = \frac{\{\text{SiO}^-\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{SiOH}\}} = 10^{-12,3}.$$

De la même manière, lorsque la concentration en ions calcium augmente dans la solution d'équilibre, les ions calcium s'adsorbent spécifiquement sur les mêmes sites de surface selon la loi d'action de masse suivante :



$$\text{avec } K_2 = \frac{\{\text{SiOCa}^+\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{SiOH}\}\{\text{Ca}^{2+}\}} = 10^{-9,4}.$$

Ces valeurs de constantes sont en accord avec les courbes de potentiel zéta expérimentales, dont l'évolution est correctement rendue compte par la courbe théorique de potentiel de surface, notamment au point isoélectrique. L'écart le plus significatif s'observe aux faibles concentrations en calcium, pour lesquelles la contribution de la solubilité des C-S-H n'est alors plus négligeable. Ce modèle de surface permet également de reproduire de manière fiable l'évolution du rapport C/S dans le solide en fonction de la teneur en hydroxyde de calcium dans la solution.

Pour simuler les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement, il est ensuite nécessaire d'introduire des lois d'action de masse pour chacun des alcalins considérés :



$$\text{avec } K_3 = \frac{\{\text{SiOM}\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{SiOH}\}\{\text{M}^+\}}$$

La valeur de K_3 n'a pu dans chaque cas être déterminée de façon précise, en raison de l'incertitude sur différents paramètres du modèle, notamment la quantité d'eau adsorbée dans les C-S-H et la surface accessible aux ions, qui sont susceptibles de dépendre de l'alcalin en présence. Néanmoins, un

ordre de grandeur a pu être déterminé, cohérent avec les analyses effectuées sur les produits lyophilisés : $10^{-12,1} < K_3 < 10^{-11,3}$.

b) Comparaison entre les alcalins

La constante associée au césium a dû être définie plus élevée que celle du sodium, afin de rendre compte de tous les résultats expérimentaux :

- La RMN a suggéré la possibilité d'une complexation en sphère interne pour le césium et d'une complexation en sphère externe pour le sodium, donc une interaction plus forte du césium que du sodium pour la surface.

- D'après les clichés de diffraction des rayons X, le césium serait susceptible de pénétrer la surface interne des C-S-H, conduisant alors à un désordre plus grand de la structure cristalline, confirmant ainsi une interaction forte et la formation de complexes de sphère interne (déshydratation au moins partielle du cation, d'où un rayon suffisamment petit pour s'insérer dans l'édifice). Au contraire, le sodium n'est pas capable de distordre l'édifice cristallin, suggérant qu'il ne pénètre pas la surface interne mais reste à l'extérieur des particules.

- La RMN a également laissé envisager une compétition du césium avec le calcium en surface des C-S-H, qui n'est pas aussi flagrante pour le sodium. Ceci est le signe d'une adsorption faible des ions sodium, restant hydratés au contact de la surface et étant par conséquent moins sensibles aux changements de composition du minéral.

- Les mesures de potentiel zéta, à la lumière des simulations, ne permettent pas de conclure de façon tranchée à la spécificité des interactions entre alcalins et C-S-H. Cependant, l'état de l'interface solide - solution semble très peu modifié par les ions sodium, alors que les ions césium sont capables de déplacer sensiblement le point isoélectrique, signe d'une interaction *a priori* plus forte avec le matériau.

En ce qui concerne le lithium, d'après les mesures de potentiel zéta et les mesures d'adsorption, son interaction paraît similaire à celle du sodium. Les résultats de RMN semblent également aller dans ce sens, cependant, ils n'ont pas permis d'identifier la nature exacte des complexes impliqués.

Quant aux ions chlorures, leur comportement est probablement celui d'ions indifférents pour la surface, présents uniquement dans la couche diffuse.

Il est alors possible de proposer l'ordre suivant pour l'interaction entre alcalins et C-S-H :



2. Analogie avec les smectites

a) Hydratation des cations alcalins

L'ordre établi pour l'interaction des alcalins vis-à-vis de la surface chargée des C-S-H est analogue à celui rencontré dans les smectites (voir chapitre 1), confirmant l'analogie de réactivité de surface entre ces deux matériaux, déjà évoquée précédemment. Ce classement des cations peut être relié à des considérations d'hydratation. En effet, les énergies d'hydratation des ions décroissent dans l'ordre

suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$, entraînant une capacité de plus en plus grande à la formation de complexes fortement liés à la surface. Cette relation entre hydratation et force de l'interaction cation - surface est également comparable à celle connue depuis longtemps dans les smectites, renforçant la validité des différentes hypothèses émises au cours de ce travail.

b) Relation entre nature du cation et surface accessible

La difficulté principale, sur laquelle repose la détermination de coefficients de distribution des alcalins vis-à-vis des C-S-H, provient de l'impossibilité actuelle à définir la teneur en eau des C-S-H, ainsi que la surface spécifique accessible aux ions. Ainsi, il semblerait que le césium puisse avoir accès à toute la surface des C-S-H, interne comme externe, alors que le sodium n'aurait pas la possibilité de pénétrer la surface interne des C-S-H, c'est-à-dire les interfeuillet. Cette différence de comportement entre les deux cations n'est pas sans rappeler l'influence significative de la nature du cation compensateur sur les propriétés d'adsorption d'eau dans les argiles. En effet, à la fois la surface accessible à l'eau, la surface spécifique et la taille de l'interfeuillet dépendent de la taille et de la valence du cation situé dans l'interfeuillet (voir chapitre 1). La surface spécifique est notamment plus élevée pour Cs^+ que pour Na^+ , ce qui est en accord avec les hypothèses émises concernant les C-S-H.

c) Modélisation

Le choix de modélisation de l'adsorption d'ions à la surface des C-S-H s'est porté sur des équilibres de complexation de surface, modélisation qui est également utilisée dans les argiles et qui permet de simuler divers résultats expérimentaux, notamment la saturation des sites de surface en fonction du pH de la solution. Néanmoins, dans les argiles, le modèle le plus couramment utilisé est celui de l'échange d'ions, qui n'a pas été considéré dans cette étude sur les C-S-H. Une telle approche pourrait également être envisagée dans le cas de l'adsorption des alcalins sur les C-S-H, approche qui devrait se révéler complémentaire de celle qui a été adoptée dans cette étude.

d) Hétérogénéité de surface

L'interprétation du coefficient b des isothermes de Freundlich $x_{\text{Cs}} = a[\text{Cs}]^b$ repose, dans les argiles, sur des considérations d'hétérogénéité de surface : plus b est proche de 1 (c'est-à-dire plus l'isotherme est proche de la linéarité), plus la surface est considérée comme homogène. Ces considérations d'hétérogénéité concernent la nature des sites mis en jeu et leur affinité respective pour l'ion adsorbé. Si on suppose que cette interprétation peut s'appliquer aux C-S-H, il est alors possible de conclure à une excellente homogénéité des sites de surface vis-à-vis de l'adsorption des alcalins, puisque les isothermes restent globalement linéaires sur une très large gamme de concentration. C'est en fait l'hypothèse qui a été implicitement faite lors de l'élaboration du modèle de surface, qui ne considère qu'un seul type de sites de surface, ayant tous même affinité (même constante d'association de surface) pour l'ion considéré.

Cependant, dans le cas du césium, les très fortes valeurs de coefficients de distribution, relevées aux faibles rapports C/S et aux faibles teneurs en sel, n'ont pas pu être reproduites par la modélisation. Il paraît alors envisageable de considérer un autre type de site de surface, de haute spécificité pour le césium mais de faible capacité, à l'image de ce qui a été observé dans les smectites ou les illites (voir chapitre 1). Toutefois, un tel site n'a pas pu être mis en évidence au cours de ce travail, sa détection nécessitant par conséquent des investigations supplémentaires.

e) Rétention du césium : comparaison entre C-S-H et smectites

La charge de surface des smectites, de l'ordre de $0,007 \text{ e}/\text{\AA}^2$ d'après Bradbury et Baeyens¹⁹¹, est beaucoup plus faible que celle des C-S-H (estimée à $0,048 \text{ e}/\text{\AA}^2$). Cependant, le coefficient de distribution du césium dans les smectites¹⁹² peut atteindre des valeurs proches de 3000 ml/g, voire plus pour les faibles concentrations en solution (10^5 dans les illites), alors que dans les C-S-H il est de l'ordre de 500 ml/g au maximum. La capacité de rétention des C-S-H pour le césium aux faibles concentrations est par conséquent bien inférieure à celle des smectites, malgré une charge de surface beaucoup plus élevée et localisée sur des sites bien déterminés. En revanche, les C-S-H sont capables de "fixer" du césium en quantités significatives aux fortes teneurs en sel, contrairement aux smectites, qui voient alors leur coefficient de distribution atteindre des valeurs nulles. L'analogie avec ces matériaux atteint alors une limite majeure. Quelle différence structurale notable peut être à l'origine d'un tel écart de comportement, probablement lié à une différence de sélectivité des sites de surface ? Cette différence pourrait provenir en partie de la nature de la charge de surface. Cependant, elle est certainement due également à la présence, dans la solution d'équilibre des C-S-H, de protons et d'ions calcium en forte concentration (solubilité élevée des C-S-H), qui ont eux-mêmes une très forte affinité pour les sites de surface, et qui ne permettent la fixation d'autres ions que si ceux-ci se trouvent en concentration très élevée dans la solution. Dans les argiles, en revanche, la solubilité du matériau étant très faible, les constituants principaux de la surface, tels l'aluminium, le magnésium ou le silicium, n'apparaissent pas en solution. Ainsi, les sites de surface peuvent plus facilement être accessibles aux ions alcalins, qui n'entrent alors pas en compétition avec les ions constitutifs du matériau.

3. Comparaison avec d'autres données de la littérature

a) La silice

❖ Les équilibres de complexation de surface

Les équilibres de complexation de surface du calcium et des alcalins sur les C-S-H sont en accord avec ceux des ions alcalins et alcalino-terreux sur la silice, décrits par Iler¹⁹³, à savoir qu'un ion positif remplace un proton à la surface silicatée.

Par ailleurs, la modélisation de la surface des C-S-H est similaire à celle que Marmier et Coll.¹⁹⁴ ont pu élaborer pour la silice. Ils ont en effet introduit une loi d'action de masse pour la dissociation des sites silanol sous l'effet du pH : $\text{SiOH} \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}^+$, dont la constante a été évaluée à $K_H = 10^{-7,6}$. Cette constante est plus élevée que celle déterminée pour les C-S-H, indiquant une acidité plus forte de la silice par rapport aux C-S-H.

Puis ils ont introduit un équilibre de complexation de surface pour le césium sur ces sites : $\text{SiOH} + \text{Cs}^+ \rightleftharpoons \text{SiOCs} + \text{H}^+$, et ont calculé la valeur de la constante associée à l'aide des résultats de

¹⁹¹ BRADBURY M.H. et BAEYENS B. (1999), Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(3/4), 325-336

¹⁹² STAUNTON S. et ROUBAUD M. (1997), Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite : effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid, *Clays and Clay Minerals*, **45**(2), 251-260

¹⁹³ ILER R.K. (1979), *The chemistry of silica*, Edité par J. Wiley & Sons (Wiley-Interscience), New-York

¹⁹⁴ MARMIER N., DELISEE A. et FROMAGE F. (1999), Surface complexation modeling of Yb(III) and Cs(I) sorption on silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, **212**, 228-233

l'adsorption du césium en fonction du pH : $K_{Cs} = 10^{-5,5}$. Cette constante est plus élevée que celle évaluée dans les C-S-H. En effet, la constante associée à la réaction $SiO^- + Cs^+ \rightleftharpoons SiOCs$ vaut alors $K'_{Cs} = \frac{K_{Cs}}{K_H} = \frac{\{SiOCs\}}{\{SiO^-\}\{Cs^+\}} = 10^{+2,1}$ pour la silice, à comparer avec environ 10 dans le cas des C-S-H.

Par ailleurs, les auteurs introduisent une autre espèce de surface pour le césium, à savoir $SiOHCs^+$, qui ne semble pas se former dans le cas des C-S-H (voir deuxième partie).

Kitamura et Coll.¹⁹⁵ ont également élaboré un modèle de complexation de surface du césium et du sodium sur le quartz. La densité de sites de surface considérée dans leur modèle est comparable à celle des C-S-H (0,05 sites par Å²). Par ailleurs la charge de surface augmente, en valeurs négatives, avec le pH. Leur modèle s'appuie sur la théorie de la double couche, dans laquelle les ions sont adsorbés à la fois dans la couche de Stern et dans la couche diffuse. Pour rendre compte de leurs résultats expérimentaux, ils sont amenés à considérer une constante d'association plus élevée pour le césium que pour le sodium. Par ailleurs, leur simulation soulève le problème de la différence d'hydratation des ions à la surface de la silice, qui nécessiterait d'envisager une adsorption de ces ions dans la double couche à des plans différents par rapport à la surface, le césium étant plus proche que le sodium. Ces différents résultats sont en accord avec ceux obtenus sur les C-S-H. Cependant, un modèle faisant intervenir l'adsorption des cations à différents niveaux de la double couche, ne permet pas, dans le cas des C-S-H, de rendre compte des faits expérimentaux (déplacement du point isoélectrique en présence de césium).

❖ Effet des alcalins sur l'interface solide - solution

Dove et Nix¹⁹⁶ ont étudié la cinétique de dissolution du quartz dans des solutions électrolytiques composées de chlorures d'alcalins. Leurs résultats montrent une très faible influence de ces ions sur la dissolution de la silice, ce qui signifie que la composition de l'interface solide - solution n'est pas significativement altérée lorsque les alcalins sont introduits en solution.

Ce résultat est en accord avec les observations faites sur les C-S-H, dans lesquels l'interface solide - solution n'est pas sensiblement modifiée par l'ajout de chlorures d'alcalins, comme le suggèrent les mesures électrocinétiques et la RMN du ²⁹Si.

b) Études antérieures sur les C-S-H

Les résultats obtenus dans cette étude sont analogues aux observations de Hong et Glasser¹⁹⁷ (voir chapitre 1) concernant la mise en contact de C-S-H de divers rapports C/S avec des hydroxydes d'alcalins. Ils ont en effet mis en évidence des isothermes d'adsorption linéaires, quel que soit le rapport C/S, ainsi qu'une rétention de plus en plus forte des alcalins lorsque le rapport C/S diminue. Cependant, une modélisation de leurs résultats représente un travail complexe, du fait de l'augmentation du pH, conduisant à une plus forte concentration en silicates et donc à une

¹⁹⁵ KITAMURA A., YAMAMOTO T., MORIYAMA H. et NISHIKAWA S. (1996), Analysis of adsorption behavior of cesium onto quartz using electrical double layer model, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **33**(11), 840-845

¹⁹⁶ DOVE P.M. et NIX C.J. (1997), The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(16), 3329-3340

¹⁹⁷ HONG S.Y. et GLASSER F.P. (1999), Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1893-1903.

concentration en calcium faible dans la solution d'équilibre. Ainsi, il serait alors nécessaire de tenir compte de l'équilibre de solubilité des C-S-H pour être en mesure de reproduire correctement l'allure des courbes obtenues.

Par ailleurs, les interprétations données dans ce travail sont en accord avec celles de Wowra et Setzer¹⁹⁸ qui avaient noté une forte adsorption d'ions chlorures lorsqu'ils sont ajoutés au milieu sous forme de chlorure de calcium. Le mécanisme qu'ils proposent, à savoir la réaction d'échange suivante : $\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$, est similaire à celui envisagé dans ce travail. L'inversion de la charge de surface en présence de grandes quantités d'ions calcium explique la concentration élevée en chlorures retenus à la surface.

c) La tobermorite

Les résultats de rétention d'ions dans la tobermorite ont montré le même ordre d'affinité pour les cations alcalins que dans les C-S-H, à savoir que Cs^+ est davantage fixé que Na^+ . Par ailleurs, lorsque la tobermorite est échangée par du sodium dans l'interfeuille, la capacité de rétention du césium est considérablement augmentée par rapport au cas où le cation interfoliaire est le calcium. Ce résultat confirme l'interprétation donnée précédemment de la différence de comportement entre smectites et C-S-H, qui pourrait être liée à la présence des ions calcium dans la solution d'équilibre.

Une étude intéressante, pour établir un parallèle plus étroit avec la tobermorite, serait de créer des substitutions du silicium par l'aluminium dans les C-S-H, comme cela a déjà été fait dans la littérature, et de vérifier si le déficit de charge structural ainsi induit permet d'améliorer les capacités de rétention dudit C-S-H.

d) Le ciment

Les résultats obtenus sur les C-S-H de rapport C/S = 1,5, représentatifs de ceux présents dans la pâte de ciment, ne sont pas en accord avec les observations de Sarott et Coll.¹⁹⁹, qui ont relevé un coefficient de distribution plus élevé pour les chlorures que pour le césium dans le ciment. Cependant, le ciment est en fait constitué de différentes phases susceptibles de retenir des chlorures, comme les aluminates qui sont porteurs d'une charge positive. La rétention n'est alors probablement pas due uniquement aux C-S-H.

¹⁹⁸ WOWRA O. et SETZER M.J. (1997), Sorption of chlorides on hydrated cements and C₃S pastes, *Frost Resistance of Concrete*, Edité par M.J. Setzer et R. Auberg, Londres, 146-153

¹⁹⁹ SAROTT F.A., BRADBURY M.H., PANDOLFO P. et SPIELER P. (1992), Diffusion and adsorption studies on hardened cement paste and the effect of carbonation on diffusion rates, *Cement and Concrete Research*, **22**, 439-444.

*** Conclusion ***

Conclusion générale

❖ La démarche

Les objectifs fixés à l'origine de cette étude, à savoir une meilleure compréhension de l'interaction des alcalins avec les C-S-H, ainsi qu'une modélisation des mécanismes mis en jeu, ont été atteints. Ce nouvel apport dans la connaissance des C-S-H a pu être réalisé grâce à l'utilisation de plusieurs outils complémentaires, expérimentaux et théoriques, permettant ainsi d'aborder les différents aspects du problème posé.

La principale difficulté rencontrée dans ce travail a été l'évaluation des masses d'eau mises en jeu lors des mesures d'adsorption sur les C-S-H. En effet, les C-S-H ont une forte capacité d'adsorption d'eau, cependant aucune donnée expérimentale ne permet d'avoir accès au volume d'eau accessible aux ions, ni à la surface qui leur est disponible. Ainsi, si l'allure des isothermes d'adsorption n'est pas à remettre en cause, la valeur du coefficient de distribution est une donnée expérimentale sujette à caution, limitant notablement les possibilités de comparaison entre différentes expériences. Il s'agit donc d'être extrêmement prudent dans la manipulation de telles données.

Par ailleurs, la détermination d'un coefficient de distribution ne permet pas d'avoir accès à un mécanisme d'interaction bien défini entre l'adsorbant et l'espèce adsorbée. En effet, ce coefficient représente une mesure expérimentale, macroscopique, de la distribution d'un soluté entre deux phases distinctes, ici le solide et sa solution d'équilibre. A ce niveau, aucune information ne peut être tirée concernant les caractéristiques microscopiques de cette interaction. Il a par conséquent été nécessaire de pousser plus avant les investigations, notamment au niveau structural, afin d'identifier les différents sites d'adsorption mis en jeu ainsi que les lois physico-chimiques régissant les phénomènes observés.

La structure des C-S-H étant néanmoins insuffisamment connue pour envisager d'emblée une telle étude, il a été nécessaire de faire appel à une démarche originale, s'appuyant sur une analogie entre les C-S-H et les smectites, argiles présentant de nombreuses similitudes de structure avec les C-S-H. Cette analogie a tout d'abord été élaborée à partir de la structure des deux minéraux, afin de mettre en relief ressemblances et différences, et ainsi de bien cibler les limites d'une telle analogie. Cette analogie a ensuite été enrichie par une étude comparative systématique des comportements des C-S-H et des smectites vis-à-vis des alcalins, lorsqu'il a été possible de déduire directement, à partir des données expérimentales obtenues sur les C-S-H, une information pertinente sur les mécanismes de l'adsorption. Cette étude systématique a permis de confirmer une réelle analogie, non plus seulement structurale, mais également de réactivité de surface, entre les deux matériaux. A partir de là, l'analogie ainsi mise en place a été utilisée pour aider à l'interprétation d'autres données expérimentales sur les C-S-H, données qu'il aurait été difficile d'analyser sans l'apport de cette analogie, par exemple les spectres de RMN des alcalins.

❖ Les mécanismes mis en jeu / analogie avec les smectites

La RMN du ^{29}Si a permis de mettre en évidence une interaction interfaciale entre alcalins et C-S-H, hypothèse reposant sur une absence apparente de modification de la structure silicatée des C-S-H. Ainsi, aucune diffusion d'ions au sein même de la structure ne peut se produire, le C-S-H conservant sa structure "dreierketten" d'origine. Ce comportement des alcalins vis-à-vis des C-S-H est tout à fait analogue à celui qu'ils adoptent dans les smectites, s'adsorbant sur les surfaces internes ou externes, et ne modifiant pas la structure alumino-silicatée initiale.

Par ailleurs, comme dans les smectites, l'interaction des alcalins avec la surface des C-S-H semble dépendre de leur capacité à se déshydrater au contact de la surface, et l'ordre d'affinité des alcalins paraît être le même dans les deux matériaux : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+$.

Un modèle de surface a pu être développé pour les C-S-H, permettant de rendre compte à la fois de la formation de la charge et de l'adsorption spécifique des ions calcium. Ainsi une constante de dissociation des sites silanol, ainsi qu'une constante de complexation de surface pour le calcium, ont pu être évaluées, en accord avec toutes les données expérimentales à disposition (isothermes d'adsorption, mesures de potentiel zéta, RMN des alcalins et analyses chimiques du solide). De plus, des constantes de complexation ont également été attribuées aux alcalins, permettant de rendre compte des isothermes d'adsorption tracées expérimentalement. Ces constantes sont beaucoup plus faibles que celle du calcium, mettant en évidence une différence majeure de réactivité entre smectites et C-S-H : la rétention des alcalins est beaucoup plus limitée dans les C-S-H, en raison de leur solubilité bien supérieure à celle des smectites, qui conduit à la présence d'ions calcium, ainsi que de protons, en quantités significatives dans la solution d'équilibre. Ces ions étant constitutifs de la structure, ils déterminent le potentiel à la surface des C-S-H, et possèdent par conséquent une affinité pour la surface largement supérieure à celle de tout autre ion présent dans la solution. Au contraire, dans le cas des smectites, les ions constitutifs de la structure sont absents de la solution d'équilibre, laissant la possibilité aux alcalins de s'adsorber sur les sites de surface plus aisément que dans les C-S-H.

Ainsi, un modèle relativement simple, tenant compte à la fois d'interactions électrostatiques et d'équilibres de complexation de surface, permet d'explicitier les mécanismes d'adsorption des ions alcalins et chlorures à la surface des C-S-H, et de simuler la linéarité des isothermes d'adsorption. Cependant, toutes les données expérimentales n'ont pu être expliquées avec ce modèle, qui ne donne des résultats satisfaisants que pour de fortes concentrations en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre. Lorsque la teneur en calcium est faible, d'autres équilibres interviennent au niveau de l'interface solide - solution, dont le modèle élaboré dans ce travail ne tient pas compte. Les phénomènes chimiques sont alors extrêmement complexes et nécessitent un traitement plus adéquat.

❖ Perspectives

Le travail de modélisation pourra être poursuivi par la prise en compte d'autres phénomènes à l'interface, notamment la formation éventuelle d'autres types de complexes de surface entre les cations et les différents sites mis en jeu. Ainsi, il pourrait être envisageable d'invoquer la présence de charges fractionnaires en surface des C-S-H, donnant naissance à des complexes de surface chargés négativement avec le césium, et qui pourraient permettre d'expliquer le sens du déplacement du point isoélectrique observé expérimentalement. Il serait également intéressant de prendre en compte d'autres équilibres régissant les phénomènes d'interface, notamment la solubilité des C-S-H. Différents paramètres caractéristiques du système restent d'autre part indéterminés dans la modélisation

envisagée : citons en particulier la surface spécifique accessible aux ions, susceptible de varier en fonction de l'alcalin en présence, ainsi que la quantité d'eau adsorbée par les C-S-H.

Il serait en outre intéressant de mettre en œuvre des modèles électrostatiques plus élaborés, afin de mieux tenir compte des interactions fortes entre espèces chargées à ces concentrations élevées, par exemple les modèles Monte-Carlo ou la théorie AHNC.

Enfin, le travail de RMN mériterait également d'être approfondi, d'une part par une étude à basse température, permettant d'identifier d'éventuels autres sites qui pourraient être en échange à température ambiante, d'autre part par des expériences de corrélations entre noyaux, susceptibles d'apporter des informations supplémentaires sur l'environnement proche des cations alcalins. Des mesures de relaxation des noyaux permettraient également d'obtenir des renseignements sur la mobilité des ions, et donc éventuellement sur leur localisation exacte au sein des C-S-H (interfeuilletts ou espace entre particules).

❄ Annexes ❄

Annexe 1 : Les différents modèles empiriques d'isothermes²⁰⁰

❖ Coefficients de distribution

L'adsorption est souvent décrite en termes de coefficient de distribution liant l'activité du soluté dans la phase aqueuse à la quantité de soluté adsorbé à température constante. L'équation réactionnelle mise en jeu est :



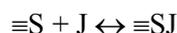
où J est le soluté susceptible de s'adsorber, J_{aq} représente le soluté J dissous dans la phase aqueuse, et J_{ads} est le soluté J adsorbé. La quantité de soluté adsorbée est généralement définie sous forme de densité d'adsorption, Γ , exprimée en unités de soluté adsorbé par unité de surface ou de masse de minéral adsorbant. Ainsi, le coefficient de distribution K_d peut être défini par la relation :

$$K_d = \Gamma_J / [J_{aq}]$$

De manière générale, $[J_{aq}]$ représente la concentration de toutes les espèces dissoutes de J. Pour les ions inorganiques, le coefficient de distribution est fortement dépendant des conditions expérimentales dans lesquelles il est mesuré, comme le pH, la composition saline de la solution, la concentration en carbonates dissous, la concentration des espèces en compétition avec le soluté adsorbé, etc. Par ailleurs, les calculs de K_d sous-entendent que toutes les espèces aqueuses du soluté J ont la même affinité pour la surface et que toutes les surfaces exposées de l'adsorbant ont la même affinité pour J.

❖ Isotherme de Langmuir

En 1918, Langmuir définit une équation permettant de décrire une adsorption sur un site de surface, considérant la réaction :



où J est le soluté adsorbé, $\equiv S$ est un site de surface et $\equiv SJ$ représente le complexe de surface. En supposant que tous les sites de surface ont la même affinité pour le soluté J, il est possible d'écrire une loi d'action de masse pour la réaction ci-dessus :

$$K_L = \frac{\Gamma_J}{[J_{aq}] \times \Gamma_S}$$

où Γ_S est la densité de surface des sites non complexés et K_L est la constante d'équilibre conditionnel de Langmuir. Si on suppose par ailleurs que la densité totale de sites de surface S_T est fixe et que J est

²⁰⁰ DAVIS J.A. et KENT D.B. (1990), *Surface complexation modeling in aqueous geochemistry*, Reviews in Mineralogy, Volume 23 (Mineral-Water Interface Geochemistry), Edité par M.F. Hochella et A.F. White, Washington.

le seul soluté adsorbé, la loi d'action de masse peut alors être combinée avec l'équation de conservation de la masse pour les sites de surface :

$$S_T = \Gamma_S + \Gamma_J$$

pour obtenir l'expression usuelle de l'isotherme de Langmuir :

$$\Gamma_J = S_T \left[\frac{K_L [J_{aq}]}{1 + K_L [J_{aq}]} \right]$$

Cette expression peut également se mettre sous la forme :

$$K_d = S_T K_L - K_L \Gamma_J$$

Cette expression est généralement utilisée pour savoir si une isotherme suit ou non le modèle de Langmuir. Cependant, si l'isotherme expérimental suit ce modèle, il n'est pas possible à ce stade de définir un mécanisme d'association du soluté avec la phase minérale.

Si la courbe obtenue n'est pas la droite attendue du modèle homogène de Langmuir, les données expérimentales peuvent dans certains cas être simulées par une expression de Langmuir faisant intervenir plusieurs sites de surface distincts.

❖ Isotherme de Freundlich

Dans le cas d'une relation exponentielle entre la quantité de soluté adsorbé et la concentration du soluté dans la phase aqueuse, on parle d'isotherme de Freundlich. On a alors:

$$[\Gamma_J] = a [J_{aq}]^b$$

a et b étant des paramètres définis expérimentalement, en traçant en coordonnées logarithmiques la quantité adsorbée en fonction de la concentration en espèce dissoute. Là encore, si la courbe expérimentale est correctement simulée par une isotherme de Freundlich, aucune information ne peut être obtenue à ce stade concernant le mécanisme d'association à la surface du minéral.

Néanmoins, Sposito²⁰¹ a montré que si on considère une surface hétérogène et que chaque type de sites d'échange se comporte de manière indépendante, en suivant l'isotherme de Langmuir, les paramètres de l'isotherme de Freundlich peuvent alors être utilisés pour caractériser l'hétérogénéité de la surface : plus le coefficient b est proche de 1, plus la surface est homogène.

²⁰¹ SPOSITO G. (1980), Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 652-654

Annexe 2 : Synthèse des C-S-H

Dans cette étude, la synthèse des C-S-H a été réalisée à partir d'oxyde de calcium (Prolabo) et de fumée de silice (Aérosil "Degussa" 200).

❖ La silice

La silice utilisée est une fumée de silice Aérosil 200 de chez Degussa (surface spécifique : 200 ± 25 m²/g, taille des particules : 12 nm). Elle possède une teneur en eau relativement faible, qui a été évaluée à environ 3,4 %. Cette teneur est susceptible de varier légèrement, notamment en fonction des conditions climatiques. Cependant, cette valeur a été retenue pour tous les calculs faisant intervenir le rapport molaire calcium / silicium du solide. En effet, des analyses ultérieures du solide et de sa solution d'équilibre ont été réalisées, permettant de vérifier a posteriori les valeurs de ces rapports C/S. Par ailleurs, la quantité d'eau apportée par la silice est considérée comme négligeable devant le volume ajouté lors de la synthèse des C-S-H.

❖ La chaux

Pour obtenir de la chaux, le matériau de base utilisé est la portlandite Ca(OH)₂ (Prolabo). La portlandite est portée à 1000°C pendant 12 heures pour obtenir la chaux CaO. L'utilisation de la portlandite présente un premier avantage par rapport à l'emploi direct de la chaux. En effet, la chaux et la portlandite contiennent toujours une faible teneur en calcite CaCO₃ à l'achat (3% pour la portlandite). Or le chauffage à 1000°C de la portlandite permet d'obtenir une chaux exempte de calcite, par élimination du dioxyde de carbone. La calcite est un composé indésirable dans l'étude des C-S-H, masquant en partie les pics de diffraction de ces derniers. C'est la raison pour laquelle le choix du matériau de base s'est porté sur la portlandite plutôt que sur la chaux. Le deuxième avantage de la portlandite est sa teneur en fer non négligeable (0,05 %), contrairement à la chaux. En effet le fer est un élément paramagnétique permettant une relaxation plus rapide des noyaux en RMN.

❖ L'eau

L'eau de synthèse des C-S-H doit être exempte d'ions, elle est donc tout d'abord déminéralisée (eau "milli-Q"). Pour éviter la carbonatation des C-S-H au cours de leur synthèse, c'est-à-dire la formation de calcite, l'eau utilisée doit être également dépourvue de dioxyde de carbone. A cette fin, avant toute utilisation, l'eau est portée à ébullition pendant une heure puis refroidie sous flux d'azote.

❖ Les sels utilisés

Les différents sels utilisés (LiCl, NaCl, CsCl) proviennent tous de Prolabo. Ils sont utilisés tels quels lors des différentes expériences réalisées.

❖ Synthèse

La synthèse des C-S-H est réalisée à partir de la silice et de la chaux décrites précédemment. Les masses respectives de ces deux composés sont définies à partir du rapport molaire calcium / silicium désiré pour le solide, en tenant compte de la teneur en eau de la silice. Le rapport massique eau / solide sec a été généralement pris égal à 50, sauf indication contraire. Pour un volume d'eau de 90 ml, la masse sèche est donc de 1,8 g. Une fois les solides pesés, l'eau est introduite en boîte à gants sous atmosphère d'azote, afin d'éviter toute contamination par le dioxyde de carbone. Après agitation vigoureuse, la suspension est conservée au repos pendant trois semaines en boîte à gants.

❖ Filtration

Une fois ces différentes étapes réalisées, le mélange est filtré sur membrane de 0,22 μm , à l'aide d'une pompe manuelle. Le solide est récupéré sous forme d'une pâte encore très humide, et la solution d'équilibre est conservée en vue d'utilisations ultérieures.

❖ Perte au feu

La mesure de la quantité d'eau retenue dans les C-S-H, humides ou plus ou moins séchés, a été effectuée par perte au feu pendant une à deux heures à 1000°C. Après ce traitement, le solide restant, qualifié de solide "décomposé", ne contient plus que les constituants CaO et SiO₂, toute l'eau ayant été éliminée. Le composé obtenu est de la wollastonite de formule CaSiO₃, additionnée de silice (SiO₂) ou de chaux (CaO), selon le rapport C/S du C-S-H initial. La quantité d'eau retenue est évaluée par pesée du C-S-H avant et après chauffage. Le perte au feu correspond à la teneur en eau ainsi mesurée, rapportée à la masse de solide "décomposé".

Cette méthode peut être dans certains cas bien utile pour déterminer la teneur en eau d'un C-S-H donné, cependant il est à noter que le traitement infligé au solide détruit complètement sa structure, et que le solide récupéré à 1000°C n'est plus un C-S-H. Il convient donc d'être extrêmement prudent dans l'utilisation d'une telle donnée.

❖ Influence de la carbonatation des échantillons

La présence de dioxyde de carbone, et donc de carbonates, est susceptible d'induire, au sein de la solution d'équilibre des C-S-H, une modification du pH (acidification), entraînant une variation concomitante de la concentration en calcium. Ces modifications de la composition de la solution ont une influence non négligeable sur l'état de surface du solide (voir chapitre 1) qui, dans le cadre de l'étude, joue un rôle prépondérant sur le comportement des chlorures d'alcalins vis-à-vis des C-S-H. Par ailleurs, la présence de calcite CaCO₃ au sein de l'échantillon est naturellement indésirable, puisque le système deviendrait dans ce cas biphasique, et que l'interprétation des résultats serait alors rendue fort délicate.

C'est ce qui explique les précautions prises systématiquement au cours des diverses expériences effectuées, pour éviter le contact des C-S-H avec l'air.

Annexe 3 : Tableaux récapitulatifs des résultats issus des isothermes d'adsorption

❖ Résultats pour NaCl

C/S = 0,7										
[NaCl] ini	K _d (Na)	[Na ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Na]	[S-Cl]	Na/Si	Cl/Si	(Na-Cl)/Si	V/M
1	3,3	0,86	9,1	0,69	281,4	632,4	0,4	0,9	-0,5	20,21
0,5	1,8	0,46	0,7	0,48	82,1	32,1	0,1	5E-02	5E-02	20,29
0,1	8,0	0,07	-0,3	0,10	57,6	-3,0	8E-02	-4E-03	9E-02	20,31
5E-02	6,8	3,75E-02	0,4	4,91E-02	25,4	1,9	4E-02	3E-03	3E-02	20,27
1E-02	13,1	6,08E-03	-0,9	1,04E-02	7,9	-0,9	1E-02	-1E-03	1E-02	20,26
3E-03	16,4	1,66E-03	-0,9	3,14E-03	2,7	-0,3	4E-03	-4E-04	4E-03	20,22
1E-04	17,3	5,26E-05	-0,7	1,04E-04	9E-02	-8E-03	1E-04	-1E-05	1E-04	19,24
1E-05	18,4	5,11E-06	-0,9	1,04E-05	9E-03	-9E-04	1E-05	-1E-06	1E-05	19,22
2E-06	19,2	1,00E-06	-0,9	2,09E-06	2E-03	-2E-04	3E-06	-3E-07	3E-06	19,23
C/S = 0,8										
[NaCl] ini	K _d (Na)	[Na ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Na]	[S-Cl]	Na/Si	Cl/Si	(Na-Cl)/Si	V/M
1	1,3	0,93	2,7	0,88	125,1	235,4	0,2	0,4	-0,2	18,89
0,5	2,4	0,44	1,4	0,47	105,3	63,1	0,2	9E-02	6E-02	18,84
0,1	3,2	0,09	0,6	0,10	27,2	5,4	4E-02	8E-03	3E-02	18,82
5E-02	7,5	3,58E-02	1,7	4,59E-02	26,8	7,8	4E-02	1E-02	3E-02	18,87
1E-02	10,5	6,43E-03	0,3	9,85E-03	6,7	0,3	1E-02	4E-04	1E-02	18,82
3E-03	16,0	1,62E-03	0,1	2,99E-03	2,6	2E-02	4E-03	2E-05	4E-03	18,84
1E-04	19,5	4,80E-05	0,2	9,88E-05	9E-02	2E-03	1E-04	4E-06	1E-04	18,00
1E-05	19,7	4,78E-06	0,0	1,00E-05	9E-03	-6E-06	1E-05	-9E-09	1E-05	18,04
2E-06	20,9	9,25E-07	-0,1	2,01E-06	2E-03	-1E-05	3E-06	-2E-08	3E-06	17,99
C/S = 1,2										
[NaCl] ini	K _d (Na)	[Na ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Na]	[S-Cl]	Na/Si	Cl/Si	(Na-Cl)/Si	V/M
1	1,8	0,91	2,3	0,89	162,9	206,6	0,3	0,3	-7E-02	18,51
0,5	2,4	0,44	0,9	0,48	107,6	41,8	0,2	7E-02	0,1	18,56
0,1	4,2	0,08	0,6	0,10	34,5	5,9	6E-02	1E-02	5E-02	18,42
5E-02	2,3	4,45E-02	2,5	4,40E-02	10,2	11,2	2E-02	2E-02	-2E-03	18,45
1E-02	4,0	8,21E-03	1,1	9,43E-03	3,3	1,1	5E-03	2E-03	4E-03	18,45
3E-03	5,2	2,34E-03	0,8	2,88E-03	1,2	0,2	2E-03	4E-04	2E-03	18,48
1E-04	5,1	7,74E-05	1,1	9,43E-05	4E-02	1E-02	7E-05	2E-05	5E-05	17,66
1E-05	5,2	7,72E-06	1,3	9,36E-06	4E-03	1E-03	7E-06	2E-06	5E-06	17,68
2E-06	5,9	1,50E-06	1,1	1,89E-06	9E-04	2E-04	1E-06	4E-07	1E-06	17,72
C/S = 1,6										
[NaCl] ini	K _d (Na)	[Na ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Na]	[S-Cl]	Na/Si	Cl/Si	(Na-Cl)/Si	V/M
1	1,0	0,94	1,6	0,91	96,5	142,5	0,2	0,3	-9E-02	15,88
0,5	0,6	0,48	0,9	0,47	28,1	44,6	5E-02	8E-02	-3E-02	15,87
0,1	0,6	0,10	0,9	0,09	6,0	8,9	1E-02	2E-02	-5E-03	15,79
5E-02	1,7	4,52E-02	2,2	4,41E-02	7,6	9,5	1E-02	2E-02	-4E-03	15,84
1E-02	0,8	9,49E-03	1,8	8,99E-03	0,8	1,6	2E-03	3E-03	-2E-03	15,92
3E-03	0,8	2,86E-03	2,0	2,67E-03	0,2	0,5	4E-04	1E-03	-6E-04	15,80
1E-04	0,9	9,46E-05	2,6	8,59E-05	8E-03	2E-02	2E-05	4E-05	-3E-05	15,21
1E-05	0,8	9,49E-06	2,6	8,63E-06	8E-04	2E-03	1E-06	4E-06	-3E-06	15,19
2E-06	1,3	1,85E-06	2,4	1,74E-06	2E-04	4E-04	4E-07	8E-07	-3E-07	15,15

❖ Résultats pour CsCl

C/S = 0,7										
[CsCl] ini	K _d (Cs)	[Cs ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Cs]	[S-Cl]	Cs/Si	Cl/Si	(Cs-Cl)/Si	V/M
3,96	4,8	3,43	3,6	3,55	1656,0	1273,4	2,4	1,8	0,6	31,15
2,93	5,6	2,49	0,9	2,85	1381,8	243,3	2,0	0,4	1,6	31,19
1,89	5,2	1,63	3,1	1,73	848,9	539,2	1,2	0,8	0,4	32,49
1,00	9,3	0,68	0,3	0,99	633,6	30,5	0,9	4E-02	0,9	20,07
0,96	5,6	0,84	-5,0	1,10	468,6	-548,6	0,7	-0,8	1,5	39,24
0,11	7,0	0,09	-3,7	0,12	64,7	-44,2	9E-02	-6E-02	0,2	38,77
4,92E-02	10,5	3,70E-02	-4,3	5,70E-02	38,9	-24,8	6E-02	-4E-02	9E-02	31,82
1,16E-02	24,1	6,70E-03	-3,4	1,30E-02	16,1	-4,4	2E-02	-6E-03	3E-02	32,64
1,00E-02	42,7	3,19E-03	-15,1	3,39E-02	13,6	-51,3	2E-02	-7E-02	9E-02	20,03
8,91E-04	60,2	3,10E-04	ND	ND	1,9	ND	3E-03	ND	ND	32,13
1,00E-04	319,5	5,93E-06	-18,1	6,27E-04	2E-01	-1E+00	3E-04	-2E-03	2E-03	20,12
1,00E-06	411,7	4,67E-08	-19,5	1,02E-05	2E-03	-2E-02	3E-06	-3E-05	3E-05	20,19
C/S = 0,8										
[CsCl] ini	K _d (Cs)	[Cs ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Cs]	[S-Cl]	Cs/Si	Cl/Si	(Cs-Cl)/Si	V/M
1	16,5	0,54	-6,0	1,41	886,2	-840,2	1,3	-1,3	2,6	19,19
1E-02	41,1	3,16E-03	-15,8	4,50E-02	13,0	-71,3	2E-02	-1E-01	1E-01	19,02
1E-04	245,5	7,30E-06	-16,4	4,84E-04	2E-01	-8E-01	3E-04	-1E-03	1E-03	19,34
1E-06	233,4	7,64E-08	-12,9	2,66E-06	2E-03	-3E-03	3E-06	-5E-06	8E-06	19,29
C/S = 1,2										
[CsCl] ini	K _d (Cs)	[Cs ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Cs]	[S-Cl]	Cs/Si	Cl/Si	(Cs-Cl)/Si	V/M
1	50,0	0,29	-4,2	1,24	1450,4	-514,2	2,4	-0,8	3,2	20,43
1E-02	29,7	4,07E-03	-12,3	2,30E-02	12,1	-28,4	2E-02	-5E-02	7E-02	20,37
1E-04	33,4	3,74E-05	-14,4	3,06E-04	1E-01	-4E-01	2E-04	-7E-04	9E-04	19,98
1E-06	29,4	4,10E-07	-14,9	3,14E-06	1E-03	-5E-03	2E-06	-8E-06	1E-05	20,44
C/S = 1,6										
[CsCl] ini	K _d (Cs)	[Cs ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Cs]	[S-Cl]	Cs/Si	Cl/Si	(Cs-Cl)/Si	V/M
1	13,8	0,57	-3,7	1,23	787,5	-454,1	1,5	-0,9	2,3	18,40
1E-02	12,5	5,97E-03	-13,6	3,19E-02	7,4	-43,4	1E-02	-8E-02	1E-01	18,48
1E-04	16,3	5,32E-05	-14,3	3,57E-04	9E-02	-5E-01	2E-04	-1E-03	1E-03	18,55
1E-06	12,3	6,01E-07	-12,2	2,60E-06	7E-04	-3E-03	1E-06	-6E-06	7E-06	18,56

❖ Résultats pour LiCl

C/S = 0,7										
[LiCl] ini	K _d (Li)	[Li ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Li]	[S-Cl]	Li/Si	Cl/Si	(Li-Cl)/Si	V/M
4,83	6,4	4,08	5,4	4,18	2609,5	2263,9	3,8	3,3	0,5	34,93
3,83	10,9	2,92	4,9	3,36	3191,8	1644,9	4,6	2,4	2,2	34,93
2,69	4,0	2,43	2,6	2,51	974,2	660,4	1,4	1,0	0,5	37,02
2,51	3,2	2,29	2,1	2,37	745,0	499,3	1,1	0,7	0,4	33,96
1,93	3,1	1,77	2,7	1,79	555,1	480,4	0,8	0,7	0,1	34,85
1,51	5,2	1,31	2,2	1,42	681,9	309,8	1,0	0,4	0,5	34,74
0,94	2,3	0,88	2,1	0,88	202,0	182,4	0,3	0,3	3E-02	35,91
0,49	-0,7	0,50	0,5	0,48	-35,8	22,6	-5E-02	3E-02	-8E-02	34,43
0,14	-0,1	0,14	1,5	0,13	-1,4	20,1	-2E-03	3E-02	-3E-02	34,69
5,12E-02	0,0	0,05	1,6	0,05	0,0	8,0	-1E-05	1E-02	-1E-02	43,36
9,15E-03	-8,2	0,01	ND	ND	-9,6	ND	-1E-02	ND	ND	36,37
4,81E-03	-15,6	8,8E-03	-17,0	9,5E-03	-13,7	-16,2	-2E-02	-2E-02	4E-03	34,41
C/S = 1,5										
[LiCl] ini	K _d (Li)	[Li ⁺] eq	K _d (Cl)	[Cl ⁻] eq	[S-Li]	[S-Cl]	Li/Si	Cl/Si	(Li-Cl)/Si	V/M
4,31	3,8	3,98	2,5	4,08	1512,0	1028,3	2,7	1,9	0,9	45,46
3,82	3,0	3,56	8,8	3,14	1057,8	2768,1	1,9	5,0	-3,1	40,80
3,08	2,2	2,91	4,4	2,77	654,4	1228,0	1,2	2,2	-1,0	38,84
2,58	4,2	2,34	4,9	2,30	977,4	1128,4	1,8	2,0	-0,3	40,39
1,86	1,9	1,78	1,8	1,79	335,0	313,1	0,6	0,6	4E-02	41,39
1,46	0,3	1,45	0,1	1,46	37,5	8,5	7E-02	2E-02	5E-02	39,60
1,04	1,5	1,00	0,1	1,04	155,3	10,5	0,3	2E-02	0,3	40,22
0,48	1,2	0,47	1,0	0,47	54,1	48,1	0,1	9E-02	1E-02	43,45
0,11	1,6	1,05E-01	8,3	9,19E-02	16,8	76,1	3E-02	0,1	-0,1	46,68
7,02E-02	1,2	6,81E-02	5,9	6,10E-02	8,1	36,1	1E-02	7E-02	-5E-02	39,53
9,46E-03	-10,4	1,27E-02	-11,5	1,32E-02	-13,2	-15,2	-2E-02	-3E-02	4E-03	40,83
4,77E-03	-0,2	4,80E-03	-17,7	8,50E-03	-0,1	-15,1	-2E-04	-3E-02	3E-02	40,46

*** Bibliographie ***

Bibliographie

- ABRAGAM A. (1961), *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford, Clarendon Press
- ANDREW E.R., BRADBURY A. et EADES R.G. (1958), Nuclear Magnetic Resonance spectra from a crystal rotated at high speed, *Nature*, **182**, 1659
- ANDREW E.R., BRADBURY A. et EADES R.G. (1959), Removal of dipolar broadening of Nuclear Magnetic Resonance spectra of solids by specimen rotation, *Nature*, **182**, 1802-1803
- BANK S., BANK J.F. et ELLIS P.D. (1989), Solid-state ^{113}Cd nuclear magnetic resonance study of exchanged montmorillonites, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4847-4855
- BARRET P. et BERTRANDIE D. (1986), Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents : Ca_3SiO_5 and $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$, *Journal de Chimie Physique*, **83**(11/12), 765-775
- BARRON P.F., FROST R.L. et SKJEMSTAD J.O. (1983), ^{29}Si spin-lattice relaxation in aluminosilicates, *J Chem. Soc., Chem. Commun.*, 581-583
- BEAUDOIN J.J., RAMACHANDRAN V.S. et FELDMAN R.F. (1990), Interaction of chloride and C-S-H, *Cement and Concrete Research*, **20**, 875-883
- BELL G.M.M., BENSTED J., GLASSER F.P., LACHOWSKI E.E., ROBERTS D.R. et TAYLOR M.J. (1990), Study of calcium silicate hydrates by solid state high resolution ^{29}Si nuclear magnetic resonance, *Advances in Cement Research*, **3**(9), 23-37
- BERGER G. (1992), Distribution of trace elements between clays and zeolites and aqueous solutions similar to sea water, *Applied Geochemistry*, **1**, 193-203
- BOEK E.S., COVENEY P.V. et SKIPPER N.T. (1995), Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na- and K-smectites : understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12608-12617
- BRADBURY M.H. et BAEYENS B. (1999), Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(3/4), 325-336
- BROUGH A.R., DOBSON C.M., RICHARDSON I.G. et GROVES G.W. (1994), Application of selective ^{29}Si isotopic enrichment to studies of the structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 593-596
- BRUGGENWERT M.G.M. et KAMPHORST A. (1979), Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*, Edité par G.H. Bolt.
- CALVET R. (1973), Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. I. Saturation par des cations monovalents, *Ann. Agron.*, **24**, 77-133

- CASTELLOTE M., ANDRADE C. et ALONSO C. (1999), Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1799-1806, et références incluses.
- CHAN D. Y. C., PASHLEY R. M. et QUIRK J. P. (1984), *Clays and Clay Minerals* **32**, 131
- CHIOU C.T. et RUTHERFORD D.W. (1997), Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays, *Clays and Clay Minerals*, **45**(6), 867-880
- CONG X. et KIRKPATRICK R.J. (1993), ^{17}O and ^{29}Si MAS NMR study of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ hydration and the structure of calcium silicate hydrates, *Cement and Concrete Research*, **23**, 1065-1077
- CONG X. et KIRKPATRICK R.J. (1995), ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advances in Cement Research*, **7**(27), 103-111
- CONG X. et KIRKPATRICK R.J. (1996), ^{17}O MAS NMR investigation of the structure of calcium silicate hydrate gel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6), 1585-1592
- CONG X.D. et KIRKPATRICK R.J. (1996), ^{29}Si MAS NMR study of the structure of Calcium Silicate Hydrate, *Advances in Cement-Based Materials*, **3**, 144-156
- CONWAY B. E. (1981), *Ionic hydration in Chemistry and Biophysics*, Studies in Physical and Theoretical Chemistry 12, Elsevier : Amsterdam.
- CRAWFORD R.W., McCULLOCH C., ANGUS M., GLASSER F.P. et RAHMAN A.A. (1984), Intrinsic sorption potential of cement components for ^{134}Cs , *Cement and Concrete Research*, **14**, 595-599.
- CUADROS J. (1997), Interlayer cation effects on the hydration state of smectite, *American Journal of Science*, **297**, 829-841
- DAMIDOT D. et NONAT A. (1994), C_3S hydration in diluted and stirred suspensions : (I) study of the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, **6**(21), 27-35
- DAMIDOT D. et NONAT A. (1994), C_3S hydration in diluted and stirred suspensions : (II) properties of C-S-H precipitated during the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, **6**(22), 83-91
- DAMIDOT D., NONAT A., BARRET P, BERTRANDIE D., ZANNI H. et RASSEM R. (1995), C_3S hydration in diluted and stirred suspensions : (III) NMR study of C-S-H precipitated during the two kinetic steps, *Advances in Cement Research*, **7**(25), 1-8
- DAVIS J.A. et KENT D.B. (1990), *Surface complexation modeling in aqueous geochemistry*, Reviews in Mineralogy, Volume 23 (Mineral-Water Interface Geochemistry), Edité par M.F. Hochella et A.F. White, Washington.
- DELVILLE A. et LETELLIER M. (1995), Structure and dynamics of simple liquids in heterogeneous condition : an NMR study of the clay-water interface, *Langmuir*, **11**, 1361-1367

- DELVILLE A., GRANDJEAN J. et LASZLO P. (1991), Order acquisition by clay platelets in a magnetic field. NMR study of the structure and microdynamics of the adsorbed water layer, *J. Phys. Chem*, **95**, 1383-1392
- DELVILLE A., PELLENQ J.M. et CAILLOL J.M. (1997), A Monte-Carlo (N,V,T) study of the stability of charged interfaces : a simulation on a hypersphere, *J. Chem. Phys.* **106**(17), 7275-7285
- DETELLIER C. (1983), "*NMR of newly accessible nuclei*", Volume 2 (chemically and biochemically important elements), Edité par P. Laszlo, Academic Press, New York.
- DEVERELL C. et RICHARDS R.E. (1966), Nuclear magnetic resonance studies of alkali metal halide solutions. I. Cation resonances, *Molecular Physics*, **10**, 551-564
- DEVERELL C. et RICHARDS R.E. (1969), NMR studies of aqueous solutions of alkali halides. II. Anion resonances, *Molecular Physics*, **16**(5), 421-439
- DIVET L. et RANDRIAMBOLOLONA R. (1998), Delayed ettringite formation : the effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **28**(3), 357-363.
- DOVE P.M. et NIX C.J. (1997), The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium, and barium on the dissolution kinetics of quartz, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(16), 3329-3340
- EBERL D.D. (1980), Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals, *Clays and Clay Minerals*, **28**, 161-172
- EIRISH M.V. et TRET'YAKOVA L.I. (1970), The role of sorptive layers in the formation and change of the crystal structure of montmorillonite, *Clays Minerals*, **8**, 255-266
- ENGELHARDT G. et MICHEL D. (1987), *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, Wiley.
- ENGELHARDT G. et RADEGLIA R. (1984), A semi-empirical quantum-chemical rationalization of the correlation between SiOSi angles and ^{29}Si NMR chemical shifts of silica polymorphs and framework aluminosilicates (zeolites), *Chemical Physics Letters*, **108**, 271-274
- ENNIS J., MARCELJA S. et KJELLANDER R. (1996), Effective surface charge for symmetric electrolytes in the primitive model double layer, *Electrochimica Acta*, **41**(14), 2115-2124
- FAUCON P., CHARPENTIER T., NONAT A. et PETIT J.C. (1998), Triple-quantum two-dimensional ^{27}Al magic angle Nuclear Magnetic Resonance study of the aluminum incorporation in Calcium Silicate Hydrates, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**(46), 12075-12082
- FLINT E.P. et WELLS L. (1934), Study of the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 30°C and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates, *J. of Research of the N. B. S.*, **12**, 751-783
- FRIPIAT J.J. (1976), The NMR study of proton exchange between adsorbed species and oxides and silicates surfaces, *Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*, 261-274

- FRIPIAT J.J., KADI-HANIFI M., CONARD J. et STONE W.E.E. (1980), NMR study of adsorbed water. III. Molecular orientation and protonic motions in the one-layer of a Li hectorite, *Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*, **529**, 535 (Edité par J.P. Fraissard et H.A. Resing)
- FYFE C.A. (1983), *Solid State NMR for Chemists*, C.F.C. Press, Guelph (Ontario, Canada)
- GARRAULT-GAUFFINET S. (1998), Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique, *Thèse*, Université de Bourgogne.
- GAUFFINET S., FINOT E., LESNIEWSKA E. et NONAT A. (1998), Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes*, **327**, 231-236
- GORGEON L. (1994), Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, *Thèse*, Université Paris VI, et références incluses.
- GRANDJEAN J. (1992), NMR studies of interfacial phenomena, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **24**, 181-217
- GRANDJEAN J. (1997), Water sites at a clay interface, *Journal of colloid and interface Science*, **185**, 554-556
- GRANDJEAN J. et LASZLO P. (1989), Deuterium nuclear magnetic resonance studies of water molecules restrained by their proximity to a clay surface, *Clays and Clay Minerals*, **37**(5), 403-408
- GRANDJEAN J. et LASZLO P. (1989), Multinuclear and pulsed gradient magnetic resonance studies of sodium cations and of water reorientation at the interface of a clay, *Journal of Magnetic Resonance*, **83**, 128-137
- GRANDJEAN J. et ROBERT J.L. (1997), Multinuclear magnetic resonance studies on aqueous suspensions of synthetic saponites, *Journal of Colloid and Interface Science*, **187**, 267-273
- GREENBERG S.A. et CHANG T.N. (1965), Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25°C, *J. Phys. Chem*, **69**(1), 182
- GREENBERG S.A., CHANG T.N. et ANDERSON E. (1960), Investigation of colloidal hydrated calcium silicates. I. Solubility products, *Journal of the Chemical Society*, **64**, 1151-1157.
- GRIM R.E. (1953), *Clay mineralogy*, Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), et références incluses.
- GRIMMER A.R. et RADEGLIA R. (1984), Correlation between the isotropic ²⁹Si chemical shifts and the mean silicon-oxygen lengths in silicates, *Chemical Physics Letters*, **106**, 262-265
- GRIMMER A.R., PETER R., FECHNER E. et MOLGEDEY G. (1981), High-resolution ²⁹Si NMR in solid silicates. Correlations between shielding tensor and Si-O bond length, *Chemical Physics Letters*, **77**(2), 331-335

- GRUTZECK M., BENESI A. et FANNING B. (1989), Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), 665-668
- GULDBRAND L., JONSSON B., WENNERSTROM H. et LINSE P. (1984), Electrical double layer forces. A Monte-Carlo study, *J. Chem. Phys.*, **80**(5), 2221-2228
- GUNGOR N. et DILMAC S. (1996), Difference in the influence of Na and Ca ions on the zeta potentials of Anatolian Bentonitic clays, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **26**, 93-101
- GUVEN N. (1988), Smectites, *Rev. Mineral.*, **19**, 497-559
- HAASE A.R., KERBER M.A., KESSLER D., KRONENBITTER J., KRUGER H., LUTZ O., MULLER M. et NOLLE A. (1977), Nuclear magnetic shielding and quadrupole coupling of ^{133}Cs in cesium salt powders, *Z. Naturforsch.*, **32a**, 952-956
- HALLIDAY J.D., RICHARDS R.E., SHARP R.R. et F.R.S. (1969), Chemical shifts in nuclear resonances of caesium ions in solution, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A.313**, 45-69
- HAMID S.A. (1981), The crystal structure of the 11Å natural tobermorite $\text{Ca}_{2,25}[\text{Si}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH})_{1,5}]\cdot 1\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Kristallographie*, **154**, 189-198
- HARA N. et INOUE N. (1980), Formation of jennite from fumed silica, *Cement and Concrete Research*, **10**, 677-682
- HAYASHI S. et HAYAMIZU K. (1990), Accurate determination of NMR chemical shifts in alkali halides and their correlation with structural factors, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 913-919
- HONG S.Y. et GLASSER F.P. (1999), Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1893-1903
- HORIKAWA Y., MURRAY R.S. et QUIRK J.P. (1988), The effect of electrolyte concentration on the zeta potentials of homoionic montmorillonite and illite, *Colloids and surfaces*, **32**, 181-195
- HUNTER R.J. (1981), *Zeta potential in colloid science, Principles and applications*, Edité par R.H. Ottewill et R.L. Rowell, Academic Press
- ILER R.K. (1979), *The chemistry of silica*, Edité par J. Wiley & Sons (Wiley-Interscience), New-York
- ISRAELACHVILI J. (1992), *Intermolecular and surface forces*, Academic Press limited
- IWASAKI T. et ONODERA Y. (1993), Sorption behaviour of caesium ions in smectites, *Clays controlling the environment*, Edité par G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick, R.A. Eggleton (10th International Clays Conference, Adelaïde, Australie), 67-73
- JENNINGS H.M. (2000), A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, *Cement and Concrete Research*, **30**, 101-116
- KANTRO D.L., BRUNAUER S. et WEISE C.H. (1962), Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1804-1809

- KIM Y. (1995), Nuclear Magnetic Resonance investigation of mineral surface reactions involving inner-sphere and outer-sphere complexes, *Thèse*, Illinois University, Etats-Unis
- KIM Y. et KIRKPATRICK R. J. (1997), ^{23}Na and ^{133}Cs study of cation adsorption on mineral surfaces : local environments, dynamics, and effects of mixed cations, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(24), 5199-5208
- KIM Y., CYGAN R.T. et KIRKPATRICK R.J. (1996), ^{133}Cs NMR and XPS investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(6), 1041-1052
- KIM Y., KIRKPATRICK R.J. et CYGAN R.T. (1996), ^{133}Cs NMR study of cesium on the surfaces of kaolinite and illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(21), 4059-4074
- KIRKPATRICK R.J., BROWN G.E., XU N. et CONG X. (1997), Ca X-ray absorption spectroscopy of C-S-H and some model compounds, *Advances in Cement Research*, **9**(33), 31-36
- KITAMURA A., YAMAMOTO T., MORIYAMA H. et NISHIKAWA S. (1996), Analysis of adsorption behavior of cesium onto quartz using electrical double layer model, *Journal of Nuclear Science and Technology*, **33**(11), 840-845
- KJELLANDER R. et MARCELJA S. (1984), Correlation and image charge effects in electric double layers, *Chemical Physics Letters*, **112**(1), 49-53
- KJELLANDER R. et MARCELJA S. (1986), Double-layer interaction in the primitive model and the corresponding Poisson-Boltzmann description, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1230-1232
- KJELLANDER R. et MARCELJA S. (1988), Attractive double-layer interactions between calcium clay particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **126**(1), 194-211
- KJELLANDER R., MARCELJA S., PASHLEY R.M. et QUIRK J.P. (1988), Double-layer ion correlation forces restrict calcium-clay swelling, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6489-6492
- KLUR I. (1996), Etude par RMN de la structure des Silicates de Calcium Hydratés, *Thèse*, Université Paris VI
- KLUR I., POLLET B., VIRLET J. et NONAT A. (1998), C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR, "*NMR Spectroscopy of Cement Based Materials*", Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 119-141.
- KOMARNENI S. et ROY D.M. (1981), Mechanisms of immobilization of nuclear waste elements by cement minerals, cement and mortar, *Cement and Concrete Research*, **11**, 789-794.
- KOMARNENI S. et ROY D.M. (1983), Tobermorites : a new family of cation exchangers, *Science*, **221**, 647-648.
- KOMARNENI S. et ROY D.M. (1985), New tobermorite cation exchangers, *Journal of Materials Science*, **20**, 2930-2936
- KRAEPIEL A.M.L., KELLER K. et MOREL F.M.M. (1998), On the acid-base chemistry of permanently charged minerals, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2829-2838

- KRAEPIEL A.M.L., KELLER K. et MOREL F.M.M. (1999), A model for metal adsorption on montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **210**, 43-54, et références incluses.
- LABOURIAU A., JOHNSTON C.T. et EARL W.L. (1997), Cation and water interactions in the interlamellae of a smectite clay, *Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Environ. Chem.*, 181-197
- LAMBERT J.-F. et PROST R. (1992), ^{39}K solid-state NMR studies of potassium tecto- and phyllosilicates: the in-situ detection of hydratable K^+ in smectites, *Clays and Clay Minerals*, **40**(3), 253-261
- LAPERCHE V., LAMBERT J.F., PROST R. et FRIPIAT J.J. (1990), High-resolution solid-state NMR of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica : ^{23}Na , ^{111}Cd and ^{133}Cs vermiculites, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8821-8831
- LE CHATELIER H. (1904), *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, Dunod, Paris.
- LECOQ X. (1993), Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction, *Thèse*, Université de Bourgogne.
- LEQUEUX N., MORAU A., PHILIPPOT S. et BOCH P. (1999), Extended X-ray absorption fine structure investigation of Calcium Silicate Hydrates, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(5), 1299-1306
- LINDMAN B. et FORSEN S. (1976), "*Chloride, Bromine and Iodine NMR, Physico-Chemical and Biological applications*", Springer-Verlag, Berlin.
- LIPPMAA E., MAGI M., SAMOSON A., ENGELHARDT G. et GRIMMER A.R. (1980), Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ^{29}Si NMR, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889-4893
- LOGNOT I, KLUR I. et NONAT A. (1998), NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al-substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions, "*NMR Spectroscopy of Cement Based Materials*", Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 189-196.
- LUBETKIN S.D., MIDDLETON S.R. et OTTEWILL R.H. (1984), Some properties of clay-water dispersions, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A 311**, 353-368
- MA W., BROWN P.W. et KOMARNENI S. (1996), Sequestration of cesium and strontium by tobermorite synthesized from fly ashes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(6), 1707-1710.
- MAGI M., LIPPMAA E., SAMOSON A., ENGELHARDT G. et GRIMMER A.R. (1984), Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 1518-1522
- MARMIER N., DELISEE A. et FROMAGE F. (1999), Surface complexation modeling of Yb(III) and Cs(I) sorption on silica, *Journal of Colloid and Interface Science*, **212**, 228-233
- MASSE S., ZANNI H., LECOURTIER J., ROUSSEL J.C. et RIVEREAU A. (1995), High temperature hydration of tricalcium silicate, the major component of Portland cement: a silicon-29 NMR contribution, *Journal de Chimie Physique*, **92**, 1861-1866

- MASSIOT D., BESSADA C., COUTURES J. P. et TAULELLE F. (1990), A quantitative study of ^{27}Al MAS NMR in crystalline YAG, *Journal of Magnetic Resonance*, **90**, 231-242
- MASSIOT D., THIELE H. et GERMANUS A. (1994), *Bruker Report*, **140**, 43
- MAY H.M., KINNIBURGH D.G. et JACKSON M.L. (1986), Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals : kaolinite and smectites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 1667-1677
- McBRIDE M.B. (1994) Mobility of small molecules in interlayers of hectorite gels : ESR study with an uncharged spin probe, *Clays and Clay Minerals*, **42**(4), 455-461
- McCULLOCH C.E., ANGUS M.J., CRAWFORD R.W., RAHMAN A.A. et GLASSER F.P. (1985), Cements in radioactive waste disposal : some mineralogical considerations, *Mineralogical Magazine*, **49**, 211-221
- MEHRING M. (1983), *High Resolution NMR in Solids*, Springer-Verlag, Berlin
- MOULIN I. (1999), Spéciation du plomb, du cuivre, du zinc, du chrome (III) et (VI) dans les hydrates de ciment, *Thèse*, Université d'Aix-Marseille.
- MOULIN I., STONE W.E.E., SANZ J., BOTTERO J.Y., MOSNIER F. et HAEHNEL C. (1999), Lead and zinc retention during hydration of tri-calcium silicate : a study by sorption isotherms and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Langmuir*, **15**(8), 2829-2835
- NACHBAUR L. (1997), Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise, *Thèse*, université de Bourgogne
- NACHBAUR L., NKINAMUBANZI P.-C., NONAT A. et MUTIN J.-C. (1997), Electrokinetic properties of C-S-H; relation with coagulation process, *Proceedings of Second RILEM Workshop on Hydration and Setting*, sous presse.
- NACHBAUR L., NKINAMUBANZI P.C., NONAT A. et MUTIN J.C. (1998), Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration, *Journal of Colloid and Interface Science*, **202**, 261-268.
- NOMA H., ADASHI Y., YAMADA H., NISHINO T., MATSUDA Y. et YOKOYAMA T. (1998), ^{29}Si MAS NMR spectroscopy of poorly crystalline C-S-H, "*NMR Spectroscopy of Cement Based Materials*", Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 160-168.
- NONAT A. et LECOQ X. (1998), The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C_3S hydration under controlled condition, "*NMR Spectroscopy of Cement Based Materials*", Edité par P. Colombet, A. R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 197-207
- OKADA Y., ISHIDA H. et MITSUDA T. (1994), ^{29}Si NMR spectroscopy of silicate anions in hydrothermally formed C-S-H, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 765-768
- OSCARSON D.W., WATSON R.L. et MILLER H.G. (1987), The interaction of trace levels of cesium with montmorillonitic and illitic clays, *Applied Clay Science*, **2**, 29-39

- OTTEWILL R.H. (1983), Chemistry of colloidal silicates and cements, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A310**, 67-78
- PARKHURST D.L. (1995), *User's guide to PHREEQC - a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations*, U.S. Geological survey, Water-resources Investigations Report 95-4227.
- PHILLIPS B.L., KIRKPATRICK R.J. et HOVIS G.L. (1988), ^{27}Al , ^{29}Si and ^{23}Na MAS NMR study of an Al, Si ordered alkali feldspar solid solution series, *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 262-275
- PITSCH H., LY J., STAMMOSE D., KABARE I. et LEFEVRE I. (1992), Sorption of major cations on pure and composite clayer materials, *Applied Clay Science*, **7**, 239-243
- POINSSOT C., BAEYENS B. et BRADBURY M.H. (1999), Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19/20), 3217-3227.
- PORION P., FAUGERE M.P., LECOLIER E., GHERARDI B. et DELVILLE A. (1998), ^{23}Na nuclear quadrupolar relaxation as a probe of the microstructure and dynamics of aqueous clay dispersions : an application to laponite gels, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3477-3485
- RAJEC P., SUCHA V., EBERL D.D., SRODON J. et ELSASS F. (1999), Effect of illite particle shape on cesium sorption, *Clays and Clay Minerals*, **47**(6), 755-760
- RICHARDSON I.G. (1999), The nature of C-S-H in hardened cements, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1131-1147
- RICHARDSON I.G. et GROVES G.W. (1992), Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes, *Cement and Concrete Research*, **22**, 1001-1010
- RICHARDSON I.G. et GROVES G.W. (1993), The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **23**, 131-138
- RICHARDSON I.G., BROUGH A.R., GROVES G.W. et DOBSON C.M. (1994), The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (CSH) phase, *Cement and Concrete Research*, **24**(5), 813-829
- RUTHERFORD D.W., CHIOU C.T. et EBERL D.D. (1997), Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, **45**(4), 534-543
- SAROTT F.A., BRADBURY M.H., PANDOLFO P. et SPIELER P. (1992), Diffusion and adsorption studies on hardened cement paste and the effect of carbonation on diffusion rates, *Cement and Concrete Research*, **22**, 439-444.
- SAWHNEY B.L. (1970), Potassium and cesium ion selectivity in relation to clay mineral structure, *Clays and Clay Minerals*, **18**, 47-52
- SAWHNEY B.L. (1972), Selective sorption and fixation of cations by clay minerals : a review, *Clays and Clay Minerals*, **20**, 93-100

- SCHOONHEYDT R.A. (1995), *Mineral Surfaces*, Edité par D.J. Vaughan et R.A.D. Patrick (Chapman & Hall, Londres), *chapitre 9 (Clay mineral surfaces)*, 303-332
- SMITH J. et BLACKWELL C.S. (1983), Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs, *Nature*, **303**, 223-225
- SONNEFELD J. (1995), Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions. Part II. Evaluation of the surface charge density constants, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 932-938
- SONNEFELD J., GOBEL A. et VOGELSBERGER W. (1995), Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions. Part I. Experimental results, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 926-931
- SPITZER J.J. (1992), Electrostatic calculations on colloids with planar and spherical charge distributions, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 1147-1158
- SPOSITO G. (1980), Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **44**, 652-654
- SPOSITO G. (1989), Surface reactions in natural aqueous colloidal systems, *Chimia*, **43**, 169-176
- STADE H. (1980), Structure of I11-crystallized calcium hydrogen silicates. II. A phase consisting of poly- and disilicate, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **470**, 69-83
- STADE H. et WIEKER W. (1980), Structure of I11-crystallized calcium hydrogen silicates. I. Formation and properties of an I11-crystallized calcium hydrogen disilicate phase, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **466**, 55-70
- STADE H., GRIMMER A.R., ENGELHARDT G., MAGI M. et LIPPMAA E. (1985), Structure of I11-crystallized calcium hydrogen silicates. VII. Solid-state silicon-29 NMR studies on C-S-H (di, poly), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **528**, 147-151
- STAUNTON S. et ROUBAUD M. (1997), Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite : effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid, *Clays and Clay Minerals*, **45**(2), 251-260
- STRONACH S.A. et GLASSER F.P. (1997), Modelling the impact of abundant geochemical components on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25°C : Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻, *Advances in Cement Research*, **9**(36), 167-181
- SWARTZEN-ALLEN S.L. et MATIJEVIC E. (1974), Surface and Colloid Chemistry of clays, *Chemical Reviews*, **74**(3), 385-400 et références incluses.
- TADROS T.F. et LYKLEMA J. (1968), Adsorption of potential-determining ions at the silica-aqueous electrolyte interface and the role of some cations, *J. Electroanal. Chem.*, **17**, 267-275
- TAYLOR H. F. W. (1997), *Cement Chemistry*; 2^{ème} édition ; Edition Thomas Telford : Londres.
- TAYLOR H.F.W. (1986), Proposed structure for calcium silicate hydrate gel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6), 464-467

- TAYLOR H.F.W. (1993), Nanostructure of C-S-H : current status, *Advances in Cement-Based Materials*, **1**, 38-46
- TEMPLEMAN G.J. et VAN GEET A.L. (1972), Sodium magnetic resonance of aqueous salt solutions, *Journal of the American Chemical Society*, **94**(16), 5578-5582
- THOMAS F., MICHOT L.J., VANTELON D., MONTARGES E., PRELOT B., CRUCHAUDET M. et DELON J.F. (1999), Layer charge and electrophoretic mobility of smectites, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **159**, 351-358
- THOMPSON (1984), ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals, *Clay Minerals*, **32**, 229-236
- TSUJI M. et KOMARNENI S. (1989), Alkali metal ion exchange selectivity of Al-substituted tobermorite, *Journal of Material Research*, **4**, 698-703.
- VAN DAMME H., PELLENQ R. et DELVILLE A. (1998), La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire, *Revue Française de Génie Civil*, **2**(7), 767-779
- VANDERHART, D. L. (1996), Magnetic susceptibility and high resolution NMR of liquids and solids, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Edité par D. M. Grant and R. K. Harris ; Wiley : Chichester, Angleterre ; **5**, 2938-2946.
- VIEHLAND D., LI J.F., YUAN L.J. et XU Z. (1996), Mesostructure of calcium silicate hydrate (CSH) gels in Portland cement paste : short-range ordering, nanocrystallinity, and local compositional order, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(7), 1731-1744
- VIRLET J. (1996), Line narrowing methods in solids, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, Edité par D.M. Grant et R.K. Harris ; Wiley : Chichester, Angleterre ; **4**, 2694-2711
- WEISS C.A., ALTANER S.P. et KIRKPATRICK R.J. (1987), High-resolution ^{29}Si NMR spectroscopy of 2:1 layer silicates : correlations among chemical shift, structural distortions, and chemical variations, *American Mineralogist*, **72**, 935-942
- WEISS C.A., KIRKPATRICK R.J. et ALTANER S.P. (1990), The structural environments of cations adsorbed onto clays : ^{133}Cs variable-temperature MAS NMR spectroscopic study of hectorite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 1655-1669
- WEISS C.A., KIRKPATRICK R.J. et ALTANER S.P. (1990), Variations in interlayer cation sites of clay minerals as studied by ^{133}Cs MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy, *American Mineralogist*, **75**, 970-982
- WOESSNER D.E. et SNOWDEN B.S. (1968), A study of the orientation of adsorbed water molecules on montmorillonite clays by pulsed NMR, *Journal of Colloid and Interface Science*, **30**(1), 54-68
- WOESSNER D.E. et SNOWDEN B.S. (1968), NMR doublet splitting in aqueous montmorillonite gels, *The Journal of Chemical Physics*, **50**(4), 1516-1523
- WOWRA O. et SETZER M.J. (1997), Sorption of chlorides on hydrated cements and C_3S pastes, *Frost Resistance of Concrete*, Edité par M.J. Setzer et R. Auberg, Londres, 146-153

- WU Z.Q. et YOUNG J.F. (1984), The hydration of tricalcium silicate in the presence of colloidal silica, *Journal of Materials Science*, **19**, 3477-3486
- XU Z. et VIEHLAND D. (1996), Observation of mesostructure in calcium silicate gels of Portland cement, *Physical Review Letters*, **77**(5), 952-955
- XUE X. et STEBBINS J.F. (1993), ^{23}Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses, *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 297-307
- YOUNG J.F. (1988), Investigations of calcium silicate hydrate structure using silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(3), C118-C120
- YU P., KIRKPATRICK R.J., POE B., McMILLAN P.F. et CONG X. (1999), Structure of calcium silicate hydrates (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(3), 742-748

Articles et communications

❖ Publications (dans des journaux avec comité de lecture)

1. P. FAUCON, J.-C. PETIT, J. MINET, H. VIALDIS, *Iron in the CaO-SiO₂-H₂O system*, Mineralogical Magazine, volume 62A, 438-439 (1998).
2. H. VIALDIS, P. FAUCON, A. NONAT, J.-C. PETIT, *Interaction between salts (NaCl, CsCl) and Calcium Silicate Hydrates (C-S-H)*, Journal of Physical Chemistry B, volume 103, n° 25, 5212-5219 (1999).
3. H. VIALDIS-TERRISSE, A. NONAT, J.-C. PETIT, *Zeta potential study of Calcium Silicate Hydrates interacting with alkaline cations*, Journal of Colloid and Interface Science (accepté).

❖ Actes de congrès

4. H. VIALDIS, P. FAUCON, J.-C. PETIT, J. VIRLET, A. NONAT, *Analogy between Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) and Clays : study of cation fixation at the C-S-H surface*, British Ceramic Proceedings, N° 60 (volume 1), page 271 ; Editeur : University Presse, Cambridge, 1999 (Brighton, Angleterre, 20-24 juin 1999).

❖ Communications internationales orales

5. H. VIALDIS*, P. FAUCON, J.-C. PETIT, A. NONAT, F. BRUNET, J. VIRLET, *NMR study of cationic interactions with Calcium Silicate Hydrates (C-S-H)*, 11^{ème} Colloque Franco-Polonais "Reactivity of Materials", Chalon sur Saône, France, 7-9 septembre 1998.
6. H. VIALDIS*, P. FAUCON, J.-C. PETIT, J. VIRLET, A. NONAT, *Analogy between Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) and Clays : study of cation fixation at the C-S-H surface*, 6th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Brighton, Angleterre, 20-24 juin 1999.

❖ Communications internationales affichées

7. H. VIALDIS*, P. FAUCON, J.-C. PETIT, F. BRUNET, J. VIRLET, F. ADENOT, C. RICHET, C. LE CALLONNEC, A. NONAT, T. CHARPENTIER, *Cation fixation in the nanoporous structure of Calcium Silicate Hydrates (C-S-H)*, Première conférence internationale "Inorganic Materials", Versailles, France, 16-19 septembre 1998.
8. H. VIALDIS*, P. FAUCON, J.-C. PETIT, A. NONAT, C. LE CALLONNEC, *Analogy between Calcium Silicate Hydrates and Smectites towards Cesium retention*, European Union of Geosciences, Strasbourg, France, 28 mars - 1^{er} avril 1999.

9. H. VIAL LIS*, P. FAUCON, J.-C. PETIT, C. LE CALLONNEC, C. RICHEL, A. NONAT, *Cationic adsorption at the surface of Calcium Silicate Hydrates (C-S-H)*, Gordon Research Conference intitulée "Chemistry and Physics of Cement-based Materials", Barga, Italie, 9-14 mai 1999.

❖ Communications nationales affichées

10. H. VIAL LIS*, P. FAUCON, J.-C. PETIT, A. NONAT, F. ADENOT, J. VIRLET, *Interaction des sels (CsCl, NaCl, LiCl) avec les Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H)*, Journées annuelles du Groupement Français de la Céramique, Cadarache, France, 3-4 février 1998.
11. H. VIAL LIS*, *Adsorption d'espèces cationiques à la surface des Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H)*, VIII^{èmes} journées de l'Ecole Doctorale "Louis Pasteur" des universités de Bourgogne et de Franche-Comté, en lien avec la Société Française de Chimie, Dijon, France, 17-18 mai 1999.
12. H. VIAL LIS-TERRISSE*, P. FAUCON, J.-C. PETIT, C. LE CALLONNEC, C. RICHEL, A. NONAT, *How do cesium and sodium interact with Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) ?*, École d'été CNRS sur les Matériaux Poreux Désordonnés (Organisateurs : J.-P. Korb, École Polytechnique et P. Lévit, Université d'Orléans), Les Houches, France, 3-8 octobre 1999.
13. H. VIAL LIS-TERRISSE*, A. NONAT, J.-C. PETIT, P. FAUCON, *Solid-state NMR study of the interaction between Alkaline Chlorides and Calcium Silicate Hydrates (C-S-H)*, NMR Conference on Applications in Earth Sciences (British RF Spectroscopy Group), Cambridge, Angleterre, 27-28 mars 2000.
14. H. VIAL LIS-TERRISSE*, A. NONAT, J.-C. PETIT, *Interaction entre les Silicates de Calcium Hydratés (C-S-H), constituants principaux de la pâte de ciment, et les chlorures d'alcalins ; analogie avec les argiles*, 5^{èmes} Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, École Polytechnique de Palaiseau, France, 10-12 mai 2000.