

PYRITE, MATIERE ORGANIQUE ET TRAITEMENT DE SOL FONT MAUVAIS MENAGE SUR L'A28

PYRITE, AND ORGANIC MATTER DO NOT FIT WITH SOIL TREATMENT ON HIGHWAY A28

Yasmina BOUSSAFIR¹, Mohammed BOUSSAFIR²

1 Institut Français des Sciences et Technologie pour le Transport, l'Aménagement et les Réseaux, Marne la Vallée, France

2 ISTO OSUC Université, Orléans la Source, France

RÉSUMÉ — La caractérisation du palynofaciès est couramment pratiquée en pétrologie organique et notamment dans l'étude des roches pétroligènes car elle permet l'identification des matières organiques présentes dans les échantillons de roches mères. Cette pratique n'est pas du tout utilisée dans les essais classiquement mis en œuvre dans les reconnaissances d'infrastructures mais une expertise réalisée sur un cas de pathologie de marnes traitées aux liants hydrauliques a permis de montrer son intérêt pour détecter les matériaux pouvant poser des problèmes de gonflement par formation d'ettringite secondaire. Cette étude a été menée dans le cadre de la réalisation des terrassements de l'autoroute A28 Le Mans–Rennes, après que des gonflements importants aient détérioré la couche de forme réalisée avec les déblais du projet. Ce travail fera le point sur l'intérêt de quantifier les minéraux perturbateurs de prise d'un sol autrement que par des analyses chimiques et de rappeler les mécanismes de formation des ettringites secondaires à l'origine de pathologie de type gonflement.

ABSTRACT — Characterization of Palynofacies is commonly practiced on organic petrology especially by petroleum industry as it allows the identification of organic matter present in the samples of petroleum source rocks. This practice is not usual in the typical geotechnical studies for infrastructures of work road floor. An expert report on a case of pathology appeared on marl treated with hydraulic binders has shown the interest of this methodology for detecting materials that could produce swelling problems after the precipitation of secondary ettringite. This study was conducted after building capping layer of the A28 highway (between Le Mans and Rennes - France), where significant swelling have deteriorated the layer performed with cuts of the project. The presentation will focus on this technique that allows detecting disruptive material (organic matter, pyrite and gypsum), otherwise than by chemical soil analysis, that can perform secondary ettringites causing such swelling-type pathology.

1. Introduction

L'Autoroute A28 est une autoroute concédée au réseau Cofiroute (actuellement Vinci autoroute) qui relie Le Mans à Rennes. Les terrassements se sont déroulés entre 1997 et 1999. En 1998, la couche de forme a été réalisée en valorisant les déblais du site par un traitement mixte chaux-liant hydraulique. Les études préalables à ces travaux se sont déroulées entre décembre 1997 et avril 1998. Elles ont permis de définir notamment les dosages en liants nécessaires à la classification mécanique du matériau traité (soit 1% de chaux vive et 8% de liant hydraulique routier de marque Ligex 111M10).

Entre juin et août 1998, les travaux de la couche de forme proprement dite se sont bien déroulés, mais dès septembre 1998 des désordres importants se manifestent à la surface de certaines sections (entre Le Mans et Maresche) quelque fois quinze jours à peine après leur mise en œuvre, d'autres fois plusieurs mois plus tard, déclenchant dans la foulée des investigations complémentaires et des expertises. Les gonflements, fissurations, perte de prise ont totalement détérioré cette couche entrant dans le dimensionnement de la chaussée (voir figure 1).



Figure 1 : manifestation des désordres (Source : Laboratoire Central de Morangis, Vinci Construction)

Les expertises réalisées (Havard, 1999, Baryla et al., 2000) mettent rapidement en évidence le lien entre la présence de formes de soufre dans les matériaux naturels des déblais et la formation secondaires de minéraux secondaires de type Thaumasite ou Ettringite qui perturbent totalement le déroulement normal de la prise hydraulique.

2. Localisation du site et désordre constaté sur la chaussée

Le tracé de l'A28 se situe au droit des formations marneuses du Callovien et les terrassements ont créé des déblais dans les marnes brun-beige en surface et gris-noir en profondeur. Le déblai principalement concerné par ce travail est identifié comme étant le déblai D10, situé au moment du chantier entre les points kilométriques PK 37,400 et 38,000. Les matériaux sont localisés en altimétrie entre la cote NGF +76,00 et +81,00 m. Les désordres ont affecté des portions de couche de forme de l'A28 entre les PK 38,050 et 42,825, à droite et à gauche du tracé.

Plusieurs analyses ont été menées afin d'identifier l'origine des désordres (Havard, 1999 ; Boussafir, 2000 ; Maggion et al., 2001). Il ressort de ces études que les marnes situées dans ces déblais sont composées à 30% d'argiles de type illites-smectites présentant un potentiel de gonflement très important en présence d'eau. Ainsi après des essais classiques d'immersion dans l'eau de matériaux compactés dans des moules C.B.R. (NF P94-078), le gonflement peut atteindre des valeurs de 4%. Les mêmes éprouvettes conservées à 40°C présentent des pourcentages de gonflement encore plus importants, de l'ordre de 6%.

Des éprouvettes confectionnées pour des essais menés selon la norme NF P94-100 (test d'aptitude au traitement) montrent des gonflements volumiques G_v compris entre 12 et 16% (le comportement du matériau est réputé douteux pour une valeur de gonflement supérieure à 5%, et inadapté lorsque la valeur dépasse 10%) (Figure 2). Les études menées sur les marnes traitées à la chaux seule, aux liants hydrauliques seuls et par des mélanges chaux-liants hydrauliques ont montré que les gonflements ne sont pas annihilés par le traitement.

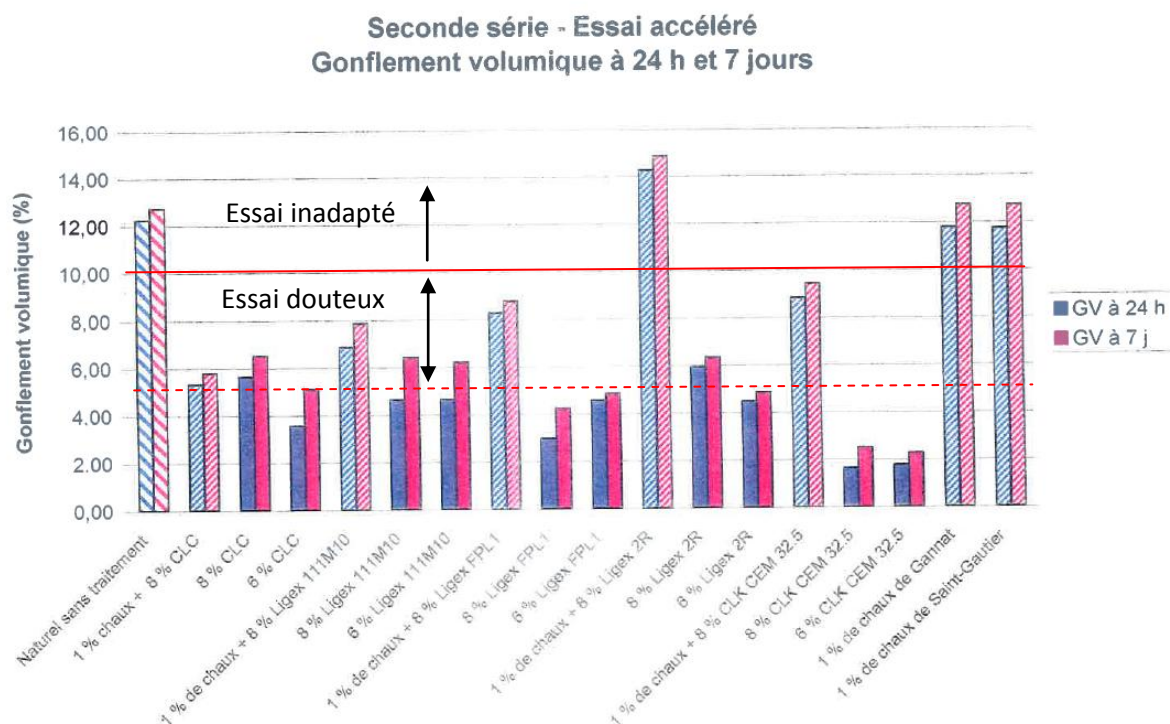


Figure 2 : mesure des gonflements volumiques en % (selon NF P94-100) sur des échantillons traités avec différents liants et différents dosages (en abscisse).

L'incorporation de chaux a tendance à aggraver les phénomènes de gonflements. Les liants hydrauliques ont des actions variables selon leur composition mais en règle générale ils arrivent à faire diminuer le potentiel gonflant. Le ciment seul n'est donc pas responsable des désordres constatés sur la couche de forme (Maggion et al., 2001).

Des analyses réalisées sur ces matériaux montrent la présence de minéraux secondaires de type Ettringite et Thaumasite au sein de la matrice minérale

(
Figure 3). Les expertises menées par le laboratoire Calcia (Maggion et al., 2001) concluent que ce sont les minéraux de la matrice minérale eux-mêmes qui sont responsables de la formation de ces phases cristallines secondaires, au contact avec les liants hydrauliques mais pas avec la chaux. Bien que présents en grande quantité et souvent preuve d'une réaction préjudiciable à la qualité du traitement, ces nouvelles phases minérales n'expliquent pas seules les problèmes de gonflement, qui sont bien en grande majorité liés aux argiles gonflantes. Il était néanmoins très intéressant d'étudier leur origine.

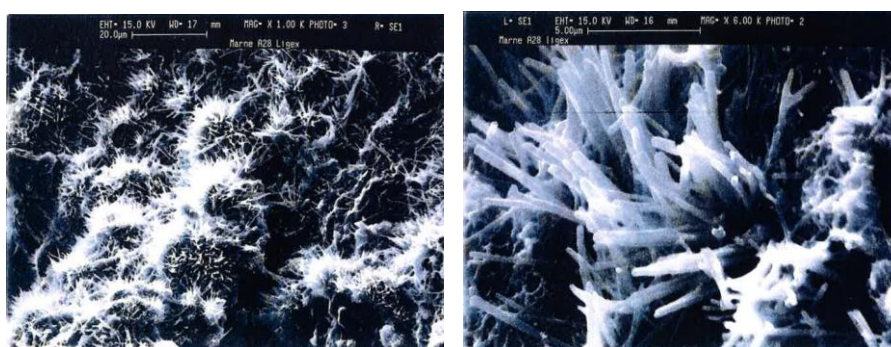


Figure 3 : observation au MEB d'un échantillon de marne traitée au liant hydraulique à deux échelles d'observation : 20 et 5 µm (Maggion et al., 2001).

Le soufre, la silice et l'aluminium produit sont nécessaires pour former ces phases cristallines. Une partie du soufre provient du liant, une autre partie de la marne, tout comme la silice et l'alumine. Les éléments chimiques disponibles immédiatement se combinent pour former des phases cimentaires qui rigidifient le matériau. Les études menées sur le palynofaciès permettent de bien comprendre l'origine du soufre contenu dans la marne ayant contribué à la formation des phases cristallines secondaires pathologiques car préjudiciables à la qualité de la prise hydraulique lors d'un traitement de sols. L'objectif est de montrer l'intérêt de l'approche géologique dans la compréhension des phénomènes et trouver le rôle joué par les sulfures et/ou la matière organique dans le développement de phases cristallines secondaires.

3. Méthodologie appliquée : Le palynofaciès

Le palynofaciès est une méthode de pétrographie organique permettant l'observation en microscopie photonique de la MO isolée des sédiments par acidolyse et montée entre lames et lamelles. Ces observations permettent de décrire le contenu organique totale et les sulfures métalliques associés.

Les traces de vie passées sont conservées de manière remarquable dans les roches fossilifères mais la matière organique (MO) à proprement parler n'est conservée que dans certaines formation comme les roches pétroligènes, les roches charbonneuses et d'une façon générale dans les formations de couleur noire (5% de matière organique est suffisante pour colorer en noir un échantillon de sol ou de roche). La MO sédimentaire n'est souvent pas visible à l'œil nu. Elle n'est que rarement conservée dans des milieux bien définis quand le taux de dégradation et de recyclage biologique dans le milieu est inférieur aux taux de production et de transfert de la MO vers l'interface eau sédiments. C'est le cas par exemple des environnements anoxiques. Dans ces environnements une partie des MO dites métabolisables est utilisée par les bactéries sulfato-réductrices : ces dernières utilisent la matière organique comme source d'énergie et les sulfates de l'eau de mer comme source d'oxygène. Les sulfates de l'eau de mer sont réduits en sulfures qui précipitent en s'associant au fer pour générer de la pyrite (Boussafir et al, 1994, 1995). Cette pyrite (Figure 4) est dans la majorité des cas framboïdale. Les framboïdes sont des petites sphères formées par un agglomérat de microcristaux de pyrites. Ils sont soit isolés soit groupés en amas. La taille des framboïdes varie entre 2 et 5 μm , celle des amas peut atteindre les 30 μm (10 à 20 μm en moyenne). Ce type de pyrite est souvent rencontré dans les sédiments riches en matières organiques notamment dans les roches mères pétroligènes de types argileuses. Il s'agit là d'une expression d'une partie de la MO dégradée en milieu anoxique. Une partie des sulfures s'intègre à la MO pour former des composés organo-soufrés (thiols et thiophène) La pyrite s'oxyde, grâce au liquide interstitiel oxydant, en sulfate qui précipite sous forme gypse en présence de calcium (Figure 7 c).

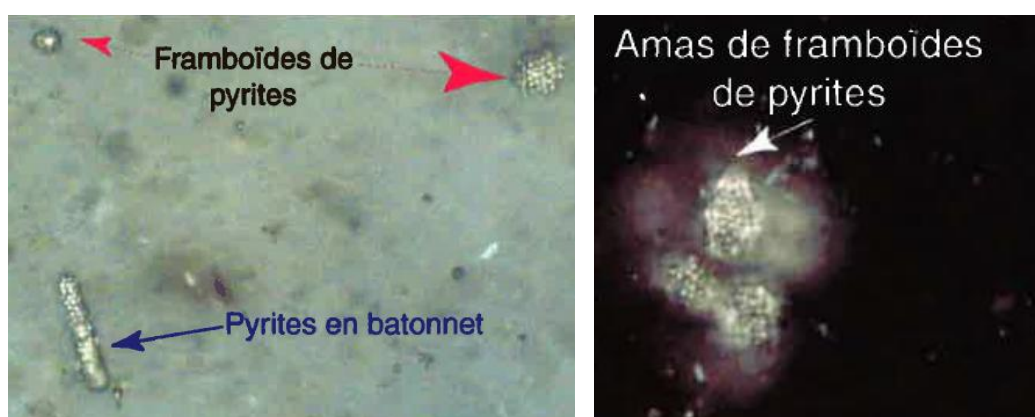


Figure 4 : pyrite observée dans le palynofaciès des échantillons de marne, en lumière incidente (les sulfures apparaissent avec une forte réflectance). Largeur de la photo = 100 μm

La matière organique sensu stricto préservée dans le sédiment après diagenèse se retrouve dans le palynociès sous la forme de fractions figurées. Elle représente des formes héritées d'organismes ou d'une partie d'organisme connu et des fractions organiques dites amorphes (Figure 6), fruit de la diagenèse sédimentaire comprenant : une matière organique amorphe orangée gélifiée bien préservée de l'oxydation et de la biodégradation, et une matière organique amorphe brunâtre avec une texture plus hétérogène d'aspect grumeleux.

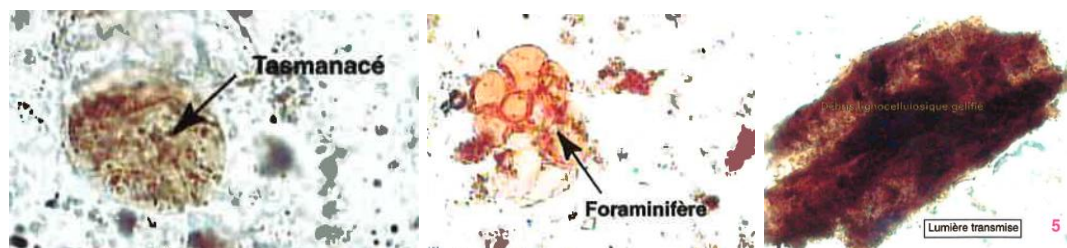


Figure 5 : exemples de matière organique figurée présente dans les marnes du Callovien (observation en lumière transmise) - de gauche à droite : tasmanacé, foraminifère, débris lignocellulosique gélifié. Largeur de la photo = 100µm



Figure 6 : exemple de matière organique amorphe gélifiée (orangée) et grumeleuse (brune). Largeur de la photo = 100µm

4. Résultats des observations

La quantification des différentes particules présentes dans le palynofaciès de quatre échantillon à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO, UMR 7327 du CNRS) permet d'apporter un certain éclairage quand à la source du soufre à l'origine des minéraux de type Ettringite et Thaumassite. Les échantillons étudiés sont :

- MNT1 : marne naturelle gris-noir du déblai D10 (PK 37,850, NGF 76,00m) ;
- MNT2 : marne naturelle brune du déblai 10 (PK 37,850, NGF 83,30m) ;
- MT1 : échantillon provenant de la couche de forme traitée à 1% de chaux et 8% de Ligex 111M10 (PK 39,250 côté droit), ayant été détruite ;
- MT2 : échantillon de couche de forme traitée à 1% de chaux et 8% de Ligex 111M10 (PK 34,500) conservée en place.

Les valeurs du Tableau 1 illustrent la diversité de la matière organique totale (MOT) par évaluation quantitative relative sur chaque palynofaciès. Dans les paragraphes qui suivent, les descriptions des palynofaciès de chaque échantillon sont complétées par les observations au Microscope Electronique à Balayage.

Tableau 1 : détail de l'analyse quantifiée (relative) du palynofaciès et de la matière organique totale (MOT) pour chaque échantillon

	MNT1	MNT2	MT1	MT2
MOT (y.c. les sulfures totaux) (en mg)	334,7	51,0	85,0	46,6
Sulfures totaux (%)	43,1	3,0	5,0	10,0
Matière organique amorphe grumeleuse (%)	25,0	21,0	traces	9,7
Matière organique amorphe gélifiée (%)	15,1	42,0	25,0	15,3
Débris organiques oxydés (%)	< 2,0	32,0	65,0	63,0

4.1. Description du palynofaciès des marnes gris-noir (échantillon MNT1)

Ces matériaux sont ceux susceptibles de poser le plus de problème en présence d'un liant hydraulique car les valeurs de gonflement volumique mesurées à l'essai d'aptitude au traitement sont très largement au-delà des valeurs admissibles. En plus d'une dominance très nette des sulfures de fer essentiellement sous forme pyritiques (FeS₂) cet échantillon est très riche en quantité et en diversité de particules organiques. La pyrite framboïdale est la forme la plus abondante. La forme microcristalline cubique de très petite taille (2 à 3µm) et les amas pyritiques en bâtonnets (10µm) sont très peu représentés. Les autres éléments majoritaires de MO sont la matière organique grumeleuse et la matière organique amorphe.

Les observations MEB montrent une composition pour l'essentiel d'argiles en paillettes présentant une bonne cristallinité (b et d). Les carbonates sont d'origine détritique et bio détritique. La pyrite est présente en grande quantité souvent incluse dans des tests planctoniques carbonatés (a). D'autre forme de pyrite sont incluses entre les feuillets des minéraux argileux (b).

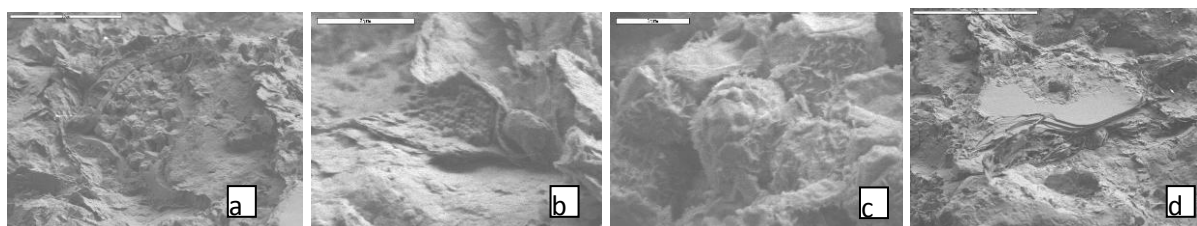


Figure 7 : échantillon MNT1 : a) test carbonaté rempli de framboïde de pyrite, b) pyrite incluse dans l'espace interfolaire de minéraux argileux, c) pyrite recouverte du produit d'altération (gypse), d) minéral argileux bien cristallisé

L'observation en détail de la pyrite montre qu'elle est dans un stade d'altération avancé (c) avec une pellicule assez épaisse de sulfate de calcium (gypse) couvrant tous les framboïdes de pyrites. C'est le seul échantillon qui présente cette richesse en sulfure et en produits d'altération météorique. Aucun minéral fibreux n'a été observé.

4.2. Description du palynofaciès des marnes brun-beige (échantillon MNT2)

Ces matériaux naturels, bien qu'extraits du même déblai, n'ont a priori pas posé de problème au traitement (ou moins). L'observation montre que cet échantillon est pauvre en matière organique et moins diversifié que le précédent. Très faiblement présents sur la lame, les éléments du palynofaciès sont composés de matière organique gélifiée et de débris oxydés opaques (Tableau 1). Les sulfures métalliques sont quasiment absents du comptage. Le peu de sulfure métallique observé en lumière incidente, se présente en fraction microcristalline très fine.

L'observation au MEB de cet échantillon (Figure 8) montre un aspect et une granulométrie radicalement différents de ceux de l'échantillon marneux MNT1. Les carbonates sont essentiellement détritiques et se présentent soit en grains soit en calcispères (a et b). Toutefois la participation des carbonates biogénique (c) n'est pas négligeable. On retrouve des coccolites et divers fragments bien organisés de plancton carbonaté. La fraction argileuse est essentiellement d'origine détritique et se présente uniquement sous la forme feuillets (d).

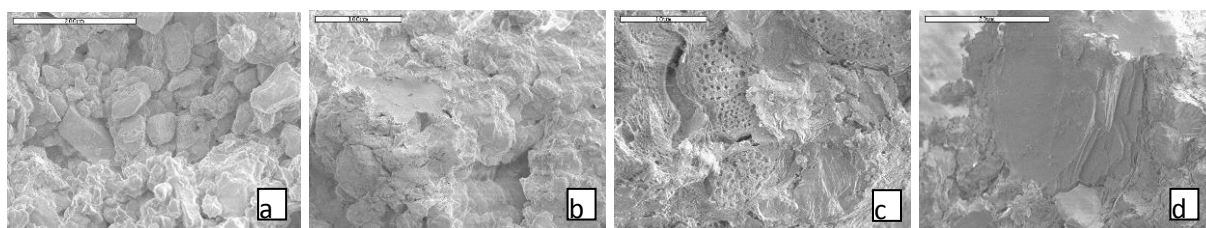


Figure 8 : échantillon MNT2 : a et b) pellets carbonatés et calcispères dans une matrice carbonatée, c) tests carbonatés, d) minéral argileux bien cristallisé

Cet échantillon est dans son ensemble assez homogène et n'a pas révélé au cours de ces observations MEB la présence de sulfures métalliques, de sulfates de calcium ni d'argiles fibreuses de néoformation.

4.3. Description du palynofaciès des marnes traitées puis détruites (MT1)

Les échantillons de marnes traitées à 1% de chaux vive et 8% de liant hydraulique routier ont présenté de très nombreux désordres. Les observations montrent comme pour MNT2 une pauvreté en matière organique et de faible diversité (Tableau 1). Les fractions figurées sont représentées essentiellement par des débris détritiques opaques, oxydés ou fusinisés (assez dominants), quelques mégaspores et tasmanacés. Les débris lignocellulosiques gélifiés, les restes d'algues et les spores sont quasi absents. La fraction de matière organique amorphe est moins représentée par rapport aux échantillons précédents. Cet échantillon est aussi pauvre en sulfures. Seule la forme framboïdale a été observée, mais avec une abondance très faible.

L'observation au MEB de la marne traitée MT1 (figure 8 a-d) montre en plus des particules carbonatées détritiques et biogéniques et des paillettes argileuses, la présence très abondante de minéraux filamenteux (b). Ces minéraux filamenteux semblent se développer dans les espaces inter-grains (c) et sont vraisemblablement d'origine secondaire. Quelques nano-cristaux de gypse tapissant les grains de quartz

ont également été observés (d). Les analyses réalisées sur les fibres montrent une composition de silicates de types argileux.

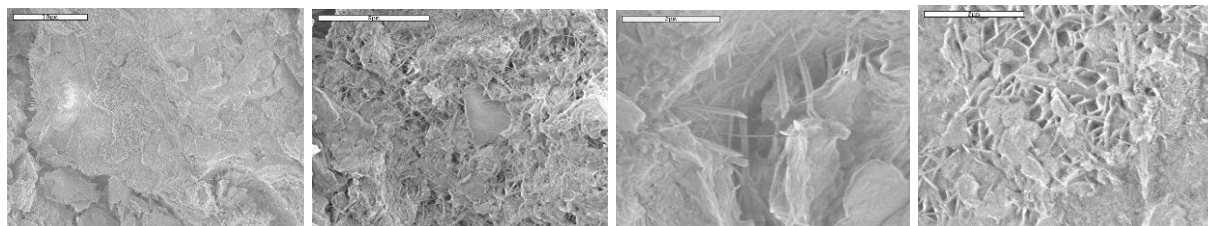


Figure 9 : échantillon MT1 : a) vue d'ensemble à deux échelles différentes, c) détail des minéraux fibreux aciculaires (type Ettringite), d) précipitation secondaire de sulfate de calcium (gypse) sur un grain de quartz détritique

4.4. Description du palynofaciès des marnes traitées conservées en place (MT2)

Les observations palynofaciès montrent que là encore on obtient un résidu organique en assez faible quantité. Les fractions figurées représentées essentiellement par des débris détritiques opaques, oxydés ou fusinisés sont largement dominants, avec quelques pollens et spores. Les tasmanacés, les débris lignocellulosiques gélifiés, les restes d'algues n'ont pas été observés. La fraction de matière organique amorphe est moins représentée par rapport aux échantillons précédents. Cet échantillon est assez pauvre en sulfures, mais reste plus riche que les échantillons MNT2 et MT1. La forme framboïdale a été observée sur lame et domine les autres formes de pyrites notamment microcristallines fines.

L'observation au MEB de cet échantillon montre une apparence granulométrique riche en particules carbonatées détritiques et argiles en paillette (figure 8 a, b). Les clichés c et d illustrent la seule plage observée dans cette marne traitée contenant des minéraux filamenteux. Dans cet échantillon des structures similaires à la cristallisation gypseuse en rose de sable sont observées mais les analyses EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) montrent une composition de type siliceuse. Aucune forme de sulfure ou de sulfate n'a été observée : ils sont présents mais en quantité suffisamment faible pour ne pas être observés sur cet échantillon.

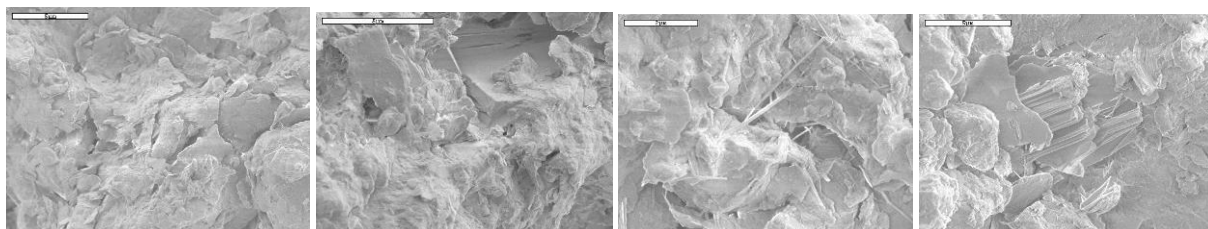


Figure 10 : échantillon MT2 : a et b) vue d'ensemble de l'échantillon composé d'argile, de carbonate et de grains de quartz détritiques, c et d) rares minéraux fibreux aciculaires observés

5. Interprétations et conclusions

Les marnes du déblai D10 de l'A28 sont constituées de deux gisements de natures différentes. Les marnes situées en tête du déblai, de couleur claires, sont globalement composées de marnes détritiques, pauvres en matière organique et sulfures. Les marnes du fond du déblai, de couleur foncée, sont très riches en argiles, en matière organique et en sulfures. Les pathologies liées au réemploi des marnes en couche de forme sont dues essentiellement au gonflement des argiles contenues dans les marnes de couleur foncée. Il a été également constaté un développement de minéraux fibreux secondaires après traitement, phénomène préjudiciable à la qualité de la prise hydraulique.

Les observations menées dans cette étude permettent de dégager un schéma général expliquant la formation d'Ettringite ou Thaumasite secondaire. Ces conclusions sont également confirmées par une étude similaire menée en 2007 sur des cas similaires (Boussafir, 2007).

Les marnes contiennent tous les éléments nécessaires à la formation de minéraux fibreux secondaires préjudiciables à la durabilité du traitement. En présence de liants ou de chaux, la germination et la croissance de ces minéraux par réaction sulfatique nécessite des réservoirs d'Alumine, de Silice et de Soufre disponibles. L'Alumine et la Silice sont en général largement disponibles dans les milieux argileux (c'est en général le cas selon la littérature à partir de 10 % d'argiles). Par contre le Soufre ne l'est pas forcément et peut donc être limitant. Il est donc intéressant de rechercher l'origine du Soufre à l'origine de la croissance de ces minéraux secondaires.

L'étude montre que le Soufre provient en majeure partie de la Matière Organique dite Totale (MO + sulfures), principalement par oxydation des sulfures (pyrite) et des sulfates (gypse) disponibles. Il est intéressant de remarquer ici que le gypse n'est pas natif mais provient de l'altération de la pyrite contrairement à des dépôts évaporitiques où l'association des argiles néoformées et du gypse sont assez courante et sont donc d'origine sédimentaire. L'oxydation de la pyrite produit dans notre cas des oxydes de fer et des sulfates qui en présence de calcium forment du gypse secondaire. Les fractions de Matière Organique Amorphe, moins importantes contribuent également après oxydation à libérer des sulfates dans les solutions interstitielles.

Le soufre ainsi libéré de façon secondaire pourra ainsi entraîner la réaction sulfatique et la croissance de l'Ettringite. Il est communément admis dans le milieu sédimentaire que les liquides interstitiels jouent un rôle important dans la diagenèse organominérale. Ces liquides jouent souvent un double rôle : (1) un rôle de fluide oxydant permettant la dissolution de certaines fractions instables (la pyrite, le gypse, la matière organique amorphe) et (2) un rôle de transport mais également de milieu de germination et de croissance de minéraux de néoformation. La teneur en eau peut donc être un facteur limitant ou un frein au processus.

Les dosages en Soufre total ou les essais d'aptitudes au traitement, fournissent une approche permettant d'éviter les déboires rencontrés sur l'A28, mais il subsiste des incertitudes à l'issue de ces résultats. Il semble évident à la suite de ce travail que l'approche géologique, grâce à la pétrographie organique et à l'observation microscopique, est également une méthode efficace pour anticiper ces situations. Il

reste encore à décliner des méthodes, basées sur ces retours d'expériences, qui puissent s'appliquer de manière simple et facile lors des études de terrassement.

Remerciements

Les auteurs remercient le Laboratoire Central de GTM (Monsieur Gavois) pour son aimable autorisation à communiquer et pour leur avoir fourni les documents nécessaires à la bonne compréhension de ce sujet.

Références bibliographiques

- Afnor (1999) NF P94-100. Sols : Reconnaissance et Essais – Matériaux traités à la chaux et/ou aux liants hydrauliques – Essai d'évaluation de l'aptitude d'un sol au traitement.
- Afnor (1997) NF P94-078. Sols : Reconnaissance et Essais - Indice CBR après immersion - Indice CBR immédiat - Indice Portant Immédiat - Mesure sur échantillon compacté dans le moule CBR.
- Baryl J.M., Chenais V., Gavois L. et Havard H. (2000). Effets de sulfates et sulfures sur des marnes traitées à la chaux et au liant routier sur un chantier autoroutier. Bull. des Laboratoires des Ponts et Ch. 224. Janvier-février 2000. pp.39-48.
- Boussafir M. (1994)- Microtexture et structure ultrafine des roches et matières organiques pétrolières : Nature et mode de fossilisation de la MO dans les séries organosédimentaires cycliques du Kimmérien d'Angleterre. Thèse de l'Université d'Orléans
- Boussafir M., Gelin F., Lallier-Vergès E., Derenne S., Bertrand P. & Largeau C. (1995). Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, UK : source organisms, preservation process and origin of microcycles. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, pp. 3731-3747.
- Boussafir M. (2000). Caractérisation des sulfures et du soufre organique de sédiments marneux en provenance d'un chantier autoroutier de la société GTM Construction. Étude pétrographique à différentes échelles. Rapport d'expertise préliminaire et rapport définitif.
- Boussafir M. (2007). Caractérisation globale des sulfures métalliques, de la matière organique et phases associées par une étude pétrographique et géochimique de sédiments marneux en provenance de deux sondages carottés. Rapport d'expertise.
- Havard H. (1999). Autoroute A28 Le Mans - Maresche. Expertise des désordres de la couche de forme en marnes traitées.
- Maggion R., Bertin J.-C., Bonafous L. (2001). Etude du gonflement des marnes de l'A28 - lot n°10. Rapport d'expertise Calcia.