

Viabilité mécanique et écologique d'un liant géopolymère avec des sédiments de dragage non traités

Lisa Monteiro

¹ Université de Bordeaux, UMR 5295, Institut de Mécanique et d'Ingénierie (I2M), CNRS, Esplanade des Arts et Métiers, 33405 Talence, France.

RESUME : Les recherches menées ces dernières années autour de l'utilisation des sédiments de dragage dans la fabrication de béton mettent en avant cette solution pour réduire les coûts et l'impact environnemental du génie civil. Parmi les voies de valorisation innovantes, l'utilisation de la fraction fine des sédiments dans le procédé de géopolymérisation émerge comme un sujet d'intérêt. Cependant, plusieurs verrous sont à lever avant l'implémentation de cette nouvelle famille de matériaux. Ainsi, cette étude vise à répondre aux problématiques soulevées lors de l'utilisation de sédiment de dragage dans les travaux publics notamment à travers la valorisation de sédiments non-traités dans une matrice géopolymère tout en quantifiant l'analyse de cycle de vie d'un tel procédé. Dans cette étude, plusieurs formulations ont été testées en combinant les sédiments de dragage non traités du Grand Port Maritime de Bordeaux (GPMB) avec des réactifs alcalins et des matériaux cimentaires/additions complémentaires. Les résultats montrent la possibilité d'atteindre des résistances mécaniques à la compression allant jusqu'à 7 MPa et un impact carbone moins élevé mettant en avant le potentiel de la géopolymérisation.

Mots-clefs : Valorisation, sédiments marins, géopolymérisation, analyse du cycle de vie, liant écologique

I. INTRODUCTION

En 1979, le chimiste français Davidovits (2005) [1] a inventé le terme "géopolymère" pour décrire la réaction entre une source solide d'aluminosilicate, appelée précurseur, dans un milieu alcalin fort qui forme une chaîne polymère tridimensionnelle. Il ouvre ainsi la voie à un virage technologique en offrant une alternative écologique à l'utilisation du ciment. En effet, les géopolymères ont le potentiel de réduire les émissions de CO₂ de 80 % [2] faisant ainsi, de leur faible impact carbone, un leitmotiv important dans les études publiées à ce jour. La littérature actuelle témoigne du développement croissant des bétons géopolymères avec des performances mécaniques intéressantes et parfois de meilleure durabilité que le ciment Portland. En revanche, la mise en œuvre limitée de ces procédés en France nécessite souvent des transports importants, impactant l'empreinte CO₂ de ce procédé. Une solution souvent proposée par des études d'Analyse de Cycle de Vie (ACV) menées sur les géopolymères est l'utilisation des déchets locaux comme précurseur pour produire un béton géopolymère rentable et respectueux de l'environnement [3]. Il convient également de prendre en compte que le potentiel des géopolymères à remplacer le ciment est conditionné par la disponibilité d'une quantité importante

de déchets industriels traditionnellement utilisés comme précurseurs tels que les cendres volantes (CV), le laitier granulé de haut fourneau (GGBFS) et le métakaolin (MK) [4]. Par conséquent, le principal défi pour le développement de géopolymères plus compétitifs sur le marché sera de réduire les coûts environnementaux et économiques en utilisant des sources de précurseurs disponibles localement comme matière première.

Parmi les sources potentielles de matériaux, l'utilisation des sédiments de dragage apparaît comme une solution couplée pour répondre aux problèmes environnementaux de deux activités anthropiques fondamentales, à savoir la gestion des sédiments et la production de matériaux de construction. Des études récentes visent à réutiliser les sédiments dragués dans les processus de géopolymérisation par, d'une part, une substitution partielle des précurseurs tels que le GGBFS [5-6] ou les CV [7] par des sédiments et d'autre part, en calcinant les sédiments pour les utiliser comme précurseurs [8-9]. Dans le premier cas, les recherches concluent que le sédiment réagit comme un filler inerte et ne participe pas activement au processus de géopolymérisation. Dans le second cas, les études ont déterminé la viabilité de l'utilisation des sédiments pour le développement de géopolymères. En revanche, peu d'études ont travaillé sur le développement de mortiers géopolymères avec des sédiments n'ayant subi ni traitement thermique ni traitement chimique. En effet, leurs propriétés minéralogiques variables, l'existence de différentes phases (polluants, matières organiques...) et leur faible réactivité rendent leur utilisation complexe.

Ainsi, l'objectif de cette étude est d'obtenir une meilleure compréhension des limites et des perspectives des mortiers géopolymères à base de sédiments dragage non traités tout en établissant l'ACV d'un tel procédé afin d'évaluer leur viabilité mécanique et écologique.

II. MATERIAUX ET METHODES

A. Matériaux de l'étude

Les sédiments utilisés dans cette étude proviennent d'une campagne de dragage menée par le GPMB sur l'estuaire de la Garonne. Les sédiments ont été dragués sur la zone de Pauillac et ont été récupérés dans le puit de la drague. Ils ont été conservés dans des fûts puis disposés dans des bacs percés avec un géotextile pour permettre un séchage naturel par évaporation et infiltration jusqu'à atteindre une teneur en eau de 30%. Les sédiments sont caractérisés par une fraction granulométrique limoneuse importante (67,8 % à 73,6 %), de particules sableuses entre 28,22 % et 21,83 % et d'une faible fraction argileuse (3,98 % à 4,57 %). Le ciment (OPC) utilisé dans cette étude est un ciment de Portland CEM I 52.2 N PM, fourni par Calcia. Le GGBFS a été fourni par la société Ecocem de Fos sur Mer. Le MK a été fourni par la société Argeco et a été obtenu par calcination flash d'argile kaolinitique. Le Tableau 1 présente les compositions élémentaires des matériaux de l'étude obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec une spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) réalisée sur plusieurs zones des matériaux afin d'identifier les atomes présents dans l'échantillon.

TABLEAU 1. Compositions élémentaires des matériaux utilisés dans l'étude

Oxydes	Sédiments	OPC	GGBFS	MK
Dioxyde de Silice (SiO ₂)	57,52	20,89	37,7	53,4
Oxide d'Aluminium (Al ₂ O ₃)	19,72	4,09	10,3	43,9
Oxide de Calcium (CaO)	6,37	67,20	43,8	0
Oxide de Fer (Fe ₂ O ₃)	11,91	4,82	0,8	0,7
Oxide de Magnésium (MgO)	2,53	2,74	6,5	0,1
Oxide de Titane (TiO ₂)	1,95	0,26	0,8	1,8

B. Formulations

Les formulations ont été basées sur des études antérieures qui ont permis de développer un liant à partir des sédiments de dragage non traités de Pauillac [10]. Ainsi, le rapport Précurseurs/Réactifs alcalins est fixé à 30% en masse. On considère comme précurseurs, les sédiments de Pauillac à une teneur en eau de 30% et une densité de 1,45 g/cm³. Les réactifs alcalins utilisés sont une combinaison d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de densité 2,13 g/cm³ et de silicate de sodium (Na₂SiO₃) de densité 1,55 g/cm³. Le NaOH a été utilisé sous forme de pastille à 97% de pureté et le Na₂SiO₃ utilisé est fourni par Xatico Benelux France et provient de la gamme Géosil B47T avec un rapport molaire Ms = SiO₂/Na₂O de 1,7. Le Na₂SiO₃ est composé de 44% d'eau et 56% de solide. La solution est obtenue par dissolution de 160g de pastilles de NaOH solide dans un litre de solution de Na₂SiO₃ afin de diminuer le rapport Ms de la solution à 1,2 selon un optimum identifié dans les précédentes études [11]. Le volume et le ratio Eau/Solide sont constants et sont à 1 m³ et 0,45 respectivement. Une première formulation de sédiments à base de géopolymères (GSB) a été établie à l'aide de cette méthodologie. Par la suite, afin d'améliorer certaines caractéristiques, notamment le retrait, des mélanges avec 10% de MK (GSB_MK) et 10% de GGBFS (GSB_GGBFS) ont été formulées. La formulation de référence (OPC) est un mélange de 80% de sédiments et de 20% de ciment Portland PM conventionnel. Elle permet de comparer les performances des sédiments lorsqu'ils sont traités avec du ciment ou des réactifs alcalins. Les formulations sont détaillées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. Formulations des mortiers étudiés

Formulations	Proportions (g)						
	Sédiments		OPC	GGBFS	MK	NaOH	Na ₂ SiO ₃
	Solide	Eau					
GSB	796,6	341,4	-	-	-	14,4	153,1
OPC	777,8	333,4	82,1	-	-	13,4	153,8
GSB_GGBFS	777,4	333,2	-	85,6	-	13,3	153,9
GSB_MK	771,6	330,7	-	-	84,9	13,3	152,7

C. Méthodes

Les mortiers ont été confectionnés selon la norme NF EN 196-1 dans un malaxeur de 5 L. Les mélanges ont été versés dans des moules standards de 4x4x16 cm³ puis montés avec une table vibrante. Les éprouvettes ont été démoulées au bout de 48 h puis conservées dans une salle de conservation à 20°C et à une humidité relative supérieure à 60 %. Les mesures de la résistance à la compression ont été réalisées selon la norme NF EN 1015-11 avec une presse électromécanique d'une capacité de 100 kN et une vitesse de chargement constante de 0,6 mm/min. La porosité a été évaluée par porosimétrie par intrusion de mercure. Les caractérisations chimiques (MEB et EDS) ont été réalisées à l'aide de la Plateforme Aquitaine de Caractérisation des Matériaux (PLACAMAT). L'observation a été faite avec un microscope MEB EVO 50 sur les éprouvettes mises en cure pendant 28 jours.

III. VALIDATION DES PROPRIETES MECANIQUES

A. Etude macroscopique

La Figure 1 (a) présente les valeurs de la résistance à la compression à l'âge de 7 et 28 jours des mortiers étudiés ainsi que l'apparence visuelle des éprouvettes. Les mortiers les plus performants

sont le GSB et le GSB_MK avec des valeurs, à 28 jours, de 4,78 MPa et 6,99 MPa respectivement. Des résistances à 28 jours moins importantes ont été observées pour les formulations utilisant des matériaux supplémentaires à fortes teneurs en CaO (GSB_GGBS). OPC atteint 1,67 MPa et GSB_GGBFS 2,81 MPa à 28 jours. Ces résultats sont en accord avec la littérature où l'ajout de matériaux à haute teneur en calcium (CaO) dans les systèmes géopolymères a été préjudiciable au développement des résistances [12-13]. Les réactions de géopolymérisation reposent principalement sur la consommation d'ions Si et Al. Ainsi, l'utilisation de réactifs alcalins pour le développement de performance mécanique dans des mortiers à base de sédiments de dragage non traités est préférable qu'un traitement au ciment qui permet d'atteindre des résistances à 28 jours 65% plus faible. La Figure 1 (b) montre des différences dimensionnelles visuelles notables entre les éprouvettes GSB et OPC où l'éprouvette GSB présente un retrait important causée par le séchage. La stabilité dimensionnelle n'est donc pas assurée lors de la géopolymérisation. Cependant, le retrait important de l'éprouvette GSB peut expliquer les meilleures résistances dû à une matrice plus dense et plus compacte.

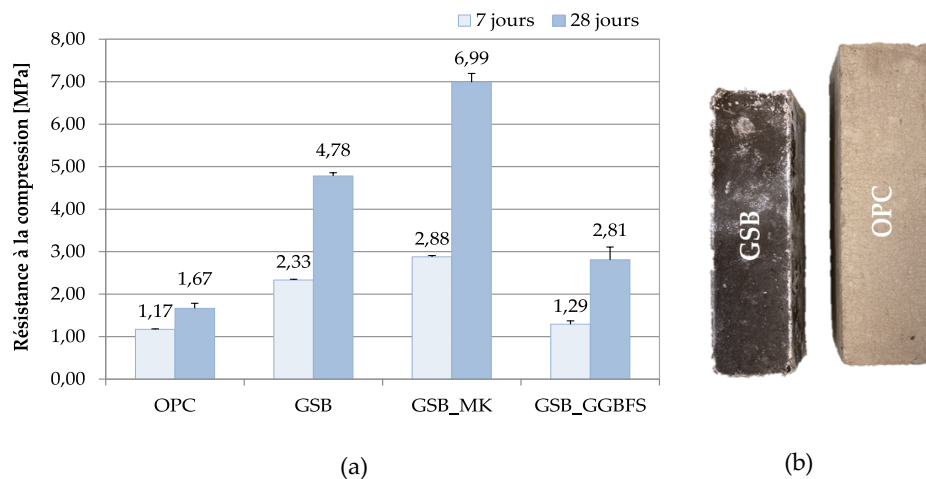


FIGURE 1. (a) Résistance mécanique à la compression à l'âge de 28 jours et (b) photo des éprouvettes

Les structures poreuses des géopolymères durcis pendant 28 jours ont été déterminés et sont présentées dans la Figure 2 (a). La distribution des tailles des pores pour GSB, OPC, GSB_MK et GSB_GGBFS varie de 10 à 0,01 μm . L'ajout de ciment conduit à deux familles de tailles de pores, avec un maximum entre 7 μm et 4 μm puis de 4 μm à 0,01 μm par rapport à l'échantillon GSB, avec une distribution distincte entre 6 et 0,2 μm , impliquant la variation de la nature des gels dans la structure. Une observation similaire pour le GSB_GGBFS avec des tailles de pores comprise autour de 1 μm et entre 0,3 et 0,1 μm . L'ajout de MK conduit à une porosité plus fine et plus homogène indiquant un raffinement efficace de la porosité. L'ajout d'OPC et de GGBFS permet la fabrication de gels de type C-S-H avec une meilleure capacité de remplissage d'espace. Les valeurs de porosité totale sont de 51,52% pour OPC et 42,49% pour GSB_GGBFS tandis que GSB et GBS_MK ont des valeurs respectives de 39,43% et 38,20%. L'ajout de MK affine les micro-pores formés lors de la géopolymérisation qui permet de développer de meilleures résistances à la compression à 28 jours. Le retrait le plus faible est obtenu pour GSB_MK, qui réduit le retrait, en comparaison avec GSB, de 58 %. GSB_MK a une composition d'aluminosilicate comme le sédiment, ce qui facilite les réactions et favorise la formation d'une structure plus dense. OPC, en revanche, permet une réduction moins importante du retrait avec une réduction de 20%. Les mêmes observations s'appliquent à GSB_GGBFS, où la réduction est égale à 32 %.

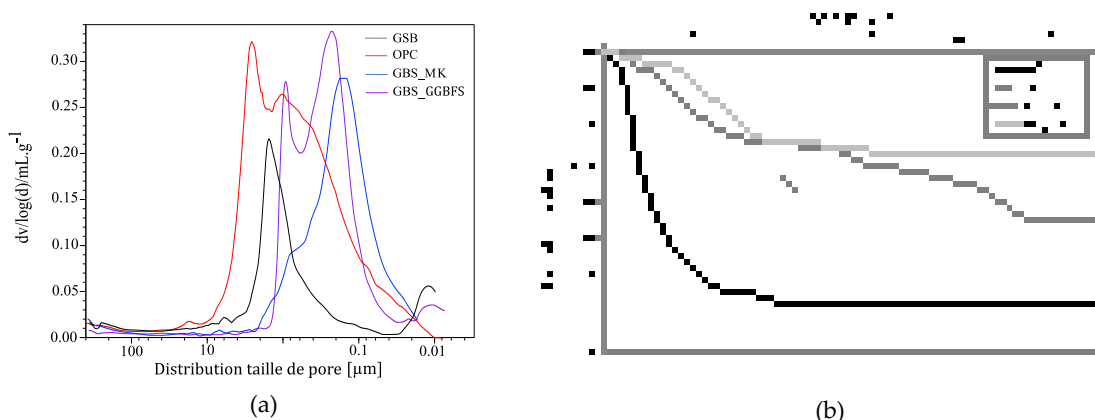


FIGURE 2. (a) Distribution des réseaux poreux à l'âge de 28 jours et (b) retrait des éprouvettes

B. Etude microscopique

La Figure 3 présente les images MEB des formulations GSB, GSB_GGBF et GSB_MK ainsi que les résultats EDS qui permettent de déterminer la composition élémentaire des produits observés et de conclure sur leur nature.

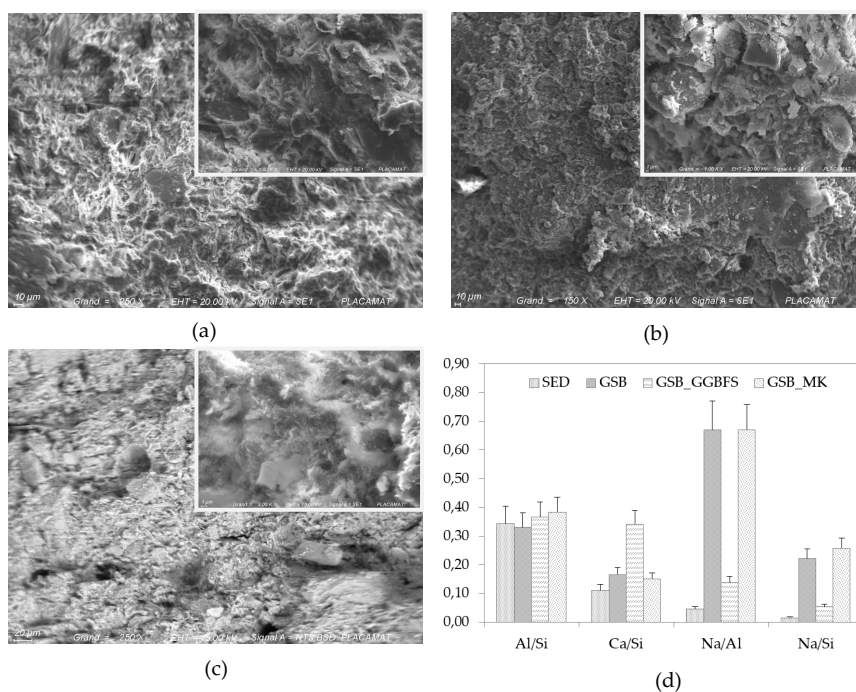


FIGURE 3. Images MEB des éprouvettes GSB (a), GSB_GGBFS (b) et GSB_MK (c) et Composition élémentaire (%massique) des liants à l'âge de 28 jours (d)

L'évolution des ratios élémentaires après l'ajout de réactifs alcalins en fonction des ratios initiaux des sédiments a ainsi pu être comparée. Plusieurs sites ont été évalués dus à l'hétérogénéité de la matrice et les résultats présentés sont la moyenne des quantifications élémentaires réalisées afin d'observer une tendance d'évolution des ratios. Les images MEB montrent des structures gélifiées caractéristiques de la géopolymérisation. Les structures pour GSB, GSB_GGBFS et GSB_MK sont similaires et permettent de confirmer que les sédiments ont donc participé activement aux réactions de géopolymérisation et peuvent être considérés comme des précurseurs potentiels au

processus. L'augmentation des ratios Na/Al et Na/Si a permis le développement d'une matrice géopolymère pour les systèmes GSB et GSB_MK. Pour GSB_MK. L'augmentation de ces ratios est liée à l'ajout de quantité plus importante d'Al et Si favorisant ainsi les résistances mécaniques. L'importance du rapport molaire Al/Si et Na/Al lors de la dissolution alcaline indique que la résistance à la compression est le résultat de réactions complexes entre les différentes phases du sédiment, les réactifs alcalins et les matériaux supplémentaires.

IV. ANALYSE DU CYCLE DE VIE DES LIANTS

L'objectif de cette étude est de valider les performances écologiques des différents mortiers étudiés. L'unité fonctionnelle retenue dans cette étude est la fabrication de 1 m³ de mortier à résistance mécanique de 1,5 MPa minimum pour la fabrication de coulis de comblement ou de béton compacté routier. Les premières parties du cycle de vie ont été considérées dans cette étude avec une approche "du berceau à la porte". Les frontières du système sont donc l'extraction et la production de matériaux. Le dragage et le traitement des sédiments ainsi que l'énergie de transport et de fabrication nécessaire sont pris en compte. Les autres processus liés à la mise en œuvre sur site, à la durabilité, à la fin de vie et au recyclage n'ont pas été pris en compte. Les scénarios des différents mortiers ont été établis selon les normes ISO 14 040 et ISO 14 044 et ont été modélisés dans SimaPro à l'aide de la base de données EcoInvent 3.2. Les calculs ont été réalisés selon la méthode NF EN 15804+A1/CN (2014) et CML-IA (2016). Les hypothèses de distance liées au transport des matériaux sont présentées dans le Tableau 3.

TABLEAU 3. Hypothèses de transport de l'étude

Matériaux	Fournisseurs	Distance	Mode
Ciment Portland	Lafarge (France - Bassens)	1,4km	Route
NaOH	Sigma Aldrich (Allemagne)	1146km	Route
Na ₂ SiO ₃	Xatico (Espagne - Sant Gugat del Vallès)	638km	Route
Metakaolin	Argeco (France - Fumel)	173km	Route
Laitier de Hauts Fourneaux	Ecocem (France - Fos sur mer)	604km	Route
Sédiments			
<i>Aller-Retour Terminal Bassens - Pauillac</i>	-	75km	Estuaire
<i>Déchargement - Zone de dépôt</i>	-	0,2km	Route
<i>Zone de dépôt - Usine Béton</i>	-	48,8km	Route

Le Tableau 4 présente les valeurs d'impact calculées suite à la production de 1 m³ des formulations comparées dans cette étude. Si les scores CO₂ sont avantageux pour les mortiers géopolymères, il existe plusieurs impacts environnementaux liés à l'analyse du cycle de vie où les géopolymères ont des scores plus élevés qu'OPC. Parmi ces catégories, les différences les plus significatives sont observées pour l'appauvrissement en ozone et l'appauvrissement en minéraux et métaux. GSB, GSB_MK et GSB_GGBFS ont un potentiel d'épuisement 7 fois plus élevé que l'OPC et des valeurs d'épuisement fossiles 12 fois plus élevées. Pour les catégories Acidification (A), Eutrophisation (E) et Formation photochimique d'ozone (POF), les valeurs d'impact sont relativement les mêmes pour GSB et GSB_MK et sont de 47 % à 68 % supérieures à OPC. Ces résultats sont à mettre en perspective des hypothèses choisies qui ne prennent actuellement pas en compte plusieurs paramètres notamment les différences de résistances mécaniques entre OPC (1,67 MPa) et les éprouvettes géopolymérisées (GSB = 4,99 MPa, GSB_MK = 6,99 MPa et GSB_GGBFS = 2,76 MPa). Cette différence implique l'utilisation de plus de ciment pour atteindre les mêmes résistances ce qui modifiera en conséquence les résultats ACV obtenus. De plus, l'extraction des sédiments a été pris en compte or, pour les ports, le dragage des sédiments et dans certains cas leur évacuation à terre est une opération vitale pour maintenir la navigabilité

dans les estuaires. Ainsi, leur impact ne devrait pas être pris en compte et l’aspect bénéfique de réutilisation des sédiments devraient être ajouté tout comme celui de l’utilisation des additions cimentaires supplémentaires. De plus, comme le souligne Davidovits, la comparaison de la fabrication de mortiers à base de ciment à celle des géopolymères est biaisée puisque l’industrie cimentière est, depuis 170, implantée en France avec plusieurs centaines de cimenteries et de terminaux de transport ce qui implique un approvisionnement de proximité aisé en France. Dans un souci de comparaison et en prévision des forces du marché, les nouveaux impacts des mortiers géopolymères doivent être calculés en supposant des fournisseurs proches.

TABLEAU 4. Résultats d’impacts pour l’ACV

Catégorie d’impact	Unité	OPC	GSB	GSB_MK	GSB_GGBFS
Acidification	kg.SO ₂ .eq.	0.57	1.06	1.08	1.09
Appauvrissement couche d’ozone	kg.CFC-11.eq.	1.02E-05	7.48E-05	7.64E-05	7.58E-05
Eutrophication	kg.PO ₄ .eq.	0.14	0.44	0.43	0.44
Formation d’ozone photochimique	kg.ethylene.eq.	0.02	0.05	0.05	0.05
Changement Climatique	kg.CO ₂ .eq.	227.53	180.06	191.88	187.88
Utilisation des ressources, fossiles	MJ	1154.05	2352.04	2565.76	2479.14
Utilisation des ressources, minéraux et métaux	kg.antimony.eq.	1.04E-04	1.27E-03	1.26E-03	9.60E-03

La Figure 5 présente en détail les résultats obtenus pour l’impact de l’ACV sur le changement climatique avec un détail des contributions de chaque processus pour chaque formulation. OPC a un facteur d’impact de 227,56 kg·CO₂.eq dont la grande majorité est représentée par le ciment qui émet 201,98 kg·CO₂.eq par m³ de mortier produit. Pour les mortiers à base de réactifs alcalins, le silicate représente la plus grande source de kg·CO₂.eq. GSB émet 180,062 kg·CO₂.eq dont 124,27 kg·CO₂.eq émis par le silicate. La somme des taux de contribution des deux alcalis représente au total 138,57 kg·CO₂.eq par mètre cube de mortier et représente ainsi 77 % des émissions totales. Ainsi, bien que significatif, le transport ne représente pas de verrou pour la commercialisation des géopolymères à l’heure actuelle. Le facteur le plus important sur lequel les études ultérieures devront se concentrer afin de diminuer l’impact global des géopolymères sont les activateurs en choisissant des réactifs alcalins plus écologiques. Les mêmes observations s’appliquent au GSB_MK où l’ajout de métakaolin augmente l’impact carbone de 11,82 kg·CO₂.eq.

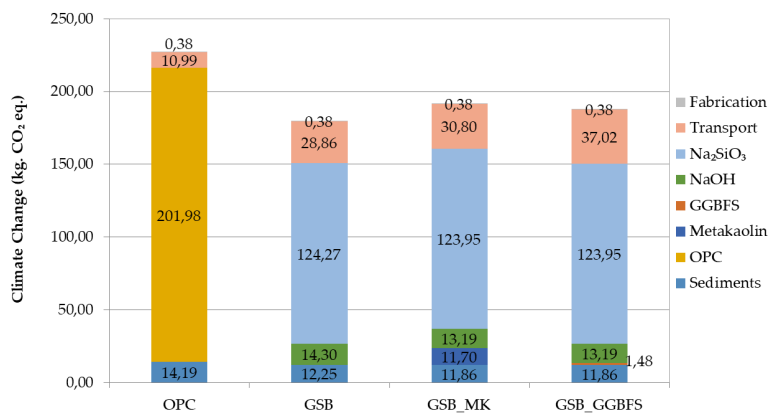


FIGURE 5. Contribution de chaque procédé sur le changement climatique pour les mortiers étudiés

CONCLUSION

Les présents résultats mettent en avant la viabilité d'utilisation des sédiments de dragage dans des matrices géopolymères. Une résistance optimale est obtenue lorsque du métakaolin est utilisé en complément d'une solution de NaOH et de Na_2SiO_3 avec une valeur de 6,99 MPa contre 1,69 MPa pour un traitement au ciment. Le développement d'une matrice géopolymère a été observé par analyse MEB et montre l'influence de la quantité de Si et Al sur les réactions produites. Le développement de coulis de comblement, de béton de mousse ainsi que de béton compacté routier ont été envisagés comme de possibles applications pour la suite du projet. De plus, une ACV a permis de quantifier l'impact de chaque formulation en mettant en lumière l'aspect bénéfique de la géopolymérisation sur le bilan carbone des solutions mais détrimentaire sur les autres catégories d'impacts avec les hypothèses choisies dans cette étude. Les perspectives seront donc l'affinement de l'étude ACV avec les limites décrites, la prise en compte de la variabilité des sédiments, l'influence de la matière organique ainsi que l'étude de la durabilité des mortiers géopolymérisés et leur capacité à immobiliser les traces de métaux lourds qui peuvent être présents.

REFERENCES

- [1] Davidovits, J., 2005. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* 37,1633–1656
- [2] Davidovits, J. Geopolymer cement a review. *Inst. Géopolimère 2013*, 21, 1–11, St. Quentin, France. Available online: <http://www.geopolymer.org> (accessed on 13 March 2022)
- [3] Turner, L.K., Collins, F.G., 2013. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. *Constr. Build. Mater.* 43, 1256–1263. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>
- [4] Assi, L.N., Carter, K., Deaver, E. and Ziehl, P. (2020). Review of availability of source materials for geopolymer/sustainable concrete. *Journal of Cleaner Production*, 263, p.121477.
- [5] Ferone, C., Colangelo, F., Cioffi, R., Montagnaro, F., Santoro, L., 2013. Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binders. *Adv. Appl. Ceram.* 112, 184–188
- [6] Karam, R., Paris, M., Deneele, D., Wattez, T., Cyr, M. and Bulteel, D. (2021). Effect of sediment incorporation on the reactivity of alkali-activated GGBFS systems. *Materials and Structures*, 54(3), 1–12
- [7] Lirer, S., 2017. Mechanical and chemical properties of composite materials made of dredged sediments in a fly-ash based geopolymer. *J. Environ. Manage.* 7, 1–12
- [8] Peirce, S., Santoro, L., Andini, S., Montagnaro, F., Ferone, C. and Cioffi, R. (2015). Clay sediment geopolymerization by means of alkali metal aluminate activation. *RSC Advances*, 5(130), pp.107662–107669. doi:10.1039/c5ra22140d.
- [9] Mostefa, F., Bouhamou, N.E., Aggoune, S., Mesbah, H., 2019. Elaboration of geopolymer cement based on dredged sediment. *Journal of Materials and Engineering Structures* 6 (2019) 1–12
- [10] Monteiro, L., Saiyouri, N., Yanez-Godoy, H., & Saliba, J. (2022). Développement d'un liant écologique par géopolymérisation des sédiments de dragage non-traités, *Academic Journal of Civil Engineering*, 40(1) 1–12
- [11] Monteiro, L., Saiyouri, N., Yanez-Godoy, H., & Saliba, J. (2022). Optimisation par plan de mélange de la résistance mécanique d'un liant géopolymère à partir de sédiment de dragage. *Academic Journal of Civil Engineering*, 40(1) 1–12
- [12] Zhao, X., Liu, C., Zuo, L., Wang, L., Zhu, Q. and Wang, M. (2019). Investigation into the effect of calcium on the existence form of geopolymerized gel product of fly ash based geopolymers, *Cement and Concrete Composites* 103, 279-292
- [13] Yip, C. K., Lukey, G. C., Provis, J. L. and van Deventer, J. S. J.: Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation, *Cement and Concrete Research*, 38(4), 554-564 (2008)