

Alcali-activation de résidus de pierres calcaires pour la production de matériaux de construction

Annelise COUSTURE¹, Khadim NDIYAE¹, Norbert RENAULT¹, Jean-Baptiste REGNET², Béatrice LEDESERT², Jean-Louis GALLIAS¹

¹ L2MGC, CY Cergy Paris Université

² IStEP, CY Cergy Paris Université

RESUME Les matériaux alcali-activés (MAA), liants capables de remplacer le ciment et de réduire l'impact environnemental des matériaux de construction, sont produits à partir de la réaction entre un précurseur et un activateur alcalin. L'approvisionnement de certains précurseurs (laitiers, cendres volantes, etc...) va fortement diminuer voir totalement disparaître, il est donc important de se tourner vers l'utilisation de matières premières largement disponibles comme le calcaire. Cependant son exploitation engendre également la production de déchets devant être traités. Leur utilisation comme précurseur a donc été envisagée afin de les recycler mais également de commencer à préserver cette ressource naturelle. Différents résidus de pierres calcaires, issus des carrières françaises (Savonnières, Saint Vaast et Tuffeau), ont été alcali-activés avec de la soude. L'impact de la nature minéralogique de ces résidus de pierres a été étudié sur les propriétés de mortiers mais également sur la réaction d'alcali-activation. Il a été mis en évidence que celle-ci impacte la nature des produits formés, leur arrangement microstructural et donc leurs propriétés mécaniques. Ces dernières restent cependant satisfaisantes et proches de celles obtenues avec un calcaire de référence (addition minérale de type filler) rendant envisageable l'utilisation des déchets de calcaire pour la production de MAA.

Mots-clefs alcali-activation, déchets calcaires, valorisation, recyclage

I. INTRODUCTION

Les liants alternatifs issus de l'activation alcaline de matières premières siliceuses et alumineuses suscitent un intérêt croissant dans le domaine de la construction depuis plus de 20 ans car ils présentent un impact environnemental réduit par rapport aux matériaux cimentaires (Palomo et al., 2014; Shi et al., 2006; Tang et al., 2019). Malheureusement la disponibilité de ces matières premières (fumées de silice, cendres volantes, laitiers de haut fourneaux, pouzzolanes, etc...) va décroître dans les années à venir. Les composés calcaires, encore abondants, permettent également de produire des matériaux alcali-activés (MAA) avec un impact environnemental réduit (Ortega-Zavala et al., 2019). Leurs propriétés mécaniques varient entre 1 et 20MPa (activation avec de l'hydroxyde de sodium) (Avila-López et al., 2015; Cousture et al., 2021) lorsque le précurseur est une calcite pure. Dans ce cas, les produits de la réaction sont des phases cristallines (gaylussite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et/ou pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et/ou thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et/ou portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)). Cependant, les différents gisements de

roches calcaire, même s'ils sont bien répartis sur le territoire Français (Charles N., Colin S., 2017), ce qui optimise le transport de matières premières, ne produisent pas que de la calcite pure. Leur composition varie en fonction des environnements géologiques (calcaire, dolomie, marne, craie, marbre, etc...). De plus, les carrières d'exploitation génèrent également des déchets (rebuts, chutes de transformation, résidus de taille) qui doivent être recyclés et valorisés. L'utilisation de résidus de pierres calcaires, pour la production de matériaux de construction, pourrait permettre de répondre à cette problématique. C'est pourquoi cette étude porte sur l'influence de leur nature minéralogique sur la production de liants alcali-activés. La cinétique réactionnelle a été suivie et les produits de la réaction ont été identifiés. Par la suite, les mortiers élaborés ont été caractérisés à l'état durci (propriétés mécaniques, porosité et arrangement microstructural) et comparés à un mortier de référence (formulation avec un filler calcaire comme précurseur et une formulation optimisée) (Cousture et al., 2024).

II. MATERIAUX ET METHODES

A. Précurseurs calcaires, sable et solution d'activation

Les résidus de pierre calcaire étudiés proviennent de différentes carrières françaises : Juvigny en Perthois (Meuse) pour la pierre Savonnière, Saint Vaast-lès-Mello (Oise) pour la pierre Saint Vaast et Marigny-Brizay (Vienne) pour la pierre Tuffeau. Elles sont utilisées dans la construction et dans la restauration des monuments historiques et possèdent des propriétés physico-chimiques différentes (Tableau 1) (Daoudi A., 2024).

TABLEAU 1. Propriétés physico-chimiques des pierres calcaires

	Composition minéralogique (%)			Résistance à la compression normalisée f_b selon NF DTU 20.1	Masse volumique (kg.m^{-3})
	Calcite CaCO_3 (%)	Quartz SiO_2 (%)	Opal-cristobalite $\text{SiO}_2, \text{nH}_2\text{O}$ (%)		
Savonnière (SA)	100	0	0	> 40MPa (Compacte)	1813 \pm 40
Saint Vaast (VAA)	77	23	0	\leq 10MPa (Tendre)	1546 \pm 22
Tuffeau (TUF)	43	13	44	\leq 10MPa (Tendre)	1375 \pm 16

Ces résidus ont été élaborés (concassage, broyage et tamisage) à partir de blocs de pierres déjà exploités au L2MGC. Seule la fraction inférieure à 100 μm a été conservée pour la réalisation des mortiers. Afin de comparer les matériaux à un matériau de référence, un filler calcaire (FC) pur (Betocarb HP-MX, Omya France) a également été utilisé comme précurseur de référence. Il est principalement composé de calcite (98,3%) et ses particules sont inférieures à 100 μm . Ensuite, pour toute formulation, un sable normalisé, fourni par la société SNL (Leucate) et conforme aux normes NF EN 196-1 et ISO 679, a servi à la réalisation des mortiers. Il s'agit d'un sable siliceux (96,2%_{wt} de quartz cristallisé (SiO_2)), considéré comme très faiblement réactif aux alcalins (Granizo et al., 2002). La solution d'activation utilisée, quel que soit le précurseur, est une solution

d'hydroxyde de sodium (NaOH) obtenue par dilution d'une solution concentrée (50%_{wt}, soit 19 mol/L). Sa concentration a été fixée à 13 mol/L (Cousture et al., 2021).

B. Préparation des mortiers et cure

Avant toute formulation, les précurseurs et la solution d'activation ont été conservés, pendant 24h, dans une chambre climatique maintenue à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Les mortiers ont été élaborés avec une part de précurseur pour trois parts de sable normalisé et un rapport eau sur réactifs (W/R) égal à $0,46 \pm 0,01$ (formulation optimisée du mortier de référence (Cousture et al., 2021)). W est la masse d'eau (incluant l'eau provenant de la solution de NaOH) et R la masse des réactifs (i.e. masse précurseur quelle que soit sa composition minéralogique additionnée de la masse de Na_2O provenant de la solution de NaOH). Les mortiers ont été malaxés selon la norme EN NF 196-1. Trois éprouvettes prismatiques 40x40x160 mm ont ensuite été mises en place en deux couches vibrées pendant 30 secondes chacune pour éliminer les bulles d'air résiduelles. Les moules contenant les éprouvettes ont été conservés dans des sacs hermétiquement fermés jusqu'au démoulage à 3 jours. Les éprouvettes ont ensuite continué leur cure en sac durant 11 jours puis ont été séchées à 45°C pendant 14 jours afin d'éliminer toute l'eau libre, responsable de contrainte interne (Ortega-Zavala et al., 2019). Le tableau 2 présente la composition des mortiers formulés en considérant les impuretés (selon les données fournisseur) contenues dans le sable normalisé (matières organiques et oxydes) et le filler calcaire (matières organiques, chlorures, sulfates et silice) comme non réactives.

TABLEAU 2. Composition des mortiers formulés

	Composition (%)					Total	W/R
	Sable	Précurseur	Impuretés	Na_2O	H_2O		
Filler (M_{FC})	60,08	20,47	2,73	5,04	11,69	100	0,47
Savonnière (M_{SA})	60,16	20,85	2,38	4,94	11,68	100	0,45
Saint Vaast (M_{VAA})	60,17	20,85	2,38	4,93	11,67	100	0,45
Tuffeau (M_{TUF})	60,03	20,80	2,37	4,99	11,80	100	0,46

C. Méthodes expérimentales

La cinétique d'activation alcaline a été quantifiée, sur des pâtes ayant un rapport W/R similaire à celui des mortiers, dans des calorimètres semi-adiabatiques, dans une pièce à température contrôlée maintenue à $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. La chaleur dégagée a été déterminée selon la norme NF EN 196-9, mais la capacité calorifique spécifique du ciment et du sable ont été remplacées par la capacité calorifique spécifique de la calcite, de l'oxyde de sodium, du quartz et de la cristobalite (respectivement de 0,815 ; 1,114 et 0,749 $\text{J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, (Chase Jr., 1998; Waples and Waples, 2004)). La pâte a été mélangée manuellement, directement dans la boîte à mortier, pendant 1 minute et 35 secondes après l'introduction de la solution de soude. La perte de masse des échantillons de mortiers, exprimée en pourcentage de la masse initiale, a été suivie tout au long de leur cure (28 jours) en les pesant une fois par jour. A 28 jours, les résistances mécaniques ont été mesurées selon la norme NF EN 196-1, sur respectivement 3 et 6 éprouvettes pour la flexion et la compression. Une presse de cimentier, Quantech de chez 3R, avec une capacité de 8kN pour la flexion et de 250kN pour la compression a été utilisée pour la réalisation de ces essais. La porosité globale a été évaluée, 1 à 2 jours après les essais mécaniques, en suivant les recommandations des normes NF EN 1936 et NF P18-459. L'éthanol a été utilisé à la place de l'eau afin d'éviter l'éventuelle

dissolution des produits de la réaction d'activation alcaline. La diffraction de rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier les produits de la réaction d'alcali-activation sur des échantillons représentatifs, utilisés lors des tests mécaniques, réduits en poudres (inférieures à 0,315mm) et conservés en sacs hermétiquement fermés jusqu'à la réalisation des essais (à 56 jours). Les diffractogrammes ont été obtenus avec un pas de balayage de $0,10^\circ$ et un temps de comptage de 160 secondes/pas pour des angles 2θ allant de 15 à 65° sur un appareil D8 Advance (Bruker) équipé d'une anode en cuivre. La microstructure des mortiers a également été examinée par Microscopie Electronique à Balayage (Gemini 300, ZEISS). Les observations ont été effectuées sur des morceaux fracturés, métallisés au platine, avec une tension d'accélération de 10 kV et une distance de travail de 8,9 mm.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Cinétique d'alcali-activation

La chaleur d'activation a été suivie sur des pâtes réalisées avec les différents précurseurs durant 4 jours. Les courbes sont présentées dans la Figure 1 et le Tableau 3 regroupe les différentes valeurs caractéristiques mesurées sur les courbes.

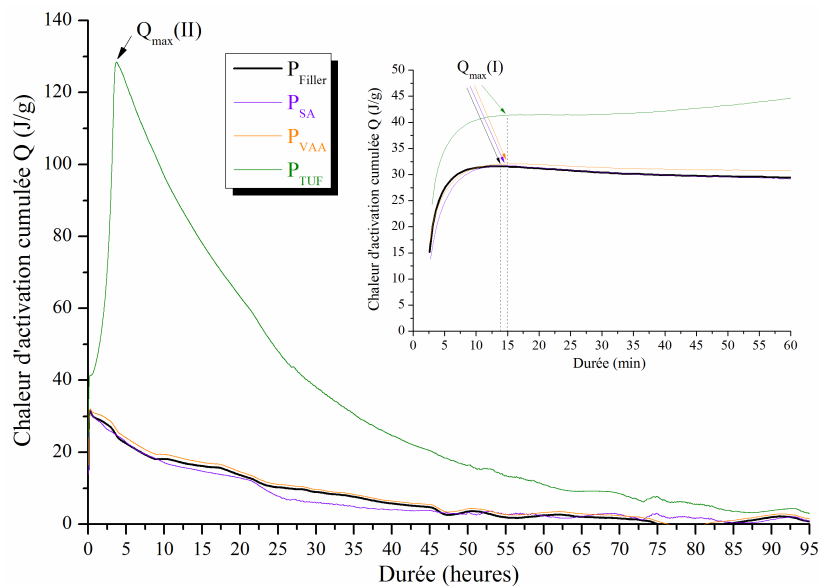


FIGURE 1. Chaleur d'activation cumulée obtenue pour des pâtes avec un $W/R=0,46\pm 0,01$ durant la première heure (a) et pour l'ensemble de la durée de l'essai (b)

TABLEAU 3. Valeurs caractéristiques (J/g) observées lors du suivi de la chaleur d'activation cumulée des pâtes

	P _{FC}	P _{SA}	P _{VAA}	P _{TUF}
Q _{max} (I)	31,6 (14min)	32,1 (15min 3s)	31,7 (15min 15s)	41,4 (15min 30s)
Q _{max} (II)	-	-	-	128,5 (3h45)

Les courbes obtenues pour les précurseurs SA et VAA ($\text{CaCO}_3 \geq 77\%$) présentent une allure générale similaire à celle observée pour le précurseur FC ($\text{CaCO}_3 = 98,3\%$) tandis que celle du

précurseur TUF ($\text{CaCO}_3 = 43\%$) se différencie de celle des autres précurseurs. Les courbes de chaleur cumulées entre les précurseurs SA, VAA et FC étant similaires, le processus réactionnel mis en jeu devrait être comparable : la phase exothermique (augmentation très rapide de la chaleur jusqu'à atteindre Q_{\max} (I)) est attribuée au mouillage et à la dissolution des particules de calcite (Firdous et al., 2021) et à la formation instantanée de portlandite (Cousture et al., 2024). Durant la phase de décélération (diminution continue de la chaleur cumulée jusqu'à la fin de l'essai), de nouvelles liaisons (relatives aux carbonates tels que la gaylussite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 5\text{H}_2\text{O}$) et la pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2, 2\text{H}_2\text{O}$)) se créent et la dissolution de la calcite continue. Au cours du temps, de l'eau est « consommée », la structuration moléculaire de la calcite change et sa dissolution s'atténue. La solution interstitielle et les espèces ioniques disponibles pour le processus réactionnel vont s'appauvrir et la réaction va ralentir (Cousture et al., 2024). Par contre, la composition minéralogique des précurseurs semble impacter les quantités de chaleur mises en jeu : la présence de quartz (23% dans VAA) et d'impuretés (1,7% dans FC), pouvant être considérés comme non réactifs dans les conditions d'activation utilisées, induisent une légère diminution de la valeur Q_{\max} (I) mesurée par rapport à SA qui est composé à 100% de CaCO_3 . Dans le cas du précurseur TUF, la présence d'opal-cristobalite, sûrement réactive dans les conditions d'activation utilisées, entraîne une augmentation de la valeur Q_{\max} (I) (dissolution simultanée de la calcite et de l'opal-cristobalite) ainsi que l'apparition d'un second pic fortement exothermique (Q_{\max} (II)) au bout de 3h45. La présence de ce second pic semble indiquer que le processus réactionnel et/ou les produits de la réaction pourraient être différents de ceux obtenus avec les autres précurseurs. En effet, du fait de la présence d'opal-cristobalite (composé siliceux amorphe), une réaction pourrait avoir lieu avec la soude pour former des gels, comme déjà observé dans des mortiers de calcaire additionnés de verre broyé (Cousture et al., 2022) mais également du natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$) et/ou la formation de C-S-H peu cristallisés dans le cas de l'activation de précurseurs calcaires contenant des impuretés minérales par des solutions de silicates de sodium (Firdous et al., 2021).

La cinétique réactionnelle a également été évaluée sur les mortiers tout au long de leur cure (Figure 2). Durant la conservation en sacs étanches, la perte de masse des échantillons diffère en fonction de la nature des précurseurs. Elle n'excède pas 0,6% pour les échantillons M_{VAA} , M_{TUF} , M_{FC} et atteint 1,6% pour les échantillons M_{SA} . Ces pertes de masse sont attribuées à de faibles quantités d'eau qui s'évaporent du mortier et se condensent sur les parois internes du sac de conservation sans qu'elles soient récupérables à la fin de la cure humide. Durant les premiers jours de séchage à 45°C, la perte de masse augmente fortement et des comportements différents commencent à se distinguer au fur et à mesure du séchage. Les formulations M_{FC} , M_{SA} et M_{VAA} ont des pertes de masse plus importantes durant les premiers jours de séchage. Celles-ci se stabilisent par la suite durant au moins les 4 derniers jours de séchage. La perte de masse finale atteinte est de respectivement 7,5 ; 8,2 et 7,4%. La formulation M_{TUF} présente une cinétique de perte de masse plus lente que celle observée pour les autres mortiers, notamment après 3 jours de conservation à 45°C. A la fin des 14 jours de séchage, la perte de masse atteint 7,3%. Quel que soit le précurseur utilisé, il est à noter que la quantité d'eau libérée, durant la cure, est inférieure à la quantité d'eau initiale (comprise entre 11,67 et 11,80%, Tableau 2).

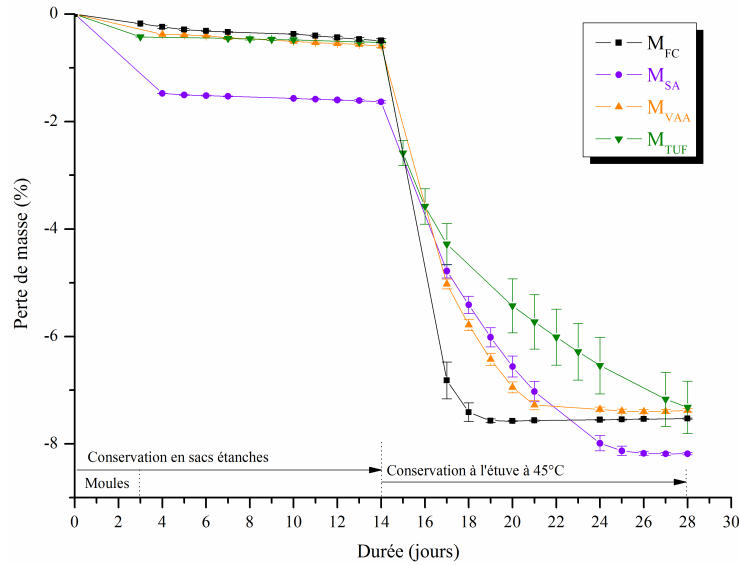


FIGURE 2. Courbes du suivi de la perte de masse des échantillons de mortier durant leur cure

B. Identification des produits de la réaction

La Figure 3 présente les diffractogrammes obtenus sur des échantillons des différents mortiers et les phases cristallines identifiées.

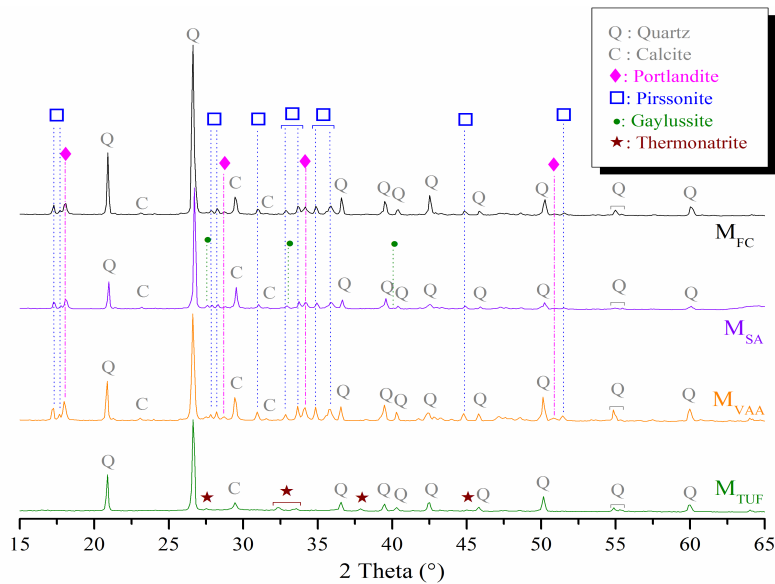


FIGURE 3. Diffractogrammes d'échantillons de mortiers obtenus avec les différents précurseurs

Les résultats obtenus pour les mortiers M_{FC} et M_{VAA} sont similaires : ils contiennent tous de la pirssonite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), de la calcite et du quartz. Ceci confirme que le quartz présent dans le précurseur VAA est non réactif dans les conditions d'alcali-activation utilisées. Le diffractogramme obtenu pour M_{SA} présente les mêmes pics caractéristiques que pour M_{FC} et M_{VAA} mais également certains pics relatifs à la gaylussite ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Celle-ci peut être à l'équilibre avec la pirssonite pour des températures

comprises entre 37 et 40°C en fonction de la concentration de la solution de carbonate de sodium avec laquelle elle est en contact (Bury and Redd, 1933). Bien que le séchage des mortiers ait eu lieu à 45°C, le ralentissement observé dans le processus réactionnel (Figure 1) pourrait avoir entraîné des modifications locales de concentrations et ainsi privilégié, par endroits, la formation de gaylussite. Par contre le diffractogramme du mortier M_{TUF} diffère. En effet, seule la thermonatrite (Na_2CO_3, H_2O) comme produit de réaction est visible. Les pics caractéristiques du quartz restent toujours visibles mais ceux relatifs à la calcite ont fortement diminué voir quasi disparu par rapport à ceux observés dans les autres diffractogrammes. Cela suggère que la réaction entre le précurseur TUF et la soude a été plus intense, avec des quantités de chaleurs libérées plus élevées (Tableau 3) et que les produits de la réaction ne se limitent probablement pas à des phases cristallines. La présence d'opal-cristobalite dans ce précurseur pourrait être à l'origine de ces modifications.

C. Propriétés des mortiers à l'état durci

Après la cure, les performances mécaniques et la porosité des mortiers ont été mesurées. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.

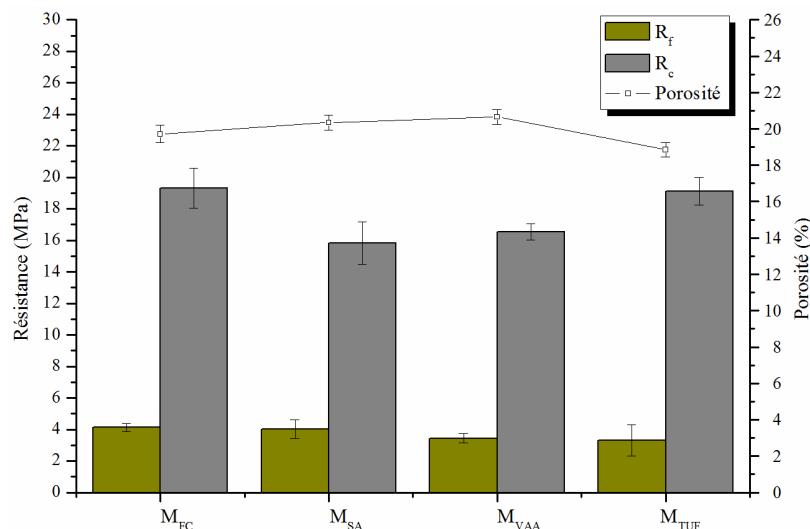


FIGURE 4. Résistances et porosité des mortiers en fonction des précurseurs calcaires

Quel que soit le précurseur, la résistance à la flexion des mortiers peut être considérée comme similaire compte tenu des écarts types mesurés. Elle se situe autour de 3-4MPa. Par contre, la résistance à la compression a tendance à diminuer par rapport à celle obtenue avec le mortier M_{FC} , mais dans des proportions différentes : 1,1 ; 14,4 et 18,1% pour respectivement M_{TUF} , M_{VAA} et M_{SA} . La diminution de résistance mesurée pour M_{VAA} peut être attribuée à la présence de quartz (23%) qui peut être considéré comme non réactif dans les conditions d'activation utilisées. Cela entraîne une réduction de la quantité de calcite pouvant réagir et par conséquent une diminution de la quantité de produits liants formés. Ce comportement corrobore les observations faites lors du suivi de la chaleur d'activation (Figure 2). Pour cette même raison, une diminution d'un ordre de grandeur comparable aurait pu être attendue pour le précurseur TUF (contenant 13% de quartz) or la résistance à la compression reste similaire (compte tenu des écarts-types mesurés) à celle mesurée pour le mortier M_{FC} . Il apparaît que la présence d'opal-cristobalite, en grande quantité

(44%), favorise le développement de résistance mécanique via la formation de nouveaux produits liants (Figure 1), en partie cristallisés (Figure 3), mais probablement aussi amorphes, bien qu'aucun halo n'ait été observé sur le diffractogramme, tels que des gels de C-S-H et/ou des C-S-H peu cristallisés. Le mortier M_{SA} présente la plus faible résistance à la compression bien que ce précurseur soit composé de 100% de calcite. Ses propriétés physiques (classe de résistance et masse volumique) semblent ralentir voire limiter l'alcali-activation (Figure 1) et également entraîner une légère modification dans la nature des produits liants formés (présence de gaylussite, Figure 3). En effet, il a déjà été montré que sa présence, dont la dureté est moindre que celle de la pirssonite (respectivement 2,5-3 et 3-3,5 sur l'échelle de Mohs), était responsable d'une diminution de la résistance à la compression dans les MAA à base de calcaire (Cousture et al., 2024). La porosité des mortiers augmente pour SA et VAA, de respectivement 3,3 et 4,8%, tandis que celle de TUF diminue de 4,4% par rapport à celle de FC. Ces variations de porosité peuvent également contribuer à expliquer le comportement mécanique différencié du mortier avec le précurseur TUF par rapport à ceux avec les précurseurs SA et VAA.

L'arrangement microstructural a également été étudié par microscopie électronique à balayage (Figure 5).

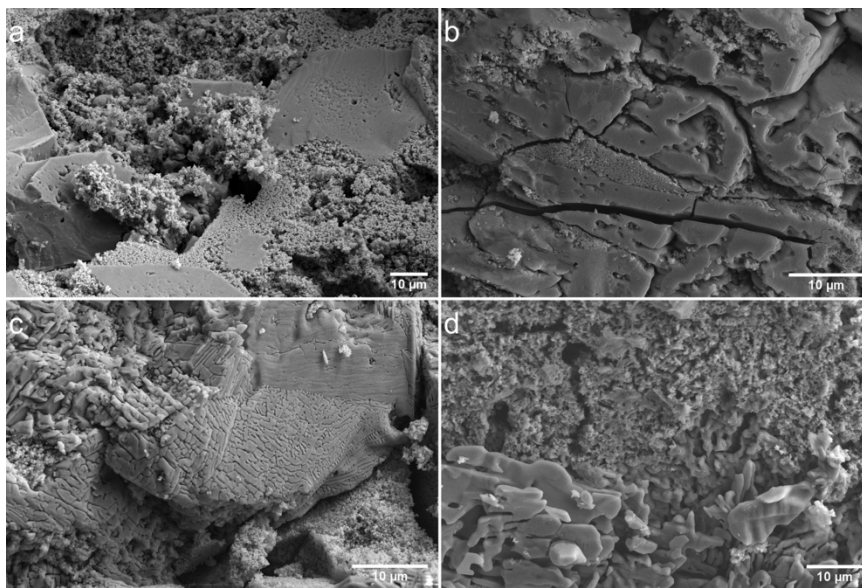


FIGURE 5. Microstructures des mortiers avec les précurseurs FC (a), SA (b), VAA (c) et TUF (d)

Des zones « denses » et « granuleuses » ont été observées dans M_{FC} et attribuées à respectivement à la pirssonite et à du calcaire ayant peu ou pas réagi (Cousture et al., 2021). M_{SA} et M_{VAA} présentent une microstructure similaire mais la liaison entre les zones « denses » et « granuleuses » semble moins continue et donc moins adhérente. De plus, certaines zones « denses » ne le sont pas totalement (présence de stries et ou de petits grains de calcite ayant peu ou pas réagi au cœur du grain dense). Ceci pourrait être attribué à un ralentissement du processus réactionnel (Figure 1) et expliquer le comportement mécanique des mortiers M_{SA} et M_{VAA} par rapport au mortier M_{FC} . Ajoutons que de larges fissures sont visibles entre les zones « denses » et/ou au travers de celles-ci dans le cas du mortier M_{SA} confirmant la fragilité de celui-ci. M_{TUF}

possède une microstructure légèrement différente de celle des autres mortiers, notamment dans les zones de type « granuleuses » (Figure 6). Celles-ci ressemblent plutôt à des structures de type gélif comme déjà observé dans les MAA base calcaire additionné de verre broyé (Cousture et al., 2022).

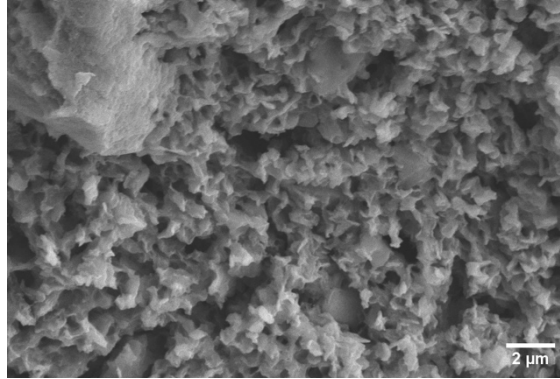


FIGURE 6. Microstructure des zones « granuleuses » dans le mortier M_{TUF}

De plus, la liaison entre les différentes zones semble plus continue, ce qui confère une meilleure cohésion à la pâte et par conséquent une résistance accrue.

IV. CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'analyser l'impact de la nature minéralogique des résidus de pierres calcaires sur leur alcali-activation, en vue de produire de nouveaux matériaux de construction à faible impact environnemental. Le suivi de la cinétique réactionnelle, l'identification des produits de la réaction et la caractérisation des propriétés des mortiers alcalis-activés à l'état durci permettent d'établir les conclusions suivantes :

- La composition minéralogique (notamment la présence de composés siliceux) et les propriétés physiques des pierres calcaires influencent la cinétique réactionnelle, tant en termes de vitesse que de quantité de chaleur libérée. Cependant, le processus réactionnel global semble être terminé au bout de 4 jours.
- Les produits de la réaction sont principalement cristallins (pirssonite, gaylussite et portlandite ou thermonatrite) mais la présence de composé siliceux réactif engendre également la formation de produits de type gélifs.
- Les performances mécaniques des mortiers à 28 jours sont liées à la composition minéralogique des résidus mais également aux propriétés physiques intrinsèques des pierres, cependant elles restent du même ordre de grandeur (16-19MPa).

Ces résultats indiquent que l'utilisation de résidus de pierres calcaire pour la production de matériaux de construction à impact environnemental réduit est possible quelles que soient les propriétés physico-chimiques des pierres. Cependant, des optimisations de formulation (rapport W/R, concentration solution d'activation, paramètre de cure, ...) sont nécessaires afin d'obtenir les meilleures performances possibles.

REFERENCES

- Avila-López, U., Almanza-Robles, J.M., Escalante-García, J.I., 2015. Investigation of novel waste glass and limestone binders using statistical methods. *Constr. Build. Mater.* 82, 296–303. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.085>
- Bury, C.R., Redd, R., 1933. The System Sodium Carbonate-Calcium Carbonate-Water. *J. Chem. Soc.* 1160–1162.
- Charles N., Colin S., L.G., 2017. Mémento Carbonates calciques et magnésiens. Rapport final.
- Chase Jr., M.W., 1998. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Fourth Ed. *J Phys Chem Ref Data, Monogr.* 9, 1–1951. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Cousture, A., Renault, N., Gallias, J.L., Ndiaye, K., 2021. Study of a binder based on alkaline activated limestone. *Constr. Build. Mater.* 311, 125323. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125323>
- Cousture, A., Renault, N., Ndiaye, K., Gallias, J.-L., 2022. Modification of limestone alkali-activation by addition of grinded glass 1–10.
- Cousture, A., Renault, N., Ndiaye, K., Gallias, J.L., 2024. Mechanisms of alkali-activation of limestone: Reaction kinetics and influence of drying parameters. *Constr. Build. Mater.* 441, 137501. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137501>
- DAOUDI, A., 2024. Comportement expérimental multi-échelle de la maçonnerie en pierre calcaire des monuments historiques exposée à des températures élevées. CY CERGY PARIS UNIVERSITÉ.
- Firdous, R., Hirsch, T., Klimm, D., Lothenbach, B., Stephan, D., 2021. Reaction of calcium carbonate minerals in sodium silicate solution and its role in alkali-activated systems. *Miner. Eng.* 165, 106849. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106849>
- Granizo, M.L., Alonso, S., Blanco-Varela, M.T., Palomo, A., 2002. Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 225–231. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00070.x>
- Ortega-Zavala, D.E., Santana-Carrillo, J.L., Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J.I., 2019. An initial study on alkali activated limestone binders. *Cem. Concr. Res.* 120, 267–278. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.002>
- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., Fernández-Jiménez, A., 2014. A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Mater. Construcción* 64, e022. <https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
- Shi, C., Krivenko, P. V., Roy, D., 2006. Alkali-activated cements and concretes, Abingdon a. ed. Taylor & Francis.
- Tang, Z., Li, W., Hu, Y., Zhou, J.L., Tam, V.W.Y., 2019. Review on designs and properties of multifunctional alkali-activated materials (AAMs). *Constr. Build. Mater.* 200, 474–489. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.157>
- Waples, D.W., Waples, J.S., 2004. A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks , Minerals , and Subsurface Fluids . Part 1 : Minerals and Nonporous Rocks. *Nat. Resour. Res.* 13, 97–122. <https://doi.org/10.1023/B:NARR.0000032647.41046.e7>