INSTITUTUL GEOLOGIC AL ACADEMIEI R.P.R.

STUDII TECHNICE ŞI ECONOMICE

SERIA B — *Chimie* — Nr. 32

LE MESURAGE DE L'ADHÉSIVITÉ DES BITUMES AUX AGRÉGATS MINÉRAUX

(RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR CERTAINES MÉTHODES)

PAR

MIHAIL DIMITRIU
INGÉNIEUR INSPECTEUR GÉNÉRAL

IMPRIMERIA NAŢIONALĂ
BUCUREŞTI
1949

Institutul Geologic al României

PUBLICAŢIILE SECŢIUNII DE CHIMIE DIN INSTITUTUL GEOLOGIC AL ACADEMIEI R.P.R. APĂRUTE IN «STUDII TEHNICE ŞI ECONOMICE»

E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ şi ing. M. DIMITRIU. Studiul ţiţeiului din regiunea Moreni. Vol. XIII, fasc. 1.

E. CASIMIR et M-elle A. POPESCU. Contributions à la détermination de l'eau dans les charbons. Vol. XIII, fasc. 2.

E. CASIMIR. Studiul ţiţeiului din regiunea Gura Ocniţei, Vol. XIII, fasc. 3.

E. CASIMIR. Observaţiuni asupra determinării asfaltului în roce bituminoase. Vol. XIII, fasc. 4.

Analize de ţiţeiuri şi produse petrolifere în decursul anilor 1926—1928, Vol. XII, fasc. 5.

Analize de cărbuni executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 6.

N. METTA. Studiu asupra conţinutului metalifer al minereurilor provenite din exploatările Statului şi a mijloacelor optime de extracţie. Vol. XIII, fasc. 7.

Analize de ape executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 8.

Analize de minereuri şi roce executate în decursul anilor 1926—1928. Vol. XIII, fasc. 9.

ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Contribuţiuni la studiul bauxitelor din România. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 10.

C. CREANGĂ. Contribuţiuni la problema obţinerii uleiurilor pentru transformatoare din ţiţeiuri româneşti. (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 11.

E. CASIMIR în colaborare cu Dr. C. CREANGĂ şi ing. M. DIMITRIU. Studiul ţiţeiurilor din regiunile: Ochiuri, Băicoi, Ţintea şi Ceptura (inclusiv analizele ţiţeiurilor de Gorgota, Glodeni şi Doiceşti). (Mit deutscher Zusammenfassung). Vol. XIII, fasc. 12.

E. CASIMIR şi M. DIMITRIU. Studiul ţiţeiurilor din regiunile Boldeşti şi Copăceni. Vol. XIII, fasc. 13.

C. CREANGĂ. Uleiuri de avion obţinute din ţiţeiuri româneşti. (Avec résumé en français). Vol. XIII, fasc. 14.

E. CASIMIR şi ing. M. DIMITRIU, în colaborare cu d-ra V. PAŞCA. Studiul chimic al câtorva şisturi menilitice din Oligocenul zonei marginale a Flyschului Carpaţilor Orientali. Vol. XIII, fasc. 15.

C. CREANGĂ. Studiu analitic comparativ între uleiuri lubrifiante obţinute din ţiţeiuri româneşti şi uleiuri similare streine. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 1.

E. CASIMIR, în colaborare cu Dr, C. CREANGĂ şi ing. M. DIMITRIU. Studiul ţiţeiurilor din regiunea Mislea (Schelele: Runcu, Chiciura, Teiş, Ţonţeşti, Gropi şi Găvane). (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 2.

Institutul Geologic al României

INSTITUTUL GEOLOGIC AL ACADEMIEI R.P.R.

STUDII TECHNICE ŞI ECONOMICE

SERIA B | *Chimie* | Nr. 32

LE MESURAGE DE L'ADHÉSIVITÉ DES BITUMES AUX AGRÉGATS MINÉRAUX

(RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR CERTAINES MÉTHODES)

PAR

MIHAIL DIMITRIU
INGÉNIEUR INSPECTEUR GÉNÉRAL

IMPRIMERIA NAŢIONALĂ
BUCUREŞTI
1949

Institutul Geologic al României

Ce travail a été communiqué à l'Institut Géologique, dans les séances du 22 Février et 8 Mars 1947.

Institutul Geologic al României

INTRODUCTION

Le rôle et l'importance de l'adhésivité des liants bitumineux aux agrégats minéraux, pour l'assurance de la stabilité des pavages bitumineux en présence de l'action désagrégeante de l'eau, ont été examinés en détail dans un travail que nous avons récemment publié, travail qui embrassait une étude critique générale sur ce problème [1]).

A cette occasion on a également examiné les diverses méthodes proposées pour le mesurage pratique de l'adhésivité, aussi bien sur leur valabilité scientifique, que sur leur utilité pratique. On a vu alors que la majeure partie de ces méthodes ont une valeur pratique assez limitée, étant applicables seulement pour des liants bitumineux qui ont une viscosité assez réduite. D'autres méthodes, en nombre plus faible, sont impropres pour des mesurages pratiques à cause de leur longue durée d'expérimentation, alors que quelques autres sont critiquables en ce qui concerne leur valabilité scientifique.

Par la même occasion on a montré que, parmi toutes les méthodes proposées jusqu'à présent, la méthode de RIEDEL et WEBER — qui utilise l'action de l'eau en ébullition, potentié à l'aide du carbonate de sodium dissout dans l'eau en pro-

---

[1]) M. DIMITRIU: Bazele teoretice şi practice ale problemei adezivităţii lianţilor bituminoşi faţă de agregatele minerale. (Avec résumé en français). *Inst. Geol. Rom., Studii Technice şi Economice*, Seria B, Nr. 25, 1946.

Institutul Geologic al României

portions croissantes — peut être considérée comme la plus propre et la plus efficace pour le mesurage pratique de l'adhésivité. Cette méthode, fondée sur un principe parfaitement rationnel et scientifiquement valable, permet une caractérisation avancée du degré de la résistance des mélanges bitumineux contre l'action désagrégeante de l'eau; en plus, la méthode offre l'avantage d'être très simple et expéditive, ce qui augmente sa valeur du point de vue pratique. Ce sont là les motifs qui nous ont déterminé à choisir la méthode de RIEDEL et WEBER pour l'étude des propriétés d'adhésivité des bitumes roumains et de divers types de roches du pays, dont nous espérons pouvoir bientôt commencer à publier les résultats.

La particulière importance pour la construction des pavages bitumineux d'avoir des informations précises regardant les propriétés d'adhésivité des matériaux respectifs, comme aussi le grand nombre de déterminations que nous devions exécuter pour la réalisation de notre étude, nous obligeait de soumettre au préalable la méthode choisie à une vérification expérimentale détaillée, concernant aussi bien son principe de base, comme aussi les détails d'exécution, en établissant ainsi les conditions optima pour son application pratique. Les recherches que nous avons exécuté et qui ont confirmé la parfaite valabilité du principe de la méthode, nous ont conduit à introduire certaines modifications regardant les détails d'application, modifications qui ont pour effet une importante augmentation de sa sensibilité et une assurance accrue des résultats obtenus. Ces recherches expérimentales forment le principal objet du présent travail.

En outre nous présentons — dans la première partie du travail — les résultats de nos essais pour le mesurage de l'adhésivité avec la méthode « Wasserlagerung », c'est-à-dire à l'aide de l'immersion dans l'eau, à la température ordinaire, des agrégats minéraux enveloppés par les liants bitumineux, méthode qui a été préconisée par plusieurs des auteurs que le problème de l'adhésivité a préoccupé. Nous avons déjà montré, dans le travail cité plus haut, que cette méthode ne peut avoir

Institutul Geologic al României

de l'éfficacité dans le cas des bitumes de pétrole habituels, et cette affirmation a été vérifiée par nos recherches expérimentales.

Nous présentons également dans ce travail nos essais pour le mesurage de l'adhésivité par l'action de l'eau à la température d'ébullition, méthode qui constitue d'ailleurs le point de départ dans la méthode de RIEDEL et WEBER. Les conclusions de ces recherches nous ont été d'une réelle utilité dans l'appréciation exacte des résultats obtenus avec cette dernière méthode; c'est ce qui nous a conduit à sa modification et à son perfectionnement, sous la forme dont nous l'avons appliquée dans nos recherches ultérieures.

Décembre 1946.

Institutul Geologic al României

Institutul Geologic al României

I. ESSAIS POUR LE MESURAGE DE L'ADHÉSIVITÉ DES BITUMES DE PÉTROLE AUX AGRÉGATS MINÉRAUX, PAR L'ACTION DE L'EAU A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE

La méthode le plus fréquemment essayée pour apprécier l'adhésivité entre les liants bitumineux et les agrégats minéraux, par la simple action de l'eau à la température ordinaire, est celle (Wasserlagerung) qui consiste en à laisser dans l'eau l'agrégat minéral préalablement trempé dans le liant bitumineux, en observant après un certain temps si, et en quelle mesure, l'enveloppe de liant a été éloignée de la surface de l'agrégat. Les essais dans ce genre, que l'on trouve dans la littérature, ont été exécutés habituellement avec des liants bitumineux ayant une viscosité plus ou moins réduite, spécialement avec des goudrons de charbons et des bitumes coupés.

Nous avons cherché de voir si ces méthodes peuvent être appliquées dans le cas des bitumes de pétrole utilisés de façon courante dans la construction des pavages bitumineux, bitumes dont la pénétration varie de 10/20 jusqu'à 300/350 degrés.

Nos expériences ont été exécutées à l'aide de trois bitumes moyens et mous, à savoir:

Un bitume « Distribuţia » à pénétration 80/100,
» » » » » 180/200,
» » « Româno-Americană » à pénétration 300/350.

A) Une première série d'essais a été exécutée avec le bitume « Distribuţia » 80/100 et des fragments (éclats) de trente-deux

Institutul Geologic al României

roches diverses, ayant des dimensions de 0,5—1 à 2—4 cm. Ces roches ont été choisies de façon à avoir une composition chimique-minéralogique aussi variée que possible, depuis les plus acides (granites, quartzites, etc.), jusqu'aux plus basiques (amphibolites, basaltes, calcaires, etc.) [1]. Des éclats de ces roches ont été trempées, à l'aide de minces fils de fer, dans le bitume préalablement chauffé à l'étuve à la température de 160°C, les y gardant pendant 15 minutes. Ensuite, les roches ont été retirées du bitume et égouttées à la même température de l'excès de bitume, puis laissées à l'air pendant 24 heures à la température ordinaire. Ainsi préparés, les échantillons ont été introduits dans de l'eau distillée, où on les a laissés en repos pendant 30 jours à la température ordinaire, en les examinant à des intervalles de temps croissants. On n'a remarqué aucune contraction du bitume à la surface des roches, pour aucun des échantillons, même après trente jours de repos dans l'eau.

B) La deuxième série de recherches a été effectuée avec des éclats de mêmes roches que précédemment, gardés à l'étuve à la température de 150°C pendant 15 minutes, puis plongés durant une minute dans le bitume « Distribuția » 180/200, préalablement chauffé à la même température. Après l'égouttement de l'excès du bitume, les échantillons ont été gardés seulement une heure à l'air, puis introduits dans de l'eau distillée et laissés au repos à la température ordinaire. Comme précédemment, on n'y à remarqué, même trente jours après, quelque contraction de l'enveloppe du bitume à la surface des roches, chez aucun des échantillons.

C) La troisième série d'essais a été exécutée avec le bitume « Româno-Americană » 300/350 et des granules de 3/4 mm des roches suivantes:

1. Granite (Carabal, Départ. de Tulcea).
2. Andésite (Ciceu, Départ. de Ciuc).

[1]) Les roches qui ont servi à ces essais sont celles qui se trouvent consignées dans le tableau I (p. 12), comprenant les résultats obtenus à l'épreuve d'ébullition.

Institutul Geologic al României

3. Radiolarite (Comana de Sus, Départ. de Făgăraş).

4. Paragneiss (Cacova, Départ. de Sibiu).

5. Basalte andésitique (Bicsadul Olţului, Départ. de Trei Scaune).

6. Diabase (Varghiaş, Départ. d'Odorhei).

7. Amphibolite (Porceşti, Départ. de Sibiu).

8. Calcaire (Mont Mateiaş, Départ. de Muscel).

9. Marne silicifiée (Racoşul de Jos, Départ. de Târnava Mare).

10. Serpentine (Tişoviţa, Départ. de Severin).

Les granules de ces roches ont été enveloppés avec du bitume par mélange, en proportion de 100/7, à la température de 140°C (méthode décrite à la page 30). Le mélange terminé, les granules étaient immédiatement dispersés sur une plaque de tôle, de façon qu'ils soient autant que possible complètement détachés les uns des autres. Après un repos de 24 heures à l'air, les échantillons ainsi préparés ont été plongés dans de l'eau distillée et tenus sous observation à la température ordinaire. Dans ce cas non plus on n'a constaté, pour aucun des échantillons, quelque détachement de la pellicule de bitume à la surface des granules, même après 30 jours de repos dans l'eau.

Passé ce délai, on a mis dans des éprouvettes de verre, à moitié remplis d'eau, quelque 15 à 20 granules de chaque échantillon, les agitant fortement pendant 15 minutes. Ni après cette opération on n'a observé une contraction de la pellicule de bitume à la surface des granules, pour aucune des roches examinées.

Les résultats négatifs, obtenus dans les trois séries d'essais, montrent clairement l'impossibilité de déterminer l'adhésivité d'entre les agrégats minéraux et les bitumes de pétrole habituels — à pénétration jusqu'à 300/350 degrés — par la simple action de l'eau à la température ordinaire, au repos ou sous agitation.

Ce serait une erreur que d'interpréter ces résultats dans le sens que les bitumes en question auraient une bonne adhé-

Institutul Geologic al României

sivité avec tous les agrégats minéraux; cela viendrait ainsi en contradiction avec les résultats de la pratique, où on a constaté que certaines roches — bien que possédant des propriétés de résistance mécanique — donnent des résultats défavorables dans la construction des chaussées asphaltées, les pavages bitumineux construits avec ces roches étant désagrégés par une action plus ou moins prolongé de l'eau.

Ainsi que nous l'avons remarqué à une autre occasion [1]), il est facile d'expliquer le comportement différent des mélanges bitumineux, en pratique d'un côté, au laboratoire de l'autre, envers l'action de l'eau à la température ordinaire. D'abord, avec la même proportion de liant bitumineux et travaillant à la même température, le mélange bitumineux obtenu au laboratoire est bien plus homogène et l'enveloppement des particules minéraux par le liant bitumineux bien plus parfait qu'en pratique, où il reste toujours des points faibles d'attaque, pour l'action d'infiltration de l'eau entre le filme de liant et la surface de l'agrégat minéral. En deuxième lieu, les actions mécaniques dues à la circulation accelèrent la désagrégation de la masse du pavage, dans laquelle l'action disloquante de l'eau sur le liant bitumineux à commencé à se produire. Enfin, la durée de l'action désagrégeante de l'eau sur le mélange bitumineux est bien plus prolongée en pratique, le facteur « temps » a donc dans ce cas un rôle incomparablement plus important que dans les expériences de laboratoire.

Pour ces motifs, la désagrégation des mélanges bitumineux à adhésivité insuffisante, sous l'action de l'eau à la température ordinaire — desagrégation qui en pratique peut se produire après une durée plus ou moins grande, même dans le cas des bitumes à viscosité élevée — n'est point possible pendant la brève durée d'une expérience de laboratoire, que tout au plus pour les bitumes à viscosités très réduites, ayant en tout cas une pénétration plus élevée que 300/350 degrés.

---

[1]) M. DIMITRIU, *loc. cit.*

Institutul Geologic al României

II. ESSAIS POUR LE MESURAGE DE L'ADHÉSIVITÉ PAR L'ACTION DE L'EAU A LA TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION

Afin de rendre possible, dans tous les cas, l'intervention de l'action disloquante de l'eau sur les mélanges bitumineux à adhésivité insufisante, dans le délai relativement bref d'une expérience de laboratoire, divers auteurs et spécialement RIEDEL et WEBER recourirent à une potention de l'action de l'eau, soit par chauffage, soit par des moyens chimiques auxiliaires. Ils firent ainsi possible l'obtention pendant une très brève durée de temps du même effet que l'eau produit en pratique, à la température ordinaire, dans un délai bien plus prolongé. Nous montrerons d'abord, dans ce qui suit, les résultats de nos expériences en vue de la détermination de l'adhésivité des bitumes de pétrole à pénétration 80/100 et 180/200 — les mêmes que précédemment — par rapport à 32 roches diverses, à l'aide de l'eau distillée, à la température d'ébullition.

A) Une première série d'essais dans ce but a été exécutée avec des éclats de roches à dimensions de 0,5—1 à 3—4 cm, qui ont été enveloppés avec du bitume « Distribuţia » 80/100 par plongement (mode détaillé au point *B* du précédent chapitre). Après un repos de 24 heures à la température ordinaire, les échantillons ont été soumis l'un après l'autre à l'ébullition pendant une minute dans l'eau distillée, après quoi ils ont été immédiatement refroidis à l'eau de robinet et examinés dans l'eau sous une lumière aussi favorable que possible.

Institutul Geologic al României

TABLEAU I

Les résultats de l'épreuve d'ébullition des agrégats minéraux, trempés dans les bitumes « Distribuţia » 80 100 et 180/200

No. d'ordre	La roche (sorte et origine)	Proportion de la surface mise à nu		
		Bitume 80/100 Roches de quelques cm	Bitume 80/100 Granules de 3/4 mm	Bitume 180/200 Granules de 3/4 mm
1	Granite (Maia, Dép. de Severin)	presque totalement	en grande majorité	en grande majorité
2	Granite (Recița Mare, Dép. de Severin)	presque totalement	en grande majorité	en grande majorité
3	Granite (Carabal, Dép. de Tulcea)	en grande majorité	en grande majorité	en majorité
4	Granite (V. Sulucului, Dép. de Tulcea)	presque totalement	presque totalement	presque ½
5	Quartzite (origine inconnue)	presque totalement	en majorité	presque ½
6	Congl. verrucano (Rusca, Dép. de Sever.)	en majorité	en grande majorité	< ½
7	Dacite (Jidovina, Dép. de Turda)	en majorité	en majorité	¼
8	Andésite (Ciceu, Dép. de Ciuc)	en majorité	en majorité	en majorité
9	Gneiss (V. Sulucului, Dép. de Tulcea)	en grande majorité	en grande majorité	½
10	Gneiss (V. Slătinic, Dép. de Mehedinți)	en majorité	en grande majorité	presque ¼
11	Paragneiss (Galeș, Dép. de Sibiu)	< ½	en majorité	presque ½
12	Paragneiss (Cacova, Dép. de Sibiu)	< ½	⩾ ½	< ½

Institutul Geologic al României

13	Paragneiss (Poiana Pomilor, Dép. de Sibiu)	en majorité	⩾ ½	très peu
14	Paragneiss (Tilişca, Dép. de Sibiu)	< ½	un peu	un peu
15	Schiste vert (Pecineaga, Dép. de Tulcea)	un peu	très peu	presque pas du tout
16	Gabbro (Sichieviţa, Dép. de Caras)	> ½	en grande majorité	< ½
17	Gabbro (Iuţi, Dép. de Severin)	en majorité	< ½	¼
18	Gabbro (Plavişeviţa, Dép. de Severin)	très peu	très peu	très très peu
19	Basalte (Comana de Sus, Dép. de Făgăraş)	un peu	presque ½	presque pas du tout
20	Basalte (origine inconnue)	un peu	très peu	très très peu
21	Amphibolite (Jina, Dép. de Sibiu)	un peu	un peu	très peu
22	Amphibolite (Sadu, Dép. de Sibiu)	très peu	un peu	un peu
23	Amphibolite (V. Mărului, Dép. de Sibiu)	très très peu	très très peu	presque pas du tout
24	Amphibolite (Poiana, Dép. de Sibiu)	un peu	très peu	très peu
25	Calcaire gréseux (Zaim)	< ½	très peu	très peu
26	Calcaire (Vârciorova, Dép. de Mehedinţi)	très très peu	très très peu	très très peu
27	Calcaire (Cazane, Dép. de Severin)	presque pas du tout	presque pas du tout	très peu
28	Calcaire (Coronini, Dép. de Caras)	très très peu	presque pas du tout	très très peu
29	Calcaire (Căuşiu Mare, Dép. de Tulcea)	presque pas du tout	presque pas du tout	presque pas du tout
30	Calcaire (Jghebura, Dép. de Severin)	presque pas du tout	presque pas du tout	presque pas du tout
31	Calcaire (Greben, Dép. de Severin)	presque pas du tout	presque pas du tout	presque pas du tout
32	Calcaire (Mt. Mateiaş, Dép. de Muscel)	très très peu	presque pas du tout	presque pas du tout

Institutul Geologic al României

Les résultats de ces essais — inserrés dans la troisième colonne du tableau I — montrent une importante variation de comportement des différentes roches, en ce qui concerne la résistance du filme de liant enveloppant à l'action disloquante de l'eau. Nous présentons plus loin l'interprétation de ces résultats.

B) Une autre série d'essais a été effectuée avec le même bitume « Distribuţia » 80/100 et les mêmes roches, pris cette fois-ci à l'état de granules de 3/4 mm, qui ont été enveloppés avec du bitume par mélange, en proportion de 100/7, à la température de 160°C (la métode est décrite à la page 30). Le mélange une fois terminé, les granules étaient éparpillés sur une plaque de fer, pour être détachés aussi complètement que possible les uns des autres. Après un repos d'une journée, 15 à 20 granules ont été soumis dans un tube à essai, avec 6 cmc d'eau distillée, à l'épreuve d'ébullition durant une minute, puis refroidis immédiatement à l'eau de robinet et observés dans l'eau, sous une lumière aussi favorable que possible. Les résultats de ces essais, consignés dans l'avant-dernière colonne du tableau I, montrent également une différence précise de comportement pour les diverses roches examinées, en ce qui concerne la résistance de l'enveloppe de bitume à l'action disloquante de l'eau.

C) La troisième série d'essais a été exécutée dans les mêmes conditions qu'au point *B*, mais travaillant avec le bitume « Distribuţia » 180/200, le mélange étant effectué à la température de 150°C. Les résultats, inserrés dans la dernière colonne du tableau I, montrent aussi une différence nette de comportement pour les diverses roches examinées, en ce qui concerne la résistance du filme de liant enveloppant envers l'action de l'eau.

Considérés de manière générale, les résultats de ces trois séries d'essais montrent que l'enveloppe de bitume à la surface des agrégats minéraux oppose à l'action disloquante de l'eau, à la température d'ébullition, une résistance variée, qui dépend — pour un certain bitume — de la nature de ces agré-

Institutul Geologic al României

gats. En effet, tandis que certaines roches sont presque totalement ou pour la majeure partie de leur surface mises à nu (c'est le cas des granites, de l'andésite, etc.), d'autres (comme les paragneiss, les gabbro, etc.) ne le sont que partiellement, tandis que d'autres ne sont mises à nu que très peu (le cas des amphibolites), ou presque pas du tout (le cas des calcaires). Bien plus, ainsi que le tableau le montre, même les roches de la même sorte peuvent présenter une résistance différente de l'enveloppe de bitume à l'épreuve d'ébullition dans l'eau distillée, variant d'après l'origine de la roche expérimentée.

Bien que les résultats des essais faits avec des fragments de roches de quelques centimètres concordent assez bien (pour 20 de 32 des cas) avec les résultats des essais exécutés sur des granules de 3/4 mm, l'expérimentation avec des fragments relativement de grandes dimensions n'est pas recommandable pour les motifs suivants:

a) Du fait que l'expérience ne porte que sur un nombre réduit de morceaux, ceux-ci ne représentent pas toujours un échantillon moyen du matériel dont ils ont été pris.

b) Ces morceaux opposent des difficultés au travail, spécialement en ce qui concerne leur enveloppement avec une mince couche de bitume, qui doit être aussi homogène que possible. En effet, de tels échantillons ne peuvent être enduits qu'en les trempant dans le bitume fondu, laissant ensuite l'excès de bitume s'égoutter à la même température; d'où il en résultera toujours une couche de bitume plus épaisse à la partie inférieure des échantillons et, au contraire, très mince à la partie supérieure. De plus, en gardant trop longtemps les échantillons à une température élevée, une oxydation ou tout au moins un durcissement de la pellicule de bitume peut facillement intervenir, ce qui ne manquera pas de fausser les résultats.

Pour ce qui concerne l'influence du liant bitumineux sur la résistance du filme enveloppant respectif, envers l'action disloquante de l'eau, il est intéressant de remarquer que les résultats obtenus avec les deux bitumes sont différents pour

Institutul Geologic al României

environ un quart des cas. Cette différence est en général en faveur du bitume 180/200, qui est détaché dans une plus faible mesure de la surface des granules, à l'épreuve d'ébullition dans l'eau distillée. Nous interprétons le fait par une origine probablement différente de ces deux liants, le bitume « Distribuţia » 180/200 semblant avoir — d'après cette épreuve — des propriétés d'adhésivité meilleures que le bitume « Distribuţia » 80/100. (Nous reviendrons à une autre occasion sur cette question).

Nous n'insistons pas plus longtemps sur l'interprétation des résultats de ces essais, qui ont été exécutés dans un but limité à voir l'efficacité de la méthode employée. Nous avons cherché de vérifier par ces essais si l'épreuve d'ébullition à l'eau distillée est susceptible de former la base d'une méthode pratique pour l'appréciation de l'adhésivité des bitumes aux agrégats minéraux, ainsi que certains chercheurs — RIEDEL en tête — le soutiennent, ou si elle est trop sévère, détruisant toujours les liens d'adhésion des liants aux agrégats, tel que le prétendent d'autres, qui ont combattu cette épreuve. Nos résultats expérimentaux confirment la raison des premiers, conclusion à laquelle nous sommes arrivés aussi dans notre étude critique, déjà mentionnée, sur le problème de l'adhésivité.

La simple épreuve d'ébullition dans l'eau distillée est cependant insuffisante pour nous donner dans tous les cas une mesure satisfaisante de l'adhésivité des liants bitumineux aux agrégats minéraux. En effet, si à cette épreuve l'enveloppe de liant se décolle, laissant à nu la majorité de la surface de l'agrégat, l'adhésivité doit être considérée comme mauvaise, ou tout au moins insatisfaisante; l'épreuve est dans ce cas suffisante pour caractériser le degré réduit d'adhésivité du couple respectif liant-roche. Si toutefois le liant n'est que partiellement éloigné de la surface de l'agrégat (moins de la moitié), l'appréciation de l'adhésivité ainsi exprimée est incomplète, difficile, et dans une grande mesure subjective. Enfin, lorsque l'enveloppe de liant ne se décolle pas du tout à l'ébullition avec de l'eau distillée, que nous avons donc affaire à une adhésivité satisfai-

Institutul Geologic al României

sante, cette adhésivité peut toutefois être très différente d'un cas à l'autre.

Pour tous ces motifs, la nécessité est apparue d'établir une méthode à l'aide de laquelle on puisse obtenir une caractérisation plus précise de l'adhésivité, permettant du même coup une expression numérique du degré de cette adhésivité; cette forme d'expression, même avec un sens purement conventionnel, facilitant considérablement la comparaison des résultats obtenus pour divers couples d'agrégats minéraux et liants bitumineux.

Institutul Geologic al României

III. VÉRIFICATION ET MODIFICATION DE LA MÉTHODE DE RIEDEL ET WEBER POUR LE MESURAGE DE L'ADHÉSIVITÉ

A) *Application de la méthode sous la forme originelle.* La méthode établie par RIEDEL et WEBER pour le mesurage de l'adhésivité des liants bitumineux aux agrégats minéraux est basée sur l'action de l'eau à la température d'ébullition, aidée par l'action chimique du carbonate de sodium dissout dans l'eau en proportions croissantes. Les auteurs ont établi les dix concentrations suivantes pour les solutions de CO_3Na_2, auxquelles correspondent autant de degrés d'adhésivité:

Concentration de la solution de CO_3Na_2 (m = molaire)	Degré d'adhésivité
0 (eau distillée)	0
m/256	1
m/128	2
m/64	3
m/32	4
m/16	5
m/8	6
m/4	7
m/2	8
m	9
(aucune séparation)	10

Le mode d'application de la méthode, dans la forme proposée par les auteurs, est le suivant:

Institutul Geologic al României

Les roches sont fragmentées en granules de la grosseur k_2 (= 0,2/0,6 mm), qui sont d'abord séchés à l'étuve en les chauffant pendant une heure à la température de 150°C, puis enduits de liant bitumineux par mélange, en proportion de 71% vol. roche (granules) et 29% vol. liant. Le mélange est fait à une température qui varie avec la viscosité du liant, de façon que celui-ci soit assez fluide au moment du mélange. Après reffroidissement à l'air pendant 24 heures, on fait bouillir environ 0,5 gr de mélange bitumineux dans un tube à essai contenant 6 cmc d'eau distillée, pendant une minute. Si à cette opération la majorité des granules se sépare du liant bitumineux, l'adhésivité du mélange est du degré 0. En cas contraire, on répète l'opération avec autres 0,5 gr de mélange et 6 cmc de solution de CO_3Na_2 ayant la concentration m/256, éventuellement aussi avec des solutions plus concentrées, jusqu'à ce qu'on obtient la séparation de la majorité des granules. Le degré d'adhésivité est celui qui correspond à la solution avec laquelle la séparation a été obtenue.

Si p. ex. en faisant bouillir à l'eau distillée, comme aussi avec les solutions m/256 et m/128, on n'obtient que la séparation d'un nombre réduit de granules (< 1/2), tandis que la séparation de la majorité des granules est obtenue à peine avec la solution m/64, alors l'adhésivité est du degré 0—3. Pareillement, on peut avoir des mélanges bitumineux à degré d'adhésivité 1—4, ou 3—5, ou 0—7, etc., tous ces cas s'expliquant par le fait que la plupart des roches sont constituées par des mélanges de cristaux de divers minéraux, s'y trouvant en des proportions variées et présentant des degrés d'adhésivité différents par rapport au même liant bitumineux.

Dans notre étude critique mentionnée plus haut, où nous analysions les diverses méthodes proposées pour le mesurage de l'adhésivité, nous avons montré que la méthode de RIEDEL et WEBER est supérieure à toutes les autres, aussi bien par la possibilité d'une caractérisation avancée du degré d'adhésivité d'un couple liant-agrégat quelconque, que par son maniement simple et expéditif. Si, dans un but de perfectionnement de

Institutul Geologic al României

la méthode, ses détails d'application (par ex. la grosseur des granules, la proportion de liant bitumineux, etc.) peuvent en être modifiés, son principe est en tout cas parfaitement rationnel et scientifiquement valable.

Dans nos premiers essais pour le mesurage des degrés d'adhésivité des 32 roches déjà expérimentées, par rapport au bitume « Distribuția » 80/100, nous avons appliqué la méthode de RIEDEL et WEBER dans la forme proposée par les auteurs, ainsi que nous l'avons exposée ci-haut. Les valeurs obtenues pour ces degrés — exposées dans l'avant-dernière colonne du tableau II — sont comprises entre 0—2 (le granite de Mala) et 9 (l'amphibolite de Jina et les calcaires de Căușiu-Mare et de Mateiaș); elles s'étendent donc sur presque toute la longueur de l'échelle 0—10, établie par les auteurs.

Ces résultats démontrent ainsi, en premier lieu, la valabilité du principe de la méthode proposé par les auteurs, qui permet une différenciation avancée des mélanges bitumineux par égard au degré de leur résistance à l'action désagrégeante de l'eau, en les classifiant d'après une échelle numérique simple, et faisant ainsi possible une comparaison aisée des résultats obtenus avec diverses couples d'agrégats minéraux et liants bitumineux.

En même temps, ces résultats mettent en évidence un fait de particulière importance pour l'application pratique de la méthode. Ainsi que nous l'avons montré dans notre étude critique déjà mentionné, tous ceux qui ont attaqué la méthode de RIEDEL et WEBER ont apporté comme principale objection sa sévérité exagérée, en comparaison avec les conditions dans lesquelles s'exerce en réalité l'action de l'eau sur les pavages bitumineux. Nous avons combattu cette objection comme non-fondée. Les résultats des essais que nous venons de consigner montrent non seulement que la méthode en question n'est pas trop sévère, mais que en réalité elle est trop peu sévère, du moins dans le cas des bitumes de pétrole habituels.

En effet, pour aucune des 32 roches expérimentées on n'a obtenu, en rapport avec le bitume « Distribuția » 80/100, un

Institutul Geologic al României

TABLEAU II

Résultats de la détermination des degrés d'adhésivité des roches par rapport au bitume « Distribuţia » 80/100, à l'aide de la méthode de RIEDEL *et* WEBER *appliquée sous la forme originelle et sous la forme modifiée*

No. d'ordre	La roche (sorte et origine)	Degrés d'adhésivité d'après la méthode	
		originelle	modifiée
1	Granite (Mala, Départ. de Severin) . . .	0—2	0
2	» (Recița Mare, Départ. de Severin)	5—8	0
3	» (Carabal, Départ. de Tulcea) . .	3—6	0
4	» (V. Sulucului, Départ. de Tulcea)	0—3	0
5	Quartzite (origine inconnue)	1—4	0
6	Conglomérat verrucano (Rusca, Départ. de Severin)	1—3	0
7	Dacite (Jidovina, Départ. de Turda) . . .	3—6	0
8	Andésite (Ciceu, Départ. de Ciuc) . . .	7—9	0
9	Gneiss (V. Sulucului, Départ. de Tulcea) .	3—5	0
10	Gneiss (V. Slătinicului, Départ. de Mehed.)	4—7	0
11	Paragneiss (Galeş, Départ. de Sibiu) . .	2—5	0
12	» (Cacova, Départ. de Sibiu) . .	3—6—	0+
13	» (Poiana Pomilor, Départ. de Sibiu)	7—8	0+
14	» (Tilişca, Départ. de Sibiu) . .	+5—7	+0—4
15	Schiste vert (Pecineaga, Départ. de Tulcea)	3—6	0—4+
16	Gabbro (Sichievița, Départ. de Caras) . .	+7—8	0
17	» (Iuţi, Départ. de Severin) . . .	+5—8	0—2+
18	» (Plavişevița, Départ. de Severin) .	9—10	5—7+
19	Basalte (Comana de Sus, Départ. de Făgăraş)	5—7—	0—5—
20	Basalte (Măgura Bretiei, Départ. de Huned.)	6—7+	3—7
21	Amphibolite (Jina, Départ. de Sibiu) . .	9+	0(5)—6+
22	» (Sadu, Départ. de Sibiu) . .	+6—8	0(5)—8
23	» (V. Mărului, Départ. de Sibiu)	8—9	4—7
24	» (Poiana, Départ. de Sibiu) .	+7—9	—5—7
25	Calcaire gréseux (Zaim)	—6—7	5—7—
26	» (Vârciorova, Départ. de Mehedinţi)	8—9	+6—8
27	» (Cazane, Départ. de Severin) . .	8—9—	+7—8
28	» (Coronini, Départ. de Caras) . .	7—8	7—8
29	» (Căuşiu Mare, Départ. de Tulcea)	9	6—7
30	» (Jghebura, Départ. de Severin) .	8—9	+7—8+
31	» (Greben, Départ. de Severin) . .	8—9	+7—8+
32	» (Mt. Mateiaş, Départ. de Muscel)	9	7—9

Institutul Geologic al României

degré d'adhésivité égal à zéro, c'est-à-dire qu'il ne s'est produit, à l'ébullition avec de l'eau distillée, la séparation de la majorité des granules du mélange bitumineux respectif. Bien plus, à cette épreuve il n'y a que pour les mélanges de deux granites qu'il s'est produit une séparation partielle des granules minéraux, les degrés d'adhésivité respectifs étant 0—2, 0—3. Tous les autres mélanges bitumineux possèdent — d'après cette méthode — des degrés d'adhésivité supérieurs à 1, ils ne donnent à l'ébullition avec de l'eau distillée pas même une séparation partielle des granules minéraux.

D'après les résultats de ces déterminations, il s'ensuivrait donc que presque toutes les roches expérimentées ont avec le bitume « Distribuția » 80/100 une adhésivité plus ou moins bonne, ou tout au moins satisfaisante; mais ceci est en contradiction avec les résultats obtenus à l'épreuve d'ébullition, exécutée antérieurement avec des granules de 3/4 mm des mêmes roches, où la presque moitié des cas montraient une mise à nu de la majorité de la surface des granules (tableau I, avant-dernière colonne).

Cette différence des résultats obtenus dans les deux cas doit être attribuée en premier lieu à la proportion différente de liant bitumineux par rapport à l'agrégat, qui à l'épreuve d'ébullition exécutée avec des granules de 3/4 mm était de 7/100 en poids, tandis que dans les dernières déterminations la même proportion est de (29/71 en volume) environ 27/100 en poids [1]), donc presque quatre fois plus grande. Bien que pour une quantité donnée d'agrégat minéral la surface totale est plus petite dans le cas des granules de 3/4 mm que dans celui des granules de 0,2/0,6 mm, la proportion de liant bitumineux proposée par RIEDEL et WEBER est toutefois bien plus grande que celle nécessaire pour obtenir un enveloppement complet de tous les granules. Il en résultera de là un

[1]) Cette proportion est déduite en se basant sur la densité du bitume — très proche de l'unité — et sur la densité apparente des granules minéraux légèrement tassés, qui varie en général autour de la valeur 1,5.

Institutul Geologic al României

grand excès de liant bitumineux qui fait, dans le cas des bitumes de pétrole, qu'à la fin de l'opération de mélange les granules restent étroitement agglomérés. Ce fait empèche l'eau, à l'épreuve d'ébullition, d'arriver en contact avec l'enveloppe de bitume de chaque granule à part, et agglomère encore plus ces granules à la fin de l'opération d'ébullition.

B) *L'influence de l'excès de bitume sur la valeur obtenue pour le degré d'adhésivité.* L'observation que nous venons de faire nous a conduit à vérifier de plus près l'influence de l'excès du liant bitumineux sur les résultats obtenus avec la méthode de RIEDEL et WEBER, établissant dù même coup la proportion optima de bitume qui, assurant un enveloppement complet des granules, permette une appréciation plus exacte du degré d'adhésivité du mélange. Nous avons exécuté dans ce but une série d'expériences, dans lesquelles nous avons diminué graduellement la proportion de bitume par rapport à la roche (granules), de la valeur proposée par RIEDEL et WEBER — qui est d'environ 40/100 en volume (cca 27/100 en poids) — jusqu'à la valeur de 10/100 en volume (cca 7/100 en poids), proportion qui est approximativement celle qui est utilisée dans les procédés de travail de la pratique. Ces expériences ont été exécutées d'une part avec le bitume «Distribuţia» 80/100 tel qu'il nous a été procuré, d'autre part avec le même bitume amélioré du point de vue des propriétés d'adhésivité par un procédé propre, qui ne lui modifie presque pas du tout les constantes physiques et dont nous parlerons à une autre occasion.

Les résultats de ces expériences, consignés dans le tableau III, montre que le degré d'adhésivité des mélanges bitumineux de toutes les roches, avec le bitume « Distribuţia » 80/100 non-amélioré, baisse avec la proportion de bitume dans le mélange, arrivant dans certains cas jusqu'à la valeur zéro, ou près de zéro, dans d'autres cas s'arretant toutefois à des valeurs assez élevées. En même temps, le degré d'adhésivité des mélanges des roches avec le bitume « Distribuţia » 80/100 amélioré — qui pour la proportion liant/roche de 40/100 vol.

Institutul Geologic al României

TABLEAU III

L'influence de l'exces de bitume sur la valeur obtenue pour le degré d'adhésivité des mélanges bitumineaux, déterminé à l'aide de la méthode de RIEDEL *et* WEBER

No. d'ordre	La roche (sorte et origine) (granules de 0,2/0,6 mm)	Le degré d'adhésivité en rapport avec: le bitume « Distribuţia » 80/100 non-amélioré, en proportion volumétrique de:				le bitume « Distribuţia » 80/100 amélioré, en proportion volumétrique de:			
		40%	25%	15%	10%	40%	25%	15%	10%
1	Granite (Reciţa Mare, Départ. de Severin)	5—8	4—6+	1—2	0—1-	10	—	—	10
2	Granite (Carabal, Départ. de Tulcea)	3—6	2—5	-1—2	0+	10	—	—	10
3	Granite (V. Sulucului, Départ. de Tulcea)	0—3	0—2	0+	0	10	—	10	9—10
4	Quartzite (origine inconnue)	1—4	1—4	1—2	1+	10	—	—	10
5	Gneiss (V. Sulucului, Départ. de Tulcea)	3—5	2—4	0—1	0+	10	—	—	-10
6	Paragneiss (Galeş, Départ. de Sibiu)	2—5	-2—4	1—2-	0—1	10	—	—	10
7	Schiste vert (Pecineaga, Départ. de Tulcea)	3—6	-3—5	2—4+	1—4+	10	—	—	10
8	Gabbro (Plavişeviţa, Départ. de Severin)	9—10	8—9	6—7	5—7-	10	—	—	10
9	Basalte andésitique (Bicsadul Oltului, Départ. de Trei Scaune)	-4—8	3—7	-2—6	1—6	10	—	10	-9
10	Basalte (origine inconnue)	6—8	6—7	5—7	3—7	10	—	10	-10
11	Amphibolite (Jina, Départ. de Sibiu)	9+	8—9	6—7	3—6+	10	—	—	10
12	Calcaire (Coronini, Départ. de Caras)	7—8	7+	7-	5—7-	10	-10	9	8

Institutul Geologic al României

présente dans tous les cas la valeur 10 — baisse avec cette proportion pour quelques roches seulement, et très peu, ne descendant jamais au-dessous de la valeur 8, qui représente une très bonne adhésivité. Ceci signifie que la proportion de liant bitumineux par rapport à l'agrégat minéral (pris sous forme de granules de 0,2/0,6 mm), égale à 10/100 en volume ou approximativement 7/100 en poids, est suffisante pour assurer un enveloppement parfait des granules et pour que la pellicule de bitume obtenue résiste — lorsque l'adhésivité est bonne — non seulement à l'ébullition avec de l'eau distillée, mais aussi à celle faite avec des solutions de soude très concentrées (degré 8—10), tout en dépendant de la valeur de l'adhésivité du mélange bitumineux.

Ces résultats prouvent de façon indubitable que la proportion de liant/granules de 29/71 (ou 40/100) en volume, proposée par les auteurs de la méthode, est — au moins dans le cas des bitumes de pétrole habituels — par trop grande; l'excès de bitume, qui tient étroitement agglomérés les granules, empêchant l'eau d'arriver en contact avec chacun d'entre eux, masque l'insuffisance ou même le manque d'adhésivité entre liant et roche.

Une preuve que la proportion de bitume/roche de 29/71 (ou 40/100) en volume comporte un grand excès de liant par rapport à la roche, est aussi le fait que, lorsqu'on travaille avec cette proportion, il se produit toujours à l'épreuve d'ébullition avec de l'eau distillée et avec les solutions de soude la séparation d'une importante quantité de bitume, quelque bonne que serait l'adhésivité du mélange bitumineux expérimenté. C'est la même chose qui se laisse constater également pour les mélanges des roches avec le bitume amélioré (tableau III), pour lesquels on ne pouvait observer même la plus faible mise à nu de la surface des granules, de la part du liant bitumineux.

La séparation du bitume à l'épreuve d'ébullition avec de l'eau distillée et avec les solutions de soude n'est donc pas due uniquement à la présence, dans la roche expérimentée,

Institutul Geologic al României

des minéraux à adhésivité mauvaise ou insuffisante. Il n'y a en réalité qu'une couche relativement mince de bitume qui est retenue à la surface de la roche, sous l'influence des forces d'attraction qui assurent l'adhésivité du couple liant-roche respectif. L'excès de liant — surtout lorsque celui-ci possède une faible cohésion — est en grande partie séparé à l'épreuve d'ébullition et monte à la surface de l'eau ou de la solution de soude. A la fin de l'ébullition ce bitume, qui se trouve encore à l'état fluide, peut facilement agglomérer à nouveau totalement ou partiellement les granules séparés, surtout si ces granules présentent encore des restes de bitume adhérant en certains points de leur surface.

C) *L'influence de la grosseur des granules minéraux, respectivement du mode d'appréciation de l'action de l'eau et des solutions de soude.* Un autre inconvénient de la méthode de Riedel et Weber dans la forme qu'ils l'ont proposé, inconvénient que nous avons remarqué à l'occasion des expériences exposées plus haut, réside dans l'appréciation du degré d'adhésivité par la proportion de granules séparés, à l'épreuve d'ébullition du mélange bitumineux avec de l'eau distillée et les solutions de soude. Ce mode d'appréciation — imposé par les dimensions réduites des granules (0,2/0,6 mm) choisies par les auteurs — peut très bien ne pas toujours mener à de justes résultats. En effet, si à l'épreuve d'ébullition du mélange bitumineux une importante proportion de granules subit une mise à nu seulement partielle de leur surface, par la contraction de la pellicule de bitume, ces granules peuvent rester en partie ou même en totalité agglomérés, par le reste de bitume adhérant encore à certaines portions de leur surface, où de petits cristaux de minéraux à bonnes propriétés d'adhésivité affleurent. Le fait a de l'importance surtout dans le cas des roches à adhésivité réduite; il s'observe spécialement à l'épreuve d'ébullition à l'eau distillé et — dans une plus faible mesure — même alors que l'on travaille avec une proportion réduite de bitume (7/100 en poids).

Institutul Geologic al României

Une appréciation de l'étendue de la surface de l'agrégat minéral mise a nu par la contraction du liant bitumineux, à l'épreuve d'ébullition avec de l'eau distillée et les solutions de soude, n'est point possible dans le cas des granules de 0,2/0,6 mm; pour cela il faut travailler sur un matériel de dimensions plus fortes.

Nous avons vu de nos essais pour la détermination de l'adhésivité par l'action de l'eau à la température d'ébullition (Chap. II), que l'expérimentation sur des morceaux de roches de quelques centimètres présente certains inconvénients, qui sont évités si l'on emploie des granules de quelques millimètres. Nos expériences nous ont montré que les granules de 3/4 mm sont les plus convenables pour l'application de la méthode de RIEDEL et WEBER; ces granules offrent en effet les avantages suivants:

1. Ils sont assez petits pour permettre d'obtenir en général un bon échantillon moyen représentatif, pour un matériel minéral quelconque.

2. Ils peuvent être facilement enveloppés par mélange avec la proportion désirée de bitume.

3. Travaillant avec une proportion de bitume de 7/100 en poids, les granules de 3/4 mm peuvent être — avec un peu d'exercice — très bien éparpillés à la fin de l'opération de mélange; l'action ultérieure de l'eau ou des solutions de soude peut ainsi s'exercer sur l'enveloppe bitumineuse de chacun des granules en partie.

4. Ils sont assez gros pour permettre une appréciation facile, à l'aide d'une loupe, de l'étendue de la surface mise à nu par la contraction du bitume, chez un nombre de 15 à 20 granules à la fois, même dans le tube à essais où l'ébullition a eu lieu.

Le tableau IV, que nous présentons ici, comprend les résultats de la détermination des degrés d'adhésivité, en rapport avec le bitume « Distribuția » 80/100, de six roches prises sous forme de granules de 0,2/0,6 mm et de 3/4 mm, la proportion de bitume étant dans les deux cas de 10/100 en volume

Institutul Geologic al României

TABLEAU IV

Résultats détaillés de la détermination des degrés d'adhésivité, en rapport avec le bitume « Distribuţia » 80/100, de quelques roches à adhésivité réduite, prises sous forme de granules de 0,2/0,6 mm et de 3/4 mm. Proportion de bitume/roche = 10/100 en volume (environ 7/100 en poids)

La roche (sorte et origine)	Concentration de la solution de CO_3Na_2 (m = molaire)	Résultats obtenus à l'épreuve d'ébullition			
		avec des granules de 0,2 0,6 mm		avec des granules de 3/4 mm	
		Proportion des granules séparés sur le fond de l'éprouvette	Le degré d'adhésivité	Proportion de la surface mise à nu par la contraction du bitume	Le degré d'adhésitivé
Granite (Recița Mare, Dép. de Severin)	0 (eau dist.)	presque ½		presque totalement	0
	m/256	la majorité	0—1⁻		
Paragneiss (Galeş, Dép. de Sibiu)	0	< ½		la majorité	0
	m/256	la majorité	0—1		
Quartzite (origine inconnue)	0	quelques granules		> ½	0
	m/256	⩾ ½	1+		
Schiste vert (Pecineaga Dép. de Tulcea)	0	quelques granules		< ½	
	m/256	< ½		—	
	m/64	presque ½		presque ½	
	m/32	⩾ ½	1—4+	⩾ ½	0—4+
Basalte andésitique (Bicsadul Oltului, Dép. de Trei Scaune)	0	quelques granulés		< ½	
	m/256	¼		¼	
	m/16	⩽ ½		presque ½	
	m/8	la majorité	1—6	⩾ ½	0—6
Amphibolite (Jina, Dép. de Sibiu)	0	quelques granules		¼	
	m/128	»		< ¼	
	m/64	approx, ¼		¼	
	m/16	< ½		< ½	
	m/8	⩾ ½	3—6+	½	0—6+

Institutul Geologic al României

(environ 7/100 en poids). L'appréciation de l'adhésivité a été faite dans le premier cas par la proportion de granules séparés sur le fond de l'éprouvette (à l'épreuve d'ébullition du mélange bitumineux avec de l'eau distillée et les solutions de soude), dans le deuxième cas par la proportion de la surface des granules mise à nu par la contraction du bitume (à la même épreuve).

Les résultats de ces déterminations démontrent la véracité de l'observation faite plus haut, mettant en évidence l'infériorité du premier mode d'appréciation de l'adhésivité, qui ne correspond pas toujours à la proportion de la surface des granules mise à nu par la contraction du bitume, proportion qui est étroitement connexe de la résistance de l'enveloppe de bitume à l'action de l'eau, c'est-à-dire du phénomène d'adhésivité lui-même.

D) *Modification de la méthode.* On peut tirer de toutes ces dernières expériences les conclusions suivantes, par égard à l'application de la méthode de RIEDEL et WEBER pour la détermination de l'adhésivité des bitumes aux agrégats minéraux:

1. La proportion de bitume par rapport à la roche (granules de 0,2/0,6 mm), proposée par les auteurs — qui est de 29/71 ou 40/100 en volume (environ 25—29/100 en poids) — comporte un bien grand excès de liant; ce qui a comme effet d'obtenir pour le degré d'adhésivité des valeurs expérimentales plus favorables, dans certains cas beaucoup plus favorables que celles qui correspondent à la proportion employée dans les procédés de travail de la pratique, qui est d'environ 7/100 en poids.

2. L'emploi dans les déterminations expérimentales de cette dernière proportion montre qu'elle est suffisante pour assurer un enveloppement parfait de tous les granules, égaux ou plus gros que 0,2/0,6 mm; elle rend possible une différenciation bien plus précise et plus avancée de diverses roches ou liants bitumineux à l'égard de leurs propriétés d'adhésivité, permettant ou facilitant la mise en évidence d'une adhésivité insuffisante, fait qui est plus ou moins masqué par un grand excès de bitume.

Institutul Geologic al României

3. L'expérimentation avec des granules de 0,2/0,6 mm peut également conduire dans certains cas — même en travaillant avec une proportion réduite de bitume (7/100 en poids) — à des appréciations inéxactes; ceci du fait que la séparation des granules au fond de l'éprouvette ne correspond pas absolument à la proportion de la surface des granules mise à nue par la contraction du bitume. Cette proportion ne saurait être appréciée qu'en travaillant sur des granules plus gros (3/4 mm ou 3/5 mm).

4. Une autre observation à mentionner, faite à l'occasion des recherches que nous venons de consigner, est que — excepté le cas d'un mouillage accidental — l'assèchement préalable des granules minéraux à l'étuve, durant une heure, n'est pas nécessaire; leur chauffage dans la même capsule avec le bitume pendant 10—15 minutes, à la température demandée pour obtenir une certaine fluidité du bitume, est suffisante.

En partant des résultats obtenus, la méthode de RIEDEL et WEBER, sous la forme dans laquelle nous l'avons modifiée et appliquée dans nos recherches ultérieures, peut être formulée comme il suit:

On réduit la roche en granules de 3/4 mm, par écrasement et tamisage sur des tamis dont les mailles — si possible circulaires — ont ces dimensions. On prend dans une capsule métallique émaillée 15 gr granules et 1,2 gr bitume [1]) et on les garde pendant 15 minutes dans une étuve, à la température nécessaire pour obtenir une fluidité suffisante du bitume (140—165 C). Après celà, les granules sont mélangés sur place avec le bitume pendant une minute, à l'aide d'une spa-

[1]) Cette proportion a été calculée tenant compte du fait que, à la fin de l'opération de mélange, il reste sur la capsule et sur la spatule une certaine quantité de bitume, qui — dans ces conditions — est approximativement de 0,15 gr. La proportion réelle de bitume entré dans le mélange est donc de 1,05/15 ou 7/100 en poids. Ces quantités peuvent éventuellement être modifiées, de telle façon que la proportion de bitume/roche soit diminuée même jusqu'à 6/100 pour les roches denses, soit élevée jusqu'à 8/100 pour les roches légères.

Institutul Geologic al României

tule en nickel, dont le bout est chauffé au préalable. La capsule est ensuite passée sur un bain d'air [1]), en continuant de mélanger et de chauffer jusqu'à ce que le bitume se ramollit à nouveau suffisamment, pour que les granules se détachent facilement les uns des autres. (Dans aucun cas on ne chauffera au delà du point où le bitume commence à émettre des vapeurs blanchâtres). A ce moment, on disperse immédiatement sur une tôle ou sur une vitre les granules enveloppés par le bitume, de manière qu'ils soient détachés autant que possible les uns des autres.

Après 24 heures de repos à l'air [2]), on fait bouillir dans une éprouvette 15—20 granules dans 6 cmc d'eau distillée pendant une minute — comptée depuis le commencement de l'ébullition — après quoi les granules sont immédiatement refroidis, laissant couler de façon réitérée dans l'éprouvette de l'eau de robinet. Ensuite les granules — qui en général s'agglomèrent durant l'ébullition — sont séparés autant que possible les uns des autres et observés sous l'eau dans une lumière favorable, en les déplaçant de façon à pouvoir les observer sur toutes leurs faces.

Si pendant l'ébullition dans l'eau distillée le bitume s'est contracté de façon à mettre à nu la majorité de la surface des granules, l'adhésivité est du degré zéro. En cas contraire, on prend autres 15—20 granules et on les fait boullir avec 6 cmc de solution de soude de concentration m/526, répétant éventuellement l'opération avec des solutions de plus en plus concentrées, jusqu'à ce qu'il se produit une contraction du bitume au moins sur la moitié de la surface des granules.

On peut facilement éviter, avec quelques précautions, que le bitume séparé pendant l'opération d'ébullition se colle à nouveau, pendant l'o-

[1]) Une capsule métallique vide, pourvue de 2—3 cercles à la partie supérieure et chauffée à l'aide d'un bec.

[2]) D'ailleurs, de nombreux essais ont montré que, dans la majorité des cas, il n'existe pas une différence importante entre les résultats des déterminations exécutées après un repos de 24 heures, ou seulement d'une heure.

Institutul Geologic al României

pération de lavage, aux granules minéraux qui portent encore des restes de bitume adhérent à leur surface. Laissant couler lentement de l'eau de robinet sur la paroi interne de l'éprouvette, le bitume séparé monte en collant à cette paroi, ou est même chassé hors de l'éprouvette.

De même qu'avec la méthode initiale, on peut obtenir pour les degrés d'adhésivité de divers mélanges des valeurs représentées soit par un seul nombre — de 0 jusqu'à 10 — soit par un intervalle donné par deux de tels nombres, le premier correspondant à la solution de soude la plus diluée avec laquelle commence à se produire de façon appréciable, à l'ébullition, la contraction du bitume à la surface des granules, le deuxième à la solution — encore la plus diluée — avec laquelle la mise à nu de la majorité de la surface des granules a été obtenue.

Dans les résultats de nos recherches, certaines valeurs des degrés d'adhésivité — déterminées soit par la méthode originelle, soit par la méthode modifiée — sont précédées ou suivies par les signes + ou —, placés à la partie supérieure des chiffres représentant ces degrés. La signification que nous avons donné à ces signes ressort des données présentées dans le tableau IV, leur utilisation permettant une expression plus précise de l'effet de l'action de l'eau et des solutions de soude sur les mélanges bitumineux. La nécessité de l'emploi de ces signes, comme aussi celle de l'expression des degrés d'adhésivité par des intervalles donnés par deux chiffres, est une conséquence de la composition complexe de la plupart des roches, qui peuvent contenir des minéraux ayant des degrés d'adhésivité très différents et se trouvant en des proportions variées.

Dans la dernière colonne du tableau II se trouvent les chiffres représentant les degrés d'adhésivité des 32 roches expérimentées, déterminés à l'aide de la méthode de Riedel et Weber, modifiée comme il a été montré. L'avant-dernière colonne du même tableau contient les valeurs obtenues avec la méthode originelle, en rapport avec le même bitume « Distribuţia » 80/100. Comme on peut facilement le remarquer, les valeurs des degrés d'adhésivité obtenues par la méthode mo-

Institutul Geologic al României

difiée sont presque dans tous les cas inférieures à celles obtenues par la méthode originelle, la différence entre les deux séries de valeurs étant spécialement importante pour les roches acides, de même que pour quelques-unes des roches basiques. D'après la méthode originelle, les roches No. 5, 6 et 11 semblaient avoir une adhésivité suffisante, les roches No. 2—3, 7, 9—10, 12, 14—15, 17 et 19 une bonne adhésivité, et les roches No. 8, 13 et 16 une très bonne adhésivité, par rapport au bitume « Distribuţia » 80/100. Par contre, selon la méthode modifiée, toutes ces roches présentent une mauvaise adhésivité par rapport au même bitume « Distribuţia » 80/100; elles ne sont donc pas recommandables pour être employées dans la construction des pavages bitumineux, du moins en mélange avec le bitume expérimenté.

Telle que nous l'avons modifiée, la méthode de RIEDEL et WEBER permet donc une sélection bien plus rigoureuse des matériaux, par égard à leurs propriétés d'adhésivité, que dans sa forme originelle.

Ceux qui ont combattu cette méthode pour le motif qu'elle serait trop sévère — objection que nos vérifications expérimentales, exposées plus haut, l'ont sans doute infirmée — objecteront probablement d'autant plus la sévérité de la méthode sous sa forme modifiée. Considérées cependant à la lumière de notre étude critique sur le problème de l'adhésivité, ces eventuelles objections n'auraient même pas besoin d'être combattues.

En effet, conformément aux principes exposés dans cette étude, la majorité des roches basiques expérimentées ont, d'après la méthode modifiée, une adhésivité bonne ou très bonne avec le bitume « Distribuţia » 80/100, du fait de leur possibilité de réaction avec les molécules polaires, de nature acide, des bitumes. La mauvaise adhésivité des roches acides, comme aussi celle de quelques-unes des roches basiques expérimentées, est explicable, d'après les mêmes principes, soit par un excès plus petit ou plus grand de SiO_2 — par rapport aux oxydes basiques — qui est incapable de réactionner avec

Institutul Geologic al României

les molécules polaires des bitumes, soit par la présence de bases alcalines, dont les produits de réaction avec les molécules acides des bitumes sont solubles dans l'eau.

L'adhésivité apparemment supérieure d'après la méthode de RIEDEL et WEBER dans sa forme originelle, pour presque toutes les roches expérimentées, s'explique ainsi qu'on l'a déjà vu (p. 22) par le grand excès de liant bitumineux utilisé; cet excès provoque une réagglomération des granules minéraux à la fin de l'opération d'ébullition, phénomène qui est favorisé aussi par les dimensions réduites de ces granules, recommandées dans la méthode originelle.

Dans nos recherches ultérieures pour l'étude des propriétés d'adhésivité de divers types de roches et des bitumes de pétrole de Roumanie, comme aussi pour l'amélioration de l'adhésivité de ces bitumes, nous avons appliqué un très grand nombre de fois la méthode de RIEDEL et WEBER dans sa forme modifiée. Nous avons eu ainsi l'occasion de vérifier sa capacité pour une appréciation sûre et très avancée du degré d'adhésivité des mélanges bitumineux, comme aussi le fait qu'elle ne saurait en aucun cas comme trop sévère. Si pour certains mélanges bitumineux le décollement du filme de liant de la surface des granules minéraux est produit par la simple ébullition dans l'eau distillée, pour d'autres mélanges la séparation s'obtient seulement à l'ébullition dans des solutions de soude plus diluées ou plus concentrées, tandis que pour d'autres elle ne se produit pas même à l'ébullition avec la solution molaire de soude (degré d'adhésivité 10); c'est le fait constaté, par exemple, pour les mélanges de différentes roches avec les bitumes naturels de Matița et de Derna-Tătăruș ou avec certains bitumes de pétrole améliorés, comme aussi pour les mélanges de certaines roches avec certaines bitumes normaux de pétrole [1]).

[1]) Ces résultats seront publiés dans le cadre des travaux qui vont paraître prochainement.

Institutul Geologic al României

Ces nombreuses vérifications renforcent ainsi encore plus — s'il en était besoin — les résultats des recherches expérimentales exposées plus haut. Ces résultats justifient de considérer la méthode de RIEDEL et WEBER, telle que nous l'avons modifiée, comme représentant le moyen le plus sûr et le plus facile à appliquer, pour le contrôle des propriétés d'adhésivité des matériaux employés à la construction des pavages bitumineux. L'adoption de cette méthode par nos autorités supérieures routières remplirait ainsi la lacune qui existe à l'heure actuelle, à ce point de vue, dans les cahiers de charges respectifs.

Institutul Geologic al României

IV. RECAPITULATIONS ET CONCLUSIONS

Les résultats des recherches expérimentales présentées dans ce travail peuvent être résumés comme il suit:

A) La méthode du simple plongement dans l'eau (Wasserlagerung) à la température ordinaire des agrégats minéraux enveloppés par les liants bitumineux, en vue de mesurer l'adhésivité existante entre ces corps, est inéficace dans le cas des bitumes de pétrole habituels, à degré de pénétration compris entre 10/20 et 300/350, et peut-être plus. Ces bitumes ne sont pas éloignés de la surface des agrégats minéraux par l'action de l'eau à froid, en repos ou avec agitation, dans les conditions de travail du laboratoire.

B) L'épreuve d'ébullition à l'eau distillée peut bien constituer la base d'une méthode pratique pour l'appréciation de l'adhésivité, mettant en évidence la résistance variée de l'enveloppe de liant à la surface des différents agrégats minéraux, contre l'action disloquante de l'eau; cependant, elle n'est pas suffisante pour nous donner en chaque cas une mesure satisfaisante de cette résistance. En spécial, lorsque le filme de liant n'est pas éloigné à cette épreuve que peu, ou très peu, de la surface de l'agrégat minéral — en d'autres mots, lorsque l'adhésivité du couple liant-roche est plus ou moins satisfaisante — il est nécessaire de disposer d'une méthode plus énergique que l'épreuve d'ébullition dans l'eau distillée, afin de pouvoir mesurer le degré d'adhésivité entre les deux corps.

Institutul Geologic al României

C) La méthode de RIEDEL et WEBER, également basée sur l'épreuve d'ébullition, mais exécutée avec de l'eau distillée et des solutions de soude de concentrations croissantes, peut offrir un moyen pratique et expéditif pour le mesurage du degré d'adhésivité entre les liants bitumineux et les agrégats minéraux. Sous sa forme originelle, proposée par les auteurs, la méthode n'est pas suffisamment sensible pour permettre une selection rigoureuse des matériaux, en ce qui concerne leurs propriétés d'adhésivité; ce qu'on doit surtout au grand excès de liant bitumineux par rapport à l'agrégat — correspondant à la proportion de 29/71 en volume (environ 25—29/100 en poid) recommandée par les auteurs — excès qui provoque une agglomération très accentuée des granules à la fin de l'opération de mélange. Cette agglomération — favorisée dans une certaine mesure aussi par les dimensions réduites des granules (0,2/0,6 mm) — empêche l'eau (ou les solutions de soude) d'exercer son action sur l'enveloppe bitumineuse de chaque grain à part, à l'épreuve d'ébullition.

En même temps, à la fin de cette épreuve, pendant le refroidissement et le lavage des granules à l'eau de robinet, l'excès de liant favorise la réagglomération des granules séparés, surtout de ceux qui portent encore des restes de bitume adhérant en certains points de leur surface.

Ces causes ont pour effet d'obtenir pour les degrés d'adhésivité — apprécies d'après la proportion de granules séparés — des valeurs plus favorables, dans certains cas beaucoup plus favorables, que celles qui correspondent à la proportion de liant bitumineux employée dans les procédés de travail de la pratique, qui est d'environ 7/100 en poids.

Afin de rémédier ces inconvénients, les modifications que nous avons apportées à la méthode de RIEDEL et WEBER sont les suivantes:

1. Emploi d'une proportion de liant par rapport à la roche de 7/100 approx. en poids, pouvant être même diminuée jusqu'à 6/100 pour les roches denses, ou élevée jusqu'à 8/100 pour les roches légères (poreuses). Cette proportion est suffisante pour

Institutul Geologic al României

assurer l'enveloppement complet de tous les granules minéraux (de 0,2/0,6 mm ou plus gros), l'enveloppe de liant correspondante étant capable de résister, au cas où l'adhésivite est très bonne, même à l'ébullition dans des solutions de soude concentrées (degré d'adhésivité 8—10).

2. Expérimentation avec des granules de 3/4 mm, éventuellement de 3/5 mm.

3. Echauffement des granules minéraux avant le mélange durant 10—15 minutes seulement [1]), dans la même capsule avec le bitume, à la température nécessaire pour que celui-qui devienne suffisamment fluide, et leur éparpillement aussi complet que possible à la fin de l'opération de mélange — cette mesure assurant la possibilité d'action de l'eau (ou des solutions de soude), à l'épreuve d'ébullition, sur l'enveloppe bitumineuse de chaque granule à part.

4. Appréciation du degré d'adhésivité par la proportion de la surface des granules mise à nu par la contraction du bitume, proportion qui est directement connexe du phénomène même d'adhésivité.

Les valeurs des degrés d'adhésivité déterminées selon la méthode modifiée sont en général plus faibles que celles obtenues d'après la méthode originelle, la différence étant surtout importante pour les roches acides, et même pour quelques-unes des roches basiques. Ces roches, qui d'après la méthode originelle semblaient plus ou moins utilisables — certaines même très bonnes — dans la construction des pavages bitumineux, s'avèrent posséder, selon la méthode modifiée, des propriétés d'adhésivité réduites; elles doivent donc être évitées dans la construction de ces pavages, du moins en combinaison avec les liants bitumineux habituels.

Sous la forme modifiée, la méthode de Riedel et Weber permet donc une sélection bien plus rigoureuse et plus assurée des matériaux, en ce qui concerne leurs propriétés d'adhésivité.

---

[1]) Le chauffage préalable du matériel, durant un temps plus prolongé, n'est nécessaire que dans le cas d'un mouillage accidental de celui-ci.

Institutul Geologic al României

De nombreuses applications de cette méthode modifiée, faites à l'occasion d'études en cours, nous ont donné la possibilité de vérifier, de façon plus que suffisante, la capacité de cette méthode pour une appréciation sûre et très avancée du degré d'adhésivité des mélanges bitumineux, comme aussi le fait qu'elle ne saurait en aucun cas être considérée comme trop sévère.

Ces résultats nous donnent le droit de croire que l'adoption de la méthode de RIEDEL et WEBER telle que nous l'avons modifiée, dans les cahiers de charges pour les matériaux utilisés dans la construction des pavages bitumineux, serait d'une incontestable utilité; elle remplirait en effet la lacune qui existe à l'heure actuelle dans ces cahiers, en ce qui concerne le contrôle des propriétés d'adhésivité des matériaux respectifs, propriétés qui jouent le rôle le plus important dans la résistance des pavages bitumineux contre l'action désagrégeante de l'eau.

Institutul Geologic al României

CONTENU

	Page
Introduction	3
I. Essais pour le mesurage de l'adhésivité des bitumes de pétrole aux agrégats minéraux, par l'action de l'eau à la température ordinaire	7
II. Essais pour le mesurage de l'adhésivité par l'action de l'eau à la température d'ébullition	11
III. Vérification et modification de la méthode de RIEDEL et WEBER pour le mesurage de l'adhésivité	18
A) Application de la méthode sous la forme originelle	18
B) L'influence de l'excès de bitume sur la valeur obtenue pour le degré d'adhésivité	23
C) L'influence de la grosseur des granules minéraux, respectivement du mode d'appréciation de l'action de l'eau et des solutions de soude	26
D) Modification de la méthode	29
IV. Récapitulation et conclusions	36

Institutul Geologic al României

C. CREANGĂ. Procedeu pentru obţinerea uleiurilor minerale prin rafinare directă a păcurilor cu medii absorbante. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 3.

Analize de ape (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 4.

Analize de cărbuni, cocs, grafit şi sgură (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 5.

Analize de roce, minereuri, metale şi aliaje (1929—1933). Seria B. Chimie. Nr. 6.

Analize de ţiţeiuri alcătuind redevenţele Statului. (Probe luate în intervalul de timp: 1 Iunie 1936—1 Ianuarie 1938). Seria B. Chimie. Nr. 7.

Analize de ape (1934—1937). Seria B. Chimie. Nr. 8.

E. CASIMIR şi C. CREANGĂ. Contribuţiuni la cunoaşterea proprietăţilor cerurilor separate pe cale naturală din ţiţeiuri. Seria B. Chimie. Nr. 9.

Analize de roce, minereuri, metale şi aliage. Seria B. Chimie. Nr. 10.

E. CASIMIR. Studiul chimic al cărbunelui dela Schitul Goleşti. Analize de cărbuni şi cocs executate în anii 1934—1937. Seria B. Chimie. Nr. 11.

ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Studiul chimic al cromitelor din munţii Orşovei (Banat). (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 12.

M. DIMITRIU. Studiu asupra compoziţiei chimice a câtorva bitumuri româneşti şi a adesivităţii lor la rocele de pavaje. Seria B. Chimie. Nr. 13.

M. FILIPESCU. Contribuţiuni la determinarea parafinei în păcuri şi bitumuri. Seria B. Chimie. Nr. 14.

V. CRASU şi V. MANOLE în colaborare cu Dr. E. M. COCIAŞU. Apele minerale din România. Ţinutul Bucegi. Seria B. Chimie. Nr. 15.

SANDA BĂLĂNESCU. I. Asupra analizei raţionale a caolinurilor. II. Conţinutul în grafit al şisturilor grafitice din Munţii Olteţului (jud. Gorj). Seria B. Chimie. Nr. 16.

P. PETRESCU şi SANDA BĂLĂNESCU. Analize de ape (1938—1940). Seria B. Chimie Nr. 17.

C. CREANGĂ. I. Contribuţii la cunoaşterea compoziţiei chimice a uleiurilor minerale româneşti.
II. Asupra rafinării uleiurilor minerale cu amestecuri de nitrobenzen-furfurol. Seria B. Chimie. Nr. 18.

E. CASIMIR. Propriétés des pétroles de Roumanie. Seria B. Chimie. Nr. 19.

ELISA ZAMFIRESCU şi SANDA BĂLĂNESCU. Analize de minereuri şi roce (1932—1940). Seria B. Chimie. Nr. 20.

M. FILIPESCU. Proprietăţile combustibililor româneşti pentru motoare Diesel mobile. (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 21.

ELISA LEONIDA-ZAMFIRESCU. Studiu asupra pământurilor decolorante din România. (Mit deutscher Zusammenfassung). Seria B. Chimie. Nr. 22.

Institutul Geologic al României

V. CRASU, V. MANOLE şi Dr. E. M. COCIAŞU. Apele Minerale din România. Partea II-a (Jud. Dolj, Gorj, Mehedinţi, Olt, Romanaţi şi Vâlcea). Seria B. Chimie. Nr. 23.

C. CREANGĂ. Huiles pour cylindres extraites des brais de pétrole. Seria B. Chimie. Nr. 24.

MIHAIL DIMITRIU. Bazele teoretice şi practice ale problemei adezivităţii lianţilor bituminoşi faţă de agregatele minerale. (Avec résumé en français). Seria B. Chimie. Nr. 25.

V. CRASU, V. MANOLE şi Dr. E. M. COCIAŞU. Apele minerale din România. Partea III-a. Seria B. Chimie. Nr. 26.

E. CASIMIR, FL. RIZU şi A. BRILL. Metodă pentru determinarea cerezinei în ceruri de petrol. Seria B. Chimie. Nr. 27.

M. DIMITRIU, D-ra FL. POPEA şi M. FILIPESCU. Analize de cărbuni, brichete şi cocs, executate în anii 1938—1947. Seria B. Chimie. Nr. 28.

P. PETRESCU, SANDA LUPAN şi FLORICA POPEA. Analize de ape executate în anii 1941—1947. Seria B. Chimie. Nr. 29.

EL. ZAMFIRESCU, S. LUPAN şi FL. POPEA. Analize de roce, minereuri şi minerale utile (1941—1947). Seria B. Chimie. Nr. 30.

C. DUMITRESCU. Contribuţiuni la obţinerea acetilenei din gazul metan. Seria B. Chimie. Nr. 31.

C. 12.421

Institutul Geologic al României