HAL
open science

Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne.

Nevila Jozja

To cite this version:

Nevila Jozja. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne.. Minéralogie. Université d'Orléans, 2003. Français. NNT : . tel-00003740

HAL Id: tel-00003740

https://theses.hal.science/tel-00003740v1

Submitted on 12 Nov 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE D' ORLEANS

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

École doctorale : Sciences et Technologies

Discipline : Sciences des Matériaux

PAR

Nevila JOZJA

ÉTUDE DE MATÉRIAUX ARGILEUX ALBANAIS. CARACTÉRISATION « MULTI-ÉCHELLE » D'UNE BENTONITE MAGNÉSIENNE.

Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité.

Soutenue le 26 Juin 2003, à Orléans, devant le jury composé de :

M. J-C. TOURAY	Professeur, Université d'Orléans	Directeur de thèse
M. C. AYORA	Professeur, CSCI, Barcelone	Rapporteur
M. D. TESSIER	Directeur de Recherche, INRA, Versailles	Rapporteur
M. D. KING	Directeur de Recherche, INRA, Orléans	Président, Examinateur
Mme. A. JULLIEN	Directeur de Recherche, LCPC, Nantes	Examinateur
M. A. NEZIRAJ	Directeur de Recherche, IRG, Tirana	Examinateur

Remerciements

Au moment d'exposer le résultat de trois années de travail, il m'est particulièrement agréable d'adresser ici, mes remerciements à tous ceux qui y ont contribués d'une façon ou une autre.
Cette étude a été initiée grâce au soutien fiancier du Gouvernement français.

- La thèse a été réalisée au sein de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) dirigé par Madame Elisabeth Verges. Je lui adresse mes premiers remerciements, d'abord d'avoir bien voulu m'accueillir dans son laboratoire, mais surtout pour le temps qu'elle a accepté de consacrer aux nombreux problèmes qui se sont posés tout au long de ce travail, parfois désagréables et très « administratifs ».
- Je remercie particulièrement Monsieur Adil Neziraj, Directeur de Recherche à l'Institut de Recherches Géologiques à Tirana (Albanie) qui a accepté de faire partie du jury et qui est à l'origine de ma venue à Orléans et de cette thèse. Un GRAND merci pour la grande disponibilité qu'il a manifesté en permanence.
- Monsieur Jean-Claude Touray, Professeur à l'Université d'Orléans, depuis le DEA, a bien voulu diriger ma recherche et m'a confié un sujet d'étude particulièrement intéressant correspondant à mes aspirations personnelles. Malgré ses problèmes de santé, j'ai été extrêmement contente d'avoir pu profité, de sa grande culture scientifique. Je tiens à lui adresser ma profonde reconnaissance.
- Les messieurs très sympathiques Daniel Tessier, Directeur de Recherche à l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) à Versailles et Carlos Ayora, Professeur à CSCI ont bien voulu accepter d'être rapporteurs de ma thèse et de participer au jury. Je les remercie sincèrement.
- Je remercie également Madame Agnès Jullien, Directrice de Recherche à LCPC qui a accepter d'être membre du jury.
- Je remercie vivement Monsieur Dominique King, Directeur de Recherche à l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) à Orléans, d'avoir accepté de représenter l'Ecole Doctorale et de présider ce jury..
- Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur Patrick Baillif (ISTO), sur qui j'ai toujours pu compter. Tout au long de ces années, il a été toujours là et a su trouver les mots pour m'encourager et le courage de me « supporter »pendant des moments difficiles. Pour l'aide irremplaçable qu'il m'a apporté, qu'il trouve ici l'expression da ma profonde gratitude.
- Je tiens à remercier Monsieur Charles-Henri Pons, Maître de Conférence à l'Université d'Orléans de m'avoir communiquer sa connaissance et sa passion pour les argiles, de ses encouragements et de sa grande disponibilité. Sans son aide, cememoire n'aurait certainement pas vu le jour.
- Je ne peu pas oublier Monsieur Christian Clinard, (CRMD), le personnage le plus brillant que j'ai pu rencontrer pendant ma thèse. Il a réalise l'ensemble des observations au MET, une partie «clé» de mon travail. J'ai été vraiment impressionnée de son talent et de sa qualité de travail, à la fois scientifique et artistique. J'ai particulièrement apprécié son caractère spécial et sa façon « acide » de parler.
- Monsieur Fabrice Muller, Maître de Conférence à l'Université d'Orléans, a suivi avec attention ce travail. Il m'a toujours gentiment aidé et a su m'accorder du temps pour les expériences de DRX, des analyses thermogravimétrique et corrections de mon français.
- Messieurs Dominique Guyonnet et Eric Gaucher, Ingénieurs de Recherche au m'ont aidé dans la mise en œuvre du code de calcul PHREEQC. Ils ont toujours eu la gentillesse de m'accorder le temps, malgré le planning souvent chargé que représente leur travail. Qu'ils soient vivement remerciés !

- Merci à M.Zdenek Johan pour le temps qu'il à bien voulu m'accorder et l'intérêt qu'il a manifesté à mon travail.
- A l'ESEM, je tiens tout spécialement à remercier Brigitte Bruneau pour sa gentillesse permanente, Faysal, un bon ami, sera également remercié pour son soutien quotidien (je lui souhaite bon courage pour la suite).. Je remercie Jean Pierre Ildefonse de m'avoir souvent monter le moral, Patrick Lecomte qui a construit la cellule oedométrique utilisé dans mon travail et merci à Jacky Marie pour l'ensemble des analyses de Porosimétrie Mercure, et les autres, Michel Lepiller, Rose-Marie etc
- Je dis un grand merci à l'ensemble des chercheurs de l'ISTO, ainsi que tous les techniciens et thésards qui m'ont fortement encouragé et remonté le moral pendant les coups durs, et plus particulièrement: à Stan Sizaret pour nos conversations pas toujours sérieuses, à Luc Barbanson surtout pour son humour bien apprécié, à Eric Marcoux pour les discussions sans arrêt ensemble et à un grand Monsieur, Jean Trichet avec lequel m'ai été particulièrement agréable de discuter non seulement pour la science.

…..et que ceux que j'ai oublié me pardonnent.

- Et un grand bisou, quand même à ma famille

Enfin, mes réflexions vont vers moi-même mais comment puis-je m'exprimer? Les autres ne vont pas l'apprécier. Alors, je dis juste un mot: La thèse? C'est déjà du passé. Et la suite?????????

-

SOMMAIRE

«ETUDE DE MATERIAUX ARGILEUX ALBANAIS
CARACTERISATION MULTIECHELLE D'UNE BENTONITE MAGNESIENNE.
Impact de l'interaction avec le nitrate du plomb sur la perméabilité».

INTRODUCTION GENERALE 1

PREMIERE PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. Introduction 7
I -2. Minéralogie, structure et propriété chimiques des argiles 7
I -2.1. Minéralogie et cristallochimie des argiles 7
I -2.2.Types structuraux et classification des argiles 8
I -2.3. Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC) 10
I -2.3.1. Généralités 10
I -2.3.2. La CEC: Origine et méthodes de mesures 12
I -3. Organisation texturale des matériaux argileux 13
I -3.1. Organisation de la phase solide 13
I -3.1.1. Définitions 13
I -3.1.1-a. Les feuillets 13
I -3.1.1-b. La particule 14
I -3.1.1-c. L'agrégat 15
I -3.1.2. Empilements 15
I-3.1.2-a. Types d'empilements dans le cas des minéraux Homogènes 15
I-3-1.2-b. Types d'empilements dans le cas des minéraux interstratifies 16
I -3.1.3. Structures granulaires et de type gel 17
I-3.1.3-a. Structures granulaires 17
I-3.1.3-b. Structure de type gel 18
I -3.2. Organisation des espaces poraux 18
I-3.3. Les différents types d'eau 19
I-3.4. Effet des contraintes sur la texture 20
I-4. Hydratation des matériaux argileux 20
I-4.1. Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets 20
I-4.2. Rôle des cations échangeables 22
I-5. Propriétés macroscopiques 23
I-5.1. Classement des matériaux argileux selon les propriétés macroscopiques 23
I-5.2. Propriétés hydrauliques des matériaux 24
I-5.2.1. La perméabilité. Les facteurs qui l'influencent 24
I-5.2.1-a. Minéralogie 25
I-5.2.1-b. Epaisseur de la double couche 25
I-5.2.1-c. Influence de la préhydratation 27
I-5.2.1-d. Indice de vides 27

I-5.2.2. Phénomènes de transfert dans les argiles 28
I-6. Relations texture du matériau-propriétés macroscopiques 30
I-7. Rétention des métaux par les argiles 31
I-7.1. Affinité des métaux lourds 31
I-7.1.1. Influence du pH 32
I-7.1.2. Cinétique de fixation 32
I-7.2. Les modèles de représentation par isotherme d'adsorption 33
I-7.2.1. Coefficient de distribution. Isotherme d'adsorption linéaire. 33
I-7.2.1-a Isotherme d'adsorption de Freundlich 34
I-7.2.1-b. Isotherme d'adsorption de Langmuir 35
I-7.3. Modèle d'échange ionique: aperçu général 36
I-7.3.1. Application du modèle d'échange d'ions 37
I-7.4. Modèle de complexation de surface 37
I-7.4.1. Théorie de la double couche diffuse 37
I-7.4.2. Modèle de Capacité Surfacique Constante 38
I-7.4.3. Modèle de la triple couche 38
I-8. Argiles-les matériaux composant de l'étanchéité du fond et des parois 38
I -8.1.Conception d'un centre de stockage de déchets 38
I -8.1.1. Qu'est-ce qu'un centre de stockage ? 38
I -8.1.2. Le lixiviat 39
I -8.1.3. Conception et gestion d'un centre de stockage 39
I -8.1.4. Catégories des centres de stockages 39
I -8.1.5. Les spécificités d'un centre de stockage 41
I -8.2. L'étanchéité du fond 42
I -8.3. Les matériaux composants de l'étanchéité du fond et des parois 42
I-8.3.1. Argile compactée 42
I-8.3.2. Matériaux géocomposites 42

DEUXIEME PARTIE

MATERIAUX D'ETUDE

CHAPITRE II. CHOIX D'UNE ARGILE

II-1. Introduction 47
II-2.Détérmination des impuretés non phylliteuses 48
II-2.1. Détermination des impuretés 48
II-2.2. Dosage du Quartz 51
II-2.3. Dosage du carbone (organique et carbonates) 52
II-3. Caractérisation minéralogique des phases phylliteuses 53
II-3.1. Purification des échantillons en vue de leur étude minéralogique 53
II-3.2. Détermination des phases phylliteuses par la Diffraction des Rayons X 54
II-3.2.1. Préparation des échantillons et conditions d'analyse 56
II-3.2.2. Résultats expérimentaux 56
II-3.2.2-a. Argile de Maminas 56
II-3.2.2-.b. Argile de Currila 59
II.3.2.2-c. Argile de Prrenjas 61
II-3.2.3. Résumé de donnés DRX 63
II-3.3. Mesure de la surface spécifique. 64
II-3.3.1. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (isothermes B.E.T.) 64
II-3.3.2. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'éthylène-

glycol. Estimation des proportions de feuillets gonflants. 65
II-3.3.2-a. Principe de la méthode (mesure de surface par l'adsorption d'éthylène-glycol) 65
II-3.3.2-b. Résultats expérimentaux 66
II-3.4. Mesure de Capacité d'Echange Cationique (CEC) 67
II.3.4.1.Méthode de mesure 67
II-3.4.1-a. Généralités 67
II-3.4.1-b. Protocole expérimental 68
II-3.4.2. Résultats expérimentaux 68
II-3.5. Analyses chimiques 69
II-3.6. Récapitulatif de la caractérisation minéralogique 71
II-4. Caractérisation physique macroscopique sur les matériaux bruts en vue de leur utilisation comme barrière 72
II-4.1. Introduction 72
II-4.2. Préparation de l'échantillon 73
II-4.3. Caractérisation du matériau à l'état initial 73
II-4.3.1. Teneur en eau de la poudre 73
II-4.3.2. Granulométrie de la poudre 74
II-4.3.3. Gonflement libre 74
II-4.3.4. Limites d'Atterberg 75
II-4.4. Caractérisation du matériau à l'état compacté 76
II-4.4.1. Présentation des paramètres mesurés 77
II-4.4.1-a. Paramètres généraux utilisés au mécanique des sols 77
II-4.4.1-b. Paramètres mécaniques 78
II-4.4.2. Compactage du matériau à l'état non saturé 79
II-4.4.3. Compactage à l'état saturé 80
II-4.4.4. Discussion des essais mécaniques 83
II-4.5. Essais d'infiltration avec de l'eau pure 84
II-4.5.1. Introduction 84
II-4.5.2. Conditions expérimentales 84
II-4.5.3. Résultats 85
II-4.6. Discussion 88
II-4.7. Récapitulatif des propriétés macroscopiques 92
II-5. Conclusion: Choix d'un matériau 93

CHAPITRE III. ETUDE APPROFONDIE DE LA BENTONITE DE PRRENJAS

III-1. Introduction 95
III.2. Contexte géologique 96
III-2.1. Généralités 96
III-2.2. Géologie de la région 96
III-2.3. Géologie du gisement de la bentonite 98
III-2.4. Conditions de formation de la bentonite de Prrenjas 99
III-2.5. Caractérisation du matériau du gisement 100
III-2.5.1. Données chimiques 100
III-2.5.2. Granulométrie 102
III-3. La bentonite de Prrenjas «à l'état naturel» 102
III-3.1. Préparation d'échantillon 102
III-3.2. Analyse chimique 104

III-3.3. Capacité d'échange cationique et les cations échangeables 104
III-4. Caractérisation fine de la fraction argileuse 104
III-4.1. Caractérisations à forte teneur en eau 105
III-4.1.1. Préparation des échantillons 106
III-4.1.2. Etude par la Microscopie Electronique à Transmission 106
III-4.1.2-a. Technique de préparation (Technique d'inclusion) 106
III-4.1.2-b. Résultats. Déterminations des phases– Morphologie des particules 107
III-4.1.3. Etude par Diffusion Des Rayons X aux petits angles (DPAX) 115
III-4.1.3-a Méthode d'interprétation 115
III-4.1.3.-b. Résultats expérimentaux 117
III-4.1.4. Morphologie de la phase smectite (MET et DPAX) 121
III-4.2. Caractérisation physico chimique et cristallochimique 123
III-4.2.1. Effet Hofmann-Klemen 123
III-4.2.1-a. Généralités sur l'effet Hofmann-Klemen 123
III-4.2.1-b. Résultats expérimentaux 129
III-4.2.2. Formule structurale des feuillets 130
III-5. Récapitulatif sur la caractérisation globale du matériau argileux de Prrenjas 133

CHAPITRE IV. UNE SMECTITE DE REFERENCE:
LA MONTMORILLONITE DU WYOMING ECHANGEE-MG

IV.1. Introduction 135
IV-2. Argile du Wyoming: Généralités 135
IV.3. Caractérisation de la smectite du Wyoming échangée-Mg 136
IV.3.1. Données physico-chimiques 136
IV.3.2. Données structurales et texturales à forte teneur en eau 136
IV.3.2.1. Donnés de la DPAX 136
IV.3.2.2. Donnés du MET 138
IV.4. Discussion 139

TROISIEME PARTIE
PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction de la partie expériementale 145

CHAPITRE V. EVOLUTION STRUCTURALE DU MATERIAU ECHANGE AU PLOMB (interaction matériau nitrate de plomb en suspension)

V-1. Introduction 147
V-2. Fixation des métaux lourds 147
V-2.1. Conditions expérimentales 148
V-2.1.1. Ligand choisi, réactifs et solutions utilisées 148
V-2.1.2 Protocole expérimental 148
V-2.1.3. Dosage des éléments dans les solutions 149
V-2.2. Présentation des résultats 149
V-2.3. Discussion des résultats 153
V-2.4. Choix d'un métal 154
V-3. Analyse des matériaux échangés au plomb 155

V-3.1. Analyse par DRX 156
V-3.1.1. Conditions d'essai 156
V-3.1.2. Présentation des résultats 157
V-3.1.3. Discussion et Interprétation 162
V-3.1.4. Résumé 165
V-3.2. Analyse XPS 166
V-3.2.1 - Conditions expérimentales 166
V-3.2.2 – Présentation des résultats 166
V-3.2.3 – Discussion et interprétation 168
V-3.2.4 – Résumé 172
V-3.3. Observation au Microscope Electronique à Transmission (MET) 172
V-3.3.1. Conditions d'essai 172
V-3.3.2. Présentation des résultats 173
V-3.3.3. Discussion et Interprétations 174
V-3.4. Conclusion partielle 179

CHAPITRE VI. ESSAIS SUR EPROUVETTE DE FORTE EPAISSEUR (Mise au point d'une méthodologie de percolation)
VI-1. Introduction 181
VI-2. Les effets sur la perméabilité globale de la bentonite 181
VI-1.1. Conditions expérimentales 181
VI-2.2. Présentation des essais 182
VI-2.3. Présentation des résultats 183
VI-2.3.1 Effet de la concentration de la solution sur la perméabilité 183
VI-2.3.1-a Courbes de débits 183
VI-2.3.1-b Perméabilité 184
VI-2.3.1-c Courbe de relargage 185
VI-2.3.2. L'effet de la nature du cation 186
VI-2.3.3. L'effet du pH sur la perméabilité 187
VI-2.3.4. Rôle de la préhydratation 188
VI-3. Epaisseur de rétention du plomb 189
VI-3.1. Conditions expérimentales de l'essai 189
VI-3.2. Calcul de l'épaisseur échangée 189
VI-3.3. Mise en évidence d'un gradient de rétention du plomb 189
VI-4. Conclusion 192

CHAPITRE VII. ESSAI DE PERCOLATION SOUS FAIBLE EPAISSEUR
VII-1. Introduction 193
VII-2. Conditions expérimentales 193
VII-3. Présentation de l'essai 194
VII-4. Présentation des résultats 195
VII-4.1 Perméabilité 195
VII-4.2. Analyse des solutions 197
VII-4.2.1. Courbe de sortie 197
VII-4.2.2. Fixation du plomb: correlation avec le relarguage du magnésium et (du calcium) 200
VII-4.3. Analyse du solide 201
VII-4.3.1. Résultats DPAX 202
VII-4.3.2. Cryo-Observation au MEB

- (Observation d'échantillons hydratés) 203
VII-4.3.2-a. Préparation des échantillons 203
VII-4.3.2-b. Présentation des résultats 203
VII-5. Discussion et interprétation 217
VII-6. Modélisation : Simulation couplée transfert-chimie 210
VII-6.1.Introduction 210
VII-6.2. L'équation de transport 211
VII-6.3. Simulation de l'expérience au nitrate de plomb 212
VII-6.3.1.Conditions de simulation 212
VII-6.3.1-a Prise en compte des conditions expérimentales 212
VII-6.3.1-b Choix initial des constantes d'échange 213
VII-6.3.1-c Discrétisation et conditions aux limites 213
VII-6.3.2. Résultats des simulations des données expérimentales 214
VII-6.3.2-a. Modification de la CEC 215
VII-6.3.2-b. Modification du log K (Plomb) 215
VII-6.3.2-c. Contrôle de la solubilité du plomb 216
VII-6.3.3.Discussion 216
VII-7. Conclusion 217

QUATRIEME PARTIE

SYNTHESE ET DISCUSSION GENERALE 221

CONCLUSIONS 229

BIBLIOGRAPHIE 233

CINQUIEME PARTIE
ANNEXES

ANNEXE 1: Appareillage oedomètrique 249
ANNEXE 2: Méthodes expérimentales 257
ANNEXE 3: Méthodes complémentaires 269
ANNEXE 4: Fichier d'entrée PHREEQC correspondant à la Figure VII-20 273

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre des études de l'interaction argile/polluant, concernant l'utilisation des argiles comme barrière d'un site de stockage de surface.

Le travail présenté se propose de relier les variations de la perméabilité avec les modifications structurales et microtexturales pouvant être induites par la fixation d'un cation métallique sur une argile.

Parmi trois matériaux argileux albanais présélectionnés, celui originaire de la région de Prrenjas, formé par pédogenèse puis sédimentation continentale aux dépens d'une roche mère (ultrabasique), a été choisi en raison de ses caractéristiques proches d'une bentonite. Cette bentonite se caractérise par la présence majoritaire de smectite, par une capacité d'échange cationique élevée, (90 meq/100 g), du magnésium majoritaire en position interfoliaire et la présence d'illite (11%) interstratifiée.

En MET la bentonite de Prrenjas a une morphologie particulière, avec une texture en microagrégats constitués de petites particules, qui la différencie des bentonites «modèles», du type Wyoming.

Les études de l'interaction de l'argile en suspension avec des solutions de concentrations variées en nitrate de plomb couplées à l'étude de l'évolution structurale et microtexturale du matériau ont permis d'observer l'effet du plomb sur l'argile de Prrenjas et sur l'argile de référence, Wyoming (SPV) échangée-Mg. Une diminution de l'hydratation de l'espace interfoliaire en fonction de la fraction molaire du plomb a été observée par DRX. Les clichés de MET ont montré, pour l'argile de Prrenjas, une fragmentation des microagrégats qui la constituent en petites particules. Par contre, l'argile de référence paraît peu modifiée. L'analyse XPS indique une fixation de plomb, en surface des particules, plus importante pour l'argile de Prrenjas que pour l'argile de référence.

Les essais de longue durée de fixation du plomb, par percolation d'une solution de nitrate de plomb à forte concentration (10^{-2} M) à travers l'argile compactée, ont montré une forte augmentation de la perméabilité (facteur 40), comportement, sans commune mesure avec celui de la montmorillonite de référence (facteur 2).

Les observations au cryo-MEB de l'argile compactée après la percolation du nitrate du plomb 10^{-2} M montrent des chemins d'écoulement connectés qui expliquent l'augmentation observée du débit.

Finalement, ce travail montre que l'augmentation de la perméabilité, observée pour l'argile de Prrenjas, est une conséquence des modifications structurales aux différentes échelles d'organisation du matériau.

Mots clefs : Bentonite, Prrenjas, barrière ouvragée, caractérisation « multi-échelle », perméabilité, morphologie, interstratifié, microtexture, microagrégat.

Abstract

This study adresses the clay/metallic cation interaction with respect to their part played in landfill sites. Because of their specific properties (hydratation, swelling, low permeability, ability for pollutant retention) the clays are of great interest for storage safety evaluation.

The present study is aimed to correlate the permeability variations with structural and textural modifications, produced as a result of heavy metal sorption by the clay.

The clay used for the experimental works has been chosen among three Albanian samples because of its bentonite-like characteristics. It is originated from Prrenjas region, and derived from supergene alteration of ultrabasic rocks. This bentonite is characterized by a high value of Exchange Cation Capacity (90 meq/100g), magnesium as a major interlayer cation and the presence of interstratified illite (11%).

The DRX, MET and DPAX allow to identify the mineralogy and the special morphology of Prrenjas bentonite, i.e. microagregates made of thiny particles, strongly different from Wyoming "standard" montmorillonite.

The exchange experiments with lead nitrate on suspended clays, have been performed with concentrations ranging from 10^{-5} M to 10^{-2} M. In addition to a study of micro structural and textural, several effects of lead sorption are evidenced. A reduction of hydration in interlayer space is observed by DRX. TEM images have shown, the fragmentation of microagregates leading to the initial particles. On the contrary, the Wyoming montmorillonite shows very few modification. XPS analyses have confirmed a lead sorption on the clay surface more important for the Prrenjas clay than for the Wyoming montmorillonite.

Percolation of 10^{-2} M $Pb(NO_3)_2$ solution was carried out until a total sorption of Pb^{2+}, into a compacted clay. A great increase of permeability (a factor 40) is observed, much higher than that observed in the Wyoming clay (a factor 2).

In percolated sample, observation using cryo-SEM reveals the formation of interconnected micro-cracks nets, explaining the large flow increase.

Finally, this work, shows that permeability increase, observed for Prrenjas bentonite, is linked to structural modifications at different scales of clay organisation.

Permbledhje

Subjekti i tezes perfshihet ne kuadrin e studimeve te shumta ne fushen e mjedisit, e ne menyre me preçize te interaksionit argjile/ndotes ne optiken e perdorimit te argjilave si barriera gjeokimike ne qendrat e stokimit te mbeturinave urbane. Thelbi i aftesise se isolimit te argjilave shpjegohet me vete vetite specifike te tyre (hidratimi, bymimi, thithja e ndotesve, permeabiliteti i ulet).

Ky studim tenton te shpjegoje lidhjen midis variacionit te permeabilitetit te nje argjile me modifikimet strukturale dhe mikroteksturale qe prodhohen nga fiximi i nje kationi metalik ne strukturen e saj.

Argjilat e Prrenjasit, jane zgjedhur midis tre materiale argjilore te seleksionuara, (sebashku me argjilat e Currilave dhe Maminasit) per shkak te karakteristikave te tyre te ngjashme me ato te bentoniteve. Origjina e argjilave vjen nga pedogjeneza e shkembinjve meme ultrabazike (te pasur me ferromagnesium). Ky bentonit, karakterizohet nga nje perqindje e larte e smektitit, nga nje kapacitet i larte i shkembimit kationik (90 meq/100g), nga magneziumi si kation kryesor interfoliar, si dhe nga prezenca e ilitit (11%) si forme e interstratifikuar me fazen e smektitit.

Nga analizat ne DRX, DPAX, MET, eshte evidentuar qe bentoniti i Prrenjasit ka nje morfologji te veçante, me nje teksture ne formen e mikroagregateve te perbera nga partikula te vogla, shume te ndryshme nga tekstura e bentonite 'model" si ato te tipit Wyoming.

Studimi ne suspense i interaksionit te argjiles me nje solucion te perqendrimeve te ndryshme te nitratit te plumbit, i shoqeruar dhe me nje studim te hollesishem struktural dhe mikrotekstural te materialit kane bere te mundur observimin e efektit te plumbit mbi argjilen e Prrenjasit duke e krahasuar me nje argjile "model" Wyoming (te kthyer artificialisht homoionike-Mg): i) Ne DRX eshte evidentuar nje zvogelim i shkalles se hidratimit interfoliar ne funksion te rritjes se fraksionit molar te plumbit: ii) Resultatet e MET kane treguar nje fragmentim te mikroagregateve filestare dhe krijimin e partikulave te vogla krejt ndryshe nga argjila e references qe nuk peson asnje modifikim. Iii) Analisa XPS tregon nje sasi te tepert te plumbit te fiksuar ne siperfaqe per argjilen e Prrenjasit ne krahasim me Wyoming.

Nje eksperiment i gjate ne kohe gjate se cilit plumbi fiksohet neargjile nga infiltrimi i nje solucioni nitrat plumbi 10^{-2} M, ne materialin e kompaktuar me pare, ka treguar nje rritje te forte te permeabilitietit (faktor 40) ne krahasim me ate te Wyoming qe rritet vetem 2 here.

Vezhgimet ne cryo-MEB te materialit tashme te infiltruar nga nitrati i plumbit tregojne fraktura dhe çarje qe komunikojnemidis tyre dhe shpjegojne kete rritje spektakolare te meabilitetit.

Perfundimisht, kjo teze tregon se rritja e permeabilitetit ne bentonitin e Prrenjasit ehte pasoje e modifikeve strukturale dhe teksturale te pesuara nga fiksimi i plumbit. ne shkalle te ndryshme te organizimit strukturor te materialit.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années (Brigatti *et al.*, 1995; Bereket *et al.*, 1997; Auboiroux, 1998; Marcos, 2001). Ceci explique, en particulier, les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau (Pons *et al.*, 1981; 1982; Tessier, 1984 ; etc).

A l'heure actuelle un des principaux objectifs de l'étude des interactions argile/polluant concerne l'utilisation des argiles comme barrière de surface. Les propriétés spécifiques des argiles (hydratation, gonflement, «piégeage» des polluants, faible conductivité hydraulique) expliquent l'essentiel de leurs propriétés d'isolement.

Les recherches se sont multipliées dans ce domaine et les différentes études ont montré, en particulier, qu'il existe une corrélation entre perméabilité et valence du cation compensateur de charge (Shackelford *et al.*, 2000; Egloffstein, 2001). Ainsi, des variations de la perméabilité peuvent être reliées à des variations d'épaisseur de la double couche diffuse. A cet égard, parmi les facteurs amenant une augmentation de conductivité hydraulique, on peut citer la prédominance des cations multivalents (Egloffstein, 2001; Shackelford *et al.*, 2000).

De point de vue de l'utilisation des argiles comme barrière, l'amélioration la plus courante et la moins coûteuse d'un site consiste à recouvrir le matériau composant le fond de la décharge par une argile naturelle compactée, dont la perméabilité ne doit en aucun cas être supérieure à $1*10^{-9}$ $m.s^{-1}$ sur une épaisseur de 1m.

Bien qu'ayant, au départ, des propriétés hydrauliques, entrant dans les normes présentes pour un centre de stockage des déchets ou les bassins de lixiviat, le problème qui se pose au sujet du matériau argileux est de déterminer l'évolution de ces propriétés en présence de liquide chargé en éléments contaminants.

Dans ce contexte, le travail présenté se propose de relier les variations des la perméabilité avec les modifications structurales et microtexturales pouvant être induites par la fixation d'un cation métallique sur un matériau argileux albanais dans des conditions les plus proches possibles de celles rencontrées au fond d'une décharge (faible contrainte verticale, faible charge hydraulique).

Les études macroscopiques préliminaires faites sur des matériaux argileux albanais et l'expérience acquise dans ces domaines ont montré que si l'on veut tenter d'expliquer quantitativement les variations ou modifications de certains paramètres macroscopiques et répondre à certaines interrogations posées dans le domaine des applications, il est

indispensable d'effectuer des études fondamentales aux différentes échelles d'observations. Ces études doivent être centrées sur les processus intervenant à l'échelle du feuillet (échange cationique, nature du cation compensateur de charge) et sur l'évolution structurale de l'argile au cours de la fixation d'un polluant depuis l'échelle locale (interaction cation/feuillet), semi locale (nature des empilements, taille et forme des particules primaires, présence d'une phase non gonflante) jusqu'à l'échelle microtexturale (connectivité entre particules, taille et forme de porosité, connectivité entre lignes de fractures ou d'écoulement).

Couplées à des méthodes de caractérisation aux différentes échelles, les méthodes de modélisation, propre aux systèmes lamellaires, permettent une approche «multi-échelle» du comportement de ce matériau.

Nous avons commencé notre étude par une caractérisation physico-chimique de trois échantillons albanais (Currila, Maminas et Prrenjas) susceptibles de pouvoir être utilisés sur les sites de stockage de surface. Cette caractérisation a été complétée par une caractérisation hydro-mécanique et par l'étude des propriétés hydrauliques (indice de plasticité, perméabilité à l'eau pure).

Ces études nous ont amenées à sélectionner l'échantillon de Prrenjas qui, par sa proportion en smectite et ses propriétés hydrauliques, nous a paru le plus apte à une utilisation sur site. En outre, par le caractère «hétérogène» de sa phase smectite (interstratifié smectite/illite) ce matériau nous a semblé intéressant pour une étude plus fondamentale des conséquences de la rétention d'un cation polluant pour l'argile sur l'évolution des propriétés macroscopiques et, en particulier, sur sa perméabilité.

Une fois l'argile choisie, le problème s'est posé du choix du cation polluant. Parmi les cations généralement étudiés (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}) nous avons choisi de nous intéresser particulièrement au plomb, parce que d'une part, c'est un métal fortement toxique et toujours présent même en faible quantité dans les lixiviats, d'autre part, c'est le métal qui a le plus d'affinité avec l'argile et il se fixe facilement sur cette dernière.

Enfin, après l'étude des échanges faite en suspension et afin de simuler de façon la plus proche possible les conditions de percolation de lixiviat sur site, nous avons effectué des expériences de percolation longue durée dans un oedomètre sur le matériau compacté jusqu'à une fixation maximale du plomb.

Dans une première partie du mémoire, nous présenterons une étude bibliographique visant à rappeler et à préciser les propriétés microscopiques et macroscopiques les plus significatives des matériaux argileux. Nous nous sommes, plus particulièrement, attachés à mettre en

évidence les corrélations entre les caractéristiques et les propriétés d'isolement de l'argile, en tant que barrière de surface.

La deuxième partie est plus spécifiquement consacrée à la présentation des échantillons (Currila, Maminas et Prrenjas) et à leur caractérisation minéralogique et hydromécanique. Suit, une étude minéralogique et morphologique plus approfondie du matériau choisi (Prrenjas) par comparaison avec une smectite du Wyoming (argile de référence).

La troisième partie est largement consacrée à l'étude de l'interaction argile/Pb^{2+} par mise en suspension dans des solutions de concentrations différentes en nitrate de plomb et couplée à l'étude de l'évolution structurale et microtéxturale du matériau.
Enfin, nous présentons les résultats obtenus pour la bentonite de Prrenjas lors de l'étude de la percolation d'une solution de nitrate de plomb en tentant de relier les variations de la perméabilité aux modifications structurales observées tant à l'échelle nanométrique que micrométrique.

Première partie

Etude bibliographique

Chapitre I. Etude bibliographique

I-1. INTRODUCTION

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, et tout particulièrement les smectites, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles gonflantes de la famille de smectites ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié (Ben Rhaiem, 1999). Dans ce chapitre bibliographique nous parlerons, brièvement, de propriétés des argiles vues sous ce contexte.

Donc, par leur fort potentiel de gonflement, leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les bentonites soit sous forme de GCL (Geosynthetic Clay Liner) soit à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets (Shackelford *et al.,* 2000; Egloffstein, 2001).

I-2. MINERALOGIE, STRUCTURE ET PROPRIETES CHIMIQUES DES ARGILES

I-2.1. Minéralogie et cristallochimie des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

-La couche tétraédrique;

-La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches (Figure I-1).

L'organisation structurale (Caillère *et al.,* 1982) des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^{-}. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^{-})

et tétraédriques O^{2-}. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédrique ($Si^{4+}\rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($Al^{3+}\rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+}, ou $Mg^{2+}\rightarrow Li^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

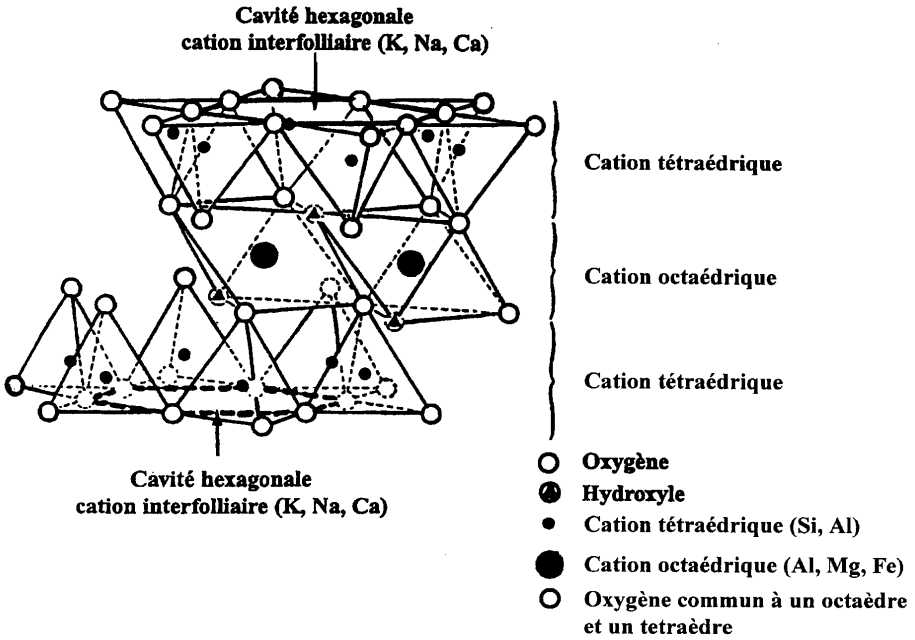


Figure I.1. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

I-2.2. Types structuraux et classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification (Tableau I-1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

-Type de feuillets 2:1 ou 1:1;

-Charge globale du feuillet;

-Nature des cations inferfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

Minéraux à 7 Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

Minéraux à 10 Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires

Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (Tableau I-1). Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996).

Feuillet	**Charge par maille**	**Dioctaédriques**	**Trioctaédriques**
1: 1	**0**	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)0_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)0_{10}(OH)_8$
	#0		Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}{}_{6-x}M^{3+}{}_x)0_{10}(OH)_8$
	#0	Pyrophyllite $(Si_8)(Al_4)0_{20}(OH)_4$	Talc $(Si_8)(Mg_6)0_{20}(OH)_4$
2: 1	**0.4 à 1.2**	SMECTITES	
		Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4,M_y{}^+$	Hectorite $(Si_8)\ (Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M_y{}^+$
		Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4\ O_{20}(OH)_4,M_x{}^+$	Saponite $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4,M_x{}^+$
	1.2 a 1.8	Illites $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}{}_y)O_{20}(OH)_4$ $K^+{}_{x+y}$	Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3+}{}_y)O_{20}(OH)_4$ $K^+{}_{x-y}$
	2	MICAS	
		Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)0_{20}(OH)_2K^+{}_2$	Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)0_{20}(OH)_2K^+{}_2$
	4	Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)0_{20}(OH)_2Ca^{2+}{}_2$	Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)0_{20}(OH)_2Ca^{2+}{}_2$

Tableau I.1. Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau I-1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

Kaolinite. Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$ par demi-maille (Pédro, 1994). Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

Smectites. Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'«argiles gonflantes». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

A titre d'exemple, la ***montmorillonite*** est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique.

Illite. Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires.

I-2.3. Espaces interfoliaires et capacité d'échange cationique (CEC)

I-2.3.1. Généralités

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis.

-Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Wals dans le cas des minéraux 2:1 type talc ou pyrophyllite (Pédro, 1994).

-Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique (Pédro, 1994). Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Li^{+}.

Phyllosilicates non-expansibles

Les feuillets d'illite, où la charge est compensée par du potassium, constituent un exemple de ce type d'arrangement. La cohésion des feuillets est telle que l'échange du cation compensateur par d'autres cations ne peut se réaliser dans les conditions naturelles. Nous avons affaire à des minéraux à l'espace interfoliaire anhydre et présentant des espacements constants, voisins de l'épaisseur du feuillet (~10Å)

Phyllosilicates expansibles

Dans ce cas les cations compensateurs sont hydratés et la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourt à leur écartement. On parle alors de minéraux expansibles. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure I-2).

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné.

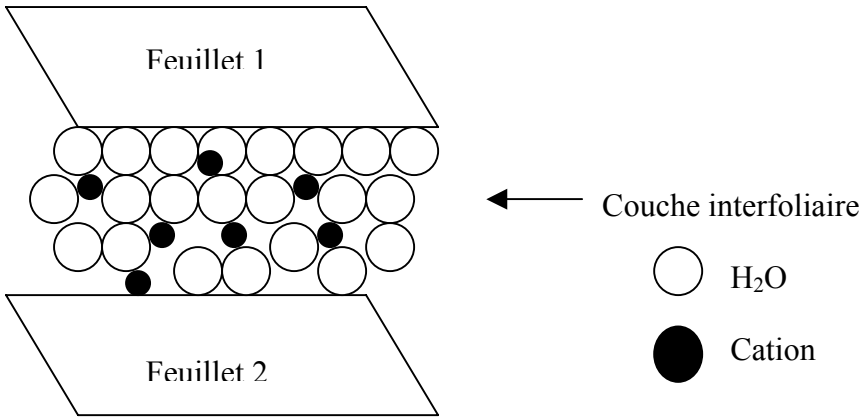


Figure I.2. Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.

I-2.3.2. La CEC: Origine et méthodes de mesures

Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe (Glaeser, 1953).

La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne). La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile (Caillère *et al.,* 1982), la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles;

Les phénomènes de bordure (CEC externe). Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH. Langmuir (1997) a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite.

Mesures de la CEC

La détermination de la CEC se heurte à deux problèmes principaux : le pH auquel est effectué la mesure et le choix du cation à utiliser pour cette mesure.

A) Concernant le pH de la suspension, trois possibilités, présentant chacune des inconvénients, sont envisageables:

1. Le pH peut être fixé à une valeur arbitraire qui est généralement pH 7. L'abaissement ou l'élévation du pH nécessite alors l'introduction d'un acide ou d'une base dans la suspension. Le cation choisi comme témoin est alors mis en compétition plus ou moins poussée avec le cation de l'acide ou de la base (généralement H^+ ou Na^+). Le risque est donc d'engendrer une diminution de la quantité de cation témoin fixé, et de sous-estimer la CEC.
2. Le pH est fixé à une valeur particulière correspondant soit au point de charge nulle, soit au point isoélectrique.
3. Le pH n'est pas imposé. La mesure est réalisée à pH non fixé. Ce dernier dépendra de la solution utilisée pour la mesure et de l'argile étudiée (effet tampon caractéristique de chaque famille d'argile). L'inconvénient de cette méthode est que le pH de la mesure peut

ne pas être représentatif des pH rencontrés en milieux naturels, ni des pH utilisés pour des expériences ultérieures.

B) Le second point problématique lors de la mesure de la CEC est le choix du cation témoin. Une revue rapide de la littérature montre que ce choix est très vaste et qu'un grand nombre de cations ont déjà été proposé pour servir d'indicateur. Ces cations ont été utilisés sous forme non complexée tels que le calcium, le sodium, le potassium, le magnésium, le baryum, l'ammonium (Ravina et Gurovich, 1977) mais également sous forme de complexes organiques, tels que l'acétate d'ammonium, (Hendershot et Duquette, 1986), l'argent-thiourée, la cobaltihexamine (Morel, 1957; Mantin et Glaeser, 1960), ou encore l'éthylènediamine de cuivre (Bergaya et Vayer, 1997), ou des ions alkylamonium (Senkayi *et al.,* 1985).

Les CEC mesurées sur un même échantillon avec différents cations témoins, peuvent varier de façon très significative (Ravina et Gurovich, 1977; Amacher *et al.,* 1990).

Face aux différents problèmes de détermination expérimentale, il apparaît donc important de relativiser la notion de capacité d'échange cationique qui se révèle être une grandeur conditionnelle.

I-3. ORGANISATION TEXTURALE DES MATERIAUX ARGILEUX

Grâce à l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX), la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), les différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, définissant, aussi, différents types de porosité.

I-3.1. Organisation de la phase solide

Trois unités structurales composent la phase solide : le feuillet (15-25 Å), la particule (200-1500Å), l'agrégat (1,5-16 µm) (Touret *et al.,* 1990).

I-3.1.1. Définitions

I-*3.1.1-a. Les feuillets*

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement

macroscopique. Séparés les uns des autres par une quantité d'eau variable, ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices que nous appellerons *particules*.

I-*3.1.1-b. La particule*

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfeuillets constante) ou desordonnées (distance interfeuillets variable) (Pons, 1980). Il existe un nombre important de termes pour designer les particules.

Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin (1971) particule primaire. Il s'agit d'une particule monocristalline qui correspond au « domaine de cohérence interférenciel » (Drits et Tchoubar, 1990).

La particule plus grossière obtenue après une dispersion dans certains conditions, constituée par l'association des plusieurs particules primaires qui a été désignée par Mering et Oberlin (1971) comme particule libre.

La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale dans le plan *ab*, est particulièrement importante. (Ben Rhaiem, *et al.,*1986; Pons *et al.,* 1982 et 1987; Tessier, 1984). Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres.

Toujours dans le cas de la montmorillonite Aylmore et Quirk (1971) avait introduit la formation, par chevauchement face-à face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable: les «domaines».

Si nous restons limité à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique au Rayons X des réflexions *001*, à une dizaine de feuillets (Longuet-Escard *et al.,* 1961; Pédro, 1981).

Dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées, l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission ont permis à Pons *et al.,* (1982) et (1987), de définir la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Ces particules constituent les «parois» du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

I-*3.1.1-c. L'agrégat*

L'agrégat est un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein *d'agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975), en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin (1971) et de Van Olphen (1963), portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules: bord à bord et face-face. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé «unité morphologique».

Le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature du matériau considéré, l'organisation sera plus ou moins poussée. Il en résulte différents types de structuration.

La montmorillonite est une argile possédant des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, étant donné qu'il n'existe pas ou peu d'association face-face des particules primaires conduisant à des agrégats, mais seulement des liaisons bord-bord entre particules primaires, qui joueraient un rôle de charnières (Tessier, 1975). Mais cette déformation est certainement limitée du fait que les particules possèdent une certaine rigidité.

I-3.1.2. Empilements

I-3.1.2-a. Types d'empilements dans le cas des minéraux homogènes

Si on considère les principales espèces minéralogiques, trois grands types d'empilements sont à considérer (Pédro, 1994).

i)Empilement ordonné (Figure I-3.1). Dans ce cas les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (kaolinites ou illites).

ii)Empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel) (Figure I-3.2). Les feuillets successifs présentent des translations «semi-définies». Les feuillets sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.

iii)Empilement désordonné (ou désordre turbostratique) (Figure I-3.3). Dans ce cas d'empilement, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations

quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule.

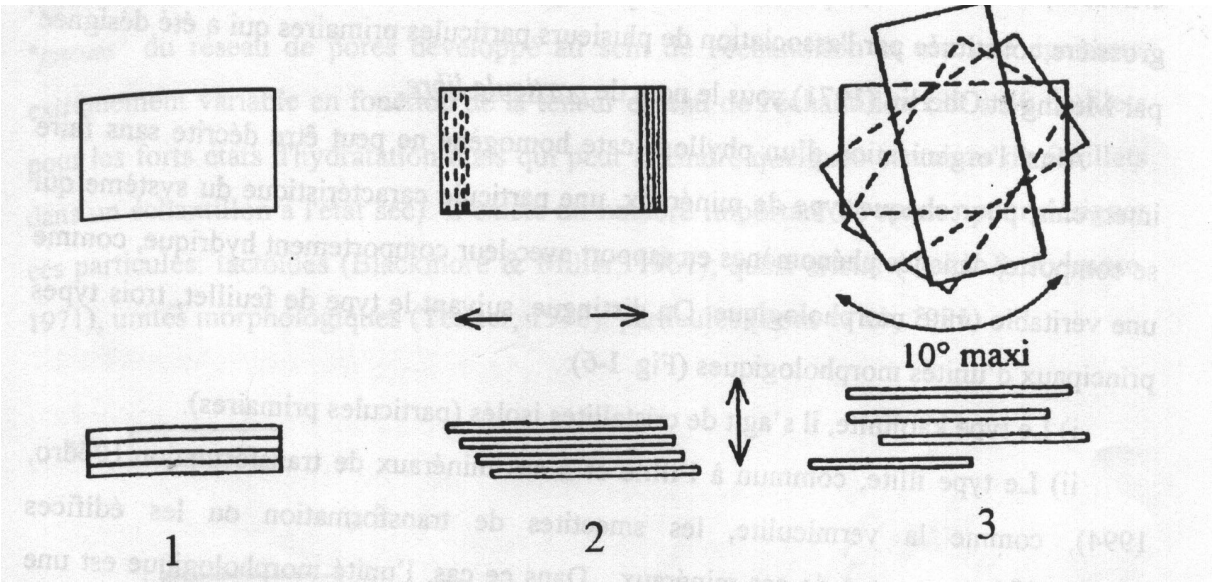


Figure I.3. Différents types d'empilement dans le cas des phyllosilicates
(1 : ordonné ; 2 : semi-oedonné ; 3 : desordoné)

I-3.1.2-b. Types d'empilements dans le cas des minéraux interstratifies

Ces minéraux sont constitués par la superposition de feuillets qui sont soit :

- de nature différente : *illite-smectite, vermiculite-smectite, etc..*

- de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires : cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau (Ben Rhaiem *et al.*, 1986 et 1987)

- par la nature et le remplissage interfoliaire : illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables.

Parmi ces minéraux, les interstatifiés illite/smectite sont les plus étudiés (Ahn et Peacor, 1986; Andreoli *et al*., 1989; Moore et Reynolds, 1989; Drits et Kossovskaya, 1991; Elssas *et al.,* 1997).

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés:

i)ségrégés: une particule donnée présente des séquences AAABBB (Figure I-4.a). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants.

ii)réguliers: une particule donnée comporte alors des séquences ABABAB…AB (Figure I-4.b) . Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît (dT=dA+dB). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à dT.

iii)aléatoires: c'est-à-dire tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (Figure I-4.c) .

Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions *(00l)* irrationnelles (Méring, 1949; Pédro, 1994), et leur interprétation est très délicate.

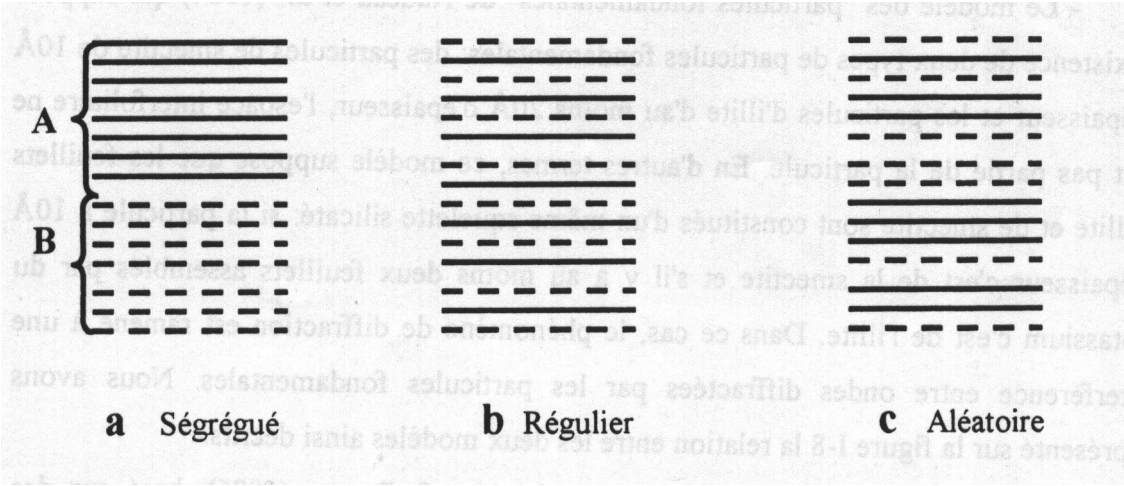


Figure I.4. Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

I -3.1.3. Structures granulaires et de type gel

I-3.1.3-a. Structures granulaires

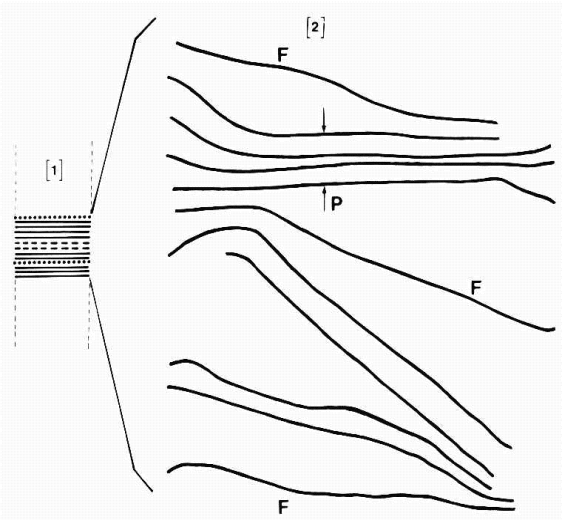
Au sein des particules, les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å (Touret *et al.,* 1990). Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les paramètres physico-chimiques du milieu.

Les particules sont séparées les unes des autres par d'importantes quantités d'eau mais elles ne sont cependant pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuillet, il se forme des connections entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction bord-face entre feuillets. Les particules ainsi connectées forment des agrégats. Dans le cas des suspensions très denses, voire des pâtes, les agrégats se regroupent à leur tour au sein de super-agrégats.

Cette organisation en particules, agrégats et parfois super-agrégats est caractéristique d'un milieu granulaire.

I-*3.1.3-b. Structure de type gel*

Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement, voire la dispersion des particules, on désigne la suspension résultante sous le terme de gel (Glaeser, 1953; Norrish, 1954; Pons, 1980; Ben Rhaiem *et al.,* 1986). Les gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5) voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Å. (Figure I-5)



F : Feuillet isolé
P : Particule

Figure I.5. Représentation schématique du gel à température ambiante (observé à –10°C).

L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie (Glaeser, 1953).

I-3.2. Organisation des espaces poraux

L'organisation des matériaux argileux (du feuillet à l'assemblage d'agrégat) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. Touret et Pons (1989) ont décrit l'existence de trois types d'espace lié à l'organisation de la phase solide (Figure I-6).

i) L'espace interfoliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

ii)L'espace interparticulaire séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées (Pusch, 1982); dans ce type d'espace la double couche peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.

iii)L'espace interagrégat a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche.

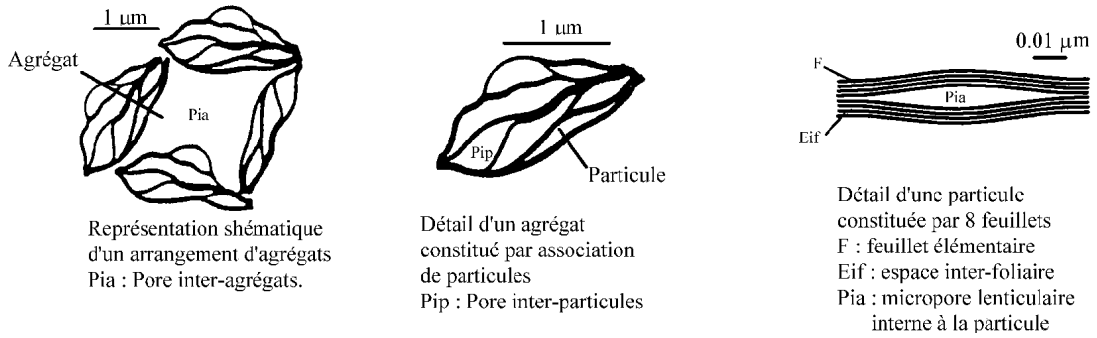


Figure I.6. Les différents types d'espaces poraux (Touret *et al.,* 1990).

I-3.3. Les différents types d'eau

La répartition de l'eau au sein de ces différents types de porosité donne une vision intéressante de l'évolution structurale et texturale des suspensions. La présence d'eau sous forme liquide ou gazeuse joue aussi un rôle important sur le comportement rhéologique d'un matériau argileux. On définit notamment:

<u>à l'échelle des particules</u>:

-L'eau adsorbée constituée de:

-l'eau d'hydratation des feuillets (1 à 4 couches). L'écoulement de cette eau interfoliaire est de type diffusif;

-l'eau située dans les micropores (3 à 5 nm) adsorbée sur la surface externe. (Ben Rhaiem *et al.,* 1986).

-L'eau capillaire située dans les espaces interparticulaires des argiles partiellement saturées Elle coexiste avec l'air.

<u>à l'échelle de l'agrégat:</u>

-L'eau libre qui se trouve dans l'espace inter-agrégats (Gaboriau, 1991, Faisandier, 1997). Elle s'écoule entre les grains. Son écoulement est gouverné par la loi de Darcy.

I-3.4. Effet des contraintes sur la texture

Les matériaux argileux, en tant que matériaux naturels, sont soumis à de nombreuses contraintes environnementales, de genèse ou d'évolution. Leurs applications industrielles se diversifient (stockage de déchets, traitement des eaux, industries pharmaceutiques, pétrolière, cosmétique, fonderie), il devient nécessaire de comprendre leur comportement sous les contraintes les plus variées afin de maîtriser leur évolution.

Que ce soit au niveau du sol ou des couches géologiques, ces minéraux sont soumis à des contraintes qui entraînent des variations de l'état hydrique qui sont à l'origine de changements à tous les niveaux d'organisation.

Les travaux publiés ont fait appel aux contraintes suivantes:

-succion hydrostatique (Tessier, 1978; Turki, 1987; Ben Rhaiem *et al*., 1986 et 1987; Andreoli, 1989; Bérend, 1991)

-pression mécanique: application d'une charge uniaxiale (Norrish et Rausel-Colom, 1963) ;

-pression hydraulique (Touret, 1988);

-contrainte thermique:

-congélation des gels d'argiles (Pons *et al*., 1981; 1982)

-chauffage des solutions avant imbibition (Turki, 1987)

I-4. HYDRATATION DES MATERIAUX ARGILEUX

Les minéraux argileux présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir une argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire est naturellement très important pour l'ensemble des matériaux argileux en raison de leur granulométrie excessivement fine. La présence de charges à la surface des feuillets est un paramètre supplémentaire qui contribue à accentuer les interactions argile - eau.

I-4.1. Hydratation interfoliaire, gonflement et dispersion des feuillets

La propriété commune à tous les phyllosilicates à CEC non nulle est de gonfler, en présence d'eau, pour former des solides hydratés, des gels et/ou des suspensions plus ou moins stables. La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires détermine une augmentation du volume, et donc l'apparition d'une pression de gonflement. Il peut y avoir d'une à quatre couches d'eau en fonction de la quantité d'eau entre les feuillets.

Pendant l'hydratation d'une montmorillonite initialement sèche, l'espace interfoliaire va augmenter suite à l'hydratation. Lors de ce phénomène, l'écartement des feuillets d'argile sera d'autant plus faible que le rayon ionique hydraté du cation compensateur sera petit. Il s'agit d'un *gonflement intracristallin*. Dans le cas d'une Montmorillonite-Ca, le phénomène de gonflement est réduit à ce mécanisme.

Dans le cas d'une Montmorillonite-Na il existe aussi un *gonflement osmotique* qui résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na^+ dans l'espace interfeuillet) et externe, avec une concentration inférieure en Na^+. Cause de la fixation électrostatique de Na^+, cette différence ne peut être compensée que par une quantité supplémentaire d'eau entrant dans l'espace interfeuillets. (Egloffstein, 1997).

Le pression de gonflement P dépend de la distance entre les feuillets et de la valence du cations échangeable. Dans le cas d'une bentonite sodique les pressions de gonflement sont approximativement de 2 MPa pour la première couche d'eau adsorbée, 100 MPa pour la deuxième et 27 MPa pour la troisième et la quatrième. (Madsen et Mitchell, 1989).

A deux échelles différentes, on observe les processus suivants:

-la pénétration des molécules d'eau entre les particules élémentaires ; c'est la dispersion interparticulaire.

-la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets qui constituent une particule (Hendricks *et al.,* 1940; Méring, 1946; Pons, 1980; Cases et François, 1982). Ce phénomène d'hydratation interfeuillet augmente la distance entre les feuillets. Des études par Diffraction des Rayons X (DRX) de phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes (Ben Brahim, 1985). D'autres auteurs ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,6; 15,6; 18,6; 21,6 Å respectivement. Le plus souvent, on observe des états interstratifiés entre ces différents états homogènes (Bradley *et al.,* 1937, Méring, 1949; Douglas *et al*., 1980; Pons, 1980; Ben Rhaiem *et al*., 1986, Bérend, 1991; Gaboriau, 1991). A ce stade des faibles états d'hydratation, entre 1 et 4 couches d'eau interfoliaires, le minéral reste dans un état que Pons et al., (1981); Ben Rhaiem *et al*., (1986) qualifient de solide hydraté.

L'insertion de l'eau se poursuit au-delà de 4 couches par un deuxième processus, continu cette fois, qui est le gonflement proprement dit. Il est principalement dû à la formation, entre feuillets adjacents, d'une «double couche diffuse» (Norish, 1954; Norish et Raussel-Colom, 1963). Les distances interfoliaires passent brusquement de 21,6 Å (hydrate à 4 couches d'eau) à 30 Å et au-delà, sans que l'on puisse mettre en évidence de distances comprises entre ces deux valeurs (Ben Rhaiem *et al*., 1987; Pons *et al*., 1987).

Les propriétés d'hydratation, de gonflement et de dispersion n'existent que parce que l'énergie de cohésion interfoliaire est suffisamment faible pour que les molécules d'eau puissent pénétrer entre les feuillets. Mammy (1968) a montré que l'aptitude d'un phyllosilicate à s'hydrater résultait de la concurrence entre :

E_A - l'énergie d'attraction des molécules d'eau (la somme des interactions eau-cations, eau-eau et eau-feuillets) et

E_C - l'énergie de cohésion interfeuillets (qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets).

On peut, donc, expliquer l'existence de divers modes de gonflement sur une base énergétique:

-Lorsque la cohésion reste élevée, l'hydratation est limitée à quelques couches d'eau. Le cas typique est la montmorillonite-Ca, pour laquelle $E_C > E_A$ dés l'adsorption de la deuxième couche d'eau.

- Lorsque la cohésion interfeuillets devient très faible, on a toujours $E_A > E_C$ et le nombre de couches d'eau insérées peut devenir très élevé, conduisant, comme dans le cas de la montmorillonite-Na, à la dispersion des feuillets.

I-4.2. Rôle des cations échangeables

Le gonflement tel que nous venons de le décrire peut être qualifié d'idéal. Il n'est en fait observé que sous des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Hendricks *et al*. (1940) se sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Il ressort des nombreuses études ultérieures (Méring et Glaeser, 1954; Norrish, 1954; Suquet, 1978; Besson, 1980; Pons *et al.,* 1981; 1982; Ben Rhaiem *et al*.,1986; Touret *et al*., 1990; Faisandier, 1997) qu'il existe deux groupes de cations compensateurs:

-Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation: Na^+, Li^+, H^+ et Ag^+;

-Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral): Cs^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}.

Norrish (1954) a relié le gonflement des particules argileuses à l'hydratation des cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation réduite. Il obtient le classement suivant pour la série des alcalins et le calcium:

$$Li^+ > Na^+ > Ca^{2+} > K^+ > Cs^+$$

Si ce classement rend bien compte des comportements de Li^+ et Na^+ d'une part (gonflement illimité permis) et Ca^{2+}, Cs^+ d'autre part (hydratation limitée) il ne permet pas d'expliquer le cas particulier de K^+, qui tantôt se comporte comme Na^+, tantôt comme Ca^{2+}. En ce qui concerne le potassium, Faisandier (1997), a montré que son effet principal est de provoquer la formation de systèmes hétérogènes où coexistent, au sein d'une même particule, des feuillets de smectite hydratés et des feuillets collapsés (distance à 10 Å).

Un certain nombre de travaux ont montré que la présence des certains métaux comme cations échangeables pouvait diminuer le gonflement interfoliaire (Kozaki *et al*., 1999; Auboiroux, 1998; Krishna Mohan *et al.,* 1999). Certains essais fait avec des cations d'un grand rayon ionique tels que le plomb ou le césium ont montré le rôle des «grands cations» à la diminution de la capacité d'hydratation interfoliaire (Güven, 1991, Bereket *et al.,* 1997; Auboiroux, 1998).

I-5. PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES

I-5.1. Classement des matériaux argileux selon les propriétés macroscopiques

Les propriétés mécaniques et d'hydratation conduisent à classer les argiles en deux grandes catégories:

Smectites – Argiles gonflantes. Les smectites sodiques ont les propriétés les plus utiles (Shackelford *et al.,* 2000). Les particules constituées de feuillets de grande extension latérale qui peuvent «glisser» les uns sur les autres, sont flexibles. Lorsqu'une smectite sodique subit une contrainte hydrique ou mécanique, les particules se déforment et tendent à se placer parallèlement les unes aux autres. Il en résulte que la porosité diminue dans les mêmes proportions que la teneur en eau et la taille des pores est très faible par rapport à celle des particules. Ces caractéristiques d'ordre textural et les propriétés de gonflement expliquent la faible perméabilité des smectites sodiques. Les smectites calciques présentent des propriétés

d'hydratation et de gonflement ainsi que des perméabilités intermédiaires entre celles des smectites sodiques et celles des argiles non gonflantes.

Argiles non gonflantes –Illite et Kaolinite. Les propriétés de rétention d'eau de ces argiles sont très nettement inférieures à celles de smectites. Dans le deux cas, les particules argileuses, constituées de feuillets fortement associés les uns aux autres, sont peu déformables. Très schématiquement, lorsque des matériaux de ce type subissent une contrainte hydrique ou mécanique, les particules se rapprochent sans se déformer jusqu'à ce qu'elles forment des édifices stables (limite de retrait). La porosité qui reste élevée est d'une taille voisine de celle des particules. Ceci explique que ces argiles soient plus perméables et moins plastiques que les smectites.

I-5.2. Propriétés hydrauliques des matériaux

I-5.2.1. La perméabilité. Les facteurs qui l'influencent

La perméabilité est la propriété la plus importante d'une argile dans le contexte de son utilisation comme barrière d'étanchéité dans une décharge. Selon Dixon *et al.,* (1996) la perméabilité des bentonites varie entre 10^{-11} m/s et 10^{-14} m/s pour des densités sèches comprises entre 0,5 et 2,2 g/cm^3. Madsen et Nuesch (1995), donnent comme plage de valeurs de la perméabilité pour une bentonite calcique de type Montigel, sous une contrainte normale de 0,2 MPa et une teneur en eau de 59%, 10^{-11} – 10^{-12} m/s. Pour une bentonite de type Fo-Ca, Jozja, (1999) et Jullien *et al*., (2001), ont déterminé une valeur de 10^{-12} m/s, sous une pression verticale de 0,5 MPa.

Dans le cas des centres de stockage de déchets ou des bassins de lixiviats, les argiles seront soumises au contact de solutions complexes. La composition chimique des solutions peut changer la performance et le comportement macroscopique de l'argile. Les substances chimiques présentes dans le lixiviat peuvent avoir certains effets sur la perméabilité. Différents auteurs ont rapporté des résultats sur le fait que lorsque des solutions chimiques étaient en contact d'une barrière argileuse, le matériau subissait des effets significatifs sur sa conductivité hydraulique finale (Daniel *et al.,* 1993; Shackelford, 1994; Studds *et al.,* 1996; Comeaga, 1997; Lin, 1998; Krishna Mohan *et al.,*1999; Alawaji, 1999; Shackelford *et al.,* 2000; Jullien *et al*., 2001, Egloffstein *et al*., 2001). Les composés organiques et inorganiques affectent la perméabilité des argiles par modification de leur texture. Parmi les plus agressifs, les acides provoquent la floculation et attaquent la structure cristalline, spécialement la couche

octaédrique; les bases provoquent une dispersion et attaquent la couche tétraédrique (Comeaga, 1997).

Divers auteurs ont mis en évidence certains effets de la composition des solutions et d'autres facteurs sur les propriétés hydrauliques des argiles. Shackelford *et al.,* (2000) ont discuté les plus fondamentaux parmi ces facteurs qui affectent la performance hydraulique des argiles.

I-5.2.1-a. Minéralogie

Dans les minéraux du groupe des smectites, la grande surface spécifique et la charge négative permanente conduisent à l'adsorption de cations hydratés et celle de molécules d'eau augmentant la distance interfoliaire (Mitchell, 1993). L'eau d'hydratation des feuillets et l'eau des micropores, (Ben Rhaiem *et al*, 1986), qui occupent une portion significative de la porosité intraparticulaire (Touret, 1988) sont peu mobiles (Mitchell, 1993; Shang et Thompson, 1995). En revanche, la portion de l'espace de la porosité inter-agrégats qui est occupée par l'eau externe (non-adsorbée et libre de s'écouler) est relativement petite (Mesri et Olson, 1971). Les chemins de percolation sont limités et de forme irrégulière. Par conséquent, la conductivité hydraulique des minéraux de ce groupe est très faible. De plus, leur large affinité pour l'eau amène une forte capacité de gonflement.

Dans un matériau argileux complexe, la conductivité hydraulique diminue avec l'augmentation du pourcentage des minéraux du groupe de la smectite (Shackelford *et al*., 2000). Ce pourcentage est indirectement reflété par la capacité d'échange cationique (CEC).

I-*5.2.1-b. Epaisseur de la double couche*

Un modèle simple tel que celui de Stern-Gouy suppose, en contact de la surface de l'argile une «couche de Stern» formée de dipôles d'H_2O orientés et de cations compensateurs. Un gradient de concentration existe dans la couche diffuse. La «longueur de Debye» (λ) qui caractérise l'épaisseur de la double couche diffuse (Mitchel, 1993) est donnée par la relation:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{2v^2 F^2 \eta}} \qquad \text{(I.1)}$$

avec:

ε constante diélectrique du fluide de pore

ε_0 : permittivité dans le vide

R: constante universelle des gaz parfaits

F: constante de Faraday

T: température absolue

v: valence du cation

η: concentration d'électrolyte

On voit que, pour un solvant donné (ex. H_2O) la «longueur de Debye» est inversement proportionnelle à la valence du cation et à la racine carrée de la concentration de l'électrolyte. Formellement, la relation s'applique à des feuillets largement ou totalement dispersés. Des donnés empiriques montrent qu'elle est qualitativement plus générale et qu'une forte réduction de la longueur de Debye(λ) conduit, par suite de rétrécissements et apparition de microfissures (Mitchel et Madsen, 1987; Broderick et Daniel, 1990; Shackelford, 1994), à une forte augmentation de la conductivité hydraulique.

Valence du cation

L'échange ionique du sodium monovalent par des cations bivalents Ca^{2+} et Mg^{2+} réduit l'espace entre les feuillets. L'augmentation de l'attraction intracristalline de la part des cations bivalents amène une certaine réduction du volume. L'hydratation se limite à quelques couches d'eau. Contrairement à la bentonite sodique, caractérisée par une dispersion intraparticulaire maximum, la bentonite calcique est composée d'agrégats plus grands et d'une microstructure plus agrégée. La diminution de l'espace poral crée des chemins de percolation plus longs autour de la particule argileuse dont la conséquence est une augmentation de la perméabilité (Egloffstein, 2001).

Shackelford *et al*., (2000), ont fait des essais de percolation d'une bentonite avec des solutions de $MgCl_2$ et LiCl et de l'eau déionisée. La valeur la plus forte de la conductivité hydraulique est trouvée pour la solution du cation bivalent qui présente la couche diffuse la moins épaisse. En contraste, la perméabilité mesurée avec la solution de LiCl (cation monovalent), présente la valeur la plus proche de celle mesurée avec l'eau déionisée. Ces résultats sont confirmés par le gonflement libre bien plus important observé en présence de LiCl. L'influence de la valence est aussi bien mise en évidence par les résultats d'autres travaux (Brandl, 1992).

Concentration de la solution

Comme exprimé dans l'équation, ceci est mis en évidence par la relation définissant la longueur de Debye λ; lorsque la concentration de la solution augmente, l'épaisseur de la double couche diffuse diminue et la perméabilité augmente. L'influence de la concentration sur la perméabilité et le gonflement d'un matériau argileux est mise en évidence par nombre d'auteurs (Studds *et al.,* 1996; Alawaji, 1999; Jullien *et al*., 2001; Egloffstein, 2001), en particulier pour Zn^{2+} (Shackelford *et al.,* 2000).

Constante diélectrique

Des argiles percolées par des liquides organiques polaires (ε faible) ont révélé une augmentation de perméabilité. D'autre part, les substances organiques présentes dans le lixiviats peuvent provoquer des effets forts sur la perméabilité des matériaux argileux (Madsen et Mitchel, 1989; Shackelford, 1994). Ces effets sont attribués à une contraction et une microfissuration des argiles dues à la compression de la double couche résultant de la faible constante diélectrique des composants organiques. Mais, les effets négatifs sur la perméabilité n'ont été observés que lorsque la concentration des composés organiques dépasse 50%. En deça, la dilution de l'eau augmente la constante diélectrique de la solution. Petrov *et al*., (1997), ont étudié les effets de la concentration d'éthanol sur la conductivité hydraulique. Ils ont trouvé que pour une concentration d'éthanol < 50% la conductivité hydraulique diminue, tandis qu'elle augmente progressivement lorsque la concentration d'éthanol dépasse 50%. Petrov *et al.,* (1997), expliquent ce comportement par les effets contradictoires de la viscosité et de l'épaisseur de la double couche. La diminution de la conductivité hydraulique pour l'éthanol de concentration < 50% est due à l'augmentation de viscosité créée par la présence d'éthanol. Pour une concentration >50%, la diminution de la constante diélectrique amène à une double couche moins épaisse et à une augmentation des chemins hydrauliquement actifs.

I-5.2.1-c. Influence de la prehydratation

Petrov *et al*., (1997) et Shackelford *et al*., (2000), ont montré que la bentonite hydratée d'abord avec l'eau et ensuite avec une solution saline conduit à une plus faible conductivité hydraulique que celle obtenue pour un matériau hydraté directement avec la solution. Daniel *et al.,*1993 ont fait des essais de percolation d'une bentonite avec des substances organiques. Ils ont préhydraté le matériau à différentes teneurs en eau de départ. Ils ont trouvé que pour le matériau hydraté directement avec la solution et pour les échantillons hydratés avec une teneur en eau < 50%, la conductivité hydraulique est de 3 à 5 ordres de grandeur plus forte que pour le matériau préhydraté à 100%. (plus la teneur en eau d'hydratation est forte plus la perméabilité est faible). Donc, ils concluent que la conductivité hydraulique est une fonction du degré d'hydratation initiale.

I-5.2.1-d. Indice de vides

Mesri et Olson, (1971), ont montré qu'une relation directe linéaire existe entre le logarithme de la conductivité hydraulique (log *k*) et le logarithme de l'indice de vides (log *e*) pour les

bentonites homoioniques percolées avec des solutions aqueuses. Shackelford *et al*., (2000), en utilisant les données de Petrov et Rowe (1997), ont confirmé la même relation linéaire. Ils ont trouvé que les droites de corrélation se déplacent vers les plus fortes conductivités hydrauliques lorsque la concentration de la solution augmente.

En raisonnant à indice de vides constant, Shackelford *et al*., (2000), illustrent plus directement l'effet d'une augmentation de la salinité des solutions percolantes sur l'augmentation de la conductivité hydraulique.

Dans le cadre de l'étude de matériaux de barrières ouvragées à faible perméabilité, Studds *et al.,* (1996), ont proposé de nombreux résultats concernant le gonflement et la perméabilité de la bentonite du Wyoming et une étude comparative entre une argile de Wyoming (bentonite) et un mélange argile-sable (à 10-20% de bentonite en masse) a été effectué avec des solutions de chlorures (Na, K, Cs, Mg**,** Ca et Al) de concentrations de 0.001, 0.1 et 1 mol/l (études réalisées dans un appareillage oedomètrique).

Le principal résultat obtenu est que l'indice des vides lors des essais de gonflement est fortement dépendant de la concentration des solutions: plus celles-ci sont concentrées et moins les matériaux gonflent.

I-5.2.2. Phénomènes de transfert dans les argiles

Les transferts de masse de l'eau liquide sont gouvernés par deux mécanismes, l'un convectif (advectif) et l'autre diffusif. Les transferts de l'eau libre et de l'eau peu liée sont généralement considérés comme convectifs advectifs, tandis que celui de l'eau fortement liée est pris comme diffusif.

Le mécanisme mis en jeu dans les transferts d'eau convectifs/advectifs est décrit classiquement par la loi de Darcy généralisée. Celle-ci précise que la relation entre l'écoulement et le gradient hydraulique est linéaire, le coefficient de proportionnalité étant le coefficient de conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité, k. Donc, pour l'écoulement hydraulique on utilise *la loi de Darcy* $q=ki$ où i est le gradient hydraulique et k est le coefficient de conductivité hydraulique.

La validité de la loi de Darcy est limitée. Pour des valeurs extrêmes du gradient hydraulique il peut y avoir des non-linéarités entre la vitesse d'écoulement et le gradient. Les gradients hydrauliques typiquement utilisés en laboratoire sont supérieurs à 10 (Comeaga, 1997; Mitchell, 1993).

Le transfert des solutés suit d'une part les mouvements de l'eau et s'effectue d'autre part par diffusion. Pour les argiles, qui ont de faibles perméabilités ($<10^{-9}$ m/s), le transport chimique

des solutés est principalement contrôlé par la diffusion dans l'eau interstitielle. Dans les matériaux d'une très faible perméabilité, la diffusion devient le mécanisme dominant du transport (Wagner et Egloffstein, 1990, Shackelford, 1991, Roehl et Czurda, 1998). Le mécanisme diffusif est décrit par la loi de Fick. La loi de Fick qui décrit le processus de diffusion en gradient chimique, définit un coefficient de diffusion, D. Le cas où la diffusion dans les sols est la plus lente et la plus complexe, est celui des sols argileux. Ceci est dû à la fois à:

-la réduction de la surface d'écoulement à cause de la présence des particules;

-l'influence du champs de forces électriques de la double couche;

-le retardement de certaines espèces comme résultat de l'échange ionique et de l'adsorption par les minéraux argileux;

-le transport osmotique.

Pour tenir compte de tous ces facteurs, on définit le coefficient effectif de diffusion D^*

$$D^*=D_0\tau_a \qquad \text{(I.2)}$$

avec τ_a le coefficient de tortuosité apparent.

Pour la diffusion à travers un sol saturé, le coefficient D^* est de l'ordre de $2x10^{-10}$–$2x10^{-9}$ m^2s^{-1}.

La loi de Fick est valable pour un régime d'écoulement permanent ou transitoire. Dans ce cas on utilise la formulation suivante de la loi de Fick.

$$\frac{\delta C}{\delta t}=D^*\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \qquad \text{(I.3)}$$

Quand des réactions de type adsorption-désorption, précipitation-dissolution, désintégration radioactive et/ou des processus biologiques existent pendant la diffusion, l'analyse dévient plus complexe que celle basée sur l'équation (I.3).

Pour des réactions d'adsorption-désorption, si on suppose qu'il existe une linéarité entre la quantité d'élément adsorbée et sa concentration d'équilibre, on peut écrire:

$$\frac{\delta C}{\delta t}=\frac{D^*\delta^2 C}{Rd\delta x^2} \qquad \text{(I.4)}$$

Rd est le facteur de retardement egal à:

$$Rd=1+\frac{\rho d}{\theta}Kd \qquad \text{(I.5)}$$

avec

ρd densité sèche du sol

θ teneur en eau volumique

Kd coefficient de distribution de l'élément entre eau et solide

I-6. RELATIONS TEXTURE DU MATERIAU - PROPRIETES MACROSCOPIQUES

Dans la mécanique des sols les matériaux argileux sont classés, en particulier, sur la base de leurs limites d'Atterberg qui sont des indicateurs de leur comportement macroscopique (Mitchel, 1993). D'un autre point de vue, les matériaux argileux, en particulier, les phyllosilicates 2:1, en général, sont présentés par les minéralogistes selon la charge des feuillets (Brindley, 1966; Tessier, 1987; Chambley, 1989), et le pourcentage de feuillets illite-smectite (Velde, 1985; Chambley, 1989). De nombreuses études ont été réalisées sur les argiles smectitiques, en général pures, notamment sur leurs propriétés de rétention et leur capacité d'adsorption d'eau (Roehl et Czurda, 1997; Barbier *et al*., 2000). Par contre, les études rhéologiques en génie civil s'appuient sur des sols argileux naturels à argile de type smectite, en raison d'instabilité des constructions reposant sur ces matériaux gonflants (Tessier, 1984).

Ces dernières années, certains auteurs ont tenté de montrer que l'évolution microstructurale contrôle le plupart des propriétés rhéologiques, hydrauliques et thermiques (Tessier, 1984; Djeran-Maigre *et al.,* 1998, Pusch et Schomburg, 1999, Gasmi *et al.,* 2000).

A l'heure actuelle, le contexte de stockage de déchets, a induit un certain nombre de travaux sur les causes de la variation de la perméabilité d'un matériau argileux.

Djeran-Maigre *et al*., (1998), en étudiant le comportement à l'état compacté de différents matériaux argileux ont essayé d'expliquer les variations de perméabilité en se basant sur la description de l'organisation structurale du matériau à tous les niveaux, en relation avec des propriétés macroscopiques.

Pusch et Schomburg, (1999) ont fait des essais sur une même bentonite, d'une part à l'état naturel et d'autre part «refabriquée». Ils ont montré que la perméabilité de l'échantillon artificiel est plus forte que celle de l'échantillon naturel. Ils attribuent la meilleure performance hydraulique de cet échantillon à la microstructure qui est plus homogène.

Juang *et al.,* (1986), en étudiant des mélanges artificiels, ont mis au point un modèle reliant la conductivité hydraulique à la distribution de la taille des pores en utilisant la technique de la porosimétrie au mercure. Lapierre *et al.,* (1990), ont fait une tentative de validation de ce

modèle, sur des échantillon naturels fortement argileux (80 % argile). Ils ont montré qu'il n'existe pas de modèle unique reliant la distribution des pores avec la perméabilité d'un sol, et qu'il existe d'autres facteurs contrôlant l'infiltration de l'eau à travers le système poreux.
Perrier (1994) a réalisé une étude sur des modèles de structure reliant la géométrie de l'espace poral (géométrie de l'assemblage des solides) au comportement hydrique du sol.
Krishna Mohan *et al.,* (1999), en mettant en évidence l'effet de la force ionique de la solution sur la perméabilité d'un sol sablo-argileux, ont conclu que l'évolution de la perméabilité suit des changement au niveau des particules (réduction des couches d'eau dans l'espace interfoliaire).
Tandis que Churchman *et al*., (2002), ont trouvé des résultats un peu contradictoires. Ils ont montré que la faible perméabilité est indépendante des propriétés de gonflements et de la nature du cation de saturation. Ils attribuent la faible perméabilité de leur échantillon au fait qu'il est constituée par de petites particules.

I-7. RETENTION DES METAUX PAR LES ARGILES

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont:
-*la précipitation*, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral. Elle résulte d'une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène;
-*l'absorption,* correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide;
-*l'adsorption*, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous;
-*l'échange d'ions,* correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : interfoliaire), par un ion présent à l'état dissous.
Dans ce mémoire, on se limitera à l'adsorption et à l'échange d'ion.

I-7.1. Affinité des métaux lourds

<u>Adsorption de sphère externe</u>
Les cations peuvent se fixer en «sphère externe», à la surface des argiles. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un

cation à fort rayon hydraté. A valence égale se sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe.

Il existe une corrélation entre la tendance d'un cation à former des paires d'ions en solution et sa tendance à former des complexes de sphère externe.

Adsorption de sphère interne

Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique M^{2+} à former des complexes de sphère interne et sa tendance à former des complexes en solution, en particulier du type MOH (Sigg *et al*., 1994). Aussi la constante d'équilibre K^H de la réaction en solution $M^{2+}+H_2O = MOH^+ + H^+$ détermine-t-elle le comportement à l'adsorption de chaque métal (Evans, 1989; Alloway, 1990; Yong et Mohamed, 1992).

La proportion d'adsorption en sphère interne sera d'autant plus grande que pK^H est faible. Ainsi, selon Brummer cité par Marcos (2001), le plomb ($pK^H = 7.7$) se fixe en sphère interne dans des proportions plus grandes que le zinc ($pK^H = 9$). La complexation en sphère interne suppose en effet la rupture de la sphère d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface. La présomption de fixation du plomb en sphère interne est, par ailleurs, tout à fait confirmée par des considérations spectroscopiques (Manceau *et al.,* 1992).

I-7.1.1. Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux traces augmente avec le pH. Cette constatation n'est pas nécessairement vérifiée dans des systèmes compétitifs où les métaux traces coexistent avec certains agents complexants comme la matière organique dissoute (Marcos, 2001). En dehors de ces cas de figure particuliers et de façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine (Alberga *et al*., 1994), alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin (Alloway, 1990). Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite (Sigg *et al*.,1994). Ce phénomène a été clairement observé pour la fixation de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur deux montmorillonites par Barbier *et al*., (2000). Deux facteurs expliquent ce phénomène. Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotoner et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu.

I-7.1.2. Cinétique de fixation

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de

temps courts (quelques minutes à 2 heures, Garcia-Miragaya et Page, 1977; Staunton et Roubaund, 1997; Auboiroux, 1998), jusqu'à des durées dépassant 24 heures (Elprince *et al.,* 1980; Siantar et Fripiat, 1995; Kim *et al*., 1996).

Selon Auboiroux (1998), d'après ses résultats expérimentaux sur la fixation de plomb et de zinc sur la montmorillonite-Ca du Wyoming, l'adsorption est une réaction assez rapide qui atteint l'équilibre en moins de 30 minutes. Christensen (1984a,b), a montré que 95% du Cadmium est fixé dans les 10 premières minutes sur deux sols naturels. La fixation continue ensuite mais très lentement. La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases. La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux. La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur de l'oxyde (Coughlin et Stone, 1995). Le métal forme de façon quasi irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixation internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérésis d'adsorption-désorption.

Les expériences de fixation étant effectuées à surface constante et pour unrapport liquide/solide déterminé (masses de bentonite et de solution fixés), il est possible de rechercher assez simplement la dépendance de la vitesse par rapport à la concentration en métal dissous.

Bereket *et al*., (1997) étudiant la fixation de Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} et Zn^{2+} montrent d'assez bonnes régularités autorisant à penser que la cinétique est d'ordre 1.

I-7.2. Les modèles de représentation par isotherme d'adsorption

Les modèles fournissent une relation entre la concentration C d'une espèce en solution et la quantité S de cette espèce adsorbée par unité de masse (ou parfois de volume) de substrat Cette relation permet alors de réduire le nombre d'inconnues dans l'équation de convection-dispersion et simplifie considérablement la modélisation (Weber *et al*., 1991, Wierenga et Brusseau, 1995).

I-7.2.1. Coefficient de distribution. Isotherme d'adsorption linéaire

Le coefficient de distribution exprime la distribution de l'élément considéré entre phase solide et phase liquide par le rapport des concentrations de l'élément dans les deux phases à l'équilibre (respectivement xi et Xi). Il correspond donc à la pente de la partie linéaire des courbes de rétention:

$$K_d = D = \frac{x_i}{X_i} \qquad \text{(I.6)}$$

Le coefficient de distribution a été essentiellement utilisé pour caractériser la rétention de cations à faibles concentrations, par des matériaux polyphasés comme les sols (Tiller, 1984). L'isotherme linéaire est le plus simple des modèles empiriques. La relation est la suivante :

$$S = Kd.C \qquad \text{(I.7)}$$

avec:

S: masse de l'espèce adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant [$M.M^{-1}$];

C: concentration de l'espèce en solution à l'équilibre [$M.L^{-3}$]

K_d: coefficient de distribution [$L^{-3}.M^{-1}$]supposé constant dans la zone de concentration C.

Cette relation repose sur les hypothèses suivantes :

-la capacité d'adsorption du milieu est illimitée;

-l'affinité chimique des sites réactionnels est constante.

La description de l'adsorption à l'aide d'un coefficient de distribution présente l'avantage de la simplicité mais l'utilisation du Kd est en général très critiquée. Dans la plupart des cas le concept de coefficient de distribution est inadapté à la description de l'adsorption. Yong et Mohamed (1992), font remarquer que très peu d'isothermes obtenues expérimentalement ont une allure linéaire sauf aux très faibles concentrations. Kd est un paramètre dépendant des conditions physico-chimiques: concentration en sites de surface, composition chimique de la solution aqueuse (présence de complexants, de cations compétiteurs), quantités adsorbées, pH (Sigg *et al*., 1994; Goyette et Lewis, 1995).

I-7.2.1-a. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$S = K_F.C^n \qquad \text{(I.8)}$$

avec :

K_F: capacité d'adsorption;

n: intensité d'adsorption.

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des métaux traces et des pesticides.

Les coefficients K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme :

$$log\ S = logK_F + n.log\ C \qquad (I.9)$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissance, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

I-7.2.1-b. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$S = \frac{Sm.b.C}{1+b.C} \qquad (I.10)$$

avec:

b: constante d'équilibre [$L^3.M^{-1}T^{-1}$ ou $L^{-3}.mol^{-1}.T^{-1}$];

S_m: capacité maximale d'adsorption [$M.M^{-1}$ ou $mol.M^{-1}$]

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes:

-un seul type de sites de surface;

-un seul type d'adsorbant;

-réaction instantanée et réversible;

-pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur de plateau (Sm) implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg) par exemple sur des argiles (McBride et Bloom, 1977; Viraraghavan et Kapoor, 1994; Brigatti *et al.,* 1995, Roehl et Czurdra, 1997).

La faiblesse des modèles de Langmuir et de Freundlich tient au fait qu'ils ne prennent pas en compte une éventuelle compétition entre deux ou plusieurs éléments pour un même site et que leur utilisation implique l'existence d'une seule valeur de coefficient de distribution sur toute la gamme de concentration (Langmuir, 1997).

I-7.3. Modèle d'échange ionique: aperçu général

Son application permet de décrire macroscopiquement les phénomènes d'adsorption à la surface d'un solide. La théorie des échanges d'ions se base sur l'électroneutralité globale des solides. Elle peut s'appliquer à tous les systèmes formés d'un solide présentant une charge de surface compensée par un ion de charge opposée, mis en contact avec une solution. Pour un site porteur d'une charge négative, noté (X^-_), à la surface d'un solide, l'équation générale de l'échange d'un cation A par un cation B est:

$$aB^{b+} + b\left(X_a^- \equiv A^{a+}\right) \quad \Leftrightarrow \quad bA^{a+} + a\left(X_b^- \equiv B^{b+}\right) \qquad \text{(I.11)}$$

a et b sont les valences respectives des cations A et B

L'expression de la constante d'équilibre, implique la connaissance des activités des espèces mises en jeu qui sont proportionnelles aux concentrations dissoutes et adsorbées et au rapport des coefficients d'activité des espèces dissoutes (γ) et des espèces adsorbées (f). Les coefficients d'activité des espèces dissoutes peuvent se calculer grâce aux équations proposées par Debye-Hückel ou Davies, ceux des espèces adsorbées sont plus difficiles à apprécier.

$$K = \frac{\left[A^{a+}\right]^b}{\left[B^{b+}\right]^a} \frac{\left[X_b^- \equiv B^{b+}\right]^a}{\left[X_a^- \equiv A^{a+}\right]^b} \quad \frac{\gamma_{A^{a+}}^b \; f_{X_b^- \equiv B^{b+}}^a}{\gamma_{B^{b+}}^a \; f_{X_a^- \equiv A^{a+}}^b} \qquad \text{(I.12)}$$

<u>Le coefficient de sélectivité</u>

Le coefficient de sélectivité qui repose sur la théorie de l'échange d'ion, est utilisé pour mesurer empiriquement la sélectivité d'une surface pour un ou plusieurs éléments lors d'une réaction d'adsorption.

Il y a trois conventions principales pour calculer ce coefficient (Auboiroux 1998) :

-La convention de Vanselow (1932), celle de Gapon (1933) et la convention de Gaines et Thomas (1953)

Gaines et Thomas (1953) déterminent le coefficient de sélectivité expérimental comme étant:

$$K_{G-T} = \frac{\left(a_{A^{a+}}\right)^b \quad \left(E_{X^- \equiv B^{b+}}\right)^a}{\left(a_{B^{b+}}\right)^a \quad \left(E_{X^- \equiv A^{a+}}\right)^b} \qquad \text{(I.13)}$$

où

E les fractions équivalents des espèces adsorbées;

a les activités des espèces dissoutes.

I-7.3.1. Application du modèle d'échange d'ions

Le modèle d'échange d'ions est largement utilisé dans les codes de calcul, en particulier pour l'étude du transfert des métaux traces dans des milieux poreux argileux. On trouve dans la littérature des exemples de telles simulations avec la bentonite (ex : Wu et Li, 1998). L'utilisation d'un code de transport couplé avec un modèle d'échange d'ions présente l'avantage d'utiliser les bases de données thermodynamiques existantes, comme celle de Bolt (1982). Cernik *et al.,* (1994), ont effectué des expérimentations de transferts de cations majeurs en colonnes de sable argilo-limoneux et des simulations à partir du modèle d'échanges d'ions. Gorgeon (1994), souligne certains avantages de ce modèle: il ne nécessite aucune hypothèse sur la répartition des ions à l'interface, contrairement aux modèles de complexation de surface. De plus la modélisation par échange d'ions se prête bien à l'utilisation de plusieurs types de sites réactionnels différents. Cette multiplicité des types de sites correspond à une réalité clairement mise en évidence sur différentes argiles (Gorgeon, 1994; Lefèvre, 1996; André, 1997).

I-7.4. Modèle de complexation de surface

Les isothermes d'adsorption et le modèle d'échange ionique ont des limites concernant leur application. Ils ne tiennent pas compte de la dépendance de la charge de surface vis-à-vis du pH, ni de la nature des liaisons chimiques mises en jeu.

Les modèles de complexation de surface se sont construits sur la base de la théorie de la double couche électrique en intégrant plusieurs paramètres importants tels que l'influence de la force ionique, la variation de pH, le spéciation des éléments dissous et la complexation de sites de surface. Tous ces modèles utilisent la loi d'action de masse, corrigée par les effets électrostatiques, pour décrire les réactions à la surface des solides.

Les trois principaux modèles de complexation de surface sont les dénominations suivantes:

-couche diffuse;

-capacité surfacique constante;

-triple couche.

I-7.4.1. Théorie de la double couche diffuse

Cette théorie propose l'existence d'une couche de solution, à l'interface solide-solution, présentant des caractéristiques différentes de celles de la solution éloignée du solide. Cette couche à la surface du solide est composée de deux parties : la plus proche de la surface est la

couche compacte, la plus externe est la couche diffuse. Elles se séparent l'une de l'autre par le plan dénommé (d). Le potentiel électrostatique est le même en d et à l'interface;
Dans la couche compacte, il y a une concentration d'ions adsorbés (ions compensant les charges de surface). Dans cette couche seuls les ions d'une forte affinité pour la surface peuvent venir en perdant en partie ou en totalité leur sphère d'hydratation. Dans la couche diffuse le potentiel électrostatique est décroissant. Au-delà de la couche diffuse, la solution est considérée comme non perturbé par la charge de surface du solide. Cette théorie a été proposée par Gouy et Chapman. Elle ne tient pas compte du volume des ions qui les empêche de s'approcher de la surface à une distance inférieure à leur rayon ionique.
Stern a proposé un modèle avec une couche d'épaisseur égale à un rayon ionique (r), appelée couche de Stern.

I-7.4.2. Modèle de Capacité Surfacique Constante

Ce modèle apparaît comme un cas particulier du modèle de la couche diffuse. Il est supposé que les espèces adsorbées sont des complexes de sphère interne. La couche diffuse se limite au plan (d). La double couche électrique est réduite à la couche compacte et le plan (d) marque la frontière de la couche de solution perturbée par la surface solide.

I-7.4.3. Modèle de la triple couche

Ce modèle attribue un rôle plus important à la force ionique de la solution. Les autres modèles ne tiennent pas compte de l'adsorption sous forme de complexes de sphère externe. Donc il a été introduit un plan β (plan interne de Helmholtz) à l'intérieur de la couche compacte. Les ions adsorbés non spécifiquement (complexes de sphère externe) se placent entre β et d.

I-8. ARGILES-LES MATERIAUX COMPOSANTS DE L'ETANCHEITE DU FOND ET DES PAROIS

I-8.1. Conception d'un centre de stockage de déchets

I-8.1.1. Qu'est-ce qu'un centre de stockage ?

La maîtrise de l'élimination de déchets passe nécessairement par la création de centres de stockage (complémentaires des autres filières de traitement : tri, valorisation, incinération, compactage).
Une installation de stockage est un lieu d'élimination de déchets par dépôt ou enfouissement,

sans intention de reprise ultérieure, nonobstant les mesures pouvant, éventuellement, être arrêtées en application des positions de l'article 7 de la Loi N° 633 du 15 juillet 1975.

I-8.1.2. Le lixiviat

Le lixiviat est le produit liquide riche en matière organique, en sels minéraux et en bactéries, résultant de la réaction de certaines sortes de déchets avec l'eau. Il se forme pendant l'infiltration d'eaux dans le centre de stockage en diluant la fraction liquide initiale du déchet.

La quantité de lixiviat produit dépend de la quantité d'eau souterraine dans le centre de stockage (Bell, 1998). La quantité d'eau absorbée par le déchet dépend de l'âge de l'enfouissement du déchet.

Les caractéristiques des lixiviats varient très largement d'une décharge à une autre. Cette variation est basée sur la nature des déchets, l'âge des déchets, la teneur en eau, la température, ainsi que d'autres facteurs (Tableau I-2).

La décomposition des déchets génère aussi des gaz comme le méthane (CH_4) et le dioxyde de carbone (CO_2). Ces gaz peuvent migrer à travers le sol et s'accumuler dans des espaces confinés pour produire des concentrations explosives, asphyxiantes ou toxiques. Ils peuvent aussi affecter la végétation existante autour de la décharge. Le CH_4 est, en général, récupéré et valorisé (chaleur ou électricité).

I-8.1.3. Conception et gestion d'un centre de stockage

La conception et la gestion des centres de stockage permettent d'en assurer le bon fonctionnement. On retiendra en particulier les points suivants

-L'imperméabilité du sous-sol garantit, depuis 1993, la protection des eaux souterraines grâce à un dispositif d'étanchéité /drainage avec récupération et traitement des lixiviats;

-La sélection et le contrôle des flux de résidus admissibles limitent la quantité totale de polluants susceptibles d'être dispersés ainsi que les réactions biologiques in situ;

-Le contrôle et la gestion des eaux de surface est nécessaire pour assurer l'absence de pollution du réseau hydrographique et de la nappe phréatique;

-Un réaménagement final fournit le confinement optimal du massif de déchet.

I -8.1.4. Catégories de centres de stockages

Il existe trois types de décharges selon le type de déchets qu'elles peuvent recevoir

Centre de stockage de déchets de classe I. Ils peuvent actuellement recevoir certains types de déchets spéciaux en général stabilisés dont les caractéristiques sont les suivantes :

- siccité supérieure à 35% ;
- fraction soluble inférieure à 10% ;
- concentrations en substances toxiques ne dépassant pas certains seuils ;
- COT < 10g/kg ;
- pH compris entre 4 et 13.

	Paramètre	Unité	Valeur minimum	Valeur maximum	Moyenne géométrique
	pH		4,9	8,9	6,9
	DCO	mgO_2/l	10	86000	1231
	DBO_5	mgO_2/l	0	73000	388
	COT ou COD	mgC/l	3	22500	218
	Alcalinité	$MgCaCO_3/l$	80	26000	964
	CH_3COOH	mg/l	1	17000	154
	Acides gras totaux	mg/l	1	40000	232
Cations	Na^+	mg/l	35	9500	424
	K^+	mg/l	20	1600	228
	NH_4^+	mgN/l	0,39	2154	147
	Ca^{2+}	mg/l	50	3650	253
	Mg^{2+}	mg/l	0,6	526	77
	Fe	mg/l	0,05	1995	11,5
	Cu^{2+}	mg/l	0,0	16	0,04
	Cr	mg/l	0,0	23	0,067
	Ni^{2+}	mg/l	0,0	79	0,12
	Pb^{2+}	mg/l	0,001	46	0,047
	Zn^{2+}	mg/l	0,0	326	0,36
Anions	NO_3^-	mg/l	0,0	85	1,2
	Cl^-	mg/l	7	8800	523
	SO_4^{2-}	mg/l	3	3239	121

Tableau I.2. Compositions caractéristiques des lixiviats de décharge d'ordures ménagères (Coméaga, 1997).

Les déchets non admis sont les rejets liquides, en particulier les acides, les sels solubles de métaux lourds, les sels de trempe cyanurés, les substances radioactives.

Centre de stockage de déchets de classe II. Ces décharges admettent les déchets assimilables aux ordures ménagères (Figure I-8).

Centre de stockage de déchets de classe III. On y admet les déchets inertes tels que les gravats.

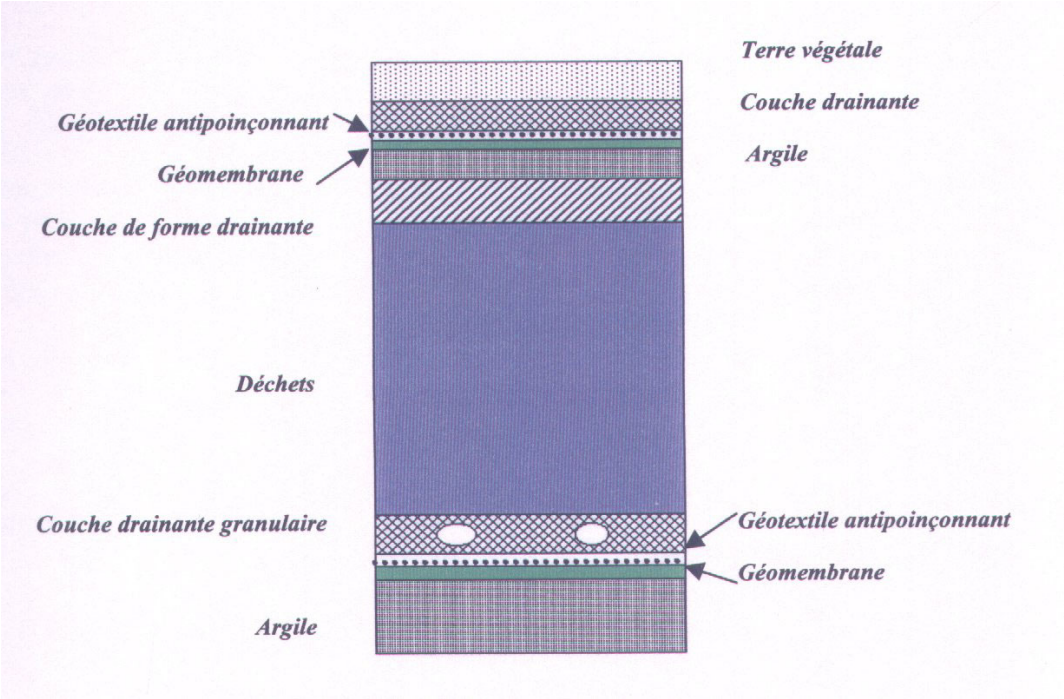


Figure 1.8. Structure type d'étanchéité et de drainage dans les CSD (classe 1,2) selon la réglementation française

I-8.1.5. Les spécificités d'un centre de stockage

La conception d'un centre de stockage tient compte de plusieurs facteurs liés aux propriétés des déchets comme à celles du site lui-même:

- Mécaniques (tassement total et tassement différentiel d'amplitude métrique, stabilité des pentes);
- Chimiques (production de lixiviat par la masse de déchets);
- Biochimiques (production de biogaz).

Sur un plan mécanique et hydrogéologique, il faut éviter d'implanter un centre de stockage:

- Dans des collines à risque d'érosion élevé, des zones de glissement de terrain, ou des secteurs karstiques;
- Dans des zones d'activité tectonique élevée ou à risque séismique;
- Dans des zones inondables et là où la nappe phréatique est peu profonde (le seuil du niveau piézométrique des eaux souterraines doit être au moins 1 m au-dessous de la dernière couche du centre de stockage).

I-8.2. L'étanchéité du fond

Le perfectionnement de la sécurité des installations de stockage passe par l'optimisation de l'aménagement du fond et des flancs des sites de stockage de déchets.

L'étanchéité totale d'une décharge repose sur trois "piliers":

- Un fond étanche;
- Le drainage des lixiviats au-dessus du fond;
- L'étanchéité de la couverture.

Le fond de décharge doit permettre l'évacuation permanente des lixiviats et des eaux météoriques. L'étanchéité du fond et des parois doit être maximale. Le confinement de produits polluants dans le centre de stockage est réalisé au moyen de deux barrières, l'une passive (géologique) et l'autre active (artificielle).

La barrière de sécurité passive assure autant que possible et à long terme la prévention de la pollution des sols et des eaux. Elle est constituée par une formation géologique argileuse de plusieurs mètres d'épaisseur et de faible perméabilité.

Pour les centres de stockage de déchets de classe II. C'est un site semi-perméable avec un substratum d'une perméabilité inférieure à $1*10^{-9}$ m/s sur au moins 1 m ou inférieure à $1*10^{-6}$ m/s sur au moins 5 m (Figure I-9).

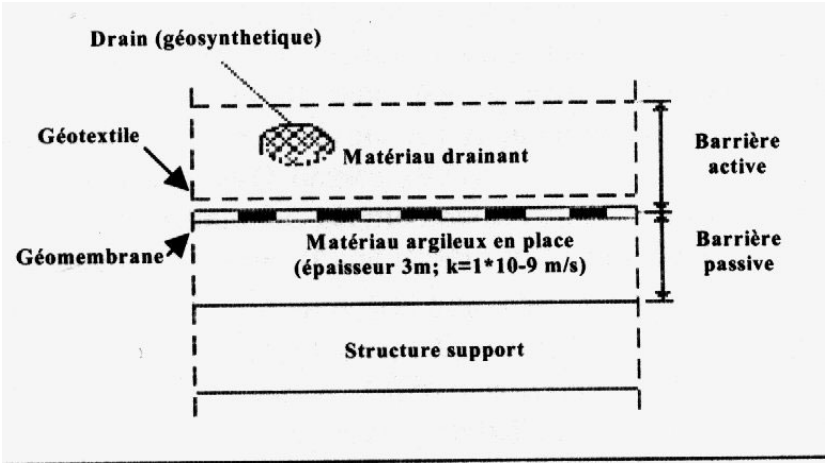


Figure I.9. Exemple type de structure de fond d'un CSD, classe II, avec son dispositif d'étanchéité-drainage

Il s'agit de sites dont les aménagements (couches drainantes, imperméabilisation du fond et des flancs, barrière géologique etc.) permettent la collecte des flux en vue de leur traitement. Il n'y a pas d'isolation totale par rapport aux précipitations météoriques afin de permettre l'évolution du déchet et l'atteinte d'un objectif de flux résiduel. (Guyonnet *et al.,* 1998) Ce

type de site correspond aux installations dites de « Classe II »

La barrière de sécurité active est constituée du bas en haut par une géomembrane surmontée d'une couche de drainage. Cette géomembrane doit être étanche, compatible avec les déchets stockés et mécaniquement acceptable (Article 14, Arrêté de Septembre 1997).

I -8.3. Les matériaux composants de l'étanchéité du fond et des parois

I-8.3.1. Argile compactée

L'argile compactée est le matériau traditionnel utilisé en fond de décharge. C'est le composant important de l'étanchéité des CSD. Le substratum du site doit présenter de haut en bas une faible perméabilité. Lorsque la perméabilité naturelle du substratum n'est pas inférieure à 10^{-6} ms^{-1} sur au moins 1m, il est possible de reconstituer la barrière de sécurité passive par l'apport complémentaire d'un matériau naturel ou artificiel de substitution sur une épaisseur d'au moins 1m.

Il existe deux mécanismes de migration des polluants dissous à travers une structure de confinement (Guide de BRGM, 1997): le transport par advection/convection (Loi de Darcy) et le transport par diffusion (Loi de Fick). Le transport par advection/convection devient négligeable, lorsque la perméabilité est très faible ($K < 1_x 10^{-10}$ $m.s^{-1}$).

Une barrière doit présenter aussi une forte capacité de rétention.

A cette égard, le meilleur matériau est une bentonite base de montmorillonite-Na. Malgré des propriétés de gonflement moins performantes la bentonite-Ca est aussi assez utilisée. Elle a l'avantage d'être moins sensible concernant les attaques de cations polyvalents organiques ou inorganiques (Koch, 2002).

I-8.3.2. Matériaux géocomposites

A l'heure actuelle, les géosynthétiques bentonitiques (GSB) peuvent complètement remplacer les barrières d'argiles ou compléter une barrière compactée. Ils constituent la plus récente technologie utilisée dans les dispositifs d'étanchéification de fond mis en œuvre en CSD. Les GSB sont des produits manufacturés en forme de nappe associant des géosynthetiques à de la bentonite, selon la définition du Comité Français des Géosynthetiques (CFG). Pratiquement ils sont constitués d'une couche mince d'argile bentonitique maintenue en sandwich entre deux couches de géotextile. Les GB existant peuvent être classés en 2 catégories.

Les géotextiles bentonitiques, composée par au moins un géotextile et de la bentonite.

Les géofilms bentonitiques, composés d'un film d'une couche de bentonite, et d'un géotextile.

La bentonite sodique prédomine dans les GSB fabriqués aux Etats Unis, tandis que de la bentonite calcique est aussi utilisée en Europe. (Koerner et Daniel, 1995).

Le GSB contiennent approximativement 5 kg/m^2 de bentonite. La bentonite est généralement conditionnée à une très faible teneur en eau (5-10 %) ou à sec. Son fort potentiel de gonflement et aussi sa grande capacité à absorber de l'eau confèrent aux GSB une conductivité hydraulique de l'ordre de 10^{-11} $m.s^{-1}$ Cette propriété fait que les GSB peuvent jouer le rôle de barrières hydrauliques (à un flux advectif) comparable à celui de couches d'argile compactée. Il y a une variation de la réglementation concernant les dispositifs d'étanchéité d'un pays à un autre.

Deuxième partie

Matériaux d'étude

Chapitre II. Choix d'une argile

II-1. INTRODUCTION

Comme indiqué dans l'introduction générale, ce travail de thèse s'inscrit dans une problématique centrée sur l'étude des propriétés des matériaux de barrière pour le stockage de déchets. Dans un premier temps, parmi huit matériaux naturels les trois échantillons les plus gonflants, ont été choisis par le Service Géologique d'Albanie, à partir d'un test qualitatif de gonflement libre.

-*L'échantillon originaire de la région de Maminas*. Dans cette région, il est prévu de construire un site de stockage de déchets ménagers. Le site sélectionné se trouve dans le village de Maminas. Les échantillons étudiés proviennent de la base de l'affleurement de la couche argileuse. Il s'agit d'argiles carbonatées d'une couleur bleutée présentant un gonflement modéré. La coupe géologique montre une grande épaisseur des dépôts argileux. L'épaisseur des formations du Pliocène atteint environ 200 m. Au-dessous de ces formations on trouve celles du Messinien (argiles et gypse).

-*L'échantillon originaire de Currila*. Le gisement se trouve dans l'anticlinal de Durres au sein d'une ceinture méridionale de dépôts d'une grande épaisseur. Il fait partie des sédiments pliocènes représentés par des argiles gris sombre, aleurolitiques et carbonatées. Ces argiles massives et carbonatées présentent un gonflement modéré.

La partie ouest est bien exposée et présente une carrière naturelle de 25-30 m de haut où on observe bien les dépôts du Plaisancien qui graduellement cèdent leur place aux argiles jaunes de Pliocène. La partie supérieure a un pendage vers le NE (N60°) d'un angle de 40°. Macroscopiquement, on observe que cette formation est lithologiquement assez homogène. La masse principale de la roche est composée de matériau argileux à cassure conchoïdale, mélangée uniformément à un matériau carbonaté à grain fin. On observe un peu de pyrite.

-*L'échantillon de Prrenjas* prélevé dans le gisement de bentonites de Prrenjas. Ces argiles ont été formées par l'altération de roches ultrabasiques et volcano-sédimentaires. Les détails sur la géologie de ce matériau sont donnés dans le chapitre suivant.

Les matériaux que nous avons retenus sont des objets naturels qui renferment de ce fait un certain nombre d'impuretés. Nous nous intéresserons, non seulement, à l'identification des phyllosilicates présents dans les trois échantillons, mais également, à la détermination des

autres constituants non phylliteux tels que le quartz, les carbonates, les feldspaths, les oxydes de fer, etc., considérés comme impuretés.
La caractérisation a porté, tout d'abord, sur les échantillons à l'état brut et puis sur les mêmes échantillons purifiés échangés sodium et calcium (fraction <2µm).

II-2. DETERMINATION DES IMPURETES NON PHYLLITEUSES

Afin de mieux définir la composition minéralogique des matériaux argileux, nous avons besoin de déterminer la nature et la quantité des différentes impuretés qu'ils contiennent. Leur quantification est difficile. Certaines d'entre elles sont abondantes, tandis que d'autres sont à peine détectables aux rayons X.

II-2.1. Détermination des impuretés

Observation en Diffraction de Rayons X en réflexion (DRX)
Pour la caractérisation des échantillons bruts, l'argile prélevée directement sur le terrain, est séchée en laboratoire à température et humidité ambiante. Après séchage et tamisage grossier, l'argile est broyée dans un mortier en agate. Les trois échantillons choisis, ont été analysés par diffraction des rayons X (Annexe 2). Sur la figure II-1 nous avons représenté les diagrammes des trois échantillons à l'état brut. Pour que toutes les réflexions soient observables, les diffractogrammes ont été obtenus à partir des échantillons désorientés (placés directement sous forme de poudre dans un porte-échantillon classique). Les réflexions des phases phylliteuses seront précisées dans la suite de ce chapitre. Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à *d=3,34 Å* et à *d=4,26 Å* comme impureté majeure dans les trois échantillons. La calcite à *d=3,03 Å* est présente sur les échantillons de Maminas et Currila. Elle existe en très faible quantité dans l'échantillon de Prrenjas. Les réflexions à *d=3,20Å* et à *d=4,02 Å* sur l'argile de Prrenjas prouvent la présence de feldspaths sodiques. Pour les échantillons de Maminas et Currila les pics à *d=3,77Å* et à *d=3.20 Å* sont attribués à des feldspaths de type plagioclase. Un pic à 4,2 *Å* apparaît sur les trois échantillons avec une intensité différente. Il peut être attribué, vraisemblablement, à la goethite.
Observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB)
Les trois échantillons bruts ont été observés au Microscopie Electronique à Balayage (Annexe 2). En accord avec ce que nous avons obtenu en DRX, il n'y aucun doute sur la présence de

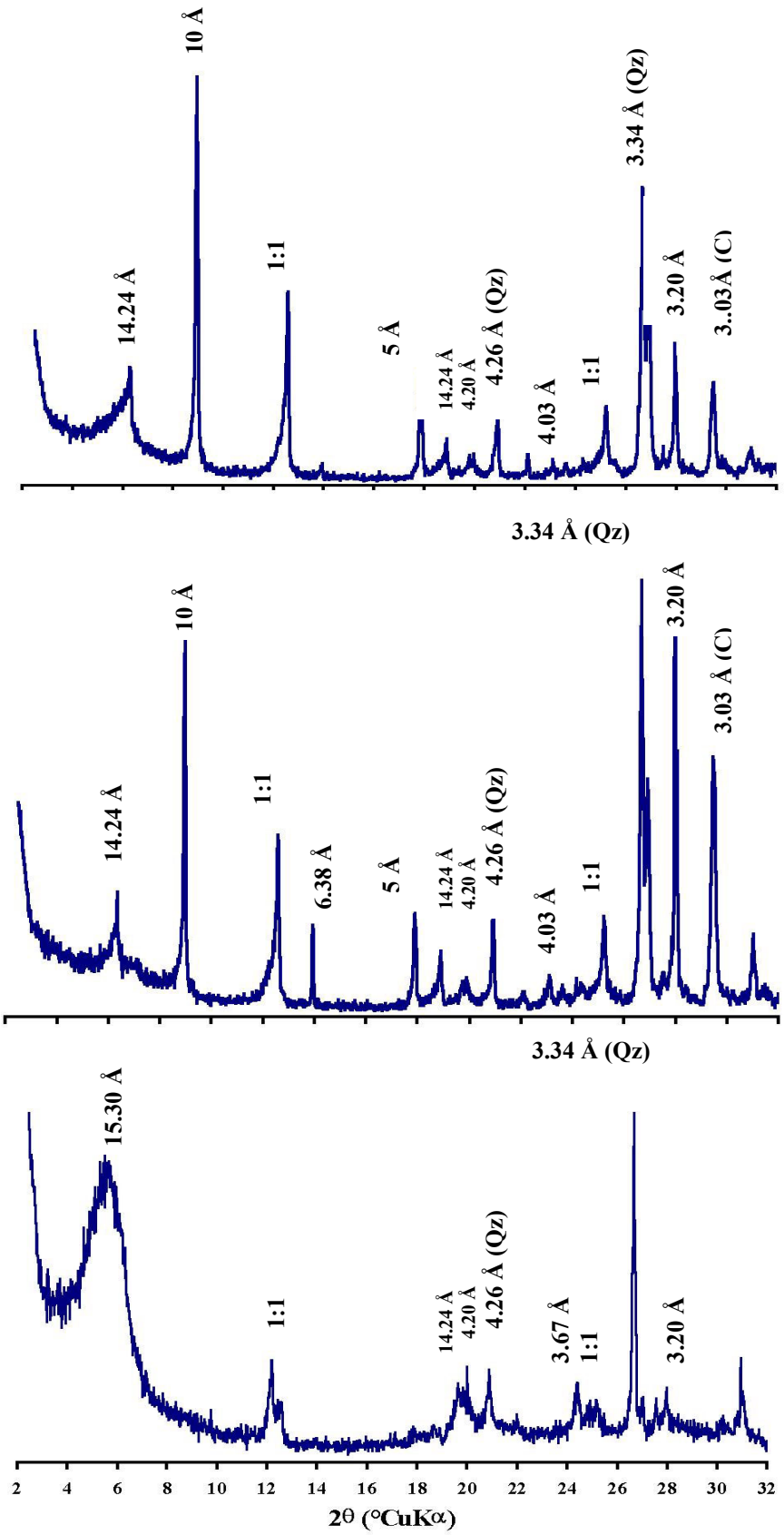


Figure II.1. Diagrammes de RX pour matériaux bruts

Qz = Quartz
C = calcite

carbonates dans les échantillons de Maminas et Currila. Ces carbonates (calcite) se présentent sous la forme de très gros agrégats (taille jusqu'à 0.1 mm environ) bien visible. Dans les échantillons de Maminas et Currila, de la pyrite en cubes, non identifiée en DRX parce que peu abondante (Figure II-2) a été observée et analysée par EDAX (Energy Dispersive Analysis X Ray). Dans l'échantillon de Prrenjas, des baguettes de TiO_2 (rutile) ont été observées (Figure II-3). Sur des photos de Microscopie Electronique à Balayage, nous avons, également, mis en évidence l'existence des oxy/hydroxydes de fer.

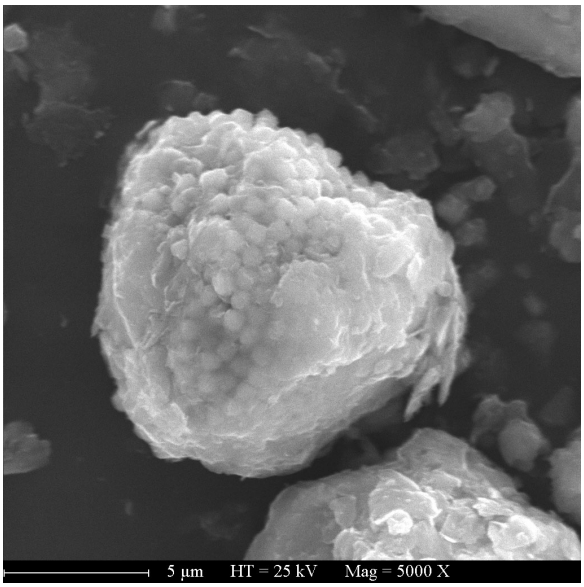


Figure II. 2. Image au MEB de pyrite pour l'échantillon de Maminas

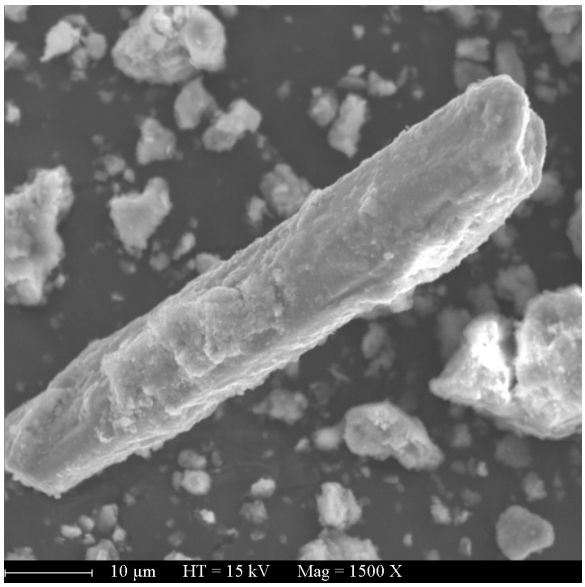


Figure II. 3. Image au MEB de rutile pour l'échantillon de Prrenjas

En résumé, les principales impuretés détectées par DRX et Microscopie Electronique à Balayage sont les suivantes:

<u>Echantillons de Maminas et de Currila:</u>

Quartz
Calcite
Feldspath -plagioclase
Pyrite (négligeable)

<u>Echantillon de Prrenjas</u>

Quartz
Feldspath sodique
Oxy/hydroxydes de fer
Rutile (TiO_2) (négligeable)

II-2.2. Dosage du Quartz

Le dosage du Quartz a été réalisé par Diffraction des Rayons X (en Réflexion) par la méthode de l'étalon interne. Cette méthode nécessite de disposer d'un échantillon de référence dont la fraction massique de quartz est parfaitement connue, et d'un minéral servant d'étalon interne et dont les raies de diffraction n'interfèrent pas avec celles des phases contenues dans l'échantillon à doser.

Le produit de référence utilisé est le sable de Fontainebleau (100% SiO_2) et l'étalon interne choisi est l'eskolaïte Cr_2O_3.

Protocole expérimental

A chaque échantillon, ainsi qu'à la référence, une même quantité d'étalon est ajoutée. Les proportions établies sont les suivantes: 0,5 g d'échantillon finement broyé et 0,1g d' eskolaïte. Ces deux poudres sont mélangées dans un mortier en agate afin d'obtenir un mélange homogène.

Les mélanges préparés (argile + eskolaïte et référence + eskolaïte) sont ensuite analysés par diffraction des rayons X; Les conditions d'enregistrement sont les suivantes.: $2\theta = [2°; 30°]$; *pas = 0,01; comptage par pas =2s*;

Pour chaque spectre enregistré, les surfaces des pics du quartz et des pics d' eskolaïte sont déterminées à l'aide du logiciel Diffract-AT

Le pourcentage du quartz (W_A) a été calculé à partir de :

$$W_A = W'_A * \frac{I_A I_R'}{I_A' I_R} \qquad \text{(II.1)}$$

Où:

W'_A 100 (fraction massique de quartz dans la référence);

I_A surface du pic du quartz dans l'échantillon;

I_A' surface du pic du quartz dans la référence ;

I_R surface du pic de l' eskolaïte dans l'échantillon;

I_R' surface du pic de l' eskolaïte dans la référence.

Présentation des résultats

Pour chaque argile étudiée, trois mesures ont été effectuées. Les pourcentages du quartz mesurés pour les trois matériaux sont présentés dans le tableau II-1. Ces résultats mettent en évidence que l'argile de Maminas est celle qui contient la plus forte quantité de quartz.

	Quartz %
Maminas	23.0
Currila	11.0
Prrenjas	11.2

Tableau III.1. Pourcentages de quartz pour les trois matériaux argileux

II-2.3. Dosage du carbone (organique et carbonates)

Le pourcentage du carbonate dans les échantillons à été déterminé par dosage du carbone avant et après décarbonatation. La décarbonatation a été réalisée selon la méthode de Robert et Tessier (1974) par attaque acide avec HCl. La détermination du carbone a été effectuée à l'aide d'un appareil LECOCNS 2000 (par combustion sous O_2 à 1100°C et dosage IR du CO_2).

Protocole expérimental

Nous avons procédé par attaque à froid, avec addition progressive d'acide chlorhydrique HCl, N/10, en agitant constamment. On veille à ne pas descendre au-dessous de pH 3-4 (Robert et Tessier,1974). Nous avons laissé réagir environ 2 heures. Par la suite, la séparation solide - liquide a été faite par centrifugation. L'élimination des chlorures et de l'acide en excès se fait par un lavage du culot à l'eau, répété 3 fois. A la fin, nous avons vérifié le pH de la dernière suspension.

Présentation des résultats

Le dosage du carbone a été effectué sur les trois échantillons à l'état naturel et après décarbonatation. La quantité de carbone mesurée sur l'échantillon naturel donne le carbone total. L'échantillon décarbonaté fournit le carbone organique. La différence de deux valeurs correspond au carbone inorganique des carbonates. Les différents résultats sont reportés dans le tableau II-2. Il n'a pas été tenu compte de la destruction éventuelle d'une petite fraction du carbone organique au cours de la décarbonatation. Le pourcentage de carbonates pour les trois échantillons est également indiqué dans le tableau II-2.

	Maminas	**Currila**	**Prrenjas**
Carbone total	2,16	3,04	0,62
Carbone organique	0,72	0,59	0,59
Carbonates ($CaCO_3$)	12.00	20.5	0.25

Tableau II. 2. Teneurs en carbone et en carbonate ($CaCO_3$) des trois échantillons (en %)

Le fait important à noter est que les échantillons de Currila et Maminas sont caractérisés par un fort pourcentage de carbonates, alors que, l'échantillon de Prrenjas n'en contient qu'une infime quantité.

II-3. CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES PHASES PHYLLITEUSES

II-3.1. Purification des échantillons en vue de leur étude minéralogique

Pour bien caractériser un phyllosillicate, il faut séparer la fraction argileuse (<2µm) des autres phases. La séparation de cette fraction a été faite suivant la méthode classique, basée sur le principe de sédimentation différentielle (loi de Stockes) de l'argile et des phases plus denses et plus grossières qui constituent les impuretés. De plus, un échange cationique a été fait pour rendre l'argile homoionique. Nous avons préparé des échantillons échangés Na et Ca.

Protocole expérimental

Sachant la forte dispersion d'une argile sodique, et la facilité de la séparer des autres phases, nous avons procédé d'abord à un échange sodique. L'extraction de la phase argileuse est conduite selon le schéma classique. Les opérations sont les suivantes:

- Mise en suspension du matériau brut dans une solution saline NaCl (1M);
- Agitation des suspensions d'argiles;
- Centrifugation des suspensions d'argiles;
- Récupération de la fraction gel.

Le temps d'agitation est de 12 heures. Après échange, les suspensions ont été centrifugées, dans une centrifugeuse FIRLABO modèle SV8, à 4500 tr/min durant 20 minutes.

Les impuretés, constitués de phases denses et grossières sont localisées à la base des tubes et éliminées manuellement. Après centrifugation, la phase de gel (<2µm) est récupérée. Cette procédure a été répétée 5 fois. Au début de chaque cycle, la solution NaCl 1M a été renouvelée. L'échange cationique s'opère à chaque cycle avec un excès de Na apporté par la solution.

Une fois les cinq cycles terminés l'excès de chlorure est éliminé par une série de lavages et de dialyses. L'argile a été lavée par des cycles de mise en suspension dans de l'eau déionisée suivie d'une centrifugation. Par la suite, l'élimination totale se fait par dialyse. Les suspensions d'argiles sont placées dans des membranes à dialyse, plongées dans un réservoir d'eau déionisée. Les membranes à dialyse ont été fournies par Spectra/Por. Leur MWCO (Molecular Weight Cut Off) est compris entre 6000 et 8000 daltons. Par diffusion, les ions

chlorure traversent la membrane à dialyse jusqu'à ce que les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur de celle ci, soient égales. Par renouvellement successif de l'eau toutes les 12 heures, les ions chlorures sont totalement éliminés. L'absence finale de chlorures est vérifiée par le test au nitrate d'argent.

La fraction argileuse est, ensuite, récupérée et séchée à l'étuve à 80°C. Elle est ultérieurement broyée dans un broyeur à billes jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Cette argile purifiée et échangée est appelée sodique. L'argile échangée calcique a été préparée à partir de l'argile échangée sodique. Le même protocole a été utilisé en prenant une solution de $CaCl_2$. Le schéma du protocole complet de préparation a été présente dans la figure II-4.

II-3.2. Détermination des phases phylliteuses par la Diffraction des Rayons X

Les diagrammes de DRX permettent d'identifier les différents minéraux qui constituent chaque échantillon.

Les distances mesurées sur les réflexions *(001)* peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux. Dans une première étape l'interprétation qualitative des diagrammes de DRX permet d'identifier ces différentes espèces minérales par comparaison avec les données disponibles dans la littérature.

De nombreux travaux antérieurs (Brown et Brindley, 1980; Moore et Reynolds; 1989; Drits et Tchoubar, 1990) ont montré toute la difficulté de relier la structure réelle des argiles à la forme et à la position des réflexions présentes sur un diagramme de diffraction X.

Pour lever les ambiguïtés, les échantillons sont soumis à des prétraitements thermiques ou chimiques qui modifient sélectivement les distances entre feuillets selon la nature minéralogique de l'argile.

Nous avons utilisé le test de solvatation à l'éthylène glycol pour identifier les phyllosilicates gonflants. Dans le cas des smectites, les distances *d(001)* observées sont voisines de 17 Å et correspondent à l'insertion d'une double couche d'éthylène glycol entre les feuillets Rappelons que le gonflement des phyllosilicates 2:1 à l'éthylène glycol varie avec la densité de charge du feuillet et la localisation des charges (Suquet *et al*., 1977; Suquet et Pezerat, 1988). Les mesures ont été réalisées sur les trois échantillons étudiés, d'une part à l'état brut, d'autre part à l'état purifié (échangé sodique et échangé calcique).

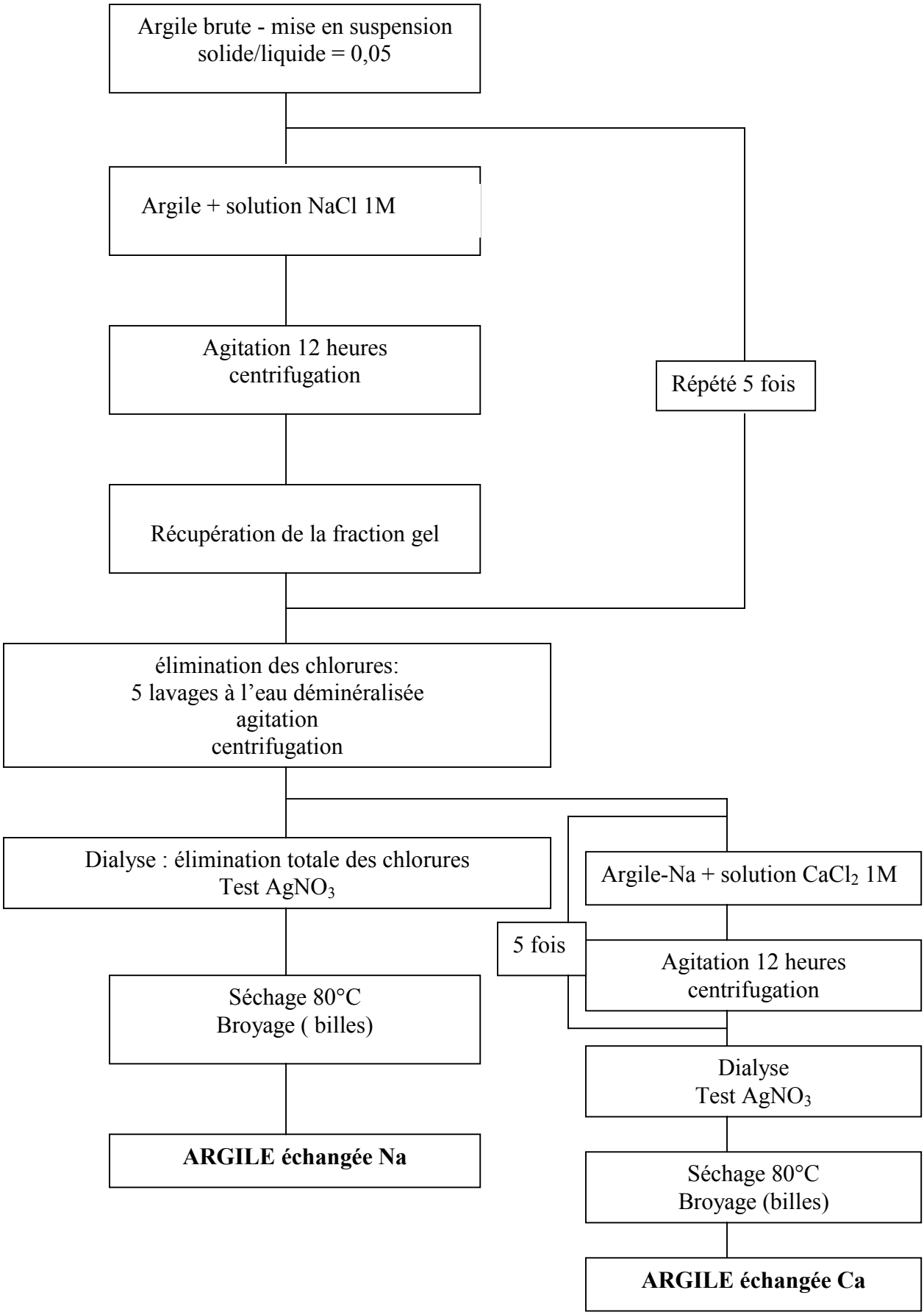


Figure II. 4. Protocole à suivre pour un échange sodique et un échange calcique

II-3.2.1. Préparation des échantillons et conditions d'analyse

Les diagrammes ont été analysés par réflexion ou transmission sur des échantillons orientés. Les argiles échangée-Na et échangée-Ca ont été préparées par dépôt direct d'une suspension diluée d'argile sur une lame de verre dépolie et évaporation à l'air libre (humidité ambiante). Pour l'échantillon brut nous avons procédé un peu différemment. Dans un récipient on ajoute à quelques grammes d'argile finement broyée de l'eau distillée, puis on agite et on laisse reposer. Après quelques minutes, les fractions lourdes et/ou grossières sont séparées par décantation. En principe, seules les argiles restent en suspension dans le liquide que l'on prélève à l'aide d'une pipette. On étend le liquide sur une lame de verre horizontale afin d'obtenir un dépôt orienté bien régulier, puis on laisse sécher à l'air libre.

On réalise deux lames orientées par échantillon:

- L'une est analysée en conditions «air-dry»;
- La deuxième est soumise à la vapeur d'éthylène glycol dans un dessiccateur pendant 24 heures.

Les diagrammes ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 avec un rayonnement au cuivre (CuK = 1,5418 Å) entièrement géré par le logiciel Diffract-AT

Les mesures ont été faites à 25 mA et 35 kV avec un tube à anticathode de cuivre. Le diagramme est réalisé entre 2,5° et 20° en 2θ avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage de 5 s par pas.

II-3.2.2. Résultats expérimentaux

II-3.2.2-a. Argile de Maminas

Même après purification, nous n'avons pas éliminé complètement toutes les impuretés. Il reste toujours un peu de quartz et de la calcite. Il est probable que, leur fine granulométrie a rendu impossible une séparation totale. Ainsi, sur les diagrammes des échantillons purifiés calcique et sodique les pics de quartz et de carbonate, quoique peu significatifs restent discernables (Figure II-5).

La figure II-6 présente les diagrammes de DRX du matériau de Maminas brut avant et après traitement à l'éthylène glycol (a); échangé Na avant et après traitement à éthylène glycol (b) et échangé Ca avant et après traitement à l'éthylène glycol (c). Le tableau II-3 regroupe les distances *001* pour différentes phases.

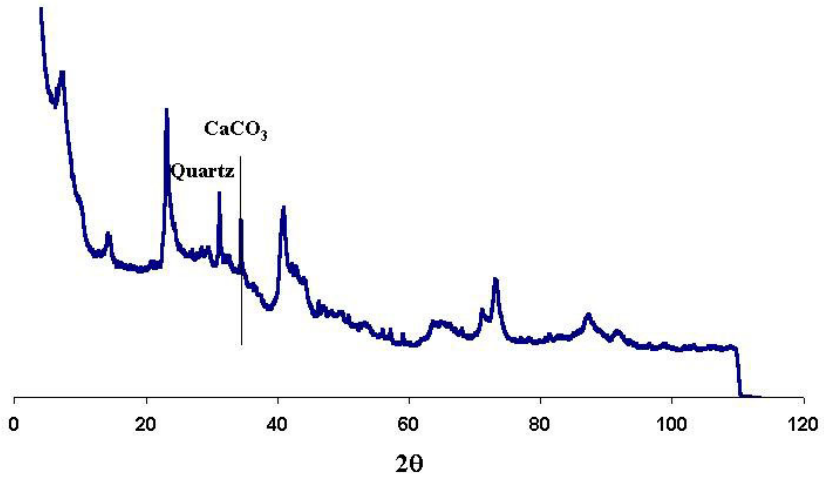


Figure II.5. DRX en transmission pour l'argile de Maminas purifiée échangée Ca

L'échantillon brut[1]

Le diagramme de l'échantillon brut présente une réflexion qui se situe vers *14,24 Å* pour l'échantillon «air-dry»(II-6 a). Le test avec l'éthylène glycol indique l'apparition d'une raie à *17,01 Å*.

La réflexion 14,16 Å, seulement visible après traitement avec l'éthylène glycol, masquée dans l'échantillon «air-dry» peut être attribuée à de la chlorite.

Une réflexion à *d=10 Å* (Figure (II-6-a) est visible sur le diagramme à l'état non traité. Ce pic n'est pas déplacé après le traitement avec l'éthylène glycol. Il est attribuable sans ambiguïté, à une phase illitique importante, certainement ségrégée en grande partie.

La raie à *7.07 Å* qui n'est pas affectée par le traitement à l'éthylène-glycol correspond à la réflexion *001* d'une phase 1 :1 (Figure II.-6 a, b, c).

<u>Echantillons échangé-Na et échangé-Ca</u>

-Les diagrammes des échantillons échangés Na et Ca (Fig II-6 b, c) présentent globalement les mêmes caractéristiques: L'intensité de la réflexion associée à l'illite est plus faible dans les échantillons purifiés. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une partie de l'illite démixée a été éliminée lors de l'échange. Sur les échantillons purifiés échangés Na et Ca, la phase correspondant à la chlorite n'est plus visible (Figure II-6 b, c). Pour cet échantillon, la forme

[1] En fait, ce ne sont pas des échantillons réellement bruts mais partiellement purifiés par simple décantation des fractions grossières

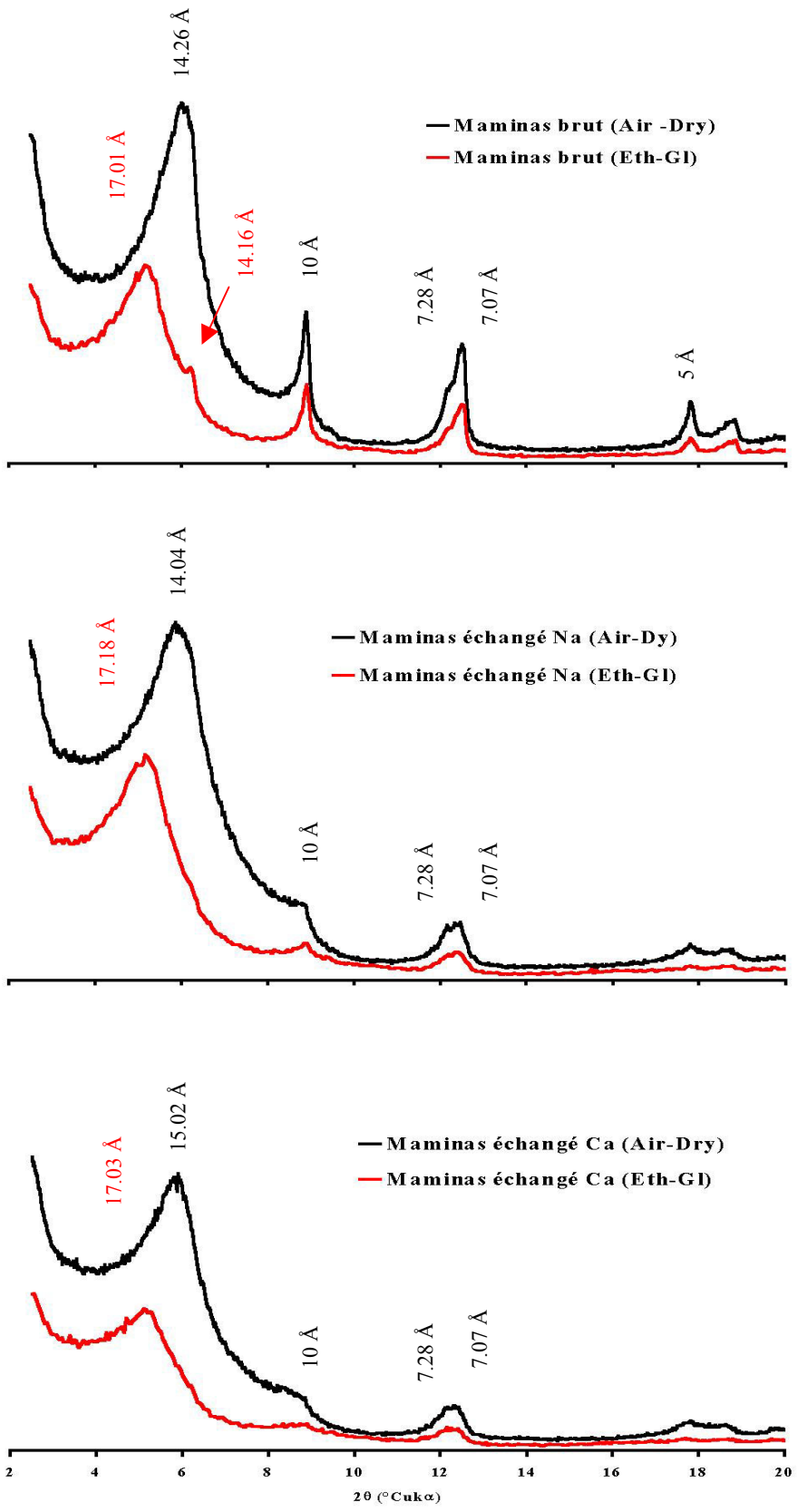


Figure II. 6. Diagrammes de RX en réflexion pour le matériau de Maminas

du spectre dans la région 2θ [2, 10°] est caractéristique d'une phase interstratifié illite/smectite (Reynolds, 1980). Les distances d (001) sont présenté dans le tableau II-3.

Echantillon	Phase 2:1 d (001) *Å*		Chlorite d (001) *Å*		Illite d (001) *Å*		Phase 1 :1 d (001) *Å*	
	Air-dry	*Eth-Gl*	Air-dry	*Eth-Gl*	Air-dry	*Eth-Gl*	Air-dry	*Eth-Gl*
Brut	14,24	17,01	Invisible	14,16	10	10	7,07	7,07
Echangé Na	14,04	17,18	-	-	10	10	7,07	7,07
Echangé Ca	15,02	17,03	-	-	10	10	7,07	7,07

Tableau II. 3 Distance (*001*) pour les phases phyllosilicates déterminées dans l'échantillon de Maminas

II-3.2.2-b. Argile de Currila

De même pour l'argile de Currila on note la présence de calcite et de quartz même après la purification.

Dans la figureII-7 (a, b, c,) sont donnés les diagrammes de DRX de l'argile de Currila.

La composition minéralogique de cet échantillon est similaire à celle de l'échantillon de Maminas.

L'échantillon brut

Le diagramme de l'échantillon brut présente une réflexion qui se situe vers *14,44 Å* en conditions «air-dry»(II-7 a). Le test avec l'éthylène glycol indique l'apparition d'une raie à *17,02 Å*.

Une réflexion à *14,20 Å*, visible après traitement par l'éthylène glycol, peut être attribuée à de la chlorite.

Une réflexion à *d=10 Å (*Figure (II-7 a) est attribuable à une phase illitique importante. La forme dissymétrique de la réflexion 001 est caractéristique d'une phase en partie interstratifiée illite/smectite.

Les raies à *7.15 Å* et *7.28 Å* traduisent la présence des phases 1 :1 (Figure II-7 a, b, c).

Echantillons échangé-Na et échangé-Ca

-Les diagrammes des échantillons échangés Na et Ca (Fig II-7 b, c) présentent globalement les mêmes caractéristiques : L'intensité de la réflexion associée à l'illite est plus faible dans les échantillons purifiés. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une partie de l'illite démixée a été éliminée lors de l'échange. Sur les échantillons purifiés échangés Na et Ca, la phase correspondant à la chlorite n'est plus visible (Figure II-7 b,c).

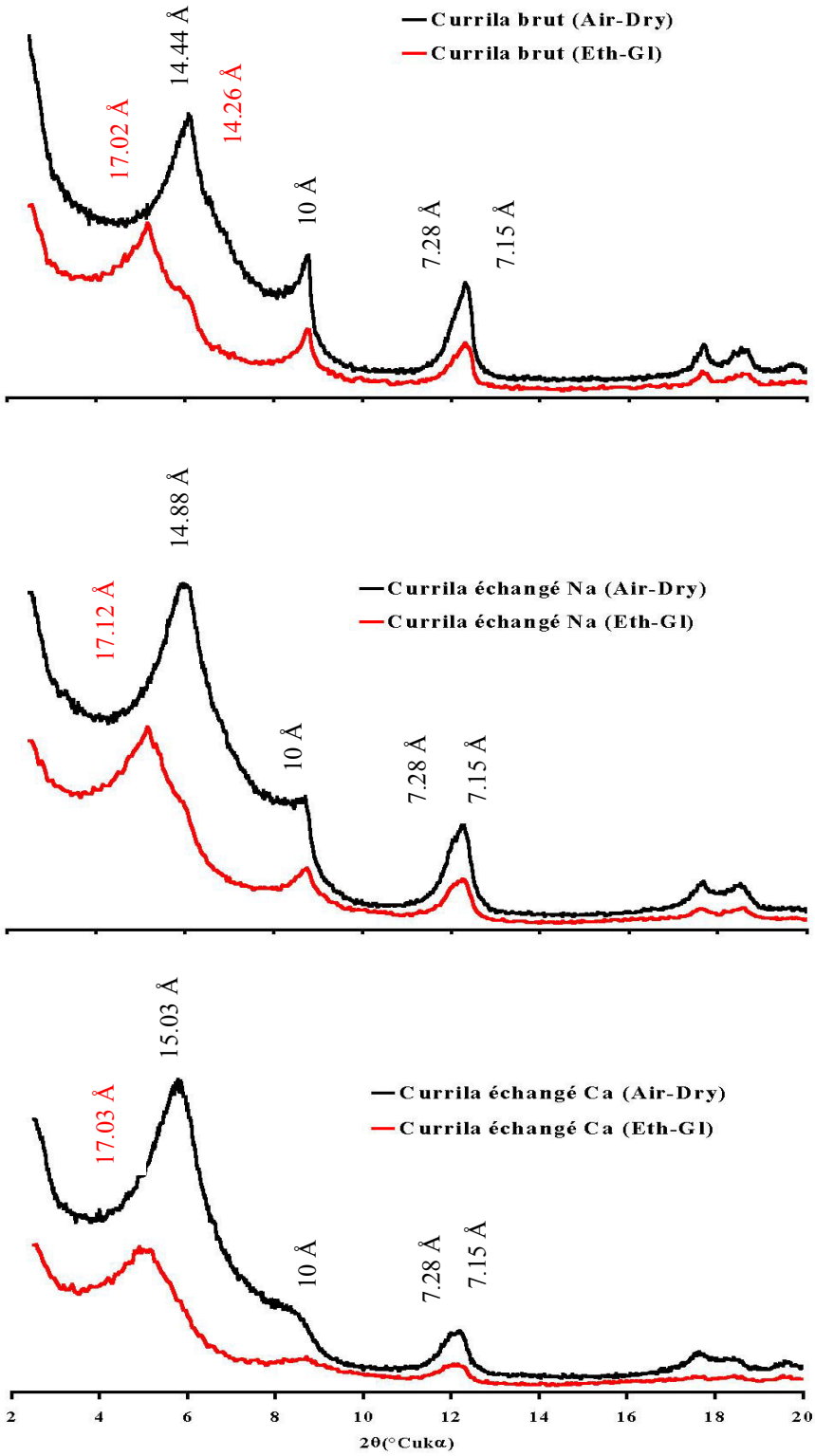


Figure II.7. Diagrammes de RX en réflexion pour le matériau de Currila

Nous remarquons que par rapport à l'argile de Maminas, la purification atténue moins la réflexion à 10 Å. Ces diagrammes confirment la présence d'une phase interstratifié illite/smectite.

Concernant les impuretés, on observe un pic de carbonate qui reste très important même après purification. Les distances d (*001*) sont présentées dans le tableau II-4.

Echantillon	Phase 2:1 d (001) *Å*		Chlorite d (001) *Å*		Illite d (001) *Å*		Phase 1 :1 d (001) *Å*	
	Air-dry	*Eth-Gl*	Air-dry	*Eth-Gl*	Air-dry	*Eth-Gl*	Air-dry	*Eth-Gl*
Brut	14,44	17,02	Invisible	14,26	10	10	7,15	7,15
Echangé Na	14,88	17,12	-	-	10	10	7,15	7,15
Echangé Ca	15,03	17,03	-	-	10	10	7,15	7,15

Tableau II-4. Distance *(001)* pour les phases phyllosilicates déterminées dans l'échantillon de Currila

II-3.2.2-c. Argile de Prrenjas

La figure II-8 (a, b, c,) présente les diagrammes de DRX de l'argile de Prrenjas. On remarquera qu'ils ont une forme complètement différente de ceux obtenus pour les deux échantillons précédents.

Echantillon brut

-Le diagramme de l'échantillon brut présente une réflexion importante à 5,8° *(d=15,30 Å)*non symétrique, qui correspond à la phase dominante. Le traitement à l'éthylène-glycol conduit à une valeur de *d=17,55 Å* caractéristique des smectites. Cette phase à *15,3 Å* est typique des smectites naturellement calciques ou magnésiennes. Il n'y a pas de raie à 10 *Å*.

Après le test à l'éthylène glycol, une raie à 14,25 Å est dévoilée. Cette raie est attribuable à la chlorite (FigureII-8 b).

Le pic à 2θ = 12,1° (*d=7,2Å*) n'a pas été affecté par le traitement à l'éthylène-glycol. Ceci indique la présence de phases démixées aux alentours de *7 Å* caractéristiques de la présence de différents phyllosilicates 1:1. Leur nature exacte sera précisée au chapitre suivant.

Echantillons échangés Na et Ca

Les diagrammes des échantillons échangés Na et Ca présentent les mêmes caractéristiques.

Pour l'échantillon échangé Ca, le pic à *15,30 Å* est caractéristique d'une smectite calcique. On note, cependant, que la réflexion *001* de l'échantillon échangé Na est plus large (Figure II-8 b). La largeur du pic laisse supposer un fort désordre vraisemblablement associé à une

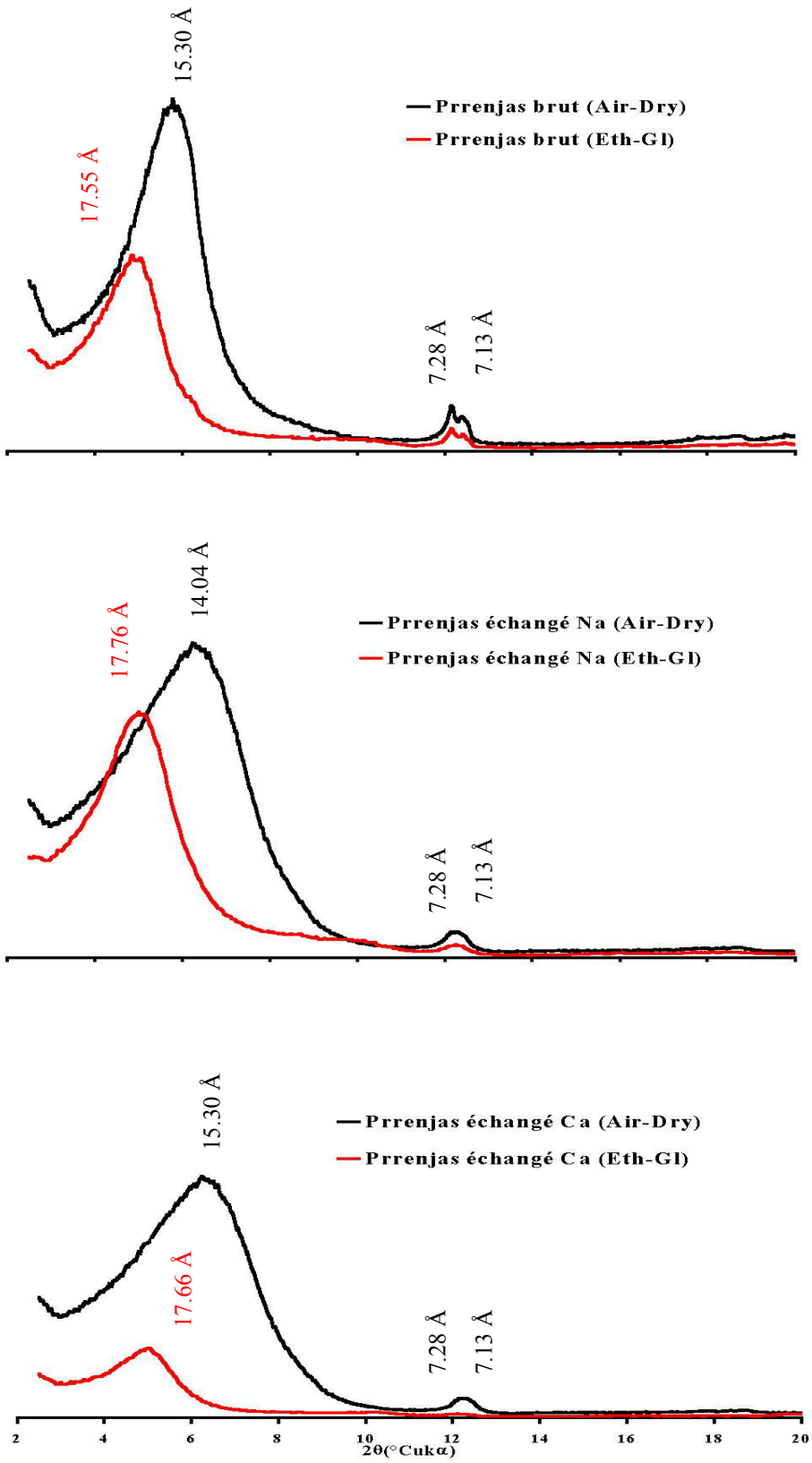


Figure II. 8. Diagrammes de RX en réflexion pour le matériau de Prrenjas

interstratification entre la phase smectite gonflante et une phase non gonflante (illite). Ceci sera confirmé plus loin.

La phase de chlorite a été fortement réduite par la purification parce que la réflexion 14,25 *Å* n'apparaît plus sur les diagrammes. (FigureII-8 b, c). Les distances d *(001)* sont présentées dans le tableau II-5.

Echantillon	Phase 2:1 d (001) *Å*		Chlorite d (001) *Å*		Phase 1 :1 d (001) *Å*	
	Air-dry	*Eth-Gl*	Air-dry	*Eth-Gl*	Air-dry	*Eth-Gl*
Brut	15,30	17,55	Invisible	14,25	7,13	7,13
Echangé Na	14,04	17,76	-	-	7,13	7,13
Echangé Ca	15,30	17,66	-	-	7,13	7,13

Tableau II-5. Distance (001) pour les phases phyllosilicates déterminées dans l'échantillon de Prrenjas

II-3.2.3. Résumé des données DRX

En résumé, l'analyse des diagrammes de DRX sur les échantillons bruts, échangés Na et Ca, traités ou non avec l'éthylène-glycol, nous à permis d'identifier qualitativement les différentes phases minéralogiques constituant les trois échantillons de matériaux argileux sélectionnés.

Argile de Maminas

Les différentes phases phylliteuses suivantes ont pu être identifiées:

-Une phase interstratifiée de feuillets 2:1 (smectite gonflante et illite non gonflante);

-Une phase démixée non gonflante (illite):

-Une phase composée des phyllosilicates 1:1 (avec en majorité de la kaolinite démixée);

-Une phase minoritaire pouvant être de la chlorite.

Après purification on note que:

-La phase chlorite a disparu ;

-Les carbonates ne sont pas totalement éliminés ;

-Il reste un peu de quartz.

Argile de Currila

Les différentes phases phylliteuses suivantes ont pu être identifiées:

-Une phase interstratifiée de feuillets 2:1 (smectite gonflante et illite non gonflante);

-Une phase démixée non gonflante (illite);

-Une phase composée des phyllosilicates 1:1 (avec en majorité de la kaolinite démixée):

-Une phase minoritaire pouvant être de la chlorite.

Après purification on note que:

-La phase chlorite a disparu;

-Les carbonates ne sont pas totalement éliminés;

-Il reste un peu de quartz.

Argile de Prrenjas

Les différentes phases phylliteuses suivantes ont pu être identifiées:

-Une phase majoritaire de smectite à 15,1 Å avant échange, caractéristique d'une smectite naturellement calcique ou magnésienne;

-Une largeur importante du pic de smectite liée au fort désordre induit par l'interstratification entre une phase gonflante et non gonflante (illite) en faible proportion;

-Une phase composée de phyllosilicates 1:1;

-Une phase minoritaire pouvant être attribuée à de la chlorite;

Après purification, on note que la phase chlorite a disparu.

II-3. 3. Mesure de la surface spécifique

La détermination des surfaces spécifiques apporte une aide précieuse dans l'estimation des compositions minéralogiques des phases fines telles que les silicates lamellaires.

Il existe deux méthodes d'adsorption pour mesurer la surface spécifique.

II-3.3.1. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (isothermes B.E.T.)

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote.

Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires. La surface accessible à l'azote va dépendre de la texture et de la taille des particules des matériaux. Pour les trois échantillons bruts, les valeurs de la surface mesurée avec cette méthode sont présentées dans le tableau. II-6

Echantillon	**Surface spécifique (m2/g) B.E.T**
Maminas	26.2
Currila	24.1
Prrenjas	95.4

Tableau II. 6. Valeurs de la surface spécifique mesurée par BET

La surface spécifique externe de l'argile Prrenjas est plus grande que celle de deux autres échantillons. Pour une montmorillonite du Wyoming-Ca, Gaboriau (1991), a trouvé une valeur de 39 m^2/g, tandis que, Auboiroux (1998) a éstipmé cette valeur de 46 m^2/g. Comme la surface externe est liée à la taille des particules accessibles, la forte valeur de l'échantillon de Prrenjas laisse prévoir une faible taille des particules pour cet échantillon. Les oxy/hydroxydes de fer présents, peuvent influencer aussi cette valeur.

II-3.3.2. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'éthylène - glycol. Estimation des proportions de feuillets gonflants.

Cette méthode permet d'accéder à la surface totale de la phase gonflante et cela indépendamment du mode d'association des feuillets. En particulier, elle permet une estimation rapide des proportions de feuillets gonflants au sein d'un mélange (Beaulieu, 1979) Nous avons mis à profit ces mesures pour évaluer les proportions relatives de feuillets gonflants/feuillets non gonflants.

II-3.3.2-a. Principe de la méthode (mesure de surface par l'adsorption d'éthylène-glycol)

Les molécules polaires, telles que les polyalcools, ont accès à l'espace interfoliaires des argiles, et sont donc utilisées pour mesurer la surface spécifique totale des argiles. Cette méthode a été proposée par Dyal et Hendriks (1950). Ces mesures peuvent permettre d'évaluer les proportions relatives des feuillets expansibles/non expansibles par référence à la surface totale développée par les smectites pures (Beaulieu 1979).

Parmi les nombreux protocoles expérimentaux qui sont proposés (Dyal et Hendriks, 1950; Chasin, 1976), nous avons sélectionné celui proposé par Eltantawy et Arnold (1974), pour la détermination de la surface spécifique totale. L'intérêt de ce protocole est que la valeur d'encombrement moléculaire de l'éthylène glycol est indépendante de la nature du cation compensateur de charge. Elle est égale à 2.22 m^2/mg d'éthylène glycol.

<u>Protocole expérimental</u>

Les échantillons d'argile sont séchés d'abord en étuve à 120°C. Ils sont ensuite pesés et placés dans un dessiccateur refermant deux récipients; l'un contenant 100 g de $CaCl_2$ anhydre et l'autre 20 ml d'éthylène glycol (EG). Après évacuation sous vide dynamique d'une heure, les échantillons sont laissés sous atmosphère d'éthylène glycol pendant différentes durées (1h, 2h, 4h, 24h 48h, etc.). A la fin de chaque contact à l'EG, les argiles sont pesées pour déterminer les quantités d'éthylène glycol adsorbées.

Les mesures ont été réalisées sur les échantillons bruts et purifiés calciques.

II-3.3.2-b. Résultats expérimentaux

On trace ainsi une courbe d'adsorption d'EG en fonction du temps de contact avec l'éthylène glycol (Figure II-9). La valeur correspondant au plateau de la courbe est considérée comme représentative de la quantité d'EG nécessaire pour le recouvrement monomoléculaire de la surface accessible. La valeur de l'encombrement moléculaire de l'éthylène glycol proposé par Eltantawy et Arnold (1974), permet de calculer la surface spécifique accessible (S_T). La surface totale est donnée par S_T=2.22*p, où p est le poids d'éthylène glycol retenu en mg par gramme d'échantillon.

Les valeurs expérimentales des surfaces spécifiques totales calculées par adsorption d'éthylène glycol obtenues sur nos trois échantillons bruts et calciques sont reportées dans le tableau II-7.

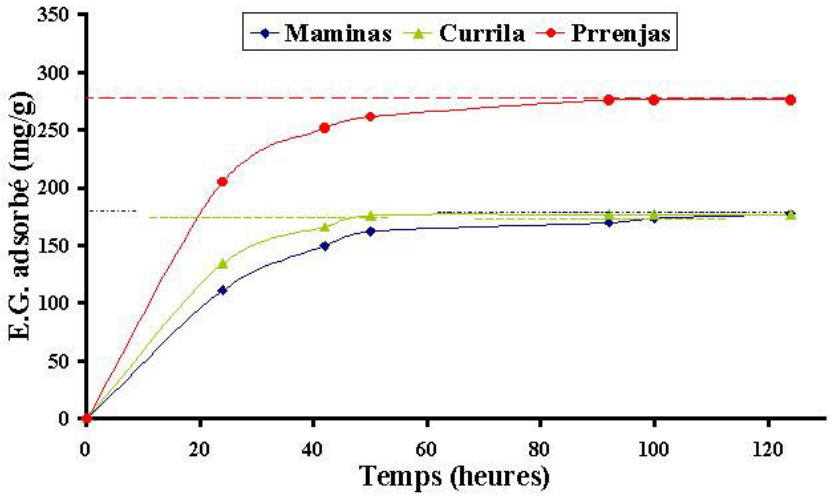


Figure II. 9. Détermination de la surface spécifique des argiles par adsorption d'Ethylène Glycol

La détermination quantitative des phases phylliteuses par DRX a permis de révéler pour les échantillons de Maminas et Currila et de soupçonner pour l'échantillon de Prrenjas la présence d'une phase illitique.

Dans cette condition, la proportion pondérale Ws de phase gonflante peut être exprimée par l'expression

$$W_S = \frac{S_T - S_I}{S_S - S_I} \qquad \text{(II.2)}$$

avec:

S_T Surface Totale mesurée;

S_I Surface moyenne d'une illite finement divisée (140 m^2/g – Ben Rhaiem, 1999);

Ss Surface moyenne d'une smectite (750 m^2/g-Gaboriau, 1991).

Les résultats ainsi obtenus (pour les échantillons à l'état calcique) sont consignés dans le tableau II-7. Ils permettent de classer les échantillons en fonction du pourcentage pondéral de phase gonflante.

Echantillons	Surface totale (m^2/g) échantillons bruts	Surface totale (m^2/g) échantillons purifiés Ca	% pondéral de smectite
Maminas	253	394	41.7
Currila	209	392	41.3
Prrenjas	517	614	77.7

Tableau II.7. Surface totale spécifique des échantillons bruts et purifiés calciques pour les trois matériaux. Pourcentages pondéraux des feuillets de smectite estimés à partir des mesures de la surface spécifique à l'éthylène glycol sur les matériaux échangés Ca.

Les résultats de Surface Spécifique suivent les résultats de DRX. Rappelons que ces résultats ne tiennent pas compte du pourcentage pondéral de la phase 1:1.

II-3.4. Mesure de Capacité d'Echange Cationique (CEC)

On caractérise les phyllosilicates par leur capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs de charge pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée (C.E.C. en meq/100 g d'argile calcinée). On distingue les phyllosilicates à la fois par leur densité de charge (critère pour établir leur classification) et par leur capacité d'échange cationique. Dans le cas des smectites, les cations compensateurs sont échangeables en quasi-totalité.

Les mesures de CEC ont été effectuées sur les échantillons bruts et échangé-Na et Ca.

II-3.4.1.Méthode de mesure

II-3.4.1-a. Généralités

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihexamine $[(Co[NH_3]_6)^{3+}]$. Cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et de sa

rapidité et aussi car l'ion cobaltihexamine a un pouvoir de déplacement très élevé de l'ensemble des cations échangeables. La méthode a été initialement décrite par Morel (1957), Mantin et Glacer (1960), puis reprise par Rémy et Orsini (1976).

II-3.4.1-b. Protocole expérimental

On utilise une solution 0,05 M en ion cobaltihexamine qui donne une solution de couleur orange. Un volume de 5 ml de cette solution est prélevé pour le dosage de la concentration initiale.

La quantité de l'argile introduite est déterminée de telle façon que la charge apportée par l'argile soit comprise entre un dixième et un tiers de la charge apportée par la solution.

Nous avons utilisé 1 g de matériau pour 15 ml de solution. L'argile et la solution sont agitées ensemble pendant 2 heures, puis centrifugées pendant 20 minutes. Une série d'échantillons du même matériau est mise dans un four à 1000°C pendant 12 heures. La perte moyenne de poids des échantillons après calcination est déterminée. Elle sera utilisée pour normaliser les valeurs de CEC par rapport à un poids d'argile calcinée. L'ion cobaltihexamine dans le surnageant est dosé au laboratoire par colorimétrie (bande d'adsorption du cobalt à 473 nm) à l'aide d'un Spectrophotomètre d'Adsorption Moléculaire à simple faisceau HITACHI U-1100 en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons.

Dans ce cas, la formule reliant l'absorbance mesurée au maximum de la bande à 473 nm et la CEC est la suivante :

$$CEC = (Ci - Cf)*(V/m)*100 \qquad \text{(II.3)}$$

Avec:

CEC exprimée en meq/100 g matériau;

Ci concentration initiale exprimée en normalité = 0.05 (50 mmol/l);

Cf concentration finale (déterminée à partir de l'absorbance à 473 nm);

V volume de solution (ml);

m masse d'échantillon en (g).

II-3.4.2. Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé les CEC des échantillons bruts, purifiés échangés sodiques en utilisant la méthode décrite. Ceci nous permet de comparer les échantillons étudiés par rapport à des échantillons de référence couramment rencontrés.

Dans le tableau II-8 figurent les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées (Dejou, 1987).

Echantillons	Echantillon Ca CEC (meq/100g)
Kaolinite	1-3
Illite	10-40
Montmorillonite	80-150
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Tableau II.8. Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques (d'après Dejou, 1987)

Dans le tableau II-9, nous avons réuni:

-Les capacités d'échange des échantillons bruts, échangés Na et échangés Ca;

-Une estimation du pourcentage des impuretés éliminées par purification des échantillons bruts en supposant qu'ils n'interviennent pas dans la capacité d'échange.

	Echantillons bruts (meq/100g)	Echantillons purifiés-Ca (meq/100g)	Echantillons purifiés-Na (meq/100g)	% impureté éliminé
Maminas	19.6	47.3	46.1	57-58
Currila	14.6	38.6	39.0	62-63
Prrenjas	65.0	90.0	92.0	28-30

Tableau II.9. Valeurs des CEC des trois échantillons avant et après purification

L'examen de ce tableau montre des valeurs des CEC similaires pour les argiles de Maminas et Currila et des valeurs nettement plus élevées pour celle de Prrenjas. Les CEC de l'échantillon de Maminas et de Currila échangé Ca sont inférieures à celles généralement admises pour des smectites (80 à 150 meq/100g; Grim, 1953) et supérieures à celles des illites (10 à 40 meq/100 g). Par contre, les valeurs trouvées pour le matériau de Prrenjas sont plus élevées et comparables avec celles des smectites.

II-3.5. Analyses chimiques

L'analyse chimique est une méthode directe qui permet d'évaluer la composition des échantillons en terme de pourcentages d'oxydes.

Toutes les analyses chimiques ont été effectuées au «Laboratoire Spectrochimie-Service d'Analyse des Roches et des Minéraux» du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy. Les analyses chimiques des trois échantillons bruts sont

portées dans le tableau II-10, tandis que celles des échantillons purifiés échangés Na figurent dans le tableau II-11.

	Maminas	Currila	Prrenjas
SiO_2	47,36	41,78	49,76
Al_2O_3	13,11	12,46	9,65
Fe_2O_3	7,77	6,66	13,50
MnO	0,09	0,10	0,21
MgO	6,27	4,51	8,22
CaO	7,10	13,03	1,35
Na_2O	1,00	1,13	0,45
K_2O	2,30	2,06	0,89
TiO_2	0,67	0,70	0,54
P_2O_5	0,16	0,10	0,09
Perte en feu	14,08	17,40	15,32
Total	99,91	99,93	99,98

Tableau II.10. Analyses chimiques des trois matériaux argileux bruts.

	Maminas	Currila	Prrenjas
SiO_2	46,61	41,39	45,45
Al_2O_3	16,07	14,53	10,22
Fe_2O_3	9,42	7,93	16,76
MnO	0,09	0,13	0,03
MgO	7,17	6,47	4,74
CaO	2,18	7,95	0,10
Na_2O	0,59	0,66	2,25
K_2O	2,31	2,44	0,66
TiO_2	0,46	0,42	0,18
P_2O_5	0,10	0,17	0,03
Perte en feu	15,48	17,73	16,38
Total	100,48	99,82	99,2
CO_2 tot	3,20	7,48	0,83
H_2O tot	13,63	11,28	17,84
FeO	4,87	4,00	0,33

Tableau II.1. Analyses chimiques des trois matériaux argileux purifiés sodiques (<2 μm)

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons bruts ou purifiés ne sont pas facilement directement interprétables dans la mesure où nous ignorons à la fois les quantités exactes des minéraux associés aux phyllosilicates argileux et leurs compositions. Rappelons que la comparaison des compositions d'une roche et de la même roche transformée suppose, dans la transformation, l'existence d'un facteur invariant (en général le volume ou le caractère immobile d'un élément tel que l'aluminium). En l'occurrence, on comparera qualitativement les matériaux argileux bruts et purifiés, sans qu'il y ait de facteur invariant clairement définissable.

Le cas du sodium mérite cependant un commentaire: La plus grande quantité de Na_2O présente dans l'analyse des matériaux bruts (échantillons de Maminas et Currila) par rapport au matériau purifié échangé sodique, doit être attribuée aux impuretés minérales présentes dans les matériaux de départ, par exemples des plagioclases. Au contraire, pour l'argile de Prrenjas, l'augmentation notable du pourcentage de Na_2O est attribuable à la saturation du complexe échangeable de la phase smectite.

Les échantillons de Maminas et Currila contiennent une quantité notable de K_2O, même après la purification. Ceci est tout à fait cohérent avec la présence d'une phase d'illite détectée par DRX. L'échantillon de Prrenjas contient beaucoup moins de K_2O. Cette quantité n'a pas diminué lors de la purification et traduit la présence d'illite qui peut être interstratifiée avec la smectite. Sachant qu'une compilation d'analyses d'illite indique des teneurs en K_2O variant dans la gamme 5-11 % (Weaver et Pollard, 1973) un ordre de grandeur des teneurs en illite peut être calculé sur une moyenne de K_2O égale à 8 %. Donc, considérant que la quantité de K_2O représente environ 8 % du poids d'une maille, des pourcentages pondéraux de feuillets d'illite sont calculés et rapportés dans le tableau II-12.

	Maminas	Currila	Prrenjas
% illite	29 (21-46)	31 (22-48)	9 (7-15)

Tableau II.12. Pourcentages estimés d'illite des trois échantillons et marges de variation possibles

-Sachant qu'il existe une forte proportion de carbonate dans les échantillons de Maminas et Currila, la forte diminution du calcium n'est pas liée uniquement à l'échange sodique, mais à l'élimination d'une grande partie de ces carbonates.

-Le fort pourcentage de MgO dans l'argile de Prrenjas est remarquable, la purification et l'échange sodique du matériau permettent d'en éliminer la moitié. La perte de magnésium peut être le résultat de l'élimination d'espèces magnésiennes non-argileuses.

-L'échantillon de Prrenjas contient un taux important de Fe_2O_3. Ceci est attribué à la présence d'oxy/hydroxydes de fer par ailleurs détectés au MEB.

II-3.6. Récapitulatif de la caractérisation minéralogique

Nous avons étudié deux catégories d'échantillons:

Les matériaux argileux de Maminas et de Currila sont très similaires. Par contre le matériau de Prrenjas présente des caractéristiques différentes favorables pour son utilisation en tant que barrière de stockage:

Echantillons de Maminas et Currila

-Les deux matériaux sont caractérisés par un fort pourcentage de carbonates au départ. Même après une purification-échange poussée, une partie de ce carbonate reste présente. Il faut noter que la présence des carbonates peut compliquer beaucoup l'interprétation de certains résultats.

-La DRX a montré que les échantillons purifiés renferment essentiellement trois phases: une phase interstratifiée illite/smectite; une phase d'illite; et un mélange de phases 1:1.

-Le pourcentage pondéral de la phase gonflante, estimé par la méthode à l'éthylène glycol, est de 40 % pour les deux matériaux.

-A partir de l'analyse chimique nous avons pu calculer le pourcentage pondéral d'illite, (environ 1/3)

-Les capacités d'échange sont proches l'une de l'autre (47 meq/100 g matériau calciné pour l'échantillon de Maminas et 38 meq/100 g matériau calciné pour le matériau de Currila). Ces valeurs sont plus élevées que celles d'une illite, mais très loin de celles d'une montmorillonite.

Echantillon de Prrenjas

-La fraction argileuse représente environ les 3/4 du matériau brut. Il n'y a presque pas de carbonates (0.25%).

-La DRX a montré que l'échantillon purifié est constitué en majorité par une phase smectite. Un mélange de phases phyllosilicatées 1:1 a été détecté, elles seront étudiées au chapitre III.

-L'existence d'illite déduite de la présence de K_2O dans l'analyse chimique n'est pas évidente à démontrer par DRX classique.

-La capacité d'échange est élevée, > 90 meq/100 g de matériau calciné, en cohérence avec le fort pourcentage des feuillets gonflants estimé par la mesure de la surface spécifique à l'éthylène glycol.

II-4. CARACTERISATION PHYSIQUE MACROSCOPIQUE SUR LES MATERIAUX BRUTS EN VUE DE LEUR UTILISATION COMME BARRIERE

II-4.1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier la performance hydro-mécanique des matériaux argileux choisis. Cette partie aborde le comportement macroscopique de ces argiles, initialement compactées, toujours dans le contexte des matériaux utilisés dans les centres de stockage de déchets. Dans cette partie nous allons:

- caractériser les propriétés macroscopiques du matériau sous la forme de poudre libre ou initialement compactée;
- caractériser le comportement mécanique du matériau initialement compacté, étudié en charge décharge et ainsi mettre en évidence les propriétés mécaniques significatives telles que la rigidité, qui est directement en cause dans le tassement du sol sous les alvéoles de stockage et le gonflement à saturation produit par une décharge mécanique qui pourrait être provoquée lors de la décomposition de déchets (biogaz);
- Caractériser les propriétés de transfert de l'eau pure au travers de ce matériau. Pour réaliser cet objectif on a choisi de mesurer la perméabilité des argiles à saturation et de déterminer les paramètres et propriétés tels que la porosité et les courbes de rétention qui sont impliqués dans la cinétique de transfert de fluide.

II-4.2. Préparation de l'échantillon

La caractérisation a été réalisée sur le matériau brut (non purifié)
Les échantillons ont été triés et broyés au laboratoire à la température ambiante. Le broyage a été fait à l'aide d'un mortier en agate, afin d'obtenir une granulométrie maximale d'environ 100 μm.

II-4.3. Caractérisation du matériau à l'état initial

II-4.3.1. Teneur en eau de la poudre

Le contrôle de l'état initial du matériau consiste à fixer la teneur en eau par la technique des solutions salines saturées ou à mesurer la teneur en eau de la poudre selon le procédé présenté en annexe 1. La teneur en eau (w) est définie comme étant le rapport du poids de l'eau (W_W) au poids des grains solides secs (à 105°C) d'une certaine masse d'échantillon (W_S). Pour des raisons de simplicité de mesure, seule la teneur en eau massique (et non volumique) a été déterminé.
La poudre d'argile a été prélevée à l'humidité relative ambiante du laboratoire. La teneur en eau a été déterminé par pesée avant et après étuvage à 105°, pendant 24 heures, sur un échantillon de 10 g. La teneur en eau initiale (w) est donnée par la relation:

$$w = \frac{W - W_S}{W_S} \cdot 100 \qquad \text{(II.4)}$$

W est le poids initial de l'échantillon (10 g) et W_S celui de l'échantillon après passage à l'étuve.

Les valeurs de la teneur en eau obtenues à l'humidité relative ambiante pour les trois matériaux étudiés sont présentées dans le tableau II-13.

Teneur en eau de la poudre	
Maminas	4 %
Currila	3 %
Prrenjas	9 %

Tableau II.13. Teneur en eau des poudres à humidité ambiante.

La valeur de la teneur en eau de l'échantillon de Prrenjas, 9%, est beaucoup plus élevée que celles de Maminas et Currila. Cette valeur élevée est à comparer à celle d'une bentonite qui peut varier entre 8 et 20% en fonction de l'humidité relative (Comeaga, 1997). On note des résultats semblables à celui de Prrenjas pour les argiles Fo-Ca et MX 80 utilisées au laboratoire dans le cadre d'études similaires (Jozja, 1999; Jullien *et al.*, 2001).

II-4.3.2. Granulométrie de la poudre

La granulométrie de la poudre des matériaux a été déterminée avec un granulomètre laser LS.

En observant les diagrammes (Figure II-10) des trois matériaux (Prrenjas, Currila et Maminas), nous pouvons conclure que le matériau de Prrenjas a une granulometrie différente (plus fine) de ceux de Currila et Maminas.

II-4.3.3. Gonflement libre

Préalablement à la caractérisation du gonflement à l'état compacté, des mesures de gonflement libre ont été réalisées sur la poudre. Pour cet essai, on verse 2 g d'argile dans une burette graduée contenant 100 ml d'eau distillée. L'argile est ajoutée très lentement, afin de permettre le gonflement et la sédimentation. Après 24-48 heures, on mesure le volume total occupé par l'argile et l'eau.

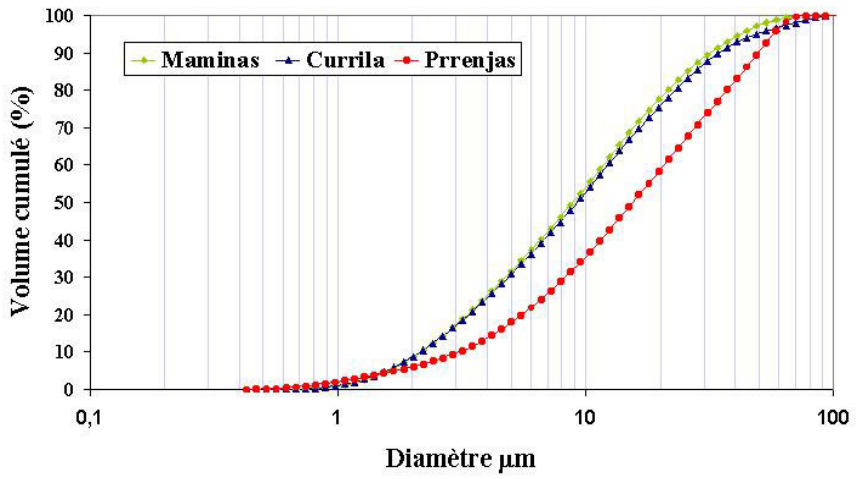


Figure II.10. Diagramme de la Granulométrie Laser pour les trois matériaux argileux

Dans le cas de l'argile de Maminas, après 24 heures, la sédimentation est terminée et le volume d'argile n'atteint pas plus de 4,5 ml, de même pour l'argile de Currila. Dans le cas de l'argile de Prrenjas, on trouve un volume de 6 ml occupé par le solide. A partir de ce résultat nous avons constaté le fait que l'argile de Prrenjas possède des propriétés de gonflement supérieures aux deux autres. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus sur des bentonites. Dixon *et al.,* 1996 ont trouvé des valeurs de 5 à 7 ml pour une bentonite calcique. Par contre, pour les bentonites Na, on trouve dans la littérature des valeurs nettement plus élevées, entre 9 et 26 ml (Dixon *et al*, 1996).

II-4.3.4. Limites d'Atterberg

Parmi les mesures classiques, pour caractériser les argiles du point de vue des propriétés mécaniques, il est d'usage d'évaluer les limites d'Atterberg. Bien que leur définition soit très arbitraire, elles ont acquis une importance considérable en mécanique des sols.

La limite de liquidité (WL): teneur en eau qui sépare l'état plastique de l'état liquide

La limite de plasticité (WP): teneur en eau qui sépare l'état plastique de l'état solide.

La limite de liquidité a été déterminée grâce à l'appareil de Casagrande (annexe 3). Le tableau II-14 présente les valeurs de la limite de liquidité pour les échantillons étudiés.

La limite de plasticité a été déterminée manuellement par une méthode très simple décrite dans l'annexe 3. Les valeurs de la limite de plasticité sont jointes dans le tableau II.-14.
L'indice de plasticité IP est la différence entre la limite de liquidité et la limite de plasticité.

$$IP = WL - WP \qquad (II.5)$$

En d'autres termes, l'indice de plasticité définit l'intervalle de teneur en eau dans lequel l'argile reste souple et facilement déformable tout en conservant une résistance au cisaillement, Cet indice est, donc, à la fois un paramètre d'identification et de comportement. L'indice de plasticité d'une argile dépend de la nature et de la quantité des minéraux argileux qu'elle contient. Il est d'autant plus élevé que le sol contient plus d'argile. Nous observons un Indice de Plasticité plus élevé pour l'échantillon de Prrenjas que pour les deux autres échantillons. Même s'il est moins élevé que la valeur d'une smectite pure (pour une smectite sodique IP varie entre 50 et 600 et pour une smectite calcique entre 50 et 300) (Guide de BRGM, 1997) il est supérieur à l'indice de plasticité d'une argile non gonflante (pour une kaolinite IP=10-25 et pour une illite IP=20-35).

	Limite de liquidité WL	Limite de plasticité WP	Indice de plasticité IP
Maminas	54 %	34 %	20
Currila	50 %	30 %	20
Prrenjas	90 %	51 %	39

Tableau II.14. Valeurs des limites d'Atterberg

II-4.4. Caractérisation du matériau à l'état compacté

Le principal but de cet essai est de caractériser le comportement mécanique des matériaux argileux en charge – décharge – recharge mécanique et de mettre en évidence les propriétés de gonflement en décharge afin de comparer les trois matériaux de l'étude en termes de déformabilité.

L'étude expérimentale a été réalisée à l'aide d'un oedomètre «haute pression». La description et la préparation de l'oedomètre ont été présentées d'une façon détaillée dans l'annexe 1. Les essais ont été menés sous deux états: à sec et à l'état saturé de manière à caractériser l'état initial d'une poudre compactée avant infiltration et à analyser l'influence de l'eau.

II-4.4.1. Présentation des paramètres mesurés

II-4.4.1-a. Paramètres généraux utilisés en mécanique des sols

La teneur en eau (w) est définie

$$w=\frac{W_W}{W_S}\ 100\% \qquad (II.6)$$

W_W poids de l'eau

W_S poids des grains solides secs

Dans la pratique, on mesure la teneur en eau en pesant l'échantillon avant et après déshydratation à 104°C.

$$w=\frac{W-W_S}{W_S} \qquad (II.7)$$

W poids de l'échantillon avant passage à l'étuve

Wd poids de l'échantillon sec (masse sèche après passage à l'étuve 104°C)

a) L'indice des vides (e) est défini par la relation suivante:

$$e=\frac{Vv}{Vs} \qquad (II.8)$$

V_V le volume des vides

V_S le volume du solide

b) Vt est le volume total ($Vt = V_S + V_V$)

$$Vt=S*H \qquad (II.9)$$

S la surface de l'échantillon à l'intérieur de la cellule oedomètrique

H la hauteur de l'échantillon

c) La porosité (n) est le rapport du volume des vides au volume total. Il est relié à l'indice des vides par la relation

$$n=\frac{e}{1+e} \qquad (II.10)$$

L'indice de vide initial (e_0) e est calculé par l'expression:

$$e_0=\frac{H_0-H_S}{H_S} \qquad (II.11)$$

H_0 le hauteur initiale de la galette d'argile

H_S calculé à partir de la relation:

$$Hs = \frac{W_S}{\gamma_S \, x \, S} \qquad \text{(II.12)}$$

γ_S le poids spécifique des grains (densité de solides, kg/m^3) déterminé par un pycnomètre A Hélium de marque «micromeritics» AccuPyc 1330;

$$\gamma_S = \frac{W_S}{V_S} \qquad \text{(II.13)}$$

II-4.4.1-b. Paramètres mécaniques

Dans le cas d'un essai oedométrique classique, la contrainte verticale σ1 est imposée et la déformation latérale est nulle. On peut définir la compressibilité du matériau étudié dans le plan semi - logarithmique e – log σ1 (Figure II-11).

Les principaux paramètres mécaniques des argiles déterminés à partir des chemins oedomètriques sont les suivants:

La pente de compressibilité élastoplastique définie dans le plan (e – log σ1) qui indique l'indice de compression (Cc), tandis que la pente de compressibilité réversible définie dans le même plan indique l'indice de gonflement (Cs).

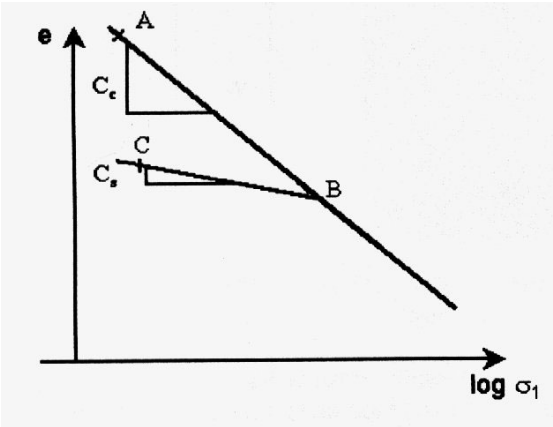


Figure II.11. Courbe type d'un essai oedométrique mécanique sur une argile

La pente de la droite AB est appelée indice de compression (Cc) et est donnée par :

$$Cc = \frac{e_B - e_A}{\log\sigma_{1B} - \log\sigma_{1A}} \qquad \text{(II.15)}$$

La pente de la droite BC est appelée indice de gonflement (Cs) et est donnée par :

$$Cs = \frac{e_C - e_B}{\log\sigma_{1C} - \log\sigma_{1B}} \qquad \textit{(II.16)}$$

II-4.4.2. Compactage du matériau à l'état non saturé

Conditions de l'essai

Les matériaux ont été compactés initialement à l'état non saturé. L'essai a été limité à un seul cycle charge – décharge - recharge.

Une fois la masse pesée, la poudre a été introduite dans l'oedomètre. Le protocole expérimental complet de déroulement de l'essai se trouve dans l'annexe 1.

La hauteur initiale du matériau dans de la cellule oédomètrique était de 40 mm, la masse du matériau d'environ 50 g. Le chargement de la poudre a été effectué à partir de 1 MPa jusqu'à 5 MPa. Ensuite, une décharge complète du matériau a été effectuée.

Résultats

Dans ce cas (argile non saturée), la pente de déchargement est faible et le comportement pratiquement élastique. On n'obtient donc qu'une estimation de l'amplitude des tassements en fonction de la charge. Pour chaque essai, les courbes de variation de l'indice des vides en fonction du logarithme de la pression de compactage (e–log σ1) ont été tracées (Figure II-12).

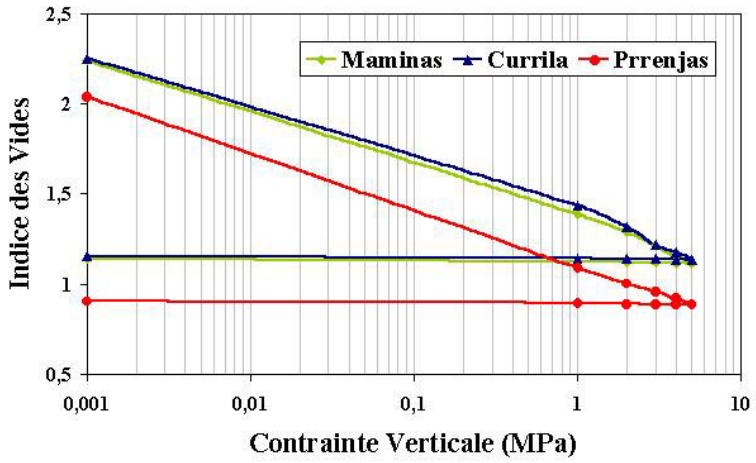


Figure II.12. Evolution de l'indice des vides en fonction de la pression de compactage pour les trois matériaux argileux à l'état non saturé

Les pentes des droites en charge et en décharge, représentant respectivement les indices de compression (Cc) et de gonflement (Cs), sont reportées dans le tableau II-15.

Les paramètres les plus importants et les paramètres en fin d'essai sont reportés pour les trois argiles dans le tableau II-16.

Pression (maximale) de compactage 5 MPa		Maminas	Currila	Prrenjas
	Cc (Indice de compression)	0,304	0,302	0,294
	Cs (Indice de gonflement)	0,006	0,004	0,005

Tableau II.15. Indices de compression et de gonflement pour les trois matériaux argileux à l'état non saturé

		Maminas	Currila	Prrenjas
γs (densité du solide) g/cm^3		2,72	2,73	2,69
W_S(Masse sèche) g		42,14	42,11	42,36
Vs (Volume du solide) cm^3		15,49	15,42	15,75
ds (densité sèche) g/cm^3		1,23	1,27	1,35
e (indice des vides)	initial	2,25	2,26	2,21
	final	1,14	1,16	0,9
n (porosité finale) %		54	54	48

Tableau II.16. Tableau récapitulatif des paramètres à la fin de l'essai pour les trois matériaux argileux à l'état non saturé

Le comportement des poudres non saturées au compactage oedomètrique (Figure II-12) se caractérise par:

- Un comportement plastique assez voisin pour les argiles de Maminas et de Currila;
- Une plus grande rigidité des matériaux de Maminas et Currila par rapport au matériau de Prrenjas;

La pente de décharge à l'état non saturé est faible, typique d'un comportement élastique. (Pothier, 2001).

Distribution des pores

Pour contrôler la distribution des pores des trois échantillons qui ont subi la même pression de compactage, on a analysé les trois échantillons non saturés, après compactage, en porosimétrie au mercure après passage à l'étuve à 104°C. La distribution des pores est présentée dans la figure II-13.

II-4.4.3. Compactage à l'état saturé

Conditions de l'essai

Afin de déterminer l'effet du gonflement, nous avons procédé à deux cycles mécaniques de charge - décharge- recharge sur le matériau à l'état complètement saturé.

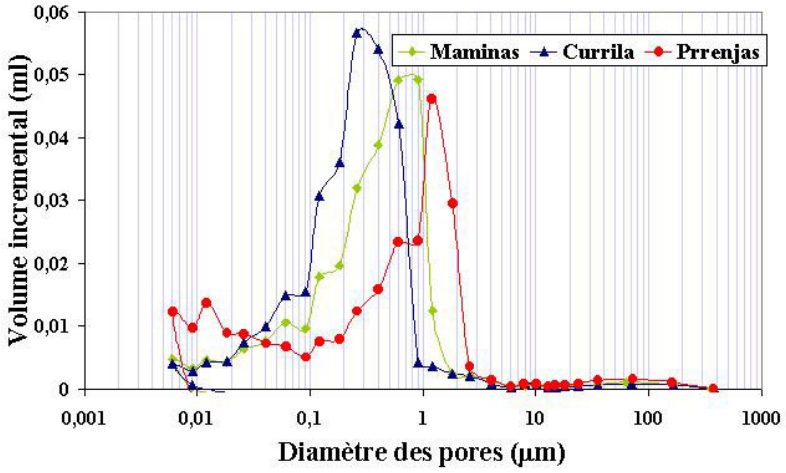


Figure II.13. Distribution des pores à la fin d'essai de compactage à l'état de poudre (5 MPa) pour les trois argiles

Cette étude expérimentale a été réalisée avec l'oedomètre utilisé précédemment. L'ensemble des résultats, réalisés jusqu'à présent, indiquent une similitude entre les matériaux de Maminas et Currila. Pour cette raison, nous avons décidé d'analyser seulement un de ces deux matériaux; pour cet essai, l'échantillon de Maminas a été choisi. Les échantillons de Maminas et Prrenjas ont été préparés sous forme de boue à partir de 1,5 fois la limite de liquidité. Le protocole expérimental complet de l'essai se trouve dans l'annexe 1.

La hauteur initiale de matériau dans la cellule oedométrique était de 40 mm, la même que pour la poudre.

L'échantillon a subi deux cycles mécaniques complets charge–décharge. Premièrement, il a été chargé par palier avec une contrainte axiale de 5 MPa, entièrement déchargé, puis rechargé jusqu'à 7 Mpa, et à la fin déchargé. Cette dernière procédure permet d'effacer la mémoire du matériau, due à la décharge. Un tel essai permet, en particulier, de caractériser l'évolution du gonflement élasto–plastique en fonction des niveaux de consolidation.

<u>Résultats</u>

Pour chaque essai, de même que pour le matériau non saturé, les courbes de variation de l'indice de vides en fonction du logarithme de la contrainte verticale ont été tracées (dans le plan log $\sigma 1$–e) (Figure II-14).

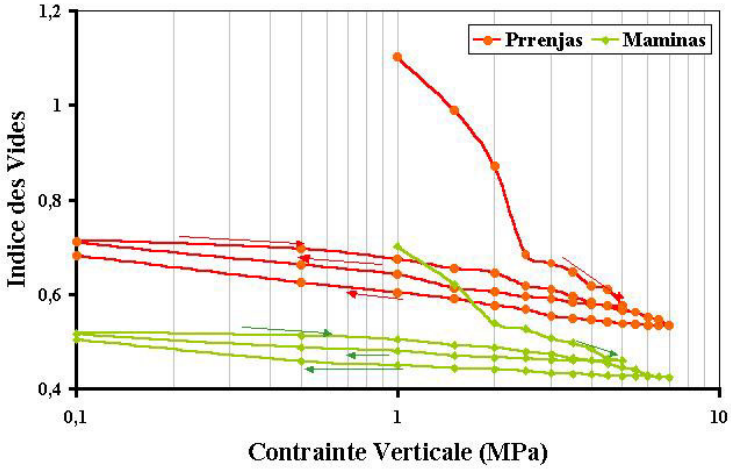


Figure II.14. Evolution de l'indice des vides en fonction de la contrainte de compactage pour le matériau de Maminas et Prrenjas à l'état saturé

Pendant les deux cycles de charge, l'indice de compression (Cc) et l'indice de gonflement, (Cs) pour les deux cycles de décharge ont été calculés.

Le tableau II.-17 récapitule les valeurs de l'indice de compression (Cc) et de l'indice de gonflement (Cs) pour deux cycles de charge-recharge de nos matériaux et de trois matériaux de référence, analysés par Pothier (2001), une kaolinite, une argile Fo-Ca et une argile du Wyoming (MX-80), dans des conditions similaires.

	Cycle I 5 MPa		*Cycle II* 7 MPa		Wyoming	Fo-Ca	Kaolinite
	Maminas	Prrenjas	Maminas	Prrenjas	(D'après Pothier, 2001)		
Cc (Indice de compression)	0,219 σ_1[2,5 –5]	0,362 σ_1[2,5 –5]	0,121 σ_1[2,5 –7]	0,188 σ_1[2,5 –7]	0,231	0,189	0,155
Cs (Indice de gonflement)	0,029 σ_1[4,5 –0,5]	0,098 σ_1[4,5 –1]	0,028 σ_1[4,5 –1]	0,065 σ_1[6,5 –0,1]	0,094	0,060	0,024

Tableau.II.17. Pentes de compressibilité et de gonflement pour les deux cycles charge - décharge - recharge, pour les matériaux argileux à l'état saturé.

Les paramètres les plus importants en fin d'essai pour les deux argiles de cette étude sont reportés dans le tableau II-18.

On observe, en particulier, sur les courbes des deux matériaux, l'existence de boucles d'hystérésis. Cette particularité est liée au caractère gonflant ou non d'un matériau. On traduit

ces boucles d'hystérésis par l'existence de déformations de gonflement irréversibles. (Pothier, 2001). L'analyse des résultats montre les faits suivants:

- La pente de décharge pour le matériau de Prrenjas est plus forte que celle de l'échantillon de Maminas;
- Pour le matériau de Prrenjas, une boucle d'hystérésis un peu plus remarquable et, donc, l'existence d'un gonflement plus important.

		Maminas	Prrenjas
w (teneur en eau) %		86	125
W_S (Masse sèche) g		40,0	30,0
Vs (Volume de solide) cm^3		15,49	15,75
ds (densité sèche) g/cm^3		1,8	1,59
e (indice de vides)	initial	2,3	3,44
	final	0,51	0,68
n (porosité finale) %		33,6	41

Tableau II.18. Tableau récapitulatif des paramètres en fin d'essai pour les deux argiles à l'état saturé

II-4.4.4. Discussion des essais mécaniques

Les essais oedomètriques ont été effectués à température ambiante sur des échantillons initialement à l'état saturé et non saturé. Dans le cas de la poudre, la décharge mécanique est purement élastique. En charge mécanique, la poudre est plus rigide que le matériau saturé. L'effet de la présence d'eau est fondamental en faisant diminuer considérablement l'indice des vides et en favorisant le tassement (Figure II-15).

Les résultats obtenus dans le plan e-log σ_1 ont montré que;

-Le comportement oedométrique cyclique de ces matériaux est caractérisé par l'existence de boucles d'hystérésis plus ou moins importantes selon les matériaux. Ce phénomène est typique d'un matériau argileux gonflant. Le matériau de Prrenjas ayant une pente en décharge visiblement plus raide que celle de Maminas possède des propriétés de gonflement supérieures;

-Une déformabilité est observée dans le cas du matériau saturé due, peut être, à la présence d'eau qui favorise la réorganisation des particules.

Dans le cas des poudres, on observe une diminution de l'indice des vides en fonction de la contrainte verticale plus significative pour l'argile de Prrenjas que pour les argiles de

Maminas et Currila. Cette argile est moins rigide et se compacte donc plus pour une même contrainte.

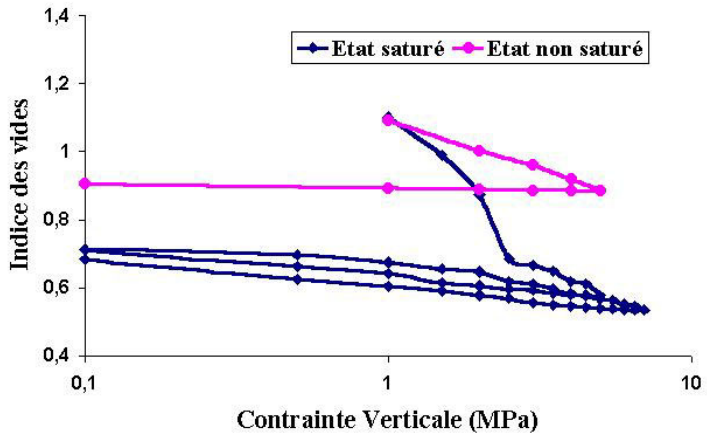


Figure II.15. Evolution de l'indice des vides pour l'échantillon de Prrenjas à l'état non saturé et saturé

II-4.5. Essais de percolation avec de l'eau pure

II-4.5.1. Introduction

La perméabilité est un paramètre macroscopique important de la caractérisation des matériaux argileux dans un stockage. C'est un paramètre clé pour évaluer la sûreté d'une décharge. Pour étudier la performance hydraulique d'une argile, il faut caractériser son comportement lors d'une infiltration avec de l'eau pure. La description du déroulement de ce type d'essai est indiqué dans l'annexe 1.

II-4.5.2. Conditions expérimentales

Les essais de percolation ont été menés sur les matériaux argileux compactés, secs à l'humidité ambiante dans une cellule oedomètrique. Le protocole expérimental de déroulement de l'essai de percolation a été donné d'une façon détaillé dans l'annexe 1.

Les essais de percolation ont été réalisés sous pressions constantes; pression d'eau sur la face supérieure de la galette d'argile et pression mécanique sur l'autre.

Avant percolation, le matériau est préalablement compacté sous une pression supérieure à la pression d'injection.

Dans ces essais on a mesuré la perméabilité de l'argile à saturation avec l'eau en régime permanent, tout en procédant à une analyse qualitative du régime transitoire (matériau non saturé). Les matériaux gonflants sont susceptibles de gonfler et au cours de l'injection des mesures de déformations sont également effectuées pour caractériser le comportement des argiles sur ce type de chemin de sollicitation.

La masse d'argile utilisée était de 50 g pour chaque essai, la hauteur initiale du matériau dans la cellule oedomètrique était de 40 mm.

Les essais ont été effectués pour les trois matériaux, à deux pressions différentes de compactage de la poudre afin d'étudier l'influence de ce paramètre.

Pour analyser l'effet de la pression de compactage, celle-ci a été fixée à 0,5 et 5 MPa, de manière à couvrir une gamme étendue de densité, la pression d'injection était respectivement 0.3 et 0.55 MPa (soit une hauteur équivalente de colonne d'eau de 30 m et 55 m). Ainsi les gradients hydrauliques (i= H/l) étaient respectivement de l'ordre de 1000 et 2000.

(l est l'épaisseur de la galette d'argile pendant la percolation à saturation (m) et H est la hauteur d'eau équivalente à la pression d'injection exprimée en mètres (m).

II-4.5.3. Résultats

Courbes de débit

Les courbes caractéristiques du transfert de masse sont tracées à partir du volume d'eau écoulée à travers l'argile au cours du temps.

La figure II-16 présente les courbes donnant le volume d'eau écoulé au cours du temps pour une pression de compactage de 0,5 MPa et d'injection de 0,3 MPa. Ces courbes montrent une partie initiale incurvée pendant l'état transitoire (régime non saturé) puis une partie rectiligne (à saturation). La durée du régime transitoire apparaît différente selon les matériaux. Pendant cette période, dans la cellule oedométrique, à partir du début de l'hydratation, les particules gonflantes se réorganisent au sein du matériau. Quand la saturation est atteinte, les particules ne se réorganisent plus. Le régime est alors stationnaire et le débit constant en fonction du temps (Figure II-16).

Parmi ces courbes de débit, la courbe du matériau de Prrenjas est remarquablement différente des deux autres. Elle présente un débit nettement moins important.

Perméabilité

La perméabilité est caractérisée par le coefficient de perméabilité. Ce paramètre est calculé à partir du débit obtenu à l'état stationnaire (saturation) en utilisant la formule de Schlosser (1984) basée sur la loi de Darcy. Le mode de calcul complet est indiqué dans l'annexe 1.

Les valeurs de perméabilité obtenues pour les contraintes de compactage 0,5 et 5 Mpa, la porosité, l'indice des vides final (après saturation) et la teneur en eau à saturation sont présentées dans le tableau II-19 pour les trois matériaux.

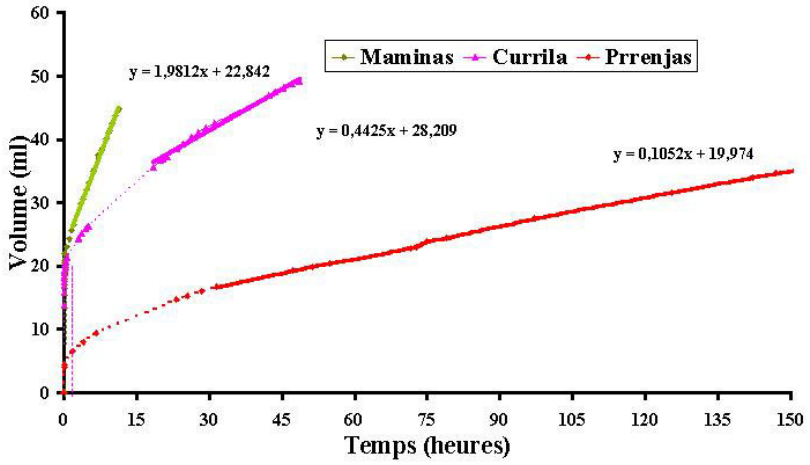


Figure II.16. Courbe d'évolution de volume d'eau percolé en fonction du temps pour les trois matériaux (pour une pression de compactage 0,5 MPa et une pression d'injection 0,3 MPa)

D'après ces résultats, nous remarquons que le matériau argileux de Prrenjas présente une perméabilité beaucoup plus faible que les deux autres. De plus, la valeur de la teneur en eau finale est plus élevée que pour les autres argiles, de même que la porosité finale et l'indice des vides. Toutefois, pour la même pression de compactage, la perméabilité des matériaux de référence telles que la montmorillonite du Wyoming et la bentonite Fo-Ca est de l'ordre 10^{-12} $m.s^{-1}$ pour la même pression de compactage (Jozja, 1999; Jullien *et al.*, 2002), 10 fois plus faible que pour l'échantillon de Prrenjas. On constate, également qu'une pression de compactage de 0,5 MPa suffit pour garantir une perméabilité inférieure à 10^{-9} m/s préconisée par la loi française pour la perméabilité d'une couche compactée d'un mètre épaisseur.

	Maminas		**Currila**		**Prrenjas**	
	0.5 MPa	**5 MPa**	**0.5 MPa**	**5 MPa**	**0.5 MPa**	**5 MPa**
Débit (m3/s)	$5.1\ 10^{-10}$	$1.1\ 10^{-11}$	$2\ 10^{-10}$	$9.9\ 10^{-11}$	$2.9\ 10^{-11}$	$2\ 10^{-12}$
Teneur en eau assique %	35	26	35	27	44	42
Indice de vides final	1	0.76	1	0.76	1.16	0,9
Porosité finale %	47	42	47	42.5	54,6	51
Perméabilité (m/s)	$4.5\ 10^{-10}$	$3.5\ 10^{-11}$	$1\ 10^{-10}$	$2.7\ 10^{-11}$	$2.2\ 10^{-11}$	$6.4\ 10^{-12}$

Tableau II.19. Tableau récapitulatif des paramètres en fin d'essai d'infiltration

Courbes de rétention de l'eau

L'évolution du degré de saturation en fonction de l'humidité relative dans le matériau est obtenue à partir d'une isotherme de désorption (annexe 3) Les différents échantillons d'un matériau d'une même expérience obtenus après découpe de la galette à la fin de l'essai d'infiltration, sont introduits dans des bocaux à différentes humidités relatives. Il faut noter que la porosité est la même pour chaque échantillon. Le protocole expérimental de préparation est décrit en annexe 3.

Les courbes d'évolution de la teneur en eau massique en fonction de l'humidité relative (compacté à une pression 0,5 MPa) sont tracées dans la figure II-17.

Si nous observons les courbes des trois matériaux, la différence entre le matériau de Prrenjas et ceux de Maminas et Currila apparaît clairement. A différentes humidités relatives, les capacités de rétention d'eau sont très éloignées. Le matériau argileux de Prrenjas se distingue des autres par son aptitude à fixer beaucoup d'eau.

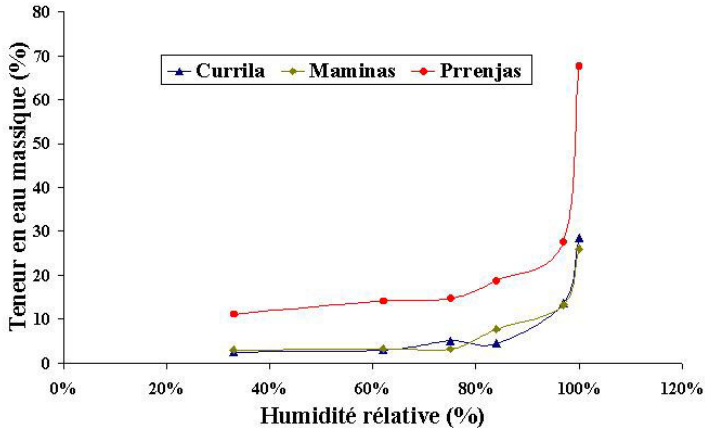


Figure II.17. Variation de la teneur en eau massique en fonction de l'humidité relative pour trois argiles (0,5 MPa et une pression d'injection 0,3 MPa)

Distribution des pores

Les trois échantillons infiltrés après un compactage de 5 MPa et séchage à l'étuve à 104°C ont été analysés par porosimétrie au mercure. Les courbes de distribution porale sont présentées dans la Figure II-18.

Une nette différence est observée entre le matériau de Prrenjas et les deux autres. Après une percolation à l'eau, la dimension des diamètres des pores pour l'échantillon de Prrenjas est en moyenne de l'ordre de 0,01μm. Pour le matériau de Currila, la taille des pores est de l'ordre d'un peu plus de 0.1 μm et pour l'argile de Maminas la dimension des pores est en moyenne

de l'ordre de 0.3 µm. Pour le matériau de Prrenjas, nous avons également un pic important vers 100 µm. Ce pic peut être lié à des fissurations du matériau pendant son passage à l'étuve (104°C) avant analyse par porosimétrie au mercure.

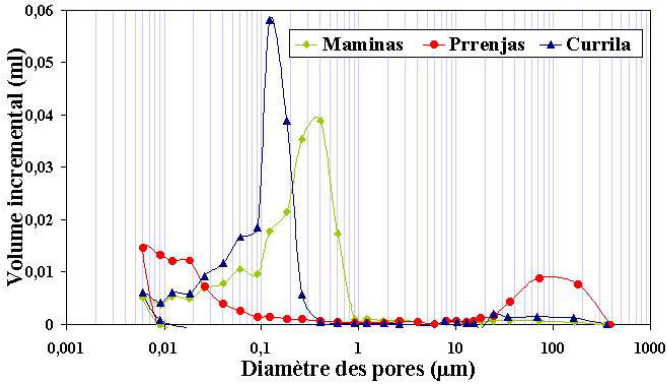


Figure II.18. Distribution des pores après l'essai d'infiltration pour trois matériaux (Pression de compactage 5 MPa et Pression d'injection 0,55 MPa)

II-4.6. Discussion

La perméabilité est un paramètre complexe. Il varie non seulement d'un matériau à l'autre, mais aussi pour un même matériau selon différentes conditions de mise en œuvre. Pour chaque matériau, la perméabilité diminue avec l'augmentation de la pression de compactage (Tableau II-19).

Sur la base de deux essais effectués sous deux pressions différentes de compactage, nous avons observé que la perméabilité à saturation de l'argile diminue quand la densité augmente; ce qui est logique, car plus on compacte plus on ferme les pores. De même, moins l'argile est compactée, plus le volume d'eau percolé est important. Le compactage a pour effet de conduire à des succions qui diminuent quand la contrainte augmente dans le cas des argiles gonflantes du fait d'un possible écoulement de l'eau interparticulaire (Pothier, 2001).

Dans les figure II-19 et II-20, sont présentées respectivement les courbes de débit et les courbes de consolidation du matériau de Prrenjas pour deux pressions différentes de compactage (0,5 et 5 MPa). La courbe de consolidation montre une déformation volumique plus importante pour le compactage à 5 MPa (Figure II-20).

La différence de débit à saturation entre ces deux pressions de compactage est d'un facteur 10 (Figure II-19). La durée du régime transitoire apparaît différente pour les différentes pressions

de compactage. Le régime permanent (saturation complète) s'obtient plus rapidement quand le matériau est moins compacté.

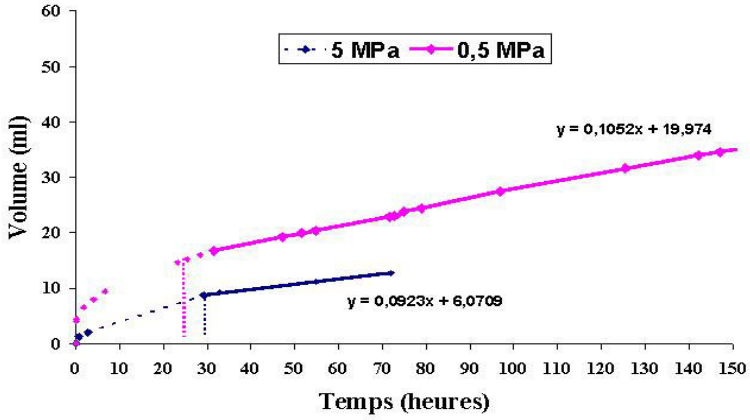


Figure II.19. Courbes de débit pour l'argile de Prrenjas en deux différentes pressions de compactage

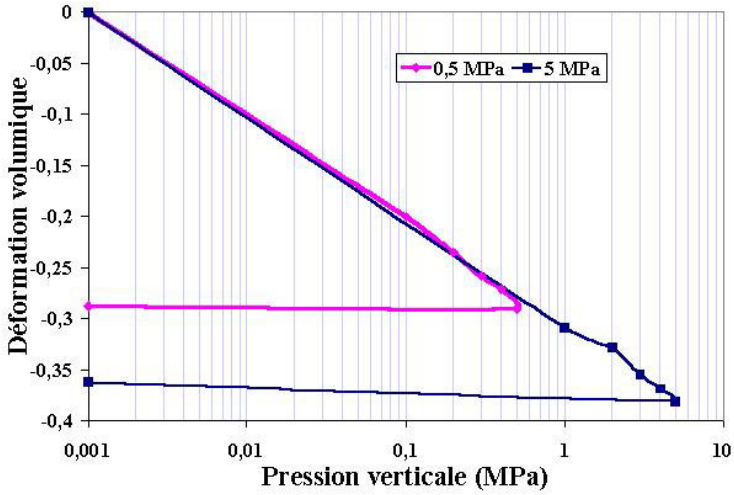


Figure II.20. Courbes de consolidation pour l'argile de Prrenjas pour deux pressions différentes de compactage

D'après les résultats précédents, nous remarquons que le matériau argileux de Prrenjas a une perméabilité beaucoup plus faible que les deux autres. De même, ses propriétés de rétention d'eau sont différentes. Le matériau de Prrenjas, étant, dans sa majorité, composé d'un minéral

gonflant (smectite), est logiquement caractérisé par une plus faible perméabilité que les deux autres matériaux, Maminas et Currila dont la phase smectitique est minoritaire.
Si nous comparons la perméabilité du matériau de Prrenjas avec celle de la montmorillonite du Wyoming échangé Mg, une différence d'un ordre de grandeur est observée. Les courbes de débit présentées dans la figure II-21 illustrent bien cette différence.

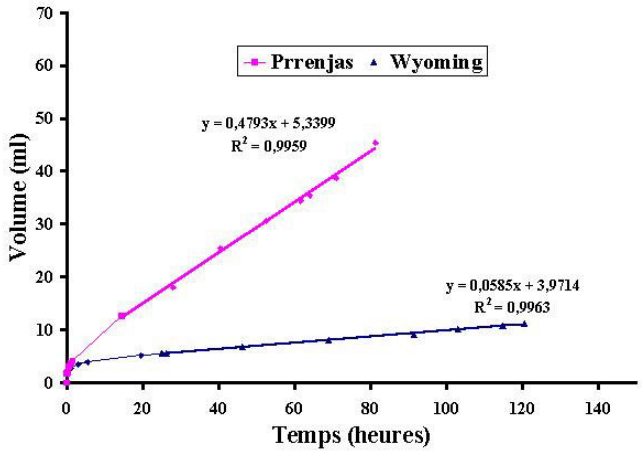
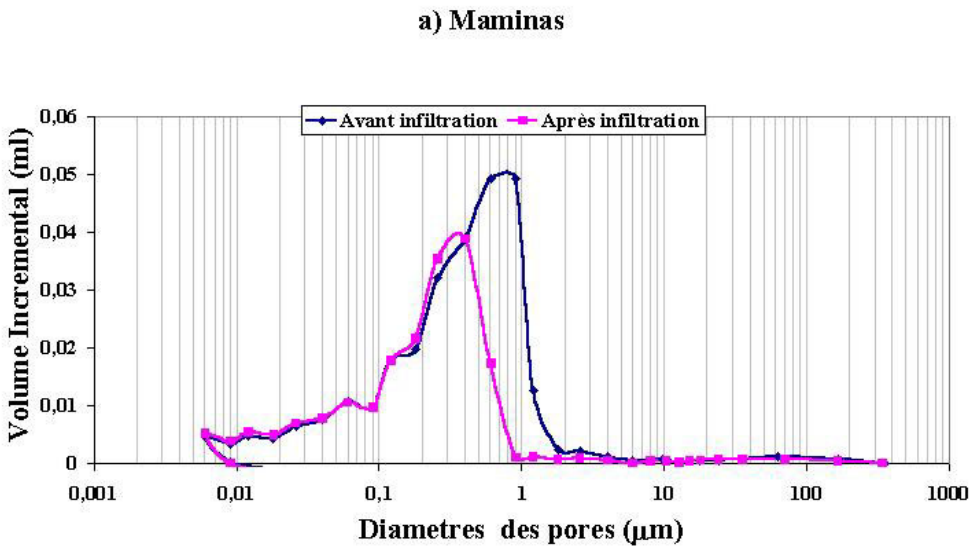


Figure II.21. Courbes de débit pour le matériau de Prrenjas et la montmorillonite du Wyoming Mg

La comparaison de la distribution des pores (Porosimétrie au Mercure) d'une pastille de matériau compactée sous 5 MPa à l'état de poudre et d'une pastille d'échantillon après infiltration est présentée dans la figure II-22 pour les matériaux de Maminas (a) et de Prrenjas (b).
Pour ce dernier, dans l'échantillon compacté à sec, la plupart des pores ont un diamètre de l'ordre de 0,1 à 3 µm, dimension qui correspond à l'espace interagrégat. Après infiltration, une modification fondamentale des pores traduisant une réorganisation importante est observée: les pores de diamètre micronique ont disparu d'une manière spectaculaire. La phase de smectite a gonflé en présence d'eau en comblant des pores. La moyenne des pores est de l'ordre de 0,01 µm, correspondant alors à l'espace interparticulaire après réorganisation des particules et fermeture des macro-pores. Un pic secondaire vers 100 µm suggère la présence de microfissures survenues pendant le séchage en étuve (104°C) avant analyse au porosimètre à mercure (le retrait est plus important là où il y a plus d'eau).
Pour l'argile de Maminas, on remarque que la modification des pores en présence d'eau est peu remarquable. La taille moyenne des pores diminue de l'ordre de 0.8 µm à 0.3 µm.



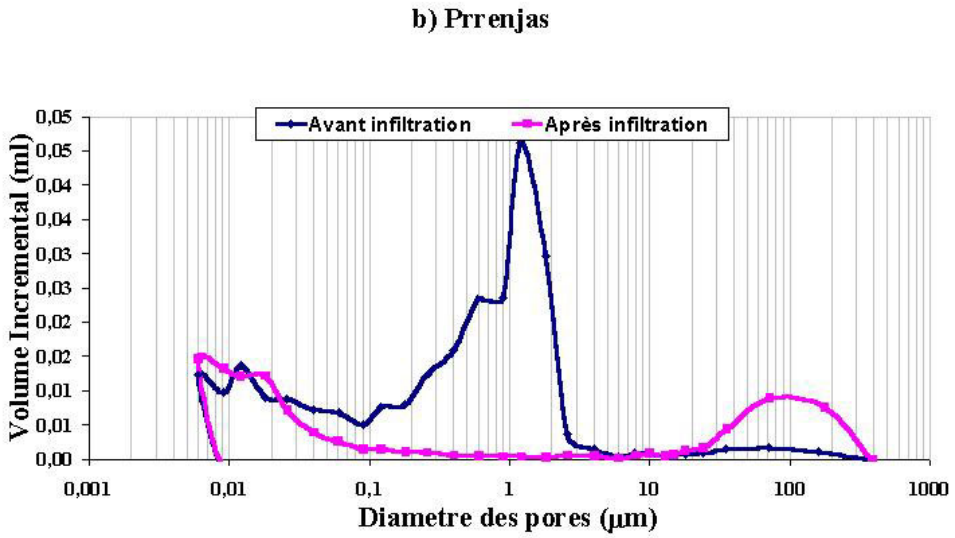


Figure II.22. Distribution des pores pour le même matériau compacté à 5 MPa sans eau et après l'essai d'infiltration a) Maminas b)Prrenjas

II-4.7. Récapitulatif des propriétés macroscopiques

Les propriétés macroscopiques, comme la caractérisation minéralogique, permettent de distinguer deux catégories de matériaux : les échantillon de Maminas et Currila qui se comportent d'une façon similaire et l'échantillon de Prrenjas qui est nettement différent. Dans le tableau II-20 sont récapitulées les propriétés mécaniques et les caractéristiques rhéologiques des matériaux

	Maminas	**Currila**	**Prrenjas**
Matériaux non saturés			
Teneur en eau de la poudre (%)	4	3	9
Gonflement libre (ml)	4,5	4,5	6
Matériaux saturés			
Limite de liquidité WL (%)	54	50	90
Limite de plasticité WP (%)	34	30	51
Matériaux compactés (caractéristiques rhéologiques)			
(Charge-décharge) matériau non saturé			
Indice de compression (Cc)	0,390	0,431	0,294
Indice de gonflement (Cs)	0,014	0,011	0,012
(Charge-décharge-recharge) matériau saturé (dernier cycle)			
Indice de compression (Cc)	0,117		0,181
Indice de gonflement (Cs)	0,027		0,06

Tableau II.20. Tableau récapitulatif des propriétés macroscopiques et paramètres rhéologiques

Les échantillons de Maminas et Currila

Ils sont caractérisés par:

- Des limites d'Atterberg comparables à celles d'une illite;
- Un gonflement libre faible;
- L'existence de boucles d'hystérésis peu marquées, ce que traduit l'existence d'un faible gonflement.

L'échantillon de Prrenjas.

Il est caractérisé par:

- De valeurs de limites d'Atterberg proches d'une bentonite;

- De bonnes propriétés de gonflement: le gonflement libre est comparable à celui d'une bentonite calcique et il présente, à l'état compacté, en réponse aux cycles charge-décharge des boucles d'hystérésis typiques d'un matériau gonflant;
- Des indices de compression proche des matériaux de références tels que la bentonite Fo-Ca et la montmorillonite du Wyoming;
- Une perméabilité faible et une bonne capacité de rétention d'eau;

En résumé, ce matériau présente des propriétés hydromécaniques supérieures aux deux autres matériaux et comparables à celles d'une bentonite.

II-5. CONCLUSION: CHOIX D'UN MATERIAU

Les résultats rapportés dans ce chapitre caractérisent 2 types de matériaux argileux qui se distinguent par leur composition minéralogique et leurs propriétés macroscopiques. Dans la perspective d'utilisation en fond de décharges, les propriétés de transfert sont déterminantes. Pour ses propriétés mécaniques et rhéologiques qui sont celles d'une bentonite, sa capacité de gonflement et sa faible perméabilité, le matériau de Prrenjas, par rapport aux matériaux de Maminas et Currila, apparaît le plus favorable pour une utilisation sur site.

Dans le cadre du travail expérimental de la thèse, nous avons donc choisi de travailler avec le matériau de Prrenjas. Une caractérisation fine de cette argile sera présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre III. Etude approfondie de la bentonite de Prrenjas

III-1. INTRODUCTION

Le deuxième chapitre a débouché sur la connaissance des feuillets phyllosilicatés, le pourcentage pondéral des feuillets argileux et la nature et parfois l'abondance des autres phases présentes dans les trois matériaux. Complétant la caractérisation minéralogique, une étude du comportement macroscopique du matériau, vue dans le contexte des matériaux utilisés comme «barrières» de stockage des déchets, nous a permis de faire un choix parmi les échantillons.

Dans le cadre de la thèse, l'échantillon de Prrenjas a été choisi, en particulier, pour ses propriétés de gonflement, reflétant sa forte teneur en minéraux du groupe des smectites.

Dans ce chapitre, une étude approfondie de cet échantillon est présentée. Cette étude consiste en une caractérisation détaillée du matériau à différentes échelles, afin d'obtenir des informations structurales et texturales depuis l'échelle de la carrière jusqu'à celle du feuillet.

Les thèmes traités dans ce chapitre sont:

-La description du contexte géologique du gisement et les caractéristiques chimiques du matériau en place;

-Une caractérisation physico-chimique, cristallochimique et morphologique détaillée complétant les connaissances acquises au chapitre précèdent.

Pour mieux caractériser ce matériau l'étude portera à la fois sur la fraction <2µm échangée Ca ou Na et sur l'échantillon à son état naturel.

Note: Etat naturel du matériau: Il s'agit du matériau brut simplement débarrassé de sa fraction grossière par sédimentation et en gardant la fraction argileuse dans son état naturel (sans modification de l'espace interfoliaire par échange ionique).

Comme nous le soulignerons plus tard, nous avons préféré effectuer le travail expérimental avec le matériau naturel pour garder l'originalité du matériau dans l'optique de son utilisation en fond de décharge.

III-2. CONTEXTE GEOLOGIQUE

III-2.1. Généralités

Le gisement d'argiles de Prrenjas se situe dans la Plaine du même nom, tout près de la gare de chemin de fer de la ville.

La plaine de Prrenjas, située à une altitude de 600 m, occupe une surface d'environ 7 km^2. Elle est entourée de tous côtés de montagnes dépassant 1000 m, et se trouve presque au milieu du massif ophiolitique de Shebeniku. Elle a une légère pente vers l'Ouest où se regroupent toutes les eaux de la plaine, se dirigeant vers la rivière de Shkumbini.

Toute la plaine est cultivée. Le climat de la région est continental. L'hiver est rude et froid avec beaucoup de pluie et même de la neige, tandis que l'été est chaud et sec.

Le gisement étant près de la gare et près de la route nationale Librazhd-Prrenjas-Pogradec, les conditions d'exploitation sont très favorables.

III-2.2. Géologie de la région

Dans la région ou se trouve le gisement (figure III-1), on rencontre les différentes formations suivantes:

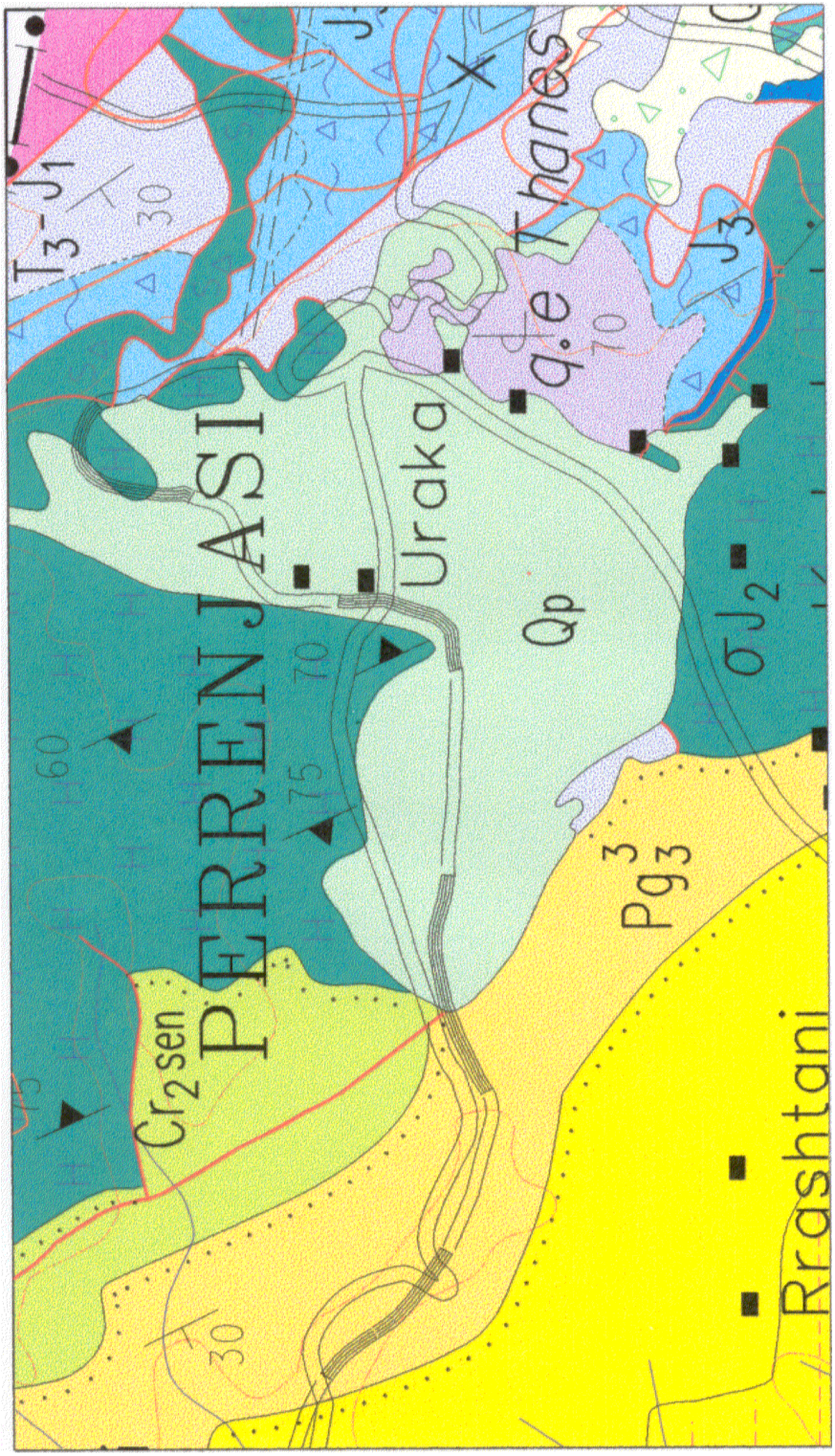
Les dépôts du Trias inférieur et moyen (T_{1-2}) qui sont les plus anciens et affleurent à l'Est de la Plaine de Prrenjas. Ils sont constitués du bas en haut de:

- Schistes intercalés de lentilles de quartz blanches, de grès et également de niveaux de grès tuffacé (d'une épaisseur jusqu'à 5 m) d'origine volcano-sédimentaire (Dibra et Kodheli, 1979)
- Schistes et radiolarites intercalés de minces couches de grès polymictiques d'une épaisseur de 2 m environ. Le pendage des couches est vers le NW d'environ 30°.

Les dépôts du Trias terminal (T_3) et du Jurassique représentés par des calcaires, reposent sur les formations T_{1-2}. Ils ne présentent pas une coupe complète parce qu'ils sont érodés.

Les dépôts du Crétacé superieur (Cr_2) se rencontrent au Sud et à l'Ouest de la plaine et sont couverts partiellement de dépôts du Quaternaire. Les formations de Cr_2 sont transgressives sur les roches ultrabasiques (harzburgites) du massif de Shebeniku. Ces formations sont composées de bas en haut de trois unités lithologiques:

-l'unité ferrifère, représentée par des latérites de Fe-Ni, d'une épaisseur de 1à 25 m;



III.1. Carte géologique de la région de Prrenjas (1:40 000)

-l'unité calcaro gréso-argileuse, représentées par des couches de calcaires, des argiles et des grès. Son épaisseur est de 5 à 20 m;

-l'unité de calcaire à rudistes, représentée par des calcaires de couleur café à rougeâtre, avec des oolites de Fe. Son épaisseur est de 500 m.

Les dépôts du Paleogène (Pg_{2-3}) sont représentés par un flysch argilo-aleuritique et gréseux avec des couches de calcaires, des grès massifs, des argiles et du charbon.

Les dépôts du Néogène N_1^{a-b} sont représentés par des conglomérats greso-argileux reposant en discordance, sur les formations du Crétacé et du Paléogène, et les roches ultrabasiques. Ils se trouvent au sud de la plaine.

Les roches magmatiques. Ce sont les roches de la bordure du massif ultrabasique de Shebeniku qui se situent, surtout dans la partie Nord de la plaine de Prrenjas, mais également dans sa partie Sud-Est. Les roches sont des harzburgites, des serpentinites et des dunites. (Manika, 1994).

Les dépôts du Quaternaire. Sur ces dépôts il n'y a pas d'études détaillées. Les conclusions sont basées sur les critères lithologiques en se basant sur les observations de terrain, l'étude des tranchées, de forages et de l'hydrogéologie. Ainsi, dans la Plaine de Prrenjas, on distingue deux complexes principaux de dépôts quaternaires:

Le premier est représenté par des dépôts lacustre-alluviaux (Q_{3-4}^{L-al}) où dominent les couches argileuses avec des graviers et intercalations d'aleurolites et de sable. Ces roches occupent la partie centrale de la plaine de Prrenjas et se prolongent vers l'Ouest où se trouve le gisement de bentonite.

Le deuxième se trouve à l'Est et au Sud et est composé de dépôts alluviaux/colluviaux (Q^{al-pl}). Ce sont des couches greso-conglomératiques avec des graviers et un mélange d'argiles.

A la base de ces deux complexes se trouvent des argiles vertes contenant des morceaux de roches ultrabasiques anguleux. L'épaisseur maximale de ces formations quaternaires est d'environ 40 m. Elle diminue vers l'Est et l'Ouest où l'épaisseur est réduite à 2-7 m. (Figure III-1)

III-2.3. Géologie du gisement de la bentonite

Dans la colonne généralisée du gisement, nous avons distingué trois unités:

-En commençant de la surface, jusqu'à une profondeur de 4 m débute la terre végétale d'une couleur café sombre, suivie par des argiles avec beaucoup de graviers et quelques tourbes isoles;

-Sous l'unité décrite ci-dessus, se situent des dépôts argileux, parfois intercalés de sable et d'aleurolites. Leur épaisseur atteint 2 m. La couleur de ces argiles est beige café à rougeâtre. Nous observons également des couches de gravier, de sable avec des intercalations argileuses. Il y a des alternances nombreuses des faciès lithologiques avec passages d'une unité à l'autre.
-La troisième unité est représentée par des argiles bleu-vert qui se situent dans les horizons profonds réducteurs, près des contacts avec les roches ultrabasiques. L'épaisseur de ces dernières et de 2-3 m. Cette unité devient ocre par séchage à l'air.
L'épaisseur industrielle qui englobe les argiles beiges café à rougeâtre et les argiles vertes varie de 0,1 à 5 m.
Les réserves calculées sont d'environ 1 million de tonnes, l'exploitation est actuellement interrompue.
Autour du gisement, on distingue un secteur pauvre en argile et non productif où on observe des graviers et des sables prédominants.
En raison de l'activité agricole, toute la plaine a été drainée. Elle est traversée tous les 250 m, de tranchées d'écoulement de l'eau. Du côté Nord et du côté Sud, le gisement est limité par des tranchées principales d'une profondeur de plus de 3 m. Vu la faible profondeur de la nappe phréatique, l'exploitation en dessous de 1.5 m environ est difficile et devient encore plus délicate pendant la période pluvieuse.

III-2.4. Conditions de formation de la bentonite de Prrenjas

Beaucoup de bentonites dérivent de l'altération *in situ* de cendres volcaniques (Grim, 1953). Les premières définitions du terme bentonite se rapportaient à ce mode d'origine. Des études ultérieures ont montré que des argiles désignées comme bentonite sur la base de leur composition et de leurs propriétés pouvaient avoir d'autres origines. C'est le cas dans le bassin de Prrenjas.
La montmorillonite riche en magnésium ou la nontronite (Menegotto, 1982) peuvent résulter de l'altération de roches basiques-ultrabasiques, dans des conditions de faible drainage, quand le magnésium n'est pas encore lessivé. Certains sols formés sur roches basiques et ultrabasiques sont dominants en smectite avec Mg^{2+} comme principal cation échangeable (Menegotto, 1982). Si le plagioclase est absent, la smectite de ce sol est une nontronite, si le plagioclase intervient, elle peut être intermédiaire entre une nontronite alumineuse et une montmorillonite ferrifère ou un mélange des deux (Menegotto, 1982).
Dans les sols à évolution fersiallitique, le matériau parental est souvent une roche éruptive basique, où tout au moins une roche contenant une quantité assez importante de minéraux

ferro-magnésiens facilement altérables. Les minéraux argileux, dominants dans les sols, appartiennent alors à la famille des montmorillonites (Tobias et Janot, 1981).
Les dépôts quaternaires de la Plaine de Prrenjas se sont formés dans un bassin semi-ouvert où ont régné des conditions lacustres/palustres et alluviales (Dibra et Kodheli, 1979).
Ces conditions d'énergie variable ont permis, de temps en temps, le dépôt de matériaux grossiers (sables et graviers) et dans un contexte plus calme le dépôt d'argile en couches.
Ce bassin n'a pas été très profond et les dépôts ont une épaisseur maximale de 40-50 m. L'amincissement est graduel vers l'Ouest tandis que, vers l'Est il est plus brusque. La lithologie suggère pour les argiles bentonitiques une source au niveau du massif de Shebeniku. En effet, le bassin des dépôts argileux de la bentonite de Prrenjas est localisé principalement sur les roches ultrabasiques du massif ophiolitique de Shebeniku. C'est l'érosion du matériau d'altération de ces roches et des roches basiques associées qui a mené à l'accumulation des argiles de la Plaine de Prrenjas (Dibra et Kodheli, 1979).

III-2.5. Caractérisation du matériau du gisement

Pour faire une caractérisation chimique nous avons veillé à ce qu'elle soit la plus représentative possible du gisement. Pour ceci nous avons fait un prélèvement de 21 échantillons sur 7 sites de prélèvement échantillonnés en trois points sur la même verticale, selon la couleur du matériau. Un échantillon complémentaire (ER - Echantillon de Référence) a été prélevé au niveau intermédiaire.

III-2.5.1. Données chimiques

Les 21 prélèvements (7 x 3) ont été analysés chimiquement au Laboratoire d'Analyse de Matière Première du Service Géologique de l'Albanie à Tirana. L'échantillon complémentaire (ER) a été analysé au CRPG, à Nancy. La figure III-2 illustre les variations de composition chimique des matériaux. ER est l'échantillon utilisé pour les essais expérimentaux.
La moyenne des analyses chimiques de 21 échantillons prélevés et l'analyse de l'échantillon de référence sont portées dans le tableau III-1.

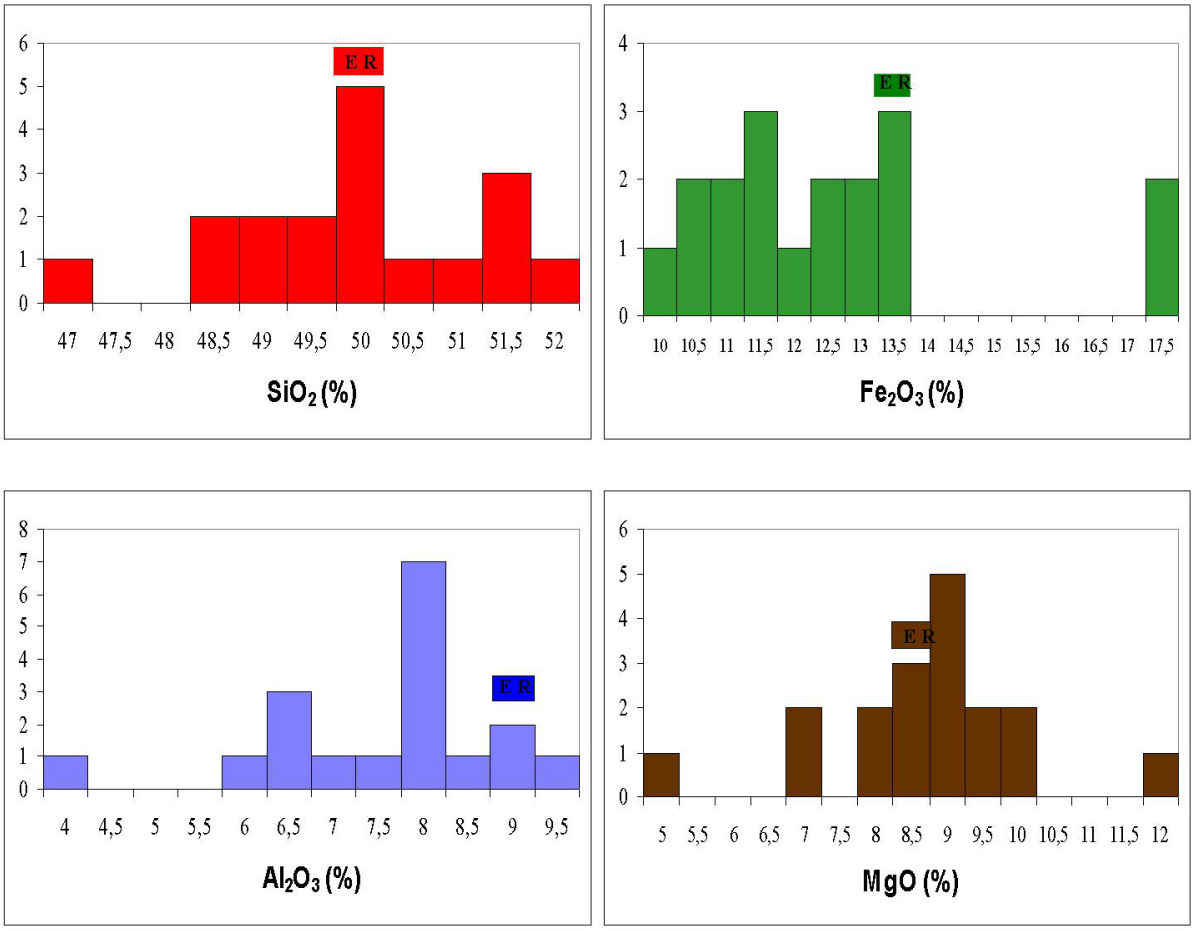


Figure III.2. Variation chimique du matériau au gisement du Prrenjas

(%)	Moyenne des 21 échantillons	Analyse de ER
SiO_2	50,01	49,76
Al_2O_3	7,64	9,65
Fe_2O_3	12,60	13,50
TiO_2	0,50	0,54
CaO	1,48	1,35
MgO	8,74	8,22
MnO	0,05	0,21
Na_2O	0,53	0,45
K_2O	0,48	0,89
P.F.	17,72	15,32

Tableau III.1. Analyse chimique moyenne pour le gisement et analyse chimique de l'échantillon de référence

La variation de composition chimique moyenne des 3 horizons prélevés selon le même verticale, dénommés du haut vers le bas A_1, A_2 et A_3, a été présentées dans la figure III-3.

Il apparaît que la couche profonde A_3 peu oxydée et de couleur bleu-vert sur le terrain se distingue peu des couches «couleur café» sus jacentes. Elle apparaît cependant un peu plus riche en magnésium et fer et plus pauvre en aluminium et en silicium.

III-2.5.2. Granulométrie

Deux sites (6 échantillons) ont fait l'objet d'analyses granulométriques avec la méthode de la pipette. La moyenne de nos analyses (Tableau III-2), est en cohérence avec les résultats d'autres auteurs (Dede, 1984).

>500µ	500-250 µ	250-100µ	100-50µ	50-20µ	20-10 µ	10-5 µ	5-2 µ	< 2 µ
3,50 %	2,50 %	6,70 %	3,90 %	4,80 %	4,60 %	4,70 %	14,00 %	55,30 %

Tableau III.2. La moyenne des analyses granulométriques du matériau.

Nous voyons que dans ce matériau la fraction <2 µm prédomine sur toutes les autres.

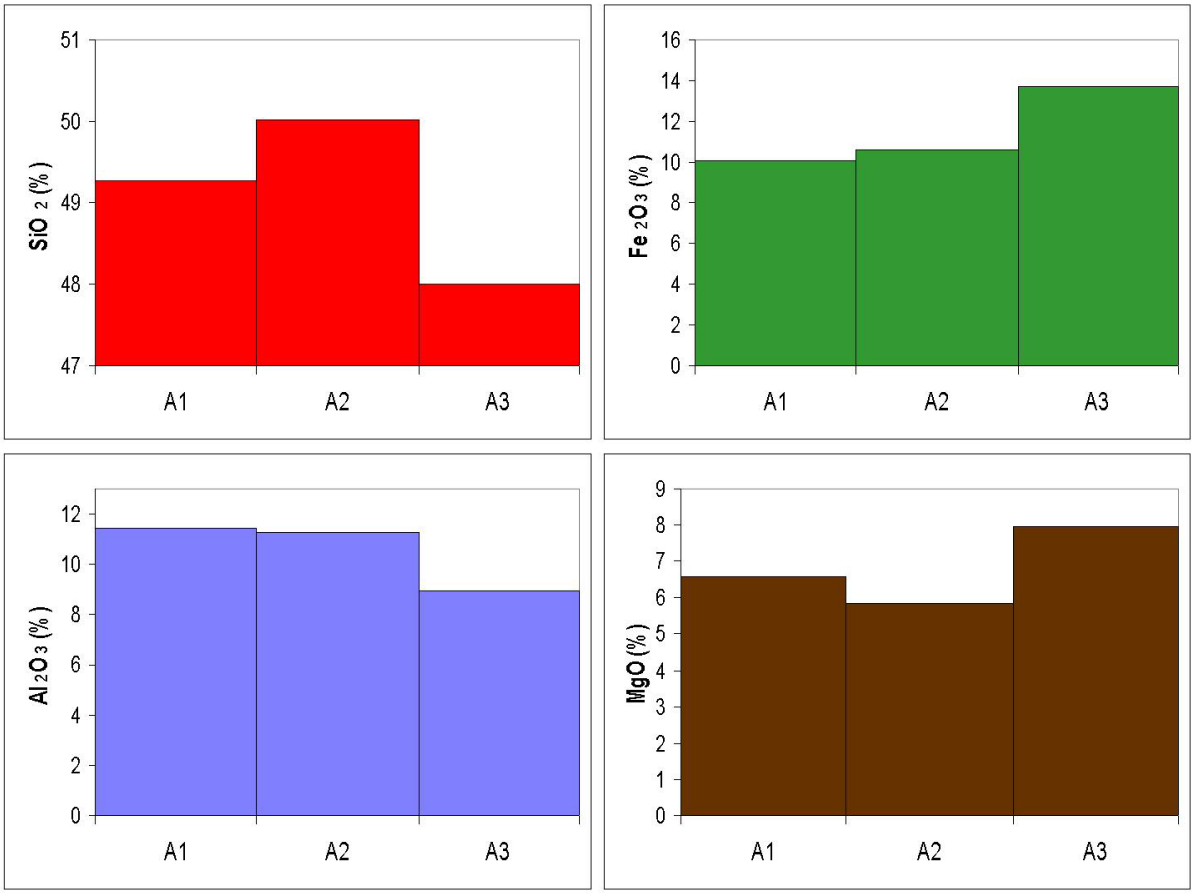


Figure III.3. Variation chimique en fonction de la profondeur

III-3. LA BENTONITE DE PRRENJAS «A L'ETAT NATUREL»

III-3.1. Préparation d'échantillons

L'argile est purifiée par séparation de la phase argileuse et des phases grossières. La séparation se base sur le principe de sédimentation différentielle – (Loi de Stockes).

L'argile est mise en suspension dans l'eau déionisée. Dans la suspension, le rapport solide/liquide est d'environ 1/10. La suspension est ensuite soumise au lavage avec agitation pendant 4-5 heures. Elle est ensuite versée dans des éprouvettes et laissée au repos pendant 2 heures. La séparation de la phase argileuse de la fraction grossière qui reste an fond se fait par siphonage. La suspension récupérée est ensuite centrifugée à 4500 tr/min pendant 20 min. Même après centrifugation, on observe encore une fraction plus grossière qui est concentrée à la bases du culot et éliminée manuellement. Ce cycle est répété deux fois. A la fin, la fraction supérieure récupérée est séchée dans l'étuve à 60°C. L'argile séchée est gardée dans un dessiccateur.

Le protocole est présenté dans la figure III-4.

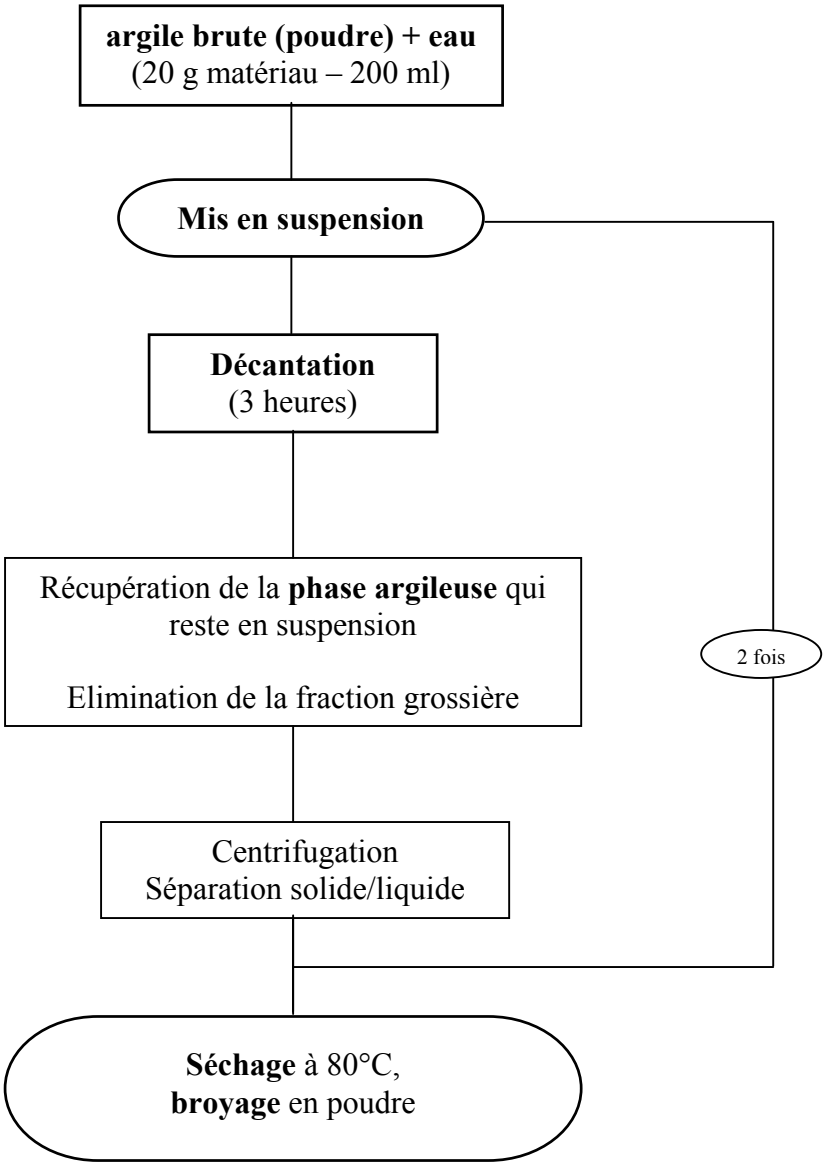


Figure III.4. Protocole expérimental de préparation de l'argile naturelle purifiée par sédimentation

III-3.2. Analyse chimique

L'analyse chimique élémentaire du matériau utilisé a été réalisée au Laboratoire du CRPG de Nancy. Elle est exprimé en pourcentages pondéraux dans le tableau III.3. Nous voyons qu'elle s'inscrit dans les fourchettes d'analyse du tableau II-12 du chapitre II. Il n'y a pas vraiment de grandes différences entre l'analyse chimique du matériau naturel purifié par sédimentation et l'analyse chimique de la fraction < 2µm, vue au chapitre précédent.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	TiO_2	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	CO^2 tot	H_2O	Total
46.33	9.95	14.23	0.43	9.08	0.43	0.19	0.5	0.18	0.83	0.03	1.04	16.73	99.97

Tableau III.3. Analyse chimique du matériau purifié par sédimentation

III-3.3. Capacité d'échange cationique et cations échangeables

La capacité d'échange cationique (CEC en meq/100 g d'argile calcinée) est de 82 meq/100 g d'argile calcinée. Elle est légèrement inférieure à de la valeur de 90 meq/100 g déterminée auparavant, pour les matériaux purifiés (<2µm) échangés Ca ou Na.

L'analyse des cations échangeables a été faite par absorption atomique (annexe 2) sur la solution. Après plusieurs essais nous avons vu que la somme des cations échangeables est toujours supérieure à la valeur de CEC mesurée. Un excès de magnésium est évident. (Tableau III-4). Cet excès observé pourrait être attribué à une dissolution partielle de phases minoritaires riches en magnésium. Malgré cela, il est évident que le principal cation en position interfoliaire est le magnésium. Le potassium et le sodium sont négligeables.

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Na^+
meq/100 g	77	23	5	3

Tableau III.4. Cations échangeables pour le matériau de Prrenjas naturel

III-4. CARACTERISATION FINE DE LA FRACTION ARGILEUSE

Après avoir fait une caractérisation préliminaire minéralogique et macroscopique de l'échantillon de Prrenjas (Chapitre II) une étude plus approfondie de la fraction argileuse aura pour objectif de:

- Clarifier l'ambiguïté qui subsiste sur la détermination des phases phyllosilicatées annexes et qui ont été détectées par la DRX
- Donner une information sur la morphologie et l'organisation du matériau aux échelles moyennes;
- Donner plus de détails sur le caractère de la phase gonflante du point de vue physico-chimique et cristallochimique.

Les caractéristiques minéralogiques principales de la fraction argileuse et quelques données macroscopiques du matériau ont été récapitulées dans le tableau III-5.

Paramètres minéralogiques (fraction <2μm)	
Surface spécifique S_T (m^2/g)	617
Capacité d'échange cationique CEC meq/100g)	92
% smectite	78
Paramètres hydromécaniques (Macroscopiques)	
Teneur en eau de la poudre à l'humidité ambiante (%)	9
Limite de liquidité (%)	90
Limite de plasticité (%)	51
Gonflement libre (ml)	6

Tableau III.5. Caractéristiques de la bentonite de Prrenjas (cf chapitre II)

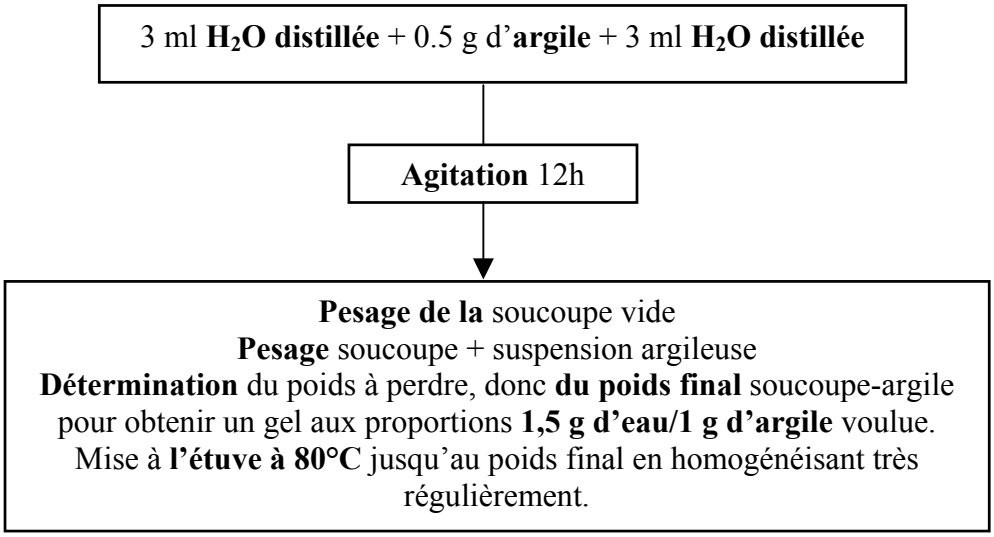
III-4.1. Caractérisations à forte teneur en eau

L'étude a été faite dans le but de compléter la caractérisation minéralogique. Elle permet d'avoir une connaissance plus approfondie de la composition de la phase phylliteuse et de préciser la morphologie, la microtexture et la structure des phases en présence (Pons, 1980; Tessier, 1984; Ben Rhaiem, 1999). Nous utiliserons la Microscopie Electronique à Transmission (MET) pour mieux connaître les phases présentes mais aussi pour avoir une idée sur la forme et l'arrangement mutuel des particules. La Diffusion aux Petits Angles (DPAX) sera utilisée pour caractériser plus finement la structure et l'épaisseur des particules. L'étude sera effectuée à la fois sur l'argile à l'état naturel (le même chapitre) et la fraction < 2μm (Chapitre II) du matériau purifié échangé-Ca, sous forme de gel.

III-4.1.1. Préparation des échantillons

Pour étudier l'argile à fort état d'hydratation, le matériau est mis sous forme de gel.

Le protocole d'obtention du gel est présenté dans le schéma ci-dessous:



III-4.1.2. Etude par la Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Nous avons utilisé la Microscopie Electronique à Transmission dans le but:

-De déterminer la nature des phases phylliteuses qui accompagnent la smectite

-De préciser la morphologie des constituants du matériau. En particulier, cette approche permet d'accéder à la taille des particules, à leur extension latérale, et à leur arrangement mutuel aux fortes teneurs en eau, La description du principe d'utilisation de MET et la méthode de dépouillement sont données dans l'annexe 2

Rappelons que les clichés de MET considérés comme des représentations ponctuelles de la bentonite ont une valeur qualitative.

Tout le travail de Microscopie Electronique a été fait au CRMD avec Mr. Christian Clinard.

III-4.1.2-a. Technique de préparation (Technique d'inclusion)

Lors des observations en MET, les échantillons sont soumis à un vide très poussé qui n'est pas compatible avec la préservation de l'organisation des échantillons à l'état humide. Il est donc, nécessaire de substituer à l'eau une résine, afin de conserver au maximum l'organisation initiale du système argile-eau.

Les échantillons que nous avons étudiés en microscopie sont sous forme de pâte. La phase d'inclusion doit permettre d'une part de conserver l'organisation de ces pâtes et d'autre part de les indurer pour pouvoir y réaliser des coupes ultrafines. Pour observer les systèmes argile-

eau en microscopie électronique, Tessier (1984), a adopté une technique dérivée de celle utilisée par les biologistes. La méthode consiste à échanger progressivement l'eau contenue dans le système par des solvants puis par une résine Epoxy en milieu liquide. L'échange est réalisé en trois étapes:

1)-A l'état de contrainte désiré, les échantillons placés dans un conteneur poreux sont plongés dans de l'acétone fraîchement distillée. L'opération est répétée quatre fois;

2)-Au terme de cette première étape, on échange l'acétone par des mélanges acétone-oxyde de propylène de plus en plus concentrés en oxyde de propylène;

3)-Le dernier échange est réalisé avec un mélange en proportions égales d'oxyde de propylène et de résine (Tessier, 1984). On laisse ensuite évaporer l'oxyde de propylène pendant une nuit pour aboutir à un système argile-résine liquide pure.

Au terme de ce dernier échange, la résine est mise à polymériser pendant au moins 48 heures dans une étuve à 70°C. Une fois inclus, les échantillons sont coupés à l'aide d'un ultramicrotome (Reichert, ultracut E). Les coupes ont une épaisseur de l'ordre de 500 Å. Pour la smectite, la distance interfoliaire est de l'ordre de 15 Å alors que la distance moyenne déterminée par la DRX est de 19 Å. Il est clair que les solvants organiques utilisés au cours de l'inclusion limitent le gonflement interfoliaire. En revanche, la phase d'inclusion conserve à la fois la taille des particules et l'arrangement mutuel de ces unités (Tessier, 1987; Pons *et al*., 1987).

<u>Méthode de dépouillement</u> Les clichés réalisés permettent de mesurer le paramètre d (distance entre les feuillets). Sur le cliché nous mesurons la distance entre les deux franges en mm. En considérant le grandissement, on fait la conversion en Å. La périodicité des franges qu'on observe donne la distance interfoliaire apparente.

III-4.1.2-b. Résultats. Déterminations des phases – Morphologie des particules

Pour déterminer les phases qui accompagnent la phase de smectite nous avons travaillé sur la fraction < 2mm échangée calcique.

Sur les clichés 2 et 12 nous observons des *oxy/hydroxydes de fer*. Ces minéraux de petite taille sont étroitement associés à l'argile et difficilement éliminables au cours de la phase de purification.

Sur l'ensemble des clichés réalisés, nous avons pu confirmer que la phase majoritaire de ce matériau est la smectite.

<u>Autres phases</u>

Outre la smectite, nous observons:

Une phase à 10 Å. Observée sur certains clichés, elle a été attribuée à l'illite. Ces particules apparaissent sous deux formes: i) Dans le cas le plus fréquent, la phase d'illite est interstratifiée avec la smectite sous forme des petites particules incluses dans la smectite (clichés 1,2); ii) Des particules libres, typiques d'une illite bien organisée (clichés 3), mais qui sont très minoritaires.

Donc, en général, l'illite est entourée de feuillets de smectite. Rappelons qu'on attribuant a l'illite la teneur en K_2O de l'analyse chimique, le pourcentage d'illite est compris entre 7 et 15%

Plusieurs phases à 7 Å.

1) Une faible quantité de kaolinite ségrégée a été observée.

2) Parmi les phases à 7 *Å,* l'une prédomine. Les particules représentatives de cette phase figurent dans les clichés 4 et 5. Par leur morphologie, ces particules ne ressemblent pas du tout à la kaolinite. De plus, l'analyse chimique ponctuelle (EDAX) des particules, présentée dans le tableau III-6, le confirme.

Cette phase riche en magnésium et en silicium, peut être déterminé comme étant de l'antigorite.

Element	% atomique	
	4	5
Mg	40,92	53,29
Al	0,61	0,92
Si	54,85	43,82
K	0	0,0
Ca	0	0,15
Fe	2,98	1,84
Total	100	100

Tableau III.6. Analyse chimique ponctuelle (EDAX) des clichés 4 et 5.

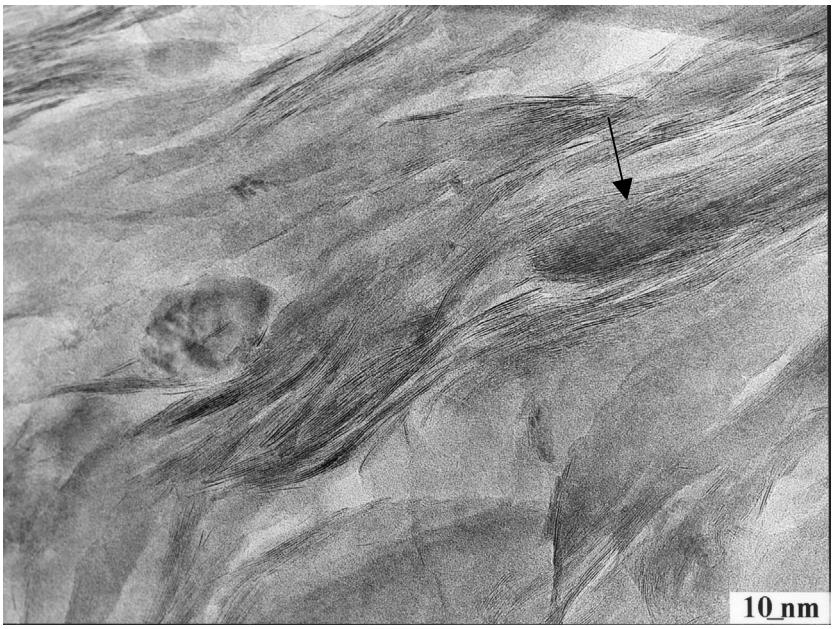
3) Le cliché 12 montre une autre phase à 7 Å qui n'est pas non plus de la kaolinite. Il s'agit d'une particule à forme bien caractéristique d'halloysite.

-*Une phase chlorite.* En faible quantité nous observons aussi des particules isolées, d'une distance de l'ordre de 14 Å, d'aspect très rigide, typique d'une chlorite (Cliche 6, 7, 8). L'analyse EDAX de ces particules est donné dans le tableau III-7.

Elément	% atomique	
	6	8
Mg	14,71	16,62
Al	23,66	19,89
Si	40,54	24,56
K	0,26	0,20
Ca	0,52	0,46
Fe	20,32	38,29
Total	100	100

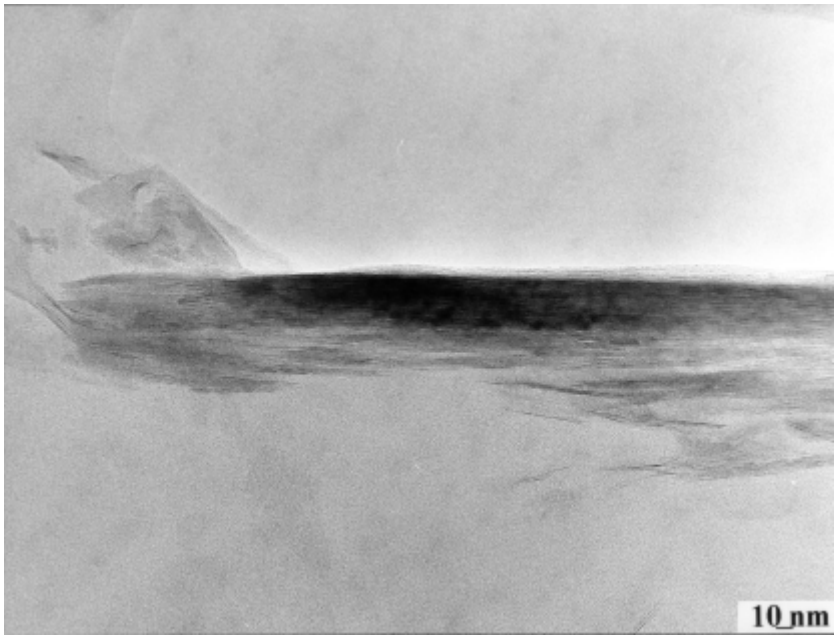
Tableau III.7. Analyse chimique ponctuelle (EDAX) des clichés 6 et 8.

Cliché 1..
Argile de Prrenjas
Phase d'illite (flèche)



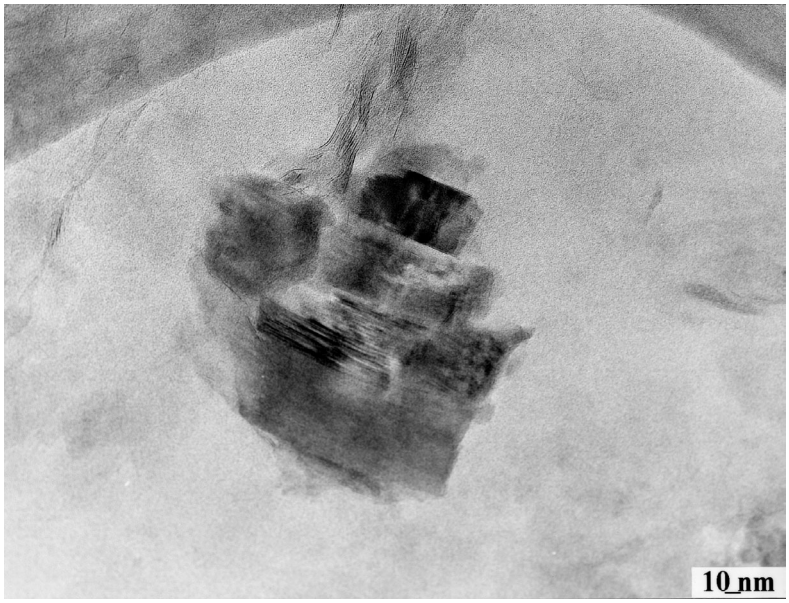
Cliché 2.
Argile de Prrenjas
Phase d'illite (flèche)

Cliché 3.
Argile de Prrenjas
Phase d'illite



Cliché 4.
Argile de Prrenjas
Phase d'antigorite

Cliché 5.
Argile de Prrenjas
Phase d'antigorite



Cliché 6.
Argile de Prrenjas
Phase de chlorite (flèches)

Cliché 7.
Argile de Prrenjas
Phase de chlorite

Cliché 8.
Argile de Prrenjas
Phase de chlorite (flèches)

III-4.1.3. Etude par Diffusion des Rayons X aux petits angles (DPAX)

L'interaction des rayons X avec les systèmes argile+eau conduit à définir une unité structurale constituée de feuillets interférents que l'on dénomme particule. De l'étude par DPAX, nous pourrons déduire des informations statistiques sur la taille et la structure interne des empilements dans une direction perpendiculaire au plan des feuillets.

Le dispositif expérimental de la méthode est donné dans l'annexe 2.

L'étude a été effectuée à la fois sur l'argile magnésienne à son état naturel (paragraphe III, le même chapitre) et la fraction < 2µm (Chapitre II) échangée-Ca, sous forme de gel.

III-4.1.3-a. Méthode d'interprétation

Dans le cas des systèmes argileux gonflants, Pons (1981), a montré qu'il était nécessaire d'utiliser la méthode qui consiste à comparer l'intensité expérimentale à l'intensité théorique obtenue à partir d'un modèle structural. Ce modèle est basé sur la notion de particule et de structure interne à cette particule (Pons *et al*., 1981; Ben Rhaiem *et al.,* 1987; Touret *et al.*, 1990, Gaboriaux,1991; Faisandier *et al.,* 1998).

Dans le cas des phyllosilicates 2:1, les éléments essentiels de toutes les structures sont les feuillets. Une particule consiste alors en l'empilement de M feuillets parallèles; le cas limite est celui où M=1 correspond à des feuillets isolés (Pons *et al*., 1981).

Deux types de systèmes peuvent être rencontrés: ceux que nous appellerons « homogènes » et ceux que nous appellerons «hétérogènes» par analogie avec les interstratifications illite-smectite ou kaolinite-smectite (McEwan, 1958; Reyonolds et Hower, 1970; Reynolds, 1980, Gaboriau, 1991).

Les systèmes «homogènes» sont constitués d'une phase gonflante unique. Dans le cas de systèmes «homogènes» à forte teneur en eau (smectite Na ou Ca), il est bien connu que les distances entre feuillets premiers voisins peuvent être différentes d'un feuillet à l'autre à l'intérieur d'une même particule (Pons *et al*., 198; Ben Rhaiem *et al*., 1987; Gaboriau, 1991; Faisandier *et al*., 1998). Le passage d'un feuillet à son premier voisin est alors défini par r translations différentes d_i affectées des probabilités p_i (Méring, 1949; McEwan, 1958; Besson, 1980; Pons, 1980; Reynolds, 1980; Drits et Tchoubar, 1990). La fonction de distribution des distances $p_i(d_i)$ permet alors de caractériser le degré d'ordre à l'intérieur des particules de M feuillets (Saez-Aunnon *et al.,* 1983; Ben Rhaiem *et al.,* 1986; Gaboriau, 1991; Faisandier *et al*., 1998).

Dans les cas des systèmes «hétérogènes» à forte teneur en eau, la particule de M feuillets parallèles consiste en; i) une phase gonflante à l'intérieur de laquelle les distances entre

feuillets premiers voisins peuvent être différentes d'un feuillet à l'autre; ii) une phase non hydratable pour laquelle et quel que soit le contenu en eau, il n'y a qu'une seule distance entre feuillets premiers voisins. Dans le cas des illites, cette distance est de 10 Å.

Dans le cas général, le modèle de structure utilisé tient compte d'une interstratification entre une phase gonflante et une phase non gonflante.

En supposant que: i) les feuillets ont une grande extension dans leur plan et que les particules ont toutes les orientations dans l'espace; ii) la distribution des distances au sein de la phase gonflante est totalement aléatoire et iii) les feuillets au sein de la phase gonflante ont même facteur de structure (celui d'un feuillet hydraté à deux couches d'eau), l'expression matricielle de l'intensité diffractée par un tel modèle structural est donnée par l'expression (Plançon, 1981; Gaboriau, 1991; Faisandier *et al*., 1998).

$$I(s) = \frac{1}{s^2} \sum_M \alpha(M)\mathrm{Spur} \times \left\{ \mathrm{Re}\left\{ [F][W]\left\{ [I] + 2 \sum_n \left(\frac{M-n}{M} \right) [Q]^n \right\} \right\} \right\} \qquad \text{(III.1)}$$

Où:

s le module du vecteur de diffusion (s =2 sin θ/λ);

α(M) la distribution du nombre de feuillets par particule;

R signifie la somme des termes diagonaux de la matrice réelle;

M le nombre de feuillets par particule;

N un entier variant de 1 à M;

[F] la matrice des facteurs de structure;

[I] la matrice unité;

[W] la matrice diagonale des abondances des deux phases (gonflante et non gonflante), et

[Q] la matrice traduisant les interférences entre feuillets premiers voisins.

[Q], [F], et [W] ont les formes suivantes;

$$[Q] = \begin{vmatrix} P_{s,s} \sum_i p_i \exp(2i\pi s d_i) & P_{s,col} \sum_i p_i \exp(2i\pi s d_i) \\ P_{col,s} \exp(2i\pi s d_{col}) & P_{col,col} \exp(2i\pi s d_{col}) \end{vmatrix} \qquad \text{(III.2)}$$

$$[F] = \begin{vmatrix} F_s^* F_s & F_s^* F_{col} \\ F_{col}^* F_s & F_{col}^* F_{col} \end{vmatrix} \quad \text{(III.3)}$$

$$[W] = \begin{vmatrix} W_s & 0 \\ 0 & W_{col} \end{vmatrix} \quad \text{(III.4)}$$

où W_s et W_{col} sont respectivement, les abondances de la phase «gonflante» et de la phase «non gonflante»; F_s et F_{col} les facteurs de structure des phases «gonflantes» et «non gonflantes»; d_i les r distances possibles dans la phase gonflante; pi la probabilité de passage d'un feuillet d'épaisseur d_i dans la phase gonflante à un autre feuillet premier voisin de cette phase; d_{col} la distance correspondant à la phase non gonflante; $P_{col,s}$ est la probabilité de passage entre un feuillet de la phase non gonflante et un feuillet de la phase gonflante ($P_{s,s}$, $P_{s,col}$ et $P_{col,col}$) sont définis de la même façon).

Pour la phase «gonflante» il est alors possible de définir la distance moyenne $\overline{d}$ et le paramètre de désordre (Pons, 1980; Saez-Aunon *et al.,* 1983; Gaboriau, 1991; Faisandier *et al.,* 1998).

Pour une distribution des distances $p_i(d_i)$ donnée à l'intérieur de la phase gonflante, les valeurs des paramètres indépendants W_s et $P_{s,ns}$ permettent de calculer tous les cas possibles d'interstratification.

Dans le cas de l'illite, l'analyse des courbes théoriques obtenues en faisant varier ces deux paramètres (Faisandier *et al.*, 1998) montre clairement que l'absence de réflexion correspondant à la phase «non-gonflante» (illite) ne signifie pas qu'il y a absence d'illite).

III-4.1.3-b. Résultats expérimentaux

Les calculs et les comparaisons entre les courbes théoriques et expérimentales ont été réalisé en utilisant les facteurs et paramètres angulaires suivants:

Type de montage	*Transmission*
2θ départ	*0,3°*
delta 2θ	*0,02°*
Nombre de points	*461*
Longueur d'onde	*1,5405*

Dans le cas de l'échantillon de Prrenjas, nous avons vu (Microscopie Electronique à Transmission) qu'il y avait présence d'illite (phase «non gonflante») dans une proportion comprise entre 7 % et 15 %.

Pour cet échantillon nous avons adapté le modèle correspondant à un système hétérogène comprenant une phase gonflante et une phase «non gonflante».

Dans notre modèle, nous avons tenu compte, en outre, de la présence d'une porosité lenticulaire interne aux particules. Cette porosité lenticulaire se traduit par des distances entre feuillets supérieures à 25 Å (Ben Rhaiem *et al*., 1986; Gaboriau, 1991, Faisandier *et al.,* 1998).

Pour l'échantillon naturel (magnésien) sous forme de gel, le meilleur accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale est présenté dans la figure III-5. Les paramètres structuraux et texturaux déduits de l'analyse de l'enregistrement sont indiqués dans le tableau III-8.

Pour l'échantillon échangé Ca (fraction< 2mμ), sous forme de gel, le meilleur accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale est présenté dans la figure III-6. Les paramètres structuraux et texturaux déduits de l'analyse de l'enregistrement sont indiqués dans le tableau III-9.

L'analyse des résultats montre qu l'on a:

a) La présence d'une phase «non-gonflante» (illite) dans une proportion en accord avec le taux de potassium non échangeable et avec l'image de microscopie électronique;
b) Une valeur élevée du paramètre de désordre qui traduit un fort désordre au sein de la seule phase gonflante;
c) Pour l'échantillon échangé Ca, un paramètre de désordre légèrement plus faible.
d) Un nombre de feuillets par particule relativement faible;

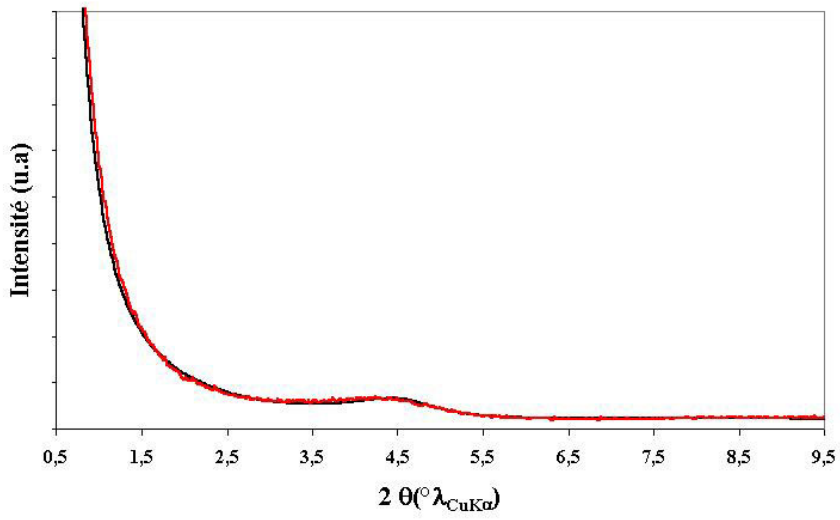


Figure III.5. Comparaison entre la courbe théorique et expérimentale de DPAX de l'argile de Prrenjas à forte teneur en eau (en rouge courbe théorique et en noir courbe expérimentale) pour l'échantillon naturel (magnésien)

Caractérisation de la particule moyenne								
Nombre de feuillets moyen par empilement								M = 14
Distribution du nombre de feuillets								Gaussienne
Phase gonflante								89 %
Phase non gonflante								11 %
Nature de l'interstratification entre les deux phases								Aléatoire
Distribution de distances de la phase « gonflante »								
	2c	3c	4c	Porosité lenticulaire				
di	15,35 Å	18,35 Å	21,55 Å	25 Å	30 Å	35 Å	40 Å	45 Å
pi	17,9 %	38,0 %	24,5 %	5,1 %	4 %	4,1 %	4,2 %	2,2 %
Paramètres statistiques liés à la seule phase gonflante								
$\overline{d} = 21{,}573$ Å				$\delta^2/(d)^2 = 0{,}103$				

Tableau III.8. Paramètres structuraux et texturaux déduits de l'analyse des courbes de DPAX pour l'échantillon naturel à forte teneur en eau.

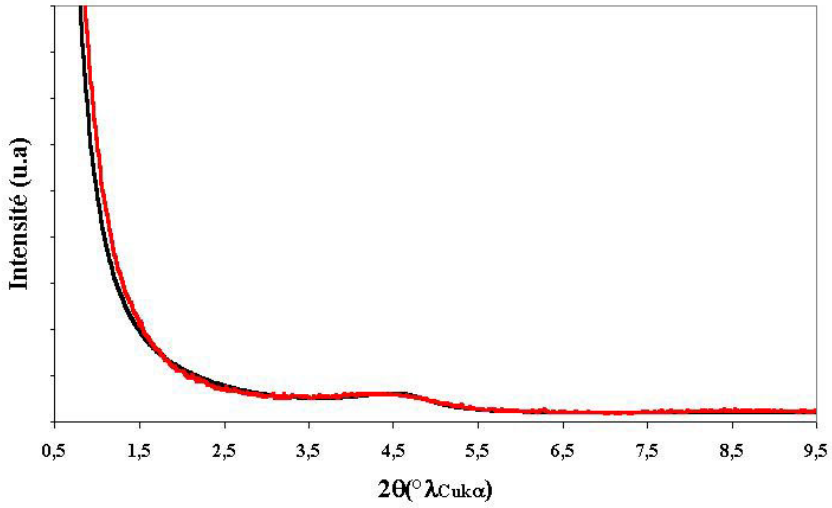


Figure III.6. Comparaison entre la courbe théorique et expérimentale de DPAX de l'argile de Prrenjas à forte teneur en eau (en rouge courbe théorique et en noir courbe expérimentale) pour l'échantillon échangé Ca

Caractérisation de la particule moyenne								
Nombre de feuillets moyen par empilement							M = 14	
Distribution du nombre de feuillets							Gaussienne	
Phase gonflante							89 %	
Phase non gonflante							11 %	
Nature de l'interstratification entre les deux phases							Aléatoire	
Distribution de distances de la phase « gonflante »								
	2c	3c	4c	Porosité lenticulaire				
di	15,35 Å	18,35 Å	21,55 Å	25 Å	30 Å	35 Å	40 Å	45 Å
pi	17,8 %	36,6 %	26,2 %	4,8 %	3,5 %	3,5 %	3,4 %	1,1 %
Paramètres statistiques liés à la seule phase gonflante								
$\overline{d} = 21{,}457$ Å				$\delta^2/(d)^2 = 0{,}093$				

Tableau III.9. Paramètres structuraux et texturaux déduits de l'analyse des courbes de DPAX pour l'échantillon échangé Ca à forte teneur en eau.

III-4.1.4. Morphologie de la phase smectite (MET et DPAX)

Les observations au MET et l'analyse par DPAX de la phase smectite, effectuées d'une part sur l'échantillon naturel, d'autre part sur l'échantillon purifié échangé Ca, conduisent aux conclusions suivantes:

Une phase «non-gonflante»-l'illite est présente dans la phase de smectite sous forme interstratifiée. Le pourcentage de cette phase, non directement détectable par DRX, a été estimé à 11% par DPAX (en accord avec le pourcentage du potassium non échangeable dans l'analyse chimique Chapitre II).

Phase smectite naturelle magnésienne (clichés 9, 10, 11). Sur l'ensemble des clichés, nous observons une texture très particulière pour une phase smectite. Elle est caractérisée par un assemblage de petites particules constituées d'un nombre limité de feuillets. Globalement, nous n'avons pas d'individualisation des particules mais, plutôt une association de celles ci. *Ces petites particules sont connectées entre elles pour former des unités de plus grandes tailles, que nous appellerons microagrégats dont la taille (extension latérale) ne dépasse pas 0,7µm* (Figure III-7). A l'intérieur de ces microagrégats on ne voit pas une réelle porosité, au sens de discontinuité de matière telle qu'on peut l'observer dans des échantillons de type Wyoming (Gaboriau, 1991; Ben Rhaiem *et al.,* 1999). (Figure III-7; Clichés 9, 10, 11)

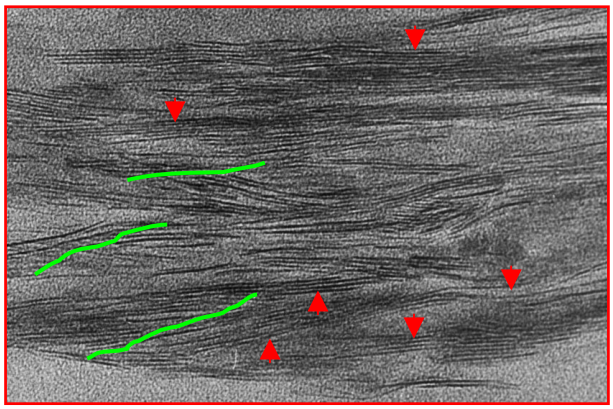


Figure III.7. Détail du cliché 9 pour montrer de plus près un microagrégat.

Les feuillets des petites particules qui constituent ces microagrégats (voir les flèches, figure III-7) sont courts (faible extension latérale) et très rigides. La figure III-8 présente la variation des extensions latérale des particules faites sur un ensemble de 13 clichés. En moyenne, cette extension varie entre 0,1 et 0,2 µm. Au sein de ces agrégats, les particules sont, en majorité, associées face-face, mais ce qui est particulier à cette smectite ce sont des association bord-face (ligne verte, figure III-7), beaucoup plus nombreuses que pour une Wyoming «classique». Les associations de particules laissent apparaître des zones de discontinuité dans leur plan. Les associations face-face et bord-face se font par des zones fortement perturbées.

La valeur du paramètre de désordre ($\frac{\overline{(\delta 2)}}{\overline{(d)2}}$) déterminée à partir de l'analyse des courbes de DPAX montre l'existence d'un fort désordre dans l'empilement des feuillets constituant ces particules. Une statistique faite sur un ensemble de 13 clichés de MET, montre que ce nombre de feuillets varie de 5 à 20. La figure III-9 présente cette variation.

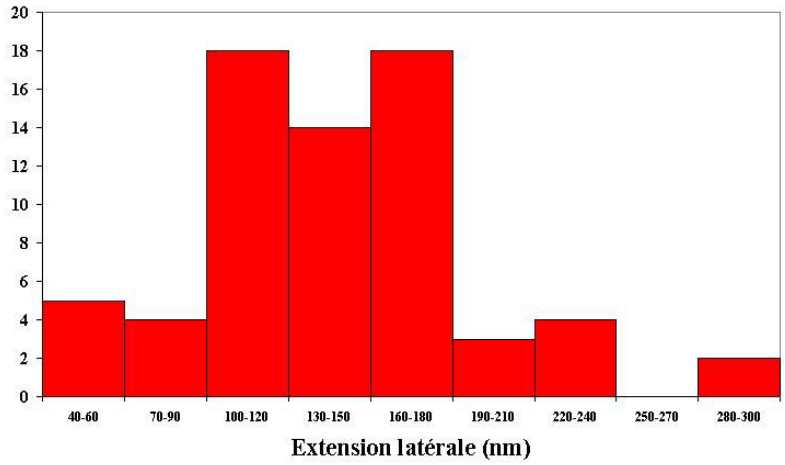


Figure III.8. Variation d'extension latérale des particules dans l'ensemble des cliches de MET

En moyenne le nombre de feuillets observés au MET est de 12, ce qui est cohérent avec le nombre de feuillets moyen trouvé en DPAX (14).

La phase smectite échangée Ca (clichés 12, 13, 14). Une étude sur la morphologie à la fois sur l'échantillon naturel et l'échantillon échangé Ca, nous à paru intéressante, d'abord pour mieux caractériser le matériau, mais aussi pour voir l'effet de l'échange ionique (Mg→Ca) sur la morphologie du matériau.

Les résultats de DPAX (Figure III-6 et le tableau III-7) et les clichés de MET (12, 13, 14) ne montrent pas de grandes différences du point de vue morphologique par rapport à l'échantillon naturel. On garde la texture de microagrégats constitués de petites particules d'un petit nombre de feuillets et de faible extension latérale. Il n'y a pas de différences notables du nombre de feuillets par particules par rapport à la smectite. L'échange ionique Mg→Ca ne semble pas avoir modifié de façon importante la morphologie de l'échantillon. Cependant, dans le cas de l'échantillon échangé Ca, nous remarquons que les particules semblent mieux définies (feuillets plus parallèles). Ceci peut être parallélisé avec diminution du paramètre de désordre obtenue en DPAX.

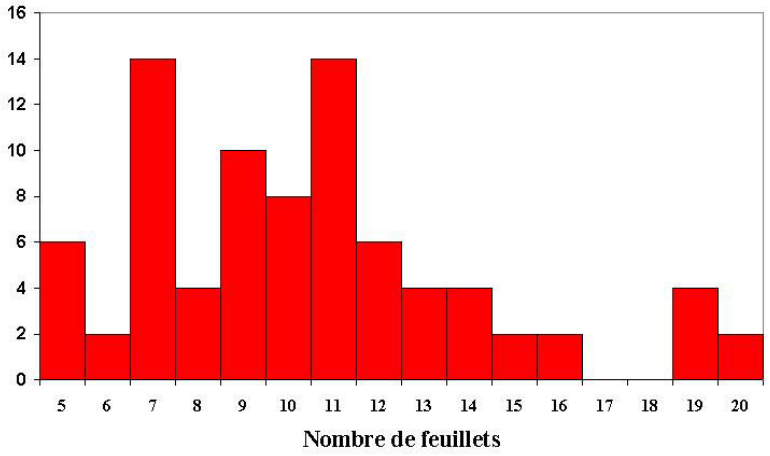


Figure III.9. Variation du nombre de feuillets dans l'assemble des clichés de MET

III-4.2. Caractérisation physico-chimique et cristallochimique

A partir des informations précédentes, nous connaissons, déjà, la phase smectitique dans la composition minéralogique et son pourcentage volumique. Dans ce paragraphe, nous tenterons de donner des précisions sur la répartition des charges et, aussi, de compléter les données physico-chimiques sur la phase gonflante. Pour cela nous avons travaillé avec la fraction < 2µm échangée Ca et Na.

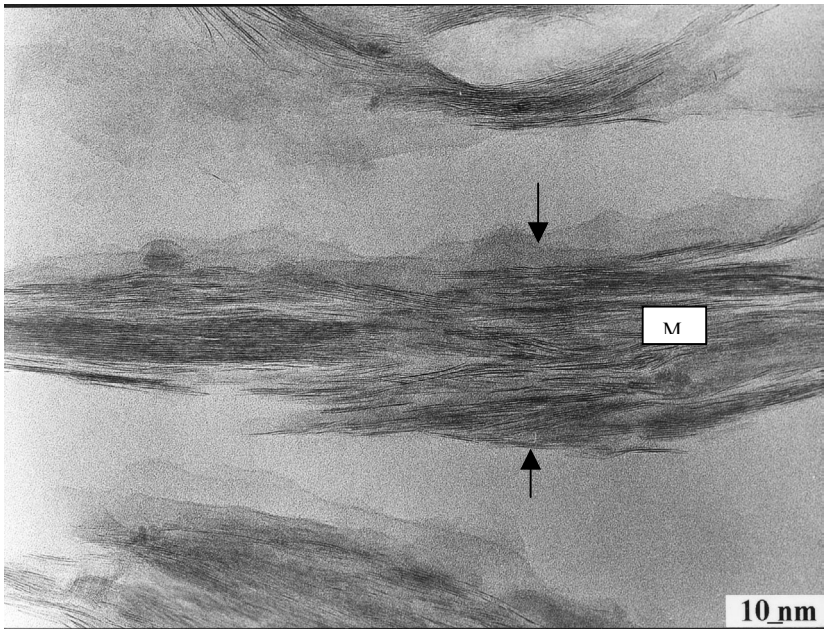
III-4.2.1. Effet Hofmann-Klemen

III-4.2.1-a. Généralités sur l'effet Hofmann-Klemen

L'effet Hofmann–Klemen correspond à la migration du lithium interfoliaire sous l'effet d'un chauffage modéré vers les cavités octaédriques vacantes de la couche octaédrique d'une phyllite dioctaédrique (Hofmann et Klemen, 1950; Glaeser et Méring, 1967; Calvet et Prost, 1970; Ben Haj Amara *et al.,* 1987). Les cations Li s'incorporent ainsi au feuillet dont la capacité d'échange décroît. En effet, Hofmann et Klemen (1950), ont montré qu'une montmorillonite dont la capacité d'échange est saturée par du lithium perd, après un chauffage à 250°C, la quasi-totalité de sa capacité d'échange. Glaeser et Méring (1967) ont constaté que cet effet ne se produit pas avec l'hectorite qui est trioctaédrique et n'a donc pas de lacunes en couches octaédriques. Le pouvoir de solvatation se conserve intégralement pour la beidellite de Rupsroth alors que sa capacité d'échange décroît de plus de moitié (environ la moitié de sa capacité d'échange étant tétraédrique).

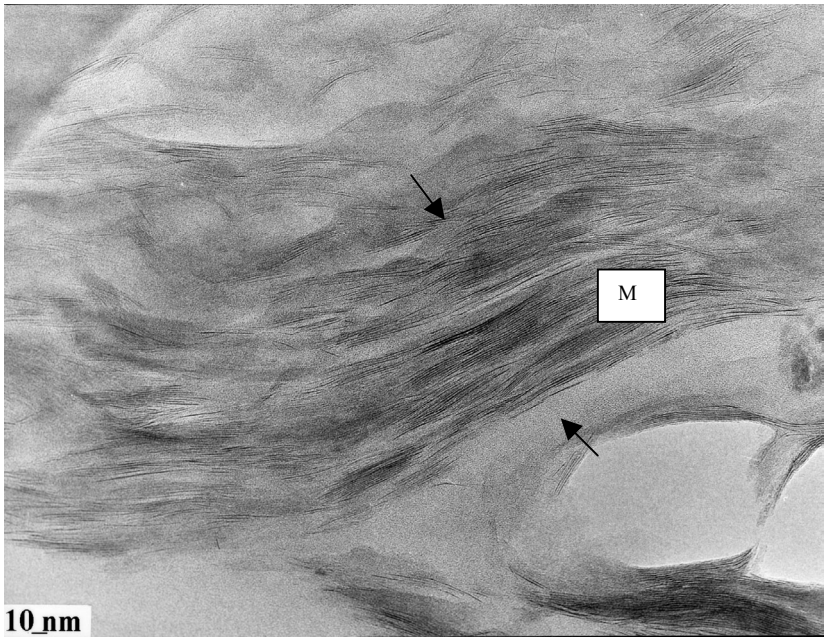
Cliché 9.
Argile de Prrenjas
Phase de smectite

M= Microagrégat (flèches)



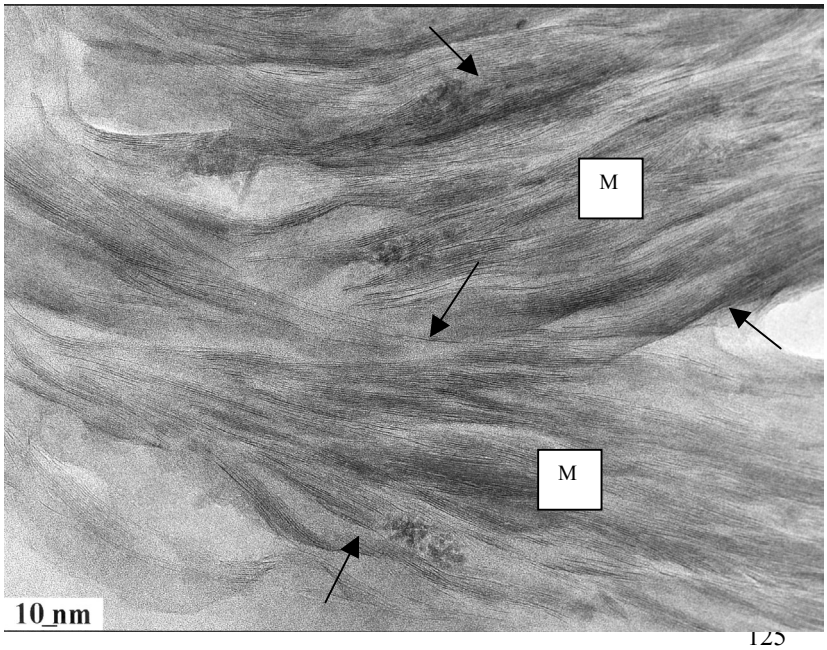
Cliché 10.
Argile de Prrenjas
Phase de smectite

M= Microagrégat (flèches)



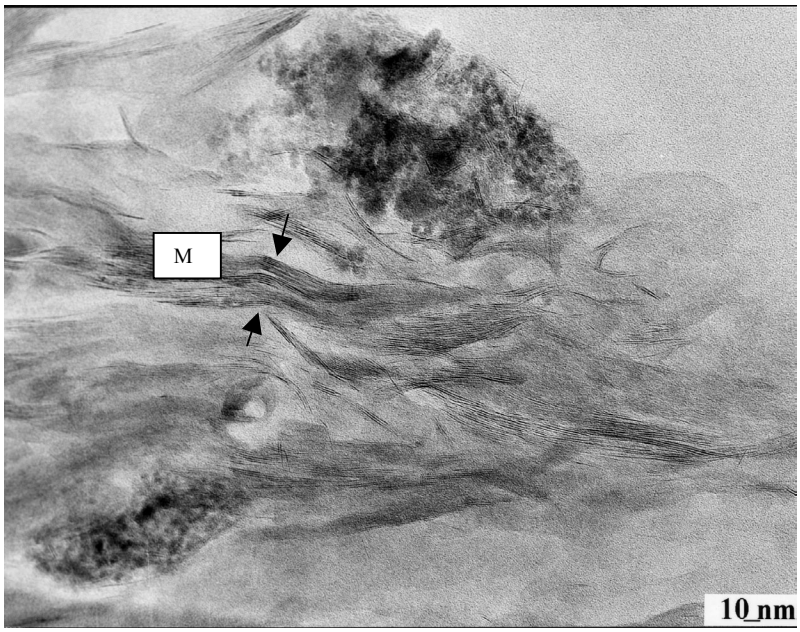
Cliché 11.
Argile de Prrenjas
Phase de smectite

M= Microagrégat (flèches)



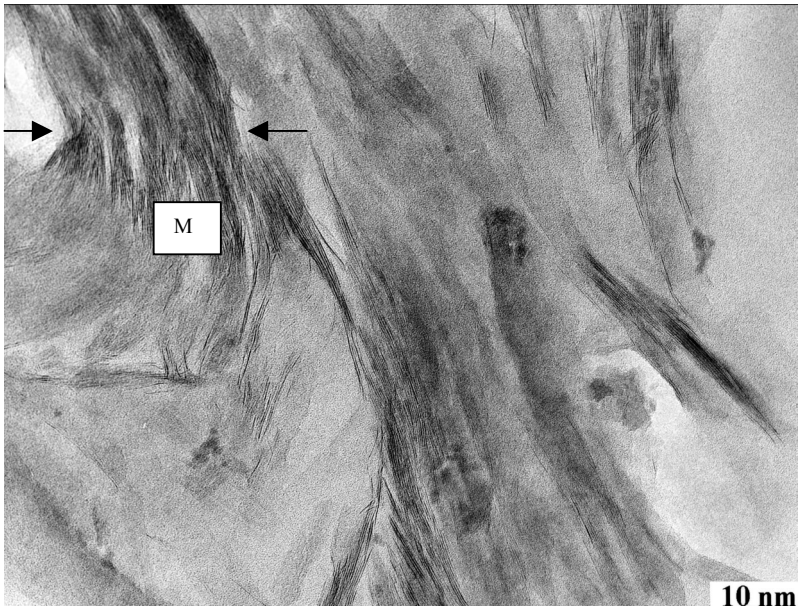
Cliché 12.
Argile de Prrenjas
Phase de smectite échangée Ca

M = Microagrégat (flèches)



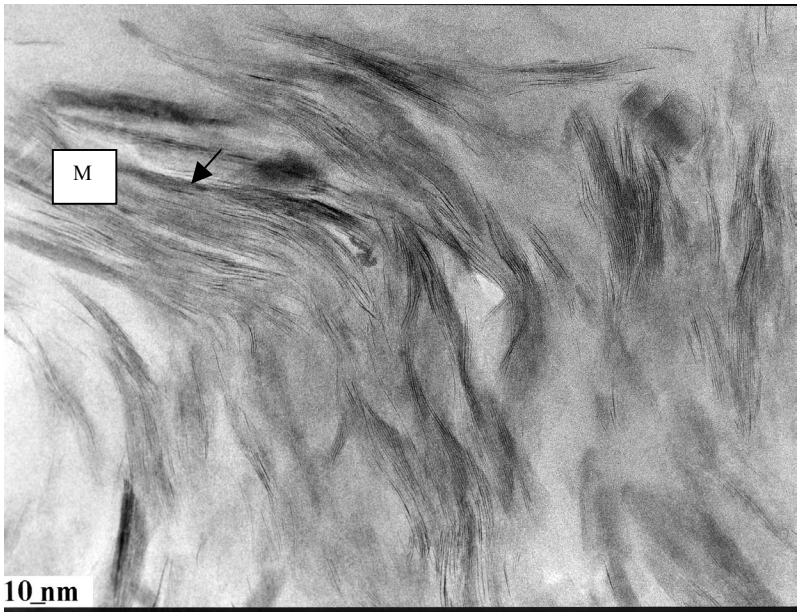
Cliché 13.
Argile de Prrenjas
Phase de smectite échangée Ca

M = Microagrégat (flèches)



Cliché 14.
Argile de Prrenjas
Phase de smectite échangée Ca

M = Microagrégat (flèches)



En résumé, l'effet Hofmann–Klemen est observable dans les conditions suivantes:

- la CEC du minéral est saturée par un cation de faible rayon ionique ($r(Li^+)$= 0,68 Å);
- la charge du feuillet est à localisation octaédrique;
- le minéral est caractérisé par la présence de lacunes octaédriques (feuillets du type dioctaédrique).

Nous avons mis à profit ce test pour estimer le caractère tétraédrique ou octaédrique de la charge de l'échantillon étudié. Pour cela, nous avons saturé la CEC de l'échantillon purifié par du lithium et nous avons mesuré la CEC avant et après chauffage à 250°C.

III-4.2.1-b. Résultats expérimentaux

Au total, nous avons déterminé les CEC des échantillons bruts et purifiés échangés sodiques et calcique (cf. chapitre précédent). L'échange lithique avant et après chauffage à 250°C (Effet Hofmann-Klemen) a été effectué. Dans le cas des argiles de référence, la capacité d'échange résiduelle est comprise entre 10 et 20% de la capacité d'échange initiale. Glaeser et Mering (1967) ont montré qu'une fraction non négligeable de cations Li échappe à la migration, ce qui conduit à surestimer les charges tétraédriques. Ces auteurs ont montré que des montmorillonites vraies (sans charges tétraédriques) homoioniques Li conservaient après chauffage entre 10 et 20 % de leur capacité d'échange initiale. La capacité d'échange résiduelle de notre échantillon après chauffage à 250°C est de l'ordre de 50% de la capacité d'échange initiale. Sachant que la perte de CEC, après chauffage, est due à la fraction de la charge située en couche octaédrique, les valeurs de CEC résiduelles indiquent un caractère beidellitique.

Dans le tableau III-10 nous avons réuni:

-La capacité d'échange de l'échantillon purifié échangé Na et Ca;

-La capacité d'échange de l'échantillon échangé Li, avant et après chauffage à 250°C permettant le calcul du pourcentage de substitution tétraédrique.

Echantillons purifiés-Na;-Ca;-Li avant chauffage CEC (meq/100g)			Echantillons-Li Chauffé 250°C CEC (meq/100g)	% substitutions tétraédriques
Na	Ca	Li		
95	92	91	40	44

Tableau III.10. Valeurs des CEC de la bentonite de Prrenjas avant et après chauffage à 250°C

L'examen de ce tableau, montre pour le matériau de Prrenjas purifié Na et Ca, des valeurs des CEC élevées, comparables à celle de l'argile du Wyoming.

III-4.2.2. Formule structurale des feuillets

Dans le cas des échantillons non-homogènes, l'application de la méthode de Moore et Reynolds (1989) est impossible.

Pour l'échantillon de Prrenjas la détermination de la formule structurale de la phase 2 :1 doit s'appuyer non seulement sur les données de l'analyse chimique mais aussi sur les pourcentages des phases additionnelles qui ne sont connues que grossièrement. Les proportions utilisées dans le calcul ont été fixées en tenant compte des données de DRX et de MET. La formule calculée ne sera qu'une approximation.

Par ailleurs, nous avons fait certaines hypothèses simplificatrices:

Nous avons attribué une formule idéale à la kaolinite et l'halloysite $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ ainsi que à l'antigorite : $Si_2O_5Mg_3(OH)_4$ et admis que leur contribution à la capacité d'échange était nulle.

Pour la phase 2:1 nous n'avons pris qu'un seul type de feuillet mais avec plusieurs types de remplissages interfoliaires.

Le calcul a été établi sur **l'échantillon échangé sodique**.

On considère:

Sik: nombre d'atomes de silicium dans la kaolinite+halloysite

Sia: nombre d'atomes de silicium dans l'antigorite

Sis: nombre d'atomes de silicium dans la smectite

Alk: nombre d'atomes d'aluminium dans la kaolinite+halloysite

Als: nombre d'atome d'aluminium dans la smectite

Alt: nombre d'atomes d'aluminium dans la couche tétraédrique de smectite

Alo: nombre d'atomes d'aluminium dans la couche octaédrique de smectite

Mga: nombre d'atomes de magnésium dans l'antigorite

Mgs: nombre d'atomes dans la smectite

Mgo: nombre d'atome dans la couche octaédrique de smectite

Mgi: nombre d'atomes interfoliaires dans la smectite

Fe: nombre d'atomes de Fe^{2+} dans la couche octaédrique

Feo: nombre d'atomes de Fe^{3+} dans la couche octaédrique

Kaolinite + Halloysite

Pourcentage pondéral supposé = 10 %

Nous prenons une formule idéale identique pour les deux: $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ qui correspond à la formule idéale $Si_2Al_2O_5$ à l'état calciné.

$2*SiO_2 + Al_2O_3$=222,14 g

Pour 10g on obtient:

Sik=2/222,14*10=0,09

Sik=Alk=0,09

Antigorite

Pourcentage pondéral supposé = 7%

Formule idéale à l'état calciné $Si_2O_5Mg_3$

$2SiO_2 + 3MgO$=241,08 g

Pour 7 g on obtient:

Sia = 2/241, 08*7= 0,058

Mga = 3/2*Sia = 0,087

Phase 2:1

Sis = Si_{total} – Sik – Sia = 0,946 – 0,09 – 0, 058 = **0,798**

Als= Al_{total} – Alk = 0,251 – 0,09 = **0,161**

Mgs = Mg_{total} – Mga = 0,147 – 0,087 = **0,06**

Composition des tétraèdres (Sis ; Alt)

Composition des octaèdres (Alo, FeO, Fe, MgO)

Composition de l'espace interfoliaire (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) ; Le tableau III-11 donne Na^+, K^+ et Ca^{2+}. Pour Mg^{2+} on tient compte du rapport Ca/Mg =1/4 dans l'espace interfoliaire de l'échantillon de départ.

Charge du feuillet

$Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+} + 2Mg^{2+}$ = 0,091 + 0,018 + 2*0,002 + 2*(0,008) = 0,129

Charge du feuillet = 0,129

Les cations échangeables doivent compenser les charges tétraédriques et octaédriques

Alt = $Fe^{2+} + Mg^{2+}$ = 0,129

Le pourcentage de substitution tétraédrique de la smectite est de 50 % (A partir de l'effet Hoffman Klemen)

Alt = 0,129 /2 = 0,065 **Alt = 0,065**

Alo = Als – Alt = 0,0,161 – 0,065 = 0,096 **Alo = 0,096**

Mgo = Mgs – Mgi = 0,06- 0,008 = 0,052 **Mgo = 0,052**

Fe^{2+} = Charge du feuillet – Alt – Mgo

Fe^{2+} = 0,129 – 0,065 – 0,052 = 0,012 **Fe^{2+} = 0,012**

Nombre de fer ferrique Fe^{3+} dans la couche octaédrique:

Pour une smectite octaédrique

(Sis + Alt)/(Alo + Fe^{2+} + Feo^{3+}+ Mgo) = 2

Feo = 0,5[(Sis + Alt) - 2(Alo+ Fe^{2+} + Mgo)]

Feo = 0,272 **Feo = 0,272**

On obtient finalement la formule:

$[Si_{0,798}\ Al_{0,065}]\ [Al_{0,096}\ Fe^{3+}_{0,272}\ Fe^{2+}_{0,012} Mg_{0,052}] O_{2,38}\ Na^{+}_{0,091}\ K^{+}_{0,018}\ Ca^{2+}_{0,002}\ Mg^{2+}_{0,008}$

soit en normalisant pour 22 oxygènes:

$\mathbf{[Si_{7,38}\ Al_{0,60}]\ [Al_{0,89}\ Fe^{3+}_{2,52}\ Fe^{2+}_{0,11} Mg_{0,48}] O_{22}\ Na^{+}_{0,84}\ K^{+}_{0,17}\ Ca^{2+}_{0,018}\ Mg^{2+}_{0,074}}$

Cette formule cristallochimique est évidemment approximative compte tenu des larges incertitudes sur les proportions des phases additionnelles.

Oxydes	Pour 100 g argile	Pour 100 g argile calcinée	Masse oxyde	Pour 100 g d'argile calcinée	
				Nombre d'oxygène	Nombre de cations
SiO_2	45,45	56,84	60,09	1,892	0,946
Al_2O_3	10,22	12,78	101,96	0,376	0,251
$Fe_2O_{3\ tot}$	16,76	20,96	159,70	0,394	0,262
MgO	4,74	5,93	40,30	0,147	0,147
CaO	0,10	0,13	56,08	0,002	0,002
Na_2O	2,25	2,81	61,98	0,045	0,091
K_2O	0,66	0,83	94,20	0,009	0,018
Total	79,96	100			
FeO	0,33	0,41	71,85	0,006	0,006
MnO	0,03				
TiO_2	0,18				
P_2O_5	0,03				
CO_2 tot	0,83				
H_2O tot	17,84				
Total	99,2				

Tableau III.11. Interprétation cristallochimique de l'analyse chimique de l'argile de Prrenjas échangée sodique

III-5. RECAPITULATIF SUR LA CARACTERISATION GLOBALE DU MATERIAU ARGILEUX DE PRRENJAS

Le matériau argileux de Prrenjas (Albanie) fait partie d'un ensemble de trois échantillons sélectionnés, comme matériau d'intérêt pour l'étanchéification de sites de stockage de déchets.

C'est un matériau naturel formé par pédogenèse aux dépens d'une roche mère riche en ferromagnésiens (ultrabasique) puis sédimenté en milieu fluvio-lacustre pendant l'Holocène.

Le matériau bentonitique est composé, en majorité, d'une phase gonflante (smectite), associée à d'autres phyllosilicates minoritaires. La phase majeure représente en pourcentage pondéral environ 70 % du matériau à l'état brut. La principale impureté est le quartz (environ 10 % dans l'échantillon brut). Le rutile est présent en faible quantité, tandis que les carbonates et la matière organique sont en quantité négligeable. L'examen des oxy/hydroxides de fer sur les clichés de MET indique qu'ils sont déposés sur les feuillets argileux.

Cette argile manifeste de bonnes propriétés de gonflement au contact de l'eau et de bons paramètres de tassement. Sa perméabilité à l'eau est faible, de l'ordre de 10^{-11} m/s, caractéristique d'une bentonite classique. Ses caractéristiques macroscopiques sont comparables avec les propriétés d'une bentonite.

L'utilisation des diverses techniques d'analyses utilisées permettent de dire que :

-Dans la fraction <2µm, la phase de smectite représente environ 80% de la masse totale; estimation faite à partir de la surface spécifique à l'éthylène glycol.

Il y a une phase d'illite qui est estimée comprise entre environ 7 % et 15% à partir de l'analyse chimique des oxydes (teneur en K_2O) et d'une ensemble analyses de smectite présentée sous forme de type interstratifié avec la phase smectite

-Il existe quelques phases additionnelles en quantité variables: antigorite, halloysite, kaolinite et chlorite

-Concernant la phase gonflante, elle présente une capacité d'échange cationique très élevée >90 meq/100g de matériau calciné. Cette phase est environ à 50% de substitution tétraédrique (effet Hofmman-Klemen).

L'argile est caractérisée par une forte teneur en magnésium. Cela est seulement lié à la composition de la couche octaédrique, et du fait que la fraction argileuse renferme d'autres phases magnésiennes, mais aussi au magnésium comme principal cation interfoliaire.
Une formule structurale approximative (pour la phase argileuse échangée sodique) pourrait être:

$$\mathbf{[Si_{7,38}\ Al_{0,60}]\ [Al_{0,89}\ Fe^{3+}_{2,52}\ Fe^{2+}_{0,11} Mg_{0,48}] O_{22}\ Na^{+}_{0,84}\ K^{+}_{0,17}\ Ca^{2+}_{0,018}\ Mg^{2+}_{0,074}}$$

-Les résultats de DPAX et MET permettent de mieux connaître du point de vue structural et textural le matériau et, en particulier, la phase smectite.
Les résultats du MET montrent une texture caractéristique, avec des microagrégats constituée de petites particules courtes et rigides, de faible extension latérale, ayant un nombre de feuillets compris en général entre 7 et 14. Le nombre de feuillets obtenu par particule en DPAX semble en accord avec le nombre de feuillets recontrés en moyenne en microscopie électronique. Même sous forme de gel, il n'y pas de porosité visible entre les particules mais seulement entre les microagrégats. Aux bords des particules il y a des ruptures perpendiculaires aux plans des feuillets. L'examen des paramètres de DPAX montre que la valeur de $(\frac{\overline{(\delta_2)}}{\overline{(d)2}})$ est élevée ce qui traduit un fort désordre. Le fait qu'il y ait des particules d'illite dans une phase essentiellement gonflante introduit certainement un terme de désordre important.

Chapitre IV. Une smectite de référence: La montmorillonite du Wyoming échangée-Mg

IV-I. INTRODUCTION

Le choix d'un matériau comme «argile témoin» est très délicat. Pour toute étude fondamentale ce choix est nécessaire pour acquérir les données expérimentales permettant d'interpréter les résultats relatifs au matériau d'étude par comparaison à une référence. Comme le travail de la thèse a été effectué sur un matériau smectitique naturel, nous avons sélectionné comme argile de référence une montmorillonite très bien caractérisée (Touret, 1988; Gaboriau, 1991; Auboiroux, 1998; etc..). Nous avons conscience du coté arbitraire de ce choix qui ne tient pas compte du caractère très ferrifère de la smectite de Prrenjas.

La montmorillonite sélectionnée (SPV) provient d'un gisement du Wyoming, USA. Elle est commercialisée par le Comptoir des Minéraux et Matières Premières, France. Cette montmorillonite (SPV) a été préalablement caractérisée et étudiée par Auboiroux (1998). Le matériau de Prrenjas, étant une bentonite avec le magnésium comme principal cation échangeable, l'argile du Wyoming a été échangée sous forme magnésienne.

IV-2. ARGILE DU WYOMING: GENERALITES

A partir de nombreuses données de la littérature (Gaboriau, 1991; Auboiroux, 1998; Ben Rhaiem, 1999; Pothier, 2001), nous pouvons résumer les caractéristiques du matériau des gisements du Wyoming:

A l'état brut, sous forme commercialisée, cette bentonite se présente comme une poudre grise. Du point de vue minéralogique, ce matériau contient un fort pourcentage de smectite qui varie de 80 à 85 %. Les principales impuretés sont le quartz et les feldpaths. La phase de smectite est une montmorillonite, qui donne de très intéressantes propriétés de gonflement.

La capacité d'échange cationique est très élevée (90-100 meq/ 100 g d'argile calcinée). La valeur de la surface spécifique mesurée avec l'éthylène glycol atteint 750-800 m^2/g (Auboiroux, 1998).

Du point de vue morphologique, les particules de l'argile du Wyoming sont constituées d'un grand nombre de feuillets de grande extension latérale. Il y a prédominance de feuillets hydratés à trois couches d'eau. Le nombre moyen des feuillets par particule peut varier entre

50 et 200. Ces feuillets sont très souples, délaminés les uns par rapport aux autres et avec des empilements quasi parallèles (Gaboriau, 1991; Ben Rhaiem, 1999).

Du point de vue hydromécanique, l'argile du Wyoming présente des valeurs très élevées de la limite de liquidité (300 – 350 %) et de la limite de plasticité (30 – 40 %).

Un récapitulatif de la caractérisation faite par Auboiroux (1998), est reporté dans le tableau IV-1.

Formule structurale	$(Si_{7,81}\,Al_{0,19})\,(Al_{3,10}\,Fe_{0,35}Mg_{0,46}Ti_{0,02}Mn_{0,001}P_{0,007})O_{20}(OH)_4(Ca_{0,37}Na_{0,007}K_{0,003}$
Surface Spécifique	$766m^2/g$
CEC	100 meq/100 g d'argile calcinée
Paramètres de la maille	a=5,17 Å b=8,95 Å

Tableau: IV.1. Récapitulatif des caractéristiques minéralogiques et cristallochimiques de l'argile de Wyoming (SPV) (Auboiroux, 1998)

IV-3. CARACTERISATION DE LA SMECTITE DU WYOMING ECHANGEE-Mg

IV.3.1. Données physico-chimiques

Pour notre étude expérimentale, l'échantillon du Wyoming de montmorillonite a été échangé de l'état sodique à la forme magnésienne.

La capacité d'échange cationique (CEC) est du même ordre, après l'échange. La moyenne de nos mesures est de 96 meq/100 g d'argile calcinée.

IV.3.2. Données structurales et texturales à forte teneur en eau

IV.3.2.1. Donnés de la DPAX

Le cas de la montmorillonite du Wyoming est traité comme un système «homogène», constitué d'une phase gonflante unique. On rappelle que les éléments essentiels de toutes les structures sont les feuillets et qu'une particule consiste alors en l'empilement de M feuillets parallèles. Nous rappelons, aussi, que dans le cas de systèmes «homogènes» à forte teneur en eau, les distances entre feuillets premiers voisins peuvent être différentes d'un feuillet à l'autre à l'intérieur d'une même particule (Pons *et al.,* 1981; Ben Rhaiem *et al*., 1987; Gaboriau 1991; Faisandier *et al*., 1998). Le passage d'un feuillet à son premier voisin est alors défini par r translation différentes d_i affectées des probabilités p_i (Méring, 1949; McEwan, 1958; Besson, 1980; Pons, 1980; Reynolds, 1980; Drits et Tchoubar, 1990). La fonction de

distribution des distances $p_i(d_i)$ permet alors de caractériser le degré d'ordre à l'intérieur des particules de M feuillets (Saez-Aunon *et al.*, 1983; Ben Rhaiem, 1986; Gaboriau, 1991; Faisandier *et al.*, 1998).

Le meilleur accord entre la courbe théorique et la courbe expérimentale est présenté dans la figure IV-1.

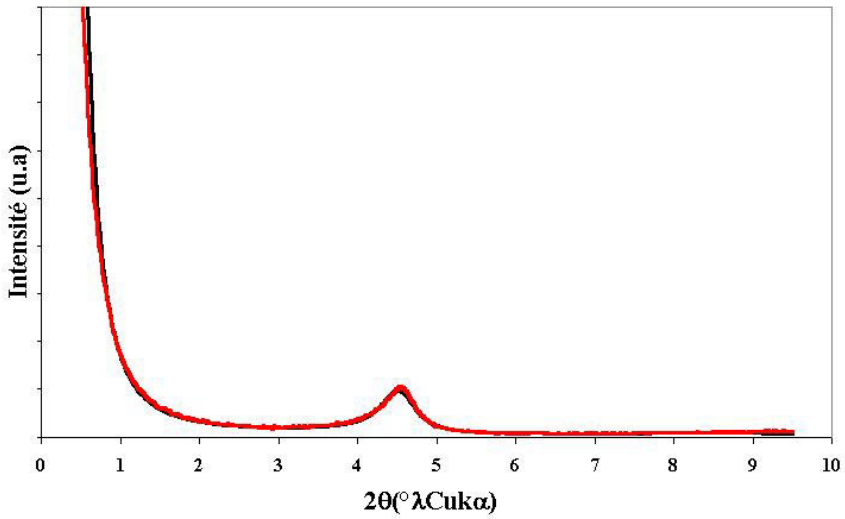


Figure IV-1. Accord entre courbes de DPAX expérimentale (rouge) et théorique (noir) pour l'argile du Wyoming –Mg.

Caractérisation de la particule moyenne								
Nombre de feuillets moyen par empilement							M = 30	
Distribution du nombre de feuillets							Gaussienne	
Phase gonflante							100 %	
Distribution des distances de la phase «gonflante»								
	2c	3c	4c	Porosité lenticulaire				
di	15,35 Å	18,35 Å	21,55 Å	25 Å	30 Å	35 Å	40 Å	45 Å
pi	17,0 %	39,9 %	40,7 %	0,5 %	0,1 %	0,1 %	1 %	0,7 %
Paramètres statistiques liés à la seule phase gonflante								
$\overline{d}$ = 19,608 Å $\delta^2/(d)^2$ = 0,037								

Tableau IV-2 . Paramètres structuraux et texturaux déduits de l'analyse des courbes de DPAX pour l'argile du Wyoming Mg.

L'examen des paramètres de structure indique une particule composée d'un nombre moyen de feuillets de 30. Ce résultat est comparable avec celui de Touret *et al.,* (1990), pour une montmorillonite du Wyoming échangé magnésienne, soit en moyenne 20 feuillets au sein de la particule. En comparant avec les résultats de Gaboriau (1991) et Ben Rhaiem (1999), sur l'argile du Wyoming Ca respectivement M=80 et M=55, la particule moyenne d'une argile

magnésienne apparaît moins épaisse. La valeur de $(\frac{\overline{(\delta_2)}}{\overline{(d)2}})$ = 0,037 est faible ce qui montre que les feuillets sont bien ordonnés à l'intérieur des particules.

Les paramètres structuraux et texturaux déduits de l'analyse de courbes de DPAX sont indiqués dans le tableau IV-2

IV.3.2.2. Donnés du MET

L'observation des clichés de MET (clichés 15, 16, 17) de la montmorillonite du Wyoming Mg montre des particules de dimensions moyennes. Dans le plan de la particule, il n'y a pas de discontinuités importantes. Les feuillets sont empilés quasi parallèlement ce qui est en accord avec le faible désordre observé en DPAX.

Un histogramme du nombre de feuillets sur l'ensemble de 10 clichés est présenté dans la figure IV-2. Un histogramme de l'extension latérale des particules est présenté dans la figure IV-3.

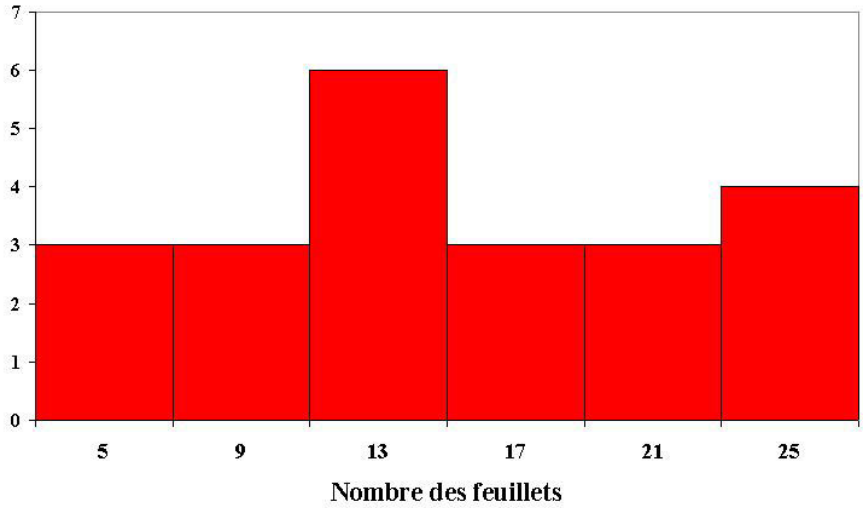


Figure. IV.2. Variation du nombre de feuillets sur l'ensemble des clichés de MET sur l'argile du Wyoming–Mg.

En général, les particules sont composées d'un nombre limité de feuillets, en moyenne 20 à 25.

L'extension latérale de ce type de particule (qui est plus au moins égale avec l'extension des feuillets) ne dépasse pas 0,4 µm. Gaboriau (1991) et Ben Rhaiem (1999), avaient trouvé une extension latérale plus importante, 1 µm en moyenne pour les feuillets (et les particules) pour l'argile du Wyoming calcique.

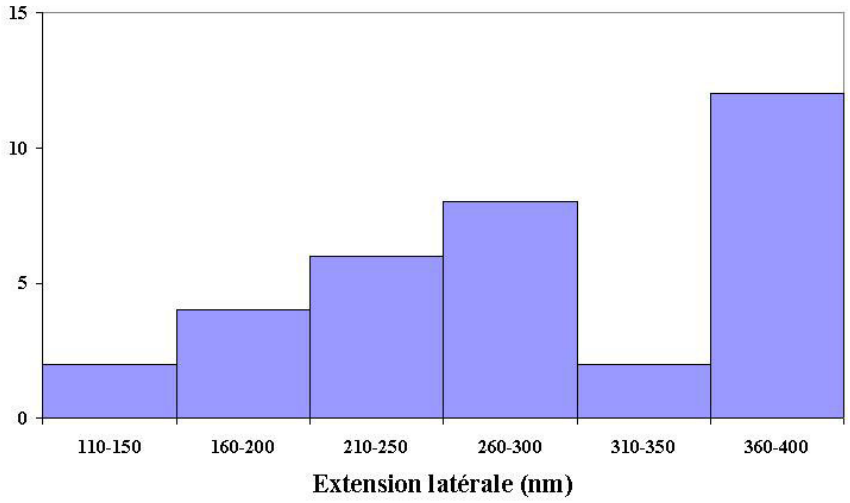


Figure. IV.3. Variation d'extension latérale sur l'ensemble des clichés de MET sur l'argile du Wyoming–Mg.

IV.4. DISCUSSION

Du point de vue morphologique les observations des clichés de MET sur l'argile du *Wyoming échangé calcique*, réalisés par Gaboriau, (1991) et Ben Rhaiem, (1999) montrent les points suivants;

Au niveau des particules. Des particules sont composées par des feuillets longs et souples. Les feuillets sont d'une grande extension latérale. En général, les dimensions des particules dans le plan sont celles des feuillets. Dans ce plan, il n'existe pas de discontinuité importante. Les feuillets sont empilés quasi parallèlement ce qui est en accord avec le faible désordre observé en DPAX.

Au niveau de l'organisation générale. Les particules restent associées. Le réseau constitué par l'argile résulte d'un assemblage continu de particules connectées. Les particules délimitent une porosité interparticulaire de l'ordre de 0,1 µm.

L'ensemble de nos résultats de MET et de DPAX en cohérence avec ceux de Touret *et al.,* (1990) montre que *l'argile du Wyoming échangée magnésienne*, se présente différemment par rapport à la Wyoming sodique et même calcique. Il n'y a pas de particules aussi longues, composées d'un grand nombre de feuillets, mais des particules d'une extension latérale 2 fois

plus faible, et d'un nombre plus limité de feuillets. Touret *et al*., (1990) ont montré que l'échange Ca(Na) →Mg entraînait une diminution de la taille des particules.

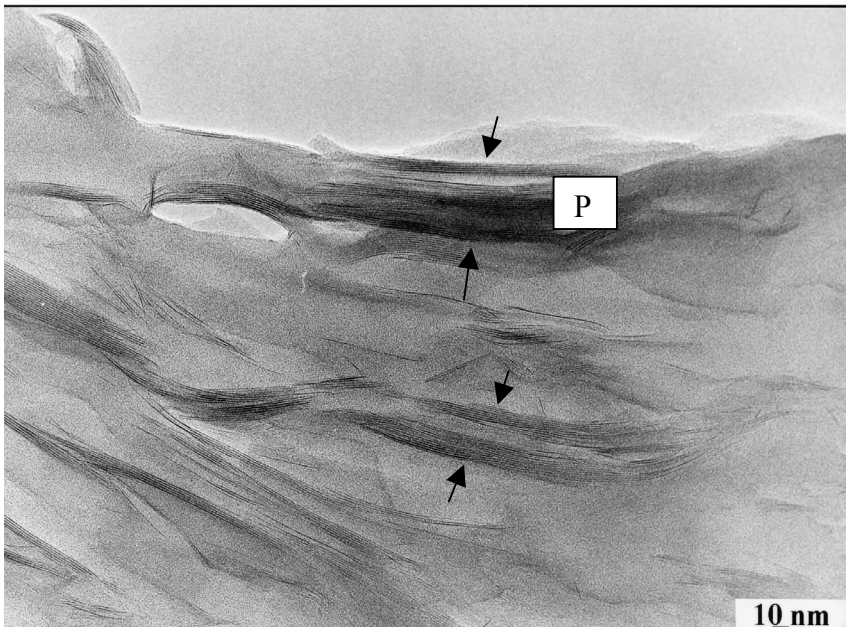
Du point de vue morphologique, une différence radicale existe entre l'argile du *Wyoming magnésienne* et notre échantillon de *Prrenjas magnésien (naturel). L*'argile du Wyoming Mg malgré le fait qu'elle soit magnésienne garde une texture typique d'une smectite pure: des particules constituées de feuillets bien ordonnés et suffisamment flexibles pour former un réseau solide délimitant une porosité interparticulaire.

Au contraire, l'argile de Prrenjas, est caractérisée par des assemblages compacts de petites particules, que nous avons dénommé «microagrégats» dans lequels il n'y pas de porosité interparticulaire

En résumé, le matériau de Prrenjas est l'exemple d'une argile avec une texture mal organisée, qui diffère visiblement de la texture de l'argile de référence.

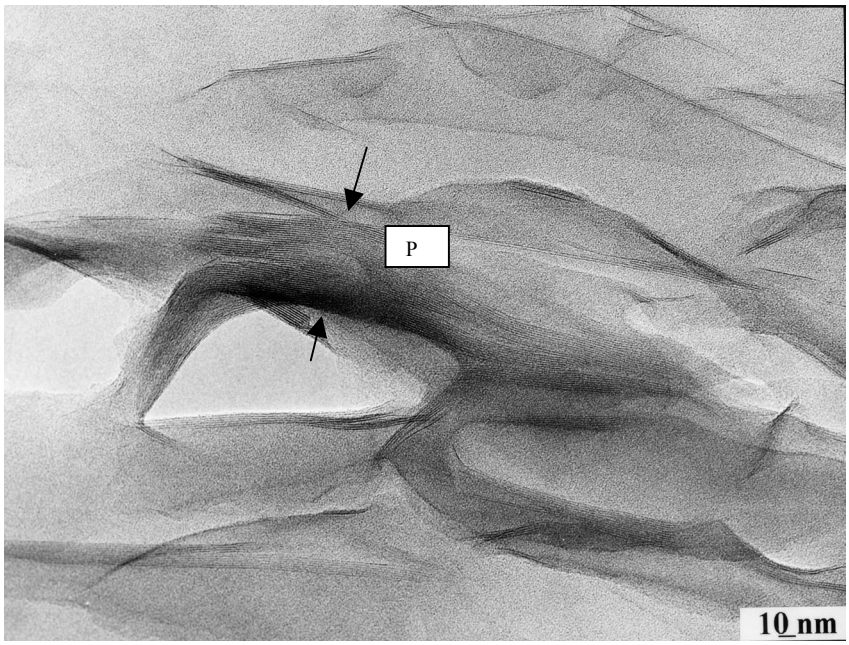
Cliché 15.
L'argile du Wyoming échangée-Mg

P = Particule smectite (flèches)



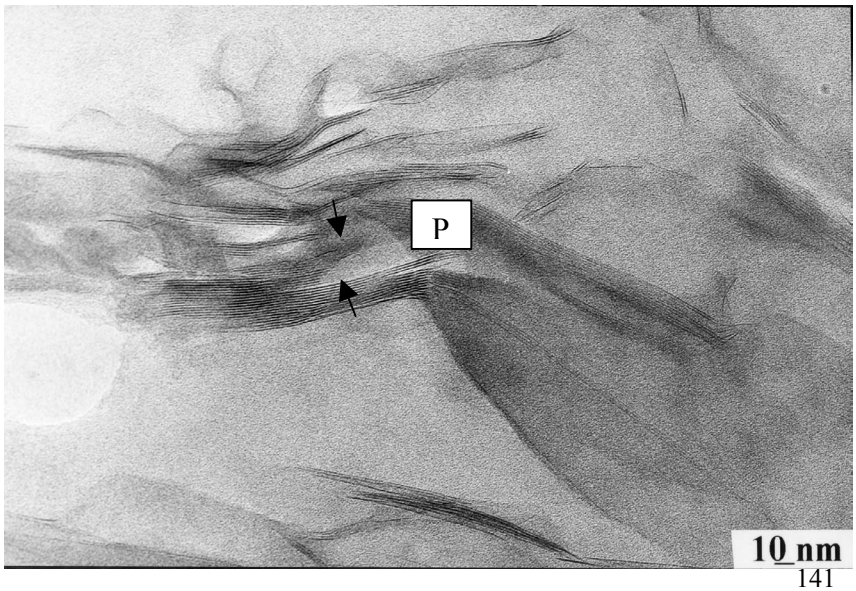
Cliché 16.
L'argile du Wyoming échangée-Mg

P = Particule smectite (flèches)



Cliché 17.
L'argile du Wyoming échangée-Mg

P = Particule smectite (flèches)



Troisième partie

Etudes expérimentales

Introduction de la partie expérimentale

Ce travail, dans l'optique de l'interaction argile-polluant, a pour objectifs d'étudier les éventuels effets structuraux de la fixation du plomb dans une argile et de voir l'impact de cette fixation sur la performance hydraulique de l'argile compactée. En outre, on tentera de relier les évolutions de la perméabilité avec les modifications structurales de l'échelle nanométrique (diminution de taille des particules d'argile) à l'échelle micrométrique (microfissuration des agrégats particulaires).

Avant d'étudier les caractéristiques structurales aux différentes échelles sur le matériau compacté (compte tenu de la difficulté technique de cette caractérisation) nous avons réalisé un échange classique en suspension permettant d'observer la structure aux niveaux des feuillets, des particules et des microagrégats. Nous exposerons, aussi des données sur la fixation de métaux lourds, en particuliers le plomb, en développant l'analyse XPS et les interprétations des images MET.

Nous proposons dans cette partie des essais de percolation d'une solution de nitrate de plomb sur le matériau compacté. Les essais de percolation, réalisés à l'aide d'un oedomètre (annexe 1) qui permettent une approche différente d'un échange classique fait en suspension, constituent le cœur de la thèse.

Une série d'essais préliminaires, en mettant en évidence certains facteurs qui influencent la perméabilité ont permis la mise au point d'un mode opératoire adapté pour ce type d'essai de percolation, en s'appuyant sur l'analyse des solutions en sortie de dispositif. Les essais permettent de suivre le comportement hydraulique du matériau (perméabilité) en fonction de du volume de solution percolée et de la concentration du plomb fixée.

Dans cette partie outre l'argile de Prrenjas on caractérisera la montmorillonite du Wyoming échangé magnésienne comme matériau de référence.

Chapitre V. Evolution structurale du matériau échangé au plomb (interaction matériau/nitrate de plomb en suspension)

V-1. INTRODUCTION

Ce chapitre présente d'abord l'évolution structurale d'une bentonite mise en suspension dans des solutions de différentes concentrations en nitrate de plomb.

Dans ce chapitre une expérimentation est menée pour connaître, en milieu dispersé, l'influence de la fixation de métaux sur la structure particulaire de la bentonite de Prrenjas telle que nous la révélons au MET, comparé avec la montmorillonite du Wyoming échangé Mg choisie comme matériau de référence. Cette étape est nécessaire pour interpréter les résultats des chapitres suivants réalisés en milieu compacté.

Les expériences de ce chapitre ont été effectuées avec le matériau naturel (purifié par sédimentation).

La première partie du chapitre, concerne les données de la solution. Les résultats portement sur la détermination des isothermes de fixation de Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} qui conduisent à choisir le plomb pour la suite des expériences.

La seconde partie, concerne les données relatives au solide. Il s'agit:

- Des analyses DRX qui matérialisent l'hydratation interfoliaire
- Des analyses XPS qui suggèrent un rôle significatif de la sorption en bordure de feuillets
- Des observations au MET qui éclairent l'influence du plomb sur la structure des particules

V-2. FIXATION DES METAUX LOURDS

Dans ce paragraphe, nous avons effectué une étude de réaction d'échange du matériau étudié avec des cations métalliques bivalents sous forme de nitrate. L'argile a été mise en suspension par l'agitation dans les solutions diluées de nitrates. Cette étude a pour objectifs:

-de mettre en évidence le phénomène d'échange ionique et les phénomènes annexes;

-d'observer l'affinité du matériau pour différents métaux lourds;

-de comparer avec le matériau de référence (montmorillonite de Wyoming).

Les cations métalliques sont Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} et Cd^{2+}. Ils ont été choisis pour leur affinité différente dans le phénomène d'échange ionique avec la montmorillonite calcique (Auboiroux 1998), et notamment comme cations polluants présents dans les lixiviats d'une décharge (Comeaga, 1997).

On a choisi d'opérer dans une gamme de force ionique variable avec des concentrations en ions métalliques comprises entre 10^{-5}M et 10^{-2}M.

V-2.1. Conditions expérimentales

V-2.1.1. Ligand choisi, réactifs et solutions utilisées

Pour limiter au maximum la formation de complexes minéraux en solution, on a choisi d'introduire les métaux en solution sous forme de nitrates. Il est plus représentatif de certains milieux naturels que les perchlorates et à priori moins complexant que les chlorures.

Les réactifs utilisés pour préparer les solutions expérimentales sont $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ et $Zn(NO_3)_2.6H_2O$. L'eau utilisée est de qualité supérieure (type I, résistivité 18, 2MΩ cm). Elle est fournie par un dispositif MILLIPORE Milli-Q^+.

V-2.1.2 Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé est celui d'Auboiroux (1988):

- Préparation des solutions mères 0.01 M (Cu, Pb, Zn et Cd)$(NO_3)_2$;
- Préparation des solutions de concentrations recherchées, environ 105 ml réalisées par mélange de volumes appropriés des solutions initiales de métaux avec de l'eau déionisée. La mesure des volumes est réalisée par prélèvement au moyen de pipettes de précision PIPETMAM de 100, 200, 1000 et 5000 µl, ou par pesée sur une balance SARTORIUS, modèle A.200.S (précision au 1/10 mg).
- Prélèvement de 5 ml de chaque solution préparée pour déterminer, par analyse en Absorption Atomique (AAS), les concentrations initiales exactes.
- Pesée d'échantillons de 250 mg argile sèche environ.
- Mise en suspension dans 100 ml de chaque solution.
- Mesure du pH initial des suspensions sur un pH-mètre TACUSSEL PHN-850 à électrode combinée. Les solutions d'étalonnage sont fournies par TACUSSEL.
- Agitation pendant 16 heures sur un agitateur à plateau permettant la mise en mouvement avec une fréquence d'agitation sélectionnée de 100 cycles/min.
- Mesure du pH final des suspensions.

- Centrifugation des suspensions à 4500 t/min, pendant 30 min dans une centrifugeuse à nacelles (FIRLABO) modèle SV 8.
- Filtration à pression constante sur des filtres 0.45 µm Millipores type MF (esters de cellulose).
- Prélèvement de 20 ml de solutions, mis en tubes à échantillonner stérilisés ; Les prélèvements ont été acidifiés par une goutte de HNO_3 1.4 N, puis conservés au réfrigérateur jusqu'à leur analyse.
- Les culots d'argile récupérés après filtration subissent un lavage pour éliminer le maximum de solution. Les échantillons sont ensuit mis en suspensions dans des pots à centrifuger avec 20 ml d'eau ionisée. Ils sont agités pendant 10 min puis centrifugés pendant 30 min à 4500 tr/min.
- Les culots d'argile sont alors séchés à température ambiante, puis désagglomérés doucement, manuellement avant d'être analysés.

V-2.1.3. Dosage des éléments dans les solutions

Les dosages des cations bivalents dans les solutions initiales et finales sont effectués par Spectrométrie d'Absorption Atomique (annexe 2). Les concentrations en éléments sont déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées à partir d'une solution standard (MERCK).

V-2.2. Présentation des résultats

Pour mettre en évidence l'existence d'un échange ionique de 'ensemble des cations compensateurs par un cation métallique, M^{2+}, il est nécessaire d'obtenir des quantités de cations fixés et libérés équivalentes.

La quantité de métal fixé (Q_M) en mmol/g est:

$$Q_M = \frac{Ci_M - Cf_M}{m * M_M} * v \qquad (V.1)$$

Ci_M et **Cf_M** concentrations dans les solutions initiales et finales en mg/l

M_M masse molaire du métal M considéré (en mg/mmol)

v volume de solution expérimentale (0,1 l)

m masse sèche de la prise d'essai d'argile (en g)

La quantité de cation désorbée (Q_N) en mmol/g est:

$$Q_N = \frac{Cf_N - Ci_N}{m * M_N} * v \qquad (V.2)$$

M_N : masse molaire du cation

Cf_N concentrations du cation dans les solutions finales

Ci_N concentrations du cation dans les solutions initiales

On note que la gamme de pH des solutions initiales varie entre 4,7 et 6,5 et celles des solutions après l'échange entre 6,4 et 9,4.

➢ *La bentonite de Prrenjas*

Les courbes expérimentales de fixation des 4 cations métaliques (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} et Cd^{2+}) sur l'argile de Prrenjas, dans les solutions de force ionique non contrôlée sont portés sur les figures V-1, V-2, V-3, V-4.

La valeur de CEC représentée par la ligne horisontale a été exprimée en meq pour 100 g matériau sec et non pour le matériau calcinée. Elle est de 72 meq/ 100 g de matériau sec en lors de l'essai.

On note, tout d'abord, une rétention forte de tous les métaux par la bentonite. Pour l'ensemble des métaux, on observe une bonne concordance entre les quantités de métal fixé (Q_M) et la somme de cations libérés (Q cations). Les quatre cations étudiés se fixent sur le matériau d'une manière différente. La valeur du plateau obtenue est d'environ 0,36 mmol/g pour Zn^{2+} et d'environ 0.33 mmol/g pour Cd^{2+}. Pour Cu^{2+} la valeur est un peu plus élevée (proche de 0,4 mmol/g). Par contre, Pb^{2+} atteint la valeur la plus forte parmi les quatre métaux. Elle est d'environ 0,43 mmol/g. Nous observons que pour le cuivre et surtout pour le plomb le plateau est supérieur à la valeur équivalente de la CEC (0,36 mmol/g). L'ordre d'affinité du matériau de Prrenjas pour les quatre métaux analysés est: Pb >Cu >Zn >Cd.

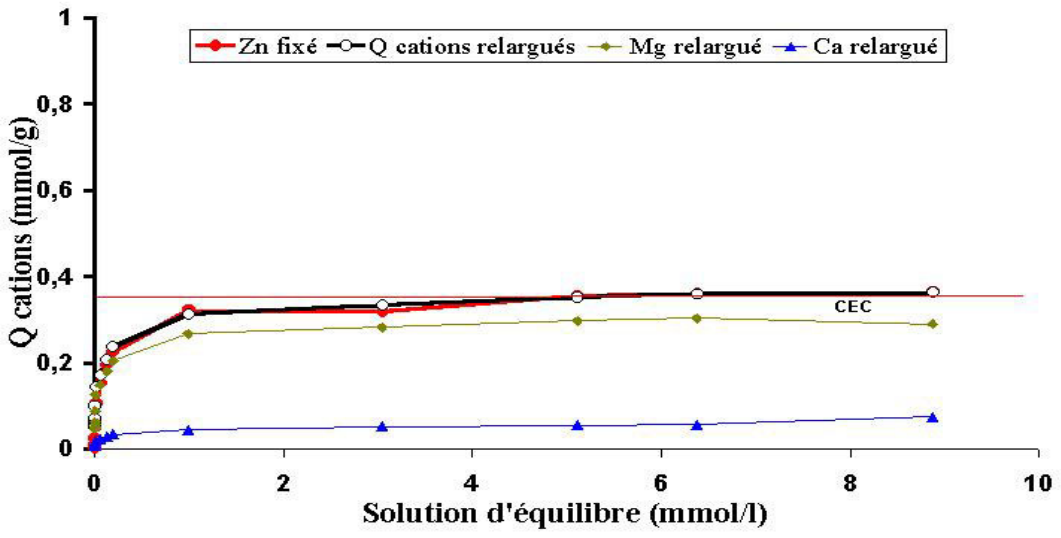


Figure V.1. Courbe d'échange (Mg+Ca) – Zn pour l'argile de Prrenjas

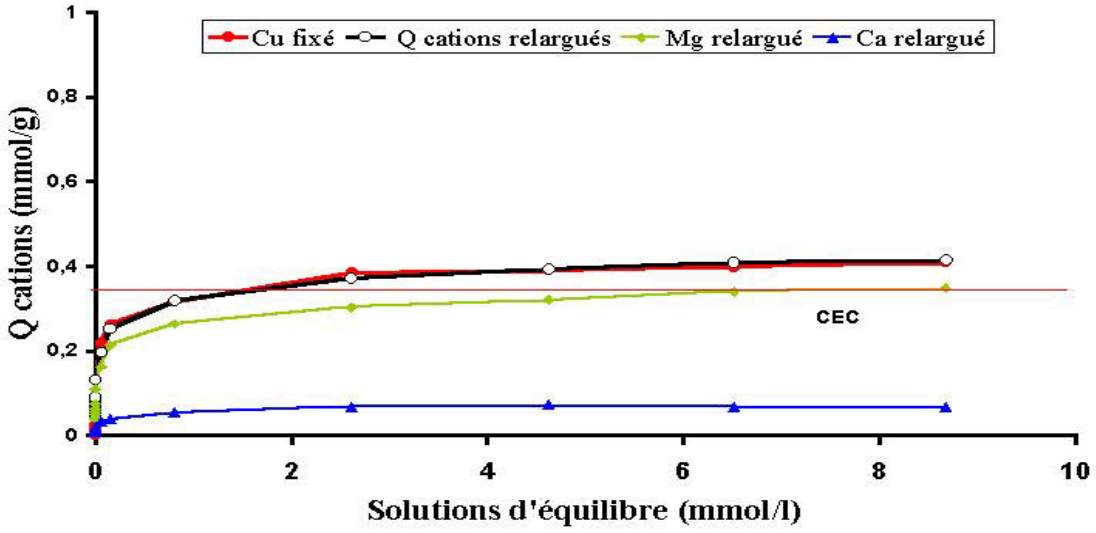


Figure V.2. Courbe d'échange Mg+Ca – Cu pour l'agile de Prrenjas

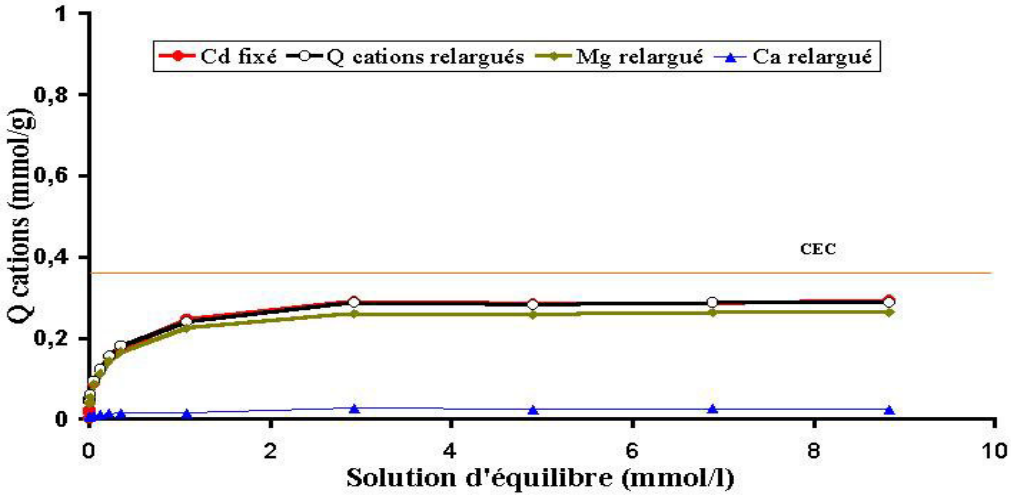


Figure V.3. Courbe d'échange Mg+Ca – Cd pour l'argile de Prrenjas

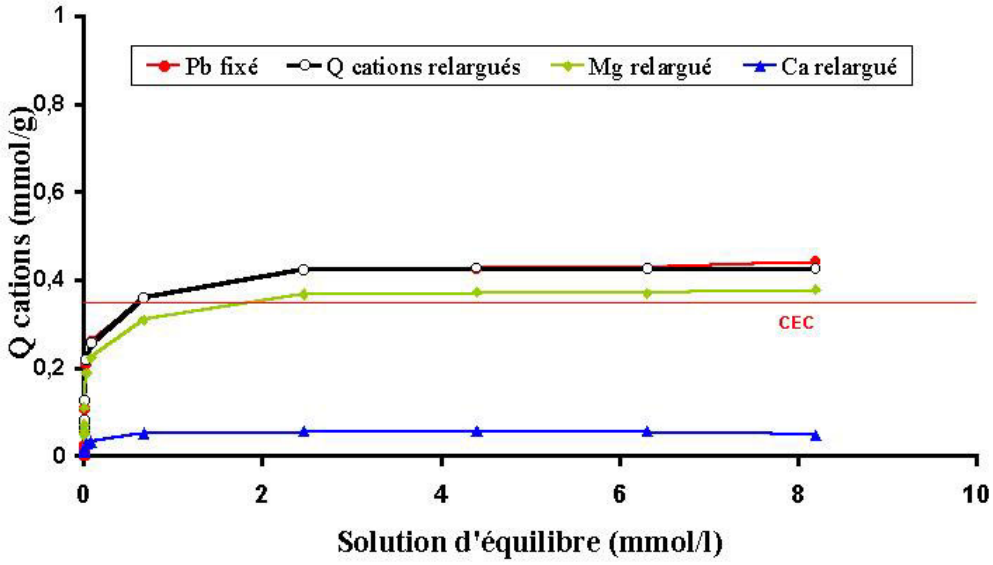


Figure V.4. Courbe d'échange Mg+Ca – Pb pour l'argile de Prrenjas

➢ *La montmorillonite du Wyoming échangée Mg*

Dans les expériences effectuées par Auboiroux, (1998) sur la même montmorillonite mais sous forme calcique, le plomb est le métal qui se fixe le plus. En effet, l'ordre d'affinité trouvé par cet auteur est Pb > Cu > Zn > Cd.

Avec la montmorillonite échangée-Mg, nous avons réalisé un essai de fixation du plomb.

Dans la figure V.5 sont présentées les courbes de fixation du plomb et de libération du magnésium. La même situation que celle obtenue avec la forme calcique a été observée avec une très bonne rétention de Pb^{2+} équilibrée cette fois par Mg^{2+}, selon le phénomène d'échange ionique. Le plateau de la courbe atteint une valeur d'environ 0,43 mmol/g, très proche du résultat trouvé par Auboiroux (1998), pour la même montmorillonite du Wyoming échangée calcique.

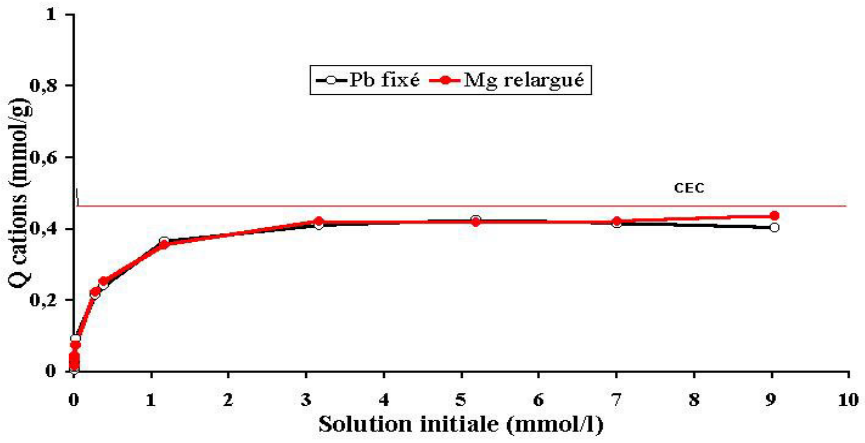


Figure V.5. Courbe d'échange Mg– Pb pour l'argile du Wyoming Mg

V-2.3. Discussion des résultats

Des simulations de spéciation des métaux lourds dans les solutions de force ionique faible ont été réalisées sur la montmorillonite du Wyoming calcique par Auboiroux (1998), pendant les travaux de sa thèse. Elles montrent que les quatre métaux sont très peu complexés dans la gamme de pH 5-6, où ont été réalisées ces expériences. A ces valeurs de pH, l'éventuelle complexation des métaux ne concerne que les espèces nitrates, le pH étant trop faible pour permettre l'apparition d'espèces hydrolysées (Auboiroux, 1998). En fait, Cu^{2+} et Zn^{2+} sont présents à plus de 99 % sous forme non complexée sur toute la gamme de concentration initiales (10^{-5} M–10^{-2} M).

Le pH de la solution de nitrate étant acide, la question de la dissolution de l'argile peut se poser compte tenu de l'hydrolyse des aluminosilicates à pH < 5. Auboiroux (1998), en effectuant les mêmes essais, a dosé le silicium dans les solutions d'équilibre. Le taux de dissolution qu'il a trouvé pour la montmorillonite de Wyoming calcique est faible de l'ordre de 0,1 à 0,3 %, similaire à celui établi par d'autres auteurs (Brigatti *et al.,* 1995; Gaucher, 1998). Il a conclu que ce mécanisme reste peu prononcé pour ce matériau en donnant comme explication le faible temps de contact (16h) insuffisant pour une dissolution importante et la gamme des pH expérimentaux (4,8 – 5,5) qui ne favorise pas une dissolution forte des argiles (Auboiroux, 1998). Compte tenu de la texture particulière du matériau de Prrenjas, avec des particules plus courtes et des bordures plus importantes, il nous est apparu nécessaire de controler pour ce matériau si la dissolution était plus prononcée. Pour l'essai d'échange avec le plomb, les concentrations en silicium et aluminium ont été dosée dans les solutions d'équilibre par ICP-OES (annexe 2).

La moyenne, réalisée sur 4 dosages, dans des solutions différentes est de 9,7 mg/l pour le silicium et < 0,1 mg/l pour l'aluminium. Cette concentration pour le silicium correspond à 0,8 % du silicium présent dans le matériau. Ce pourcentage est un peu plus élevé que ceux trouvé dans la littérature (Brigatti *et al.,* 1995; Gaucher, 1998; Auboiroux, 1998). Il est, peut être, lié non seulement à la dissolution de la phase smectite, mais aussi avec celle des autres phases présentes dans le matériau. Cette dissolution de la bentonite de Prrenjas dans nos expériences, reste cependant modeste.

Pour la bentonite de Prrenjas, on observe une bonne concordance entre les cations fixés et libérés pour les quatre métaux. Le fait que pour le cuivre et le plomb le plateau soit supérieur à la valeur de CEC laisse penser qu'il existe d'autres sites de fixation du métal que ceux en position interfoliaire. Ce phénomène sera expliqué dans la suite de ces travaux.

Dans le cas du plomb, la montmorillonite du Wyoming-Ca (Auboiroux, 1998), et -Mg présentent une valeur du plateau du même ordre (environ 0,43 mmol/g) proche de celle du matériau de Prrenjas dont la CEC est plus faible.

V-2.4. Choix d'un métal

L'ordre d'affinité pour les métaux lourds que nous avons trouvé, en accord avec celui trouvé par Auboiroux (1998), pour l'argile du Wyoming-Ca se retrouve dans la littérature. Avec l'objectif de purifier à faible coût des eaux polluées en métaux lourds, Bereket *et al*., (1997), ont étudié la fixation de Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} et Cu^{2+} sur une bentonite turque à partir des mêmes

essais (en «batch»). Ils montrent qu'à 20°C la rétention est plus élevée qu'à 35°C ou 50°C, ses paliers de fixation correspondent à un ordre d'affinité Pb > Cd> Cu > Zn. Breen *et al.*, (1999), ont fait des essais d'échange entre la bentonite du Texas et le plomb et le cadmium soumis à compétition avec les protons. Globalement, les deux expériences démontrent bien la «préférence» de la bentonite pour le plomb.

Yong et Mohamed (1992), ont rassemblé des résultats dans un tableau (V-1) qui présente les affinités respectives des métaux traces pour différents matériaux.

Matériau	Ordre de sélectivité	Référence
Sol japonais d'origine volcanique	Pb > Cu > Zn > Cd > Ni	Biddappa et al., (1981)
Sols minéraux sans matière organique	Pb > Cu > Zn > Cd	Elliot et al., (1986)
Sols minéraux (20 à 40 g/kg) de matière organique	Pb > Cu >Cd > Zn	Elliot et al., (1986)

Tableau V-1 Sélectivité d'adsorption des métaux traces dans différents sols. Extrait de Marcos (2001) citant Yong et Mohamed (1992).

Même si l'affinité des métaux vis-à-vis d'un matériau dépend de différents facteurs, dans l'ensemble des résultats présentés dans la littérature, le plomb est le métal « préféré » par les matériaux argileux. D'autre part, c'est un métal toxique et très dangereux, présent dans le lixiviats de décharge de déchets ménagères. Pour la suite de travaux, dans le cadre de l'influence des métaux lourds sur la structure, nous avons choisi de continuer à travailler avec le plomb.

V-3. ANALYSE DES MATERIAUX ECHANGES AU PLOMB

L'étude a été effectuée sur les échantillons échangés partiellement au plomb des expériences décrites dans le paragraphe précédent, en étant placées dans une solution de nitrate du plomb à concentration variable de 10^{-5} M à 10^{-2} M. Comme c'est précisé dans le paragraphe V-2.1.2, après 16 heures de contact avec la solution, le solide a été séparé de la solution par centrifugation. Le solide a, ensuite, été rincé à l'eau ultra-pure et séché, puis désagrégé dans un mortier en agate. Les échantillons en poudre, échangés au plomb, seront analysés par les méthodes suivantes : DRX ; XPS et MET

En parallèle nous avons fait des essais avec le matériau choisi comme référence : la montmorillonite de Wyoming échangé Mg.

Les sept échantillons de chaque matériau, sont regroupés dans le tableau V-2. en fonction de la concentration au plomb de la solution avec laquelle ils sont mis en contact.

échantillons		[Pb^{2+}] initiale (M)
Pr séd neutre	W_{Mg} neutre	0
Pr séd Pb 1	W_{Mg} Pb 1	4.10^{-5}
Pr séd Pb 2	W_{Mg} Pb 2	2.10^{-4}
Pr séd Pb 3	W_{Mg} Pb 3	8.10^{-4}
Pr séd Pb 4	W_{Mg} Pb 4	2.10^{-3}
Pr séd Pb 5	W_{Mg} Pb 5	6.10^{-3}
Pr séd Pb 6	W_{Mg} Pb 6	1.10^{-2}

Tableau V.2. Concentration en Plomb de la solution mise au contact des échantillons de Pr séd (Prrenjas) et W_{Mg} (Wyoming Mg).

V-3.1. Analyse par DRX

V-3.1.1. Conditions d'essai

L'étude de la Diffraction des rayons X a été effectuée à la fois en Réflexion et en Transmission (Annexe 2).

En réflexion: L'échantillon est finement broyé et étalé soigneusement sur un porte-échantillon (une plaque «en plastique» de manière à ce que le faisceau incident traverse une épaisseur d'échantillon constante).

L'appareillage est un diffractomètre SIEMENS (Annexe 2). La tension et l'intensité sont respectivement 40 kV et 20mA. La radiation utilisé est CuKα.

Les mesures ont été faites de 3° à 43° avec un pas de 0,05° et un temps de comptage de 8'' par pas.

En transmission: L'échantillon réduit en poudre extrêmement fine est introduit dans un capillaire en verre de diamètre de 0,5 mm tournant sur lui-même

L'étude a été faite sur six échantillons échangés au plomb: Prrenjas et Wyoming Mg. L'échantillon «neutre» (aucun échange au plomb) a servi de référence pour chacun.

Les analyses ont été effectuées à l'humidité ambiante. Pour tous les échantillons l'humidité de l'air ambiant a été comprise entre 55% et 60% d'humidité relative.

V-3.1.2. Présentation des résultats

➢ *Matériau de Prrenjas*

- DRX en Réflexion

La figure V-6 montre l'évolution des diagrammes de diffraction en réflexion de la série de sept échantillons de Prrenjas.

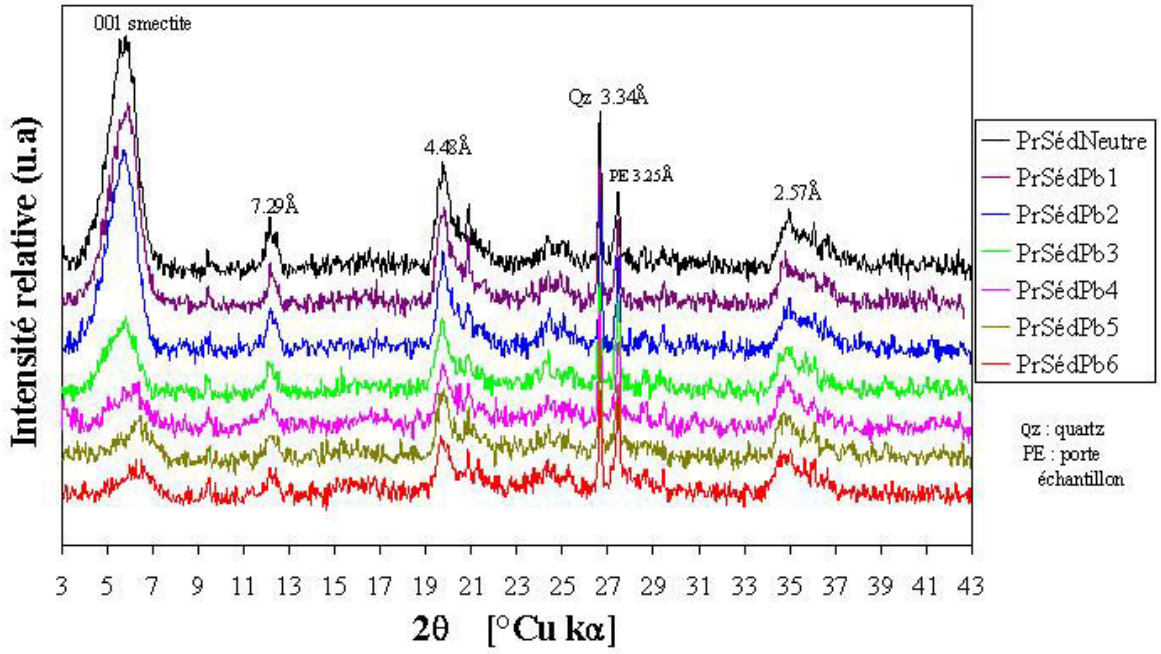


Figure V.6. Diagrammes de diffraction en réflexion des échantillons de Prrenjas

Les réflexions à 2θ = 19.8° (*d* = 4.48Å) et 2θ = 34.8° (*d* = 2.57Å) sont caractéristiques de phases argileuses et correspondent respectivement aux têtes de bande *(02,11)* et *(20,13)* (Annexe 2) (Pons, 1980). On reconnaît également le quartz à *d* = 3.34Å. On observe une réflexion à 2θ =27.4° (*d* = 3.25Å) qui est due au porte échantillon.

La figure V-7 présente l'évolution de la raie *001*. Avec l'augmentation de la concentration du plomb, le pic s'écrase en s'élargissant et se décale progressivement vers les grands angles. A partir de la concentration de 8.10^{-4} M [Pr séd Pb 3], la raie *001* se déforme notablement et le pic devient très large. La raie se déplace de façon continue en fonction de la concentration en plomb. Ceci peut laisser soupçonner l'apparition d'un fort désordre au sein de la particule. La

distance apparente *d*(*001*) est de 15.23Å pour l'échantillon neutre alors que *d*(001) = 13.34Å pour l'échantillon en plomb n°6 ([Pb^{2+}] =10^{-2} M).

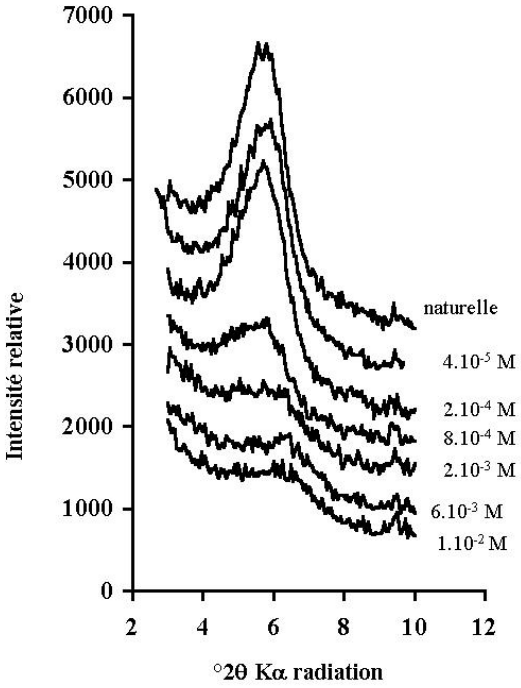


Figure V.7. Réflexion de d (*001)* pour la série d'échantillons de Prrenjas

L'évolution de la raie *001* pour les sept échantillons est présentée dans le tableau ci-dessous:

[Pb^{2+}]	0	4.10^{-5}	2.10^{-4}	8.10^{-4}	2.10^{-3}	6.10^{-3}	1.10^{-2}
d apparente *(001)*Å	15,23	14,91	15,49	15,09	14,36	13,69	13,59

La figure V.8 représente l'évolution angulaire de la réflexion *001* en fonction de Pb^{2+} pour le matériau de Prrenjas (comparé avec la montmorillonite du Wyoming-Mg).

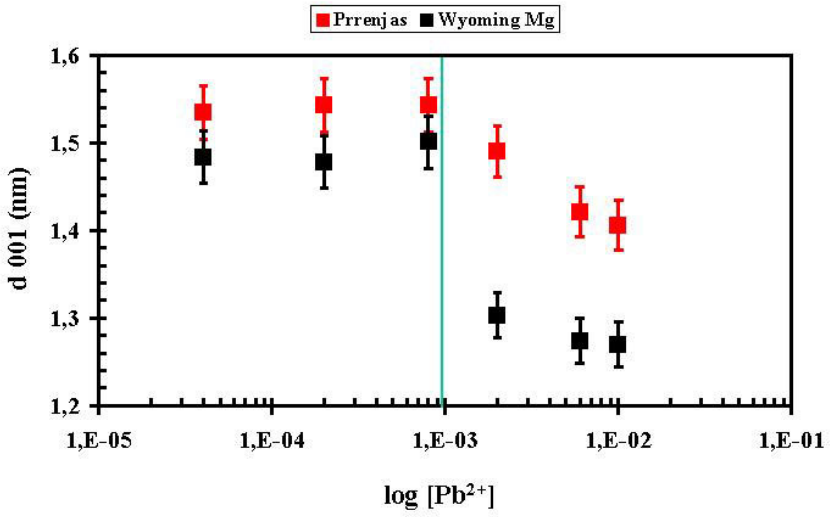


Figure V.8. Evolution de d_{001} apparente en fonction des concentrations en Pb^{2+} choisies pour l'échange ionique

Pour le matériau de Prrenjas, l'évolution de la distance apparente d_{001} entre les feuillets montre que, pour des concentrations en Pb^{2+} inférieures à 10^{-3} mole.l^{-1}, la phase gonflante reste dans un état correspondant en moyenne à deux couches d'eau interfoliaire. Par contre pour des concentrations en Pb^{2+} supérieures à 10^{-3} mole.l^{-1}, cette phase passe à des états correspondant à une interstratification deux couches/une couche d'eau interfoliaire sans atteindre l'état une couche (Ben Rhaiem *et al.,* 1986; Pons *et al.,* 1981).

- DRX en Transmission

Seuls les échantillons de concentration en Pb^{2+} «extrêmes» ont été étudiés: l'échantillon neutre et celui échangé en plomb à 10^{-2}M (Pr séd Pb 6). Le but de cet essai est de voir si les têtes de bandes ont changé, et les paramètres de maille (par estimation de la paramètre b) ont évolués.

Sur les figures V-9, 10, 11, sont reportés les courbes d'intensité correspondant aux domaines de bandes *(02,11)*) *(20,13)* et *(06,33).*

Les bandes n'ont pas de modulations significatives qui traduit un empilement turbostratique. Le paramètre b ne varie pas (figure V-11).

➢ *Montmorillonite du Wyoming Mg*

- DRX en Réflexion

La figure V-12 montre l'évolution du diagramme de diffraction en réflexion de la série des sept échantillons du Wyoming-Mg.

Comparé au matériau de Prrenjas, le bruit de fond est très faible. De plus, il y a beaucoup moins de pics, c'est à dire d'impuretés; on retrouve le Quartz à 3.34Å et le pic à 3.25Å du porte échantillon.

En ce qui concerne la phase argileuse, on peut identifier la réflexion *001*, correspondant au premier pic, et les têtes de bande *(02,11)* et *(20,13)*.

Figure V.9.

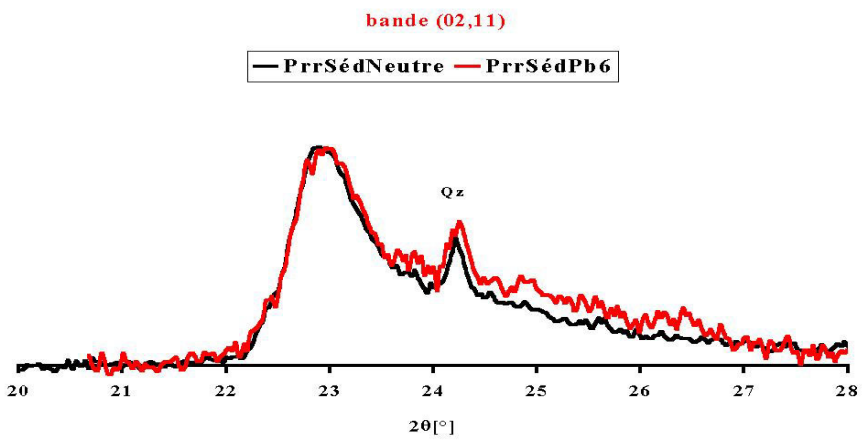


Figure V.10

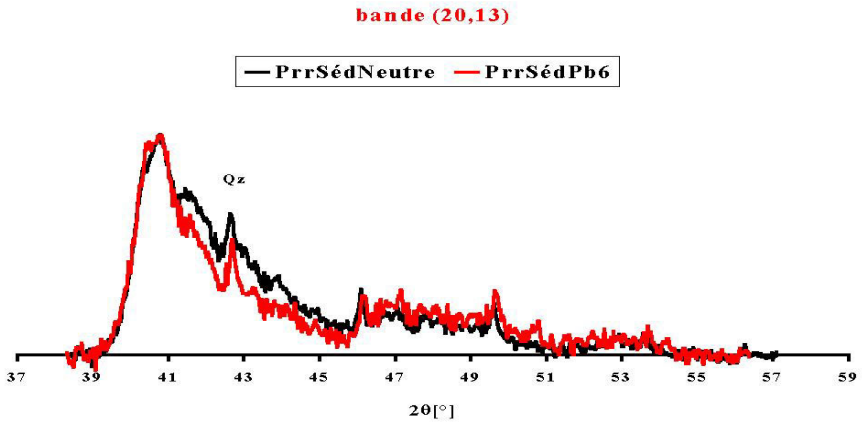


Figure V.11.

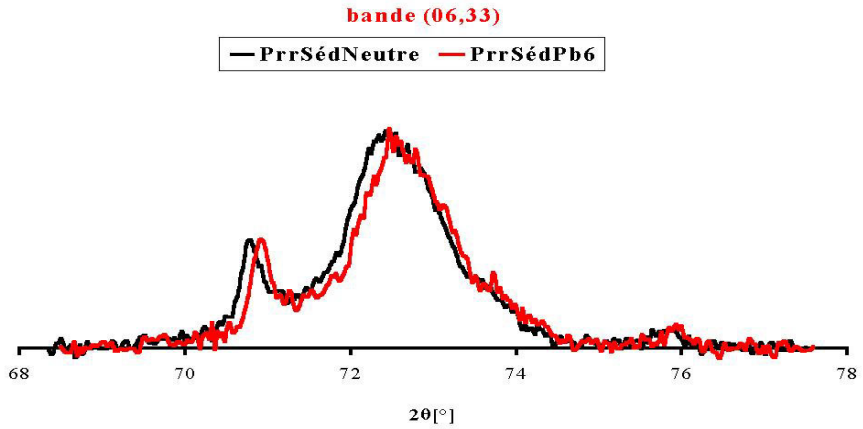


Figure V.9. Bande (02,11) de l'échantillon de Prrenjas sédimenté(en transmission)

Figure V.10. Bande (20,13) de l'échantillon de Prrenjas sédimenté(en transmission)

Figure V.11. Bande (06,30) de l'échantillon de Prrenjas sédimenté(en transmission)

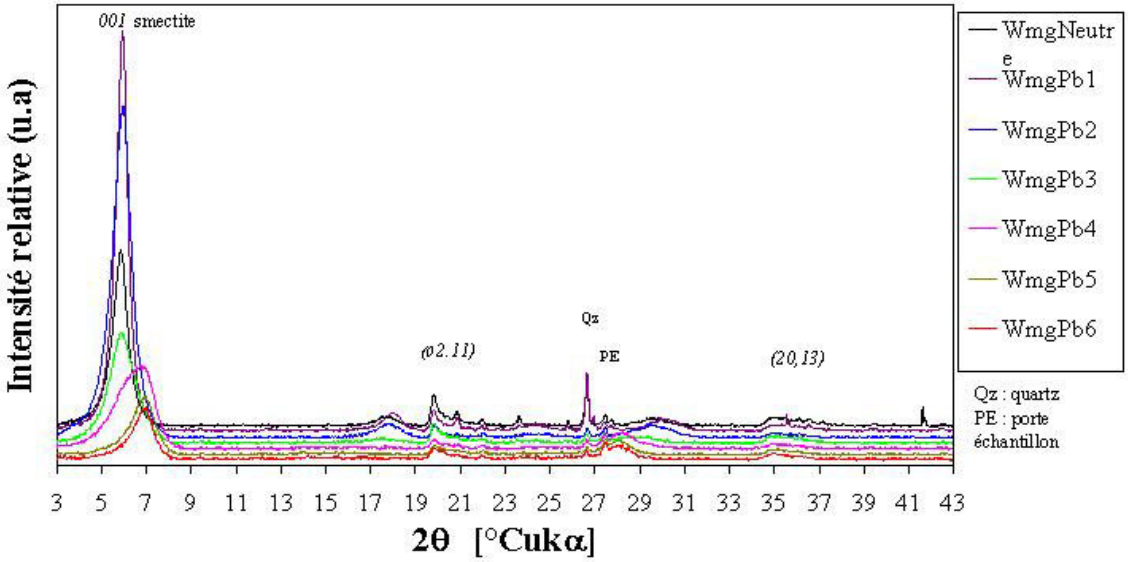
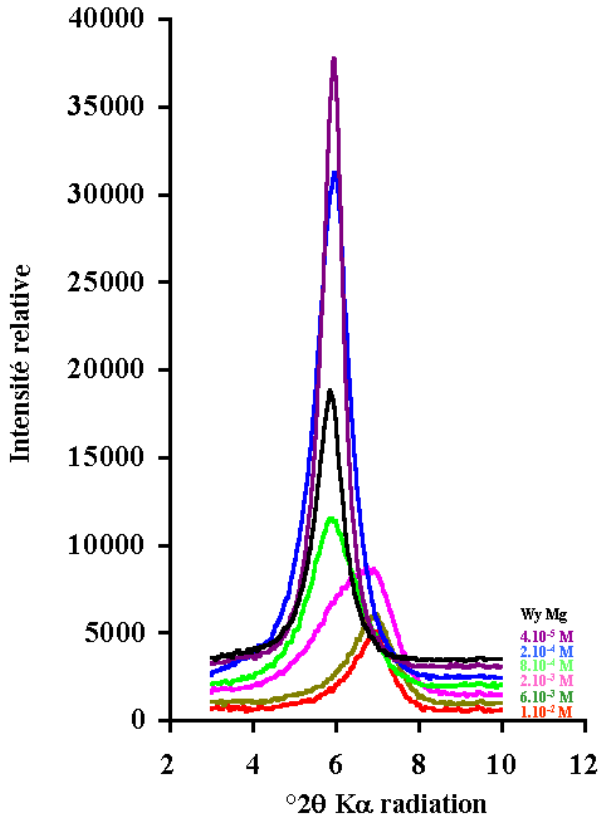


Figure V.12. Diagramme de diffraction en réflexion des échantillons de Wyoming magnésiennes



Sur la figure V-13 représentant l'évolution angulaire de la réflexion *001*, on voit nettement que celle-ci se déplace abruptement, à partir de la concentration $[Pb^{2+}] = 2.10^{-3}$ M (échantillon W_{Mg} Pb 4).

Comme pour l'échantillon Prrenjas, on constate une déformation et un déplacement de la première raie. Ainsi, de la position 15.11Å pour la Wyoming neutre, on arrive à 12.87Å pour l'échantillon n°6 $[Pb^{2+}] = 10^{-2}$M). Ce déplacement s'effectuait de manière continue pour l'échantillon Prrenjas.

Figure V.13. Réflexion de d (*001*) pour la série d'échantillons du Wyoming Mg

L'évolution de la raie (*001*) pour les sept échantillons de l'argile du Wyoming est présentée dans le tableau ci-dessous:

$[Pb^{2+}]$	0	4.10^{-5}	2.10^{-4}	8.10^{-4}	2.10^{-3}	6.10^{-3}	1.10^{-2}
d apparente *(001)*Å	15,11	14,84	14,78	15,01	13,03	12,74	12,70

Contrairement au matériau de Prrenjas, l'évolution de la distance apparente d_{001} entre les feuillets montre que, pour des concentrations en Pb^{2+} inférieures à 10^{-3} mole.l^{-1}, la phase gonflante reste dans un état correspondant en moyenne à deux couches d'eau interfoliaire tandis que pour des concentrations en Pb^{2+} supérieures à 10^{-3} mole.l^{-1}, cette phase, en moyenne passe à une couche d'eau interfoliaire (figure V-8). (Ben Rhaiem *et al.,* 1986; Pons *et al*., 1981). Il semble que l'on ait beaucoup moins d'interstratification 2 couche d'eau/1 couch d'eau.

- DRX en Transmission

On retrouve également les têtes de bande *(02,11)* et *(20,13),* le pic du quartz. Si l'on regarde plus précisément l'évolution des bandes, on remarque qu'il y a un décalage pour chacune d'elles entre l'échantillon neutre et celui échangé au plomb (Figures V-14, V-15, V-16). En effet, celles attribuées à la Wyoming échangée au plomb sont décalées vers les grands angles par rapport à l'échantillon neutre. La position de la tête de bande *(02,11)* passe de d = 4.48Å (WMg neutre) à d = 4.45Å (W Mg Pb 6: $[Pb^{2+}] = 10^{-2}$M). (Figure V-14). La bande *(20,13)* passe de d = 2.57Å et à d = 2.56Å (Figure V-15). L'échantillon au départ (l'échantillon sans plomb) présente des modulations. Celles-ci sont situées pour la bande *(02,11)* à 4.26Å, 4.05Å et 3.77Å et pour la bande *(20,13)* à 2.46Å, 2.29Å et 2.13Å. En présence du plomb, la majorité des modulations a disparu, il ne reste qu'une seule modulation à 4.03Å. Enfin pour la tête de bande *(06,33),* on observe un déplacement de 1.50Å à 1.49Å (Figure V-16). Paramètre b a diminue.

V-3.1.3. Discussion et Interprétation

La figure V-17 montre les réflexions *001* des échantillons de Prrenjas et du Wyoming.

La largeur à mi-hauteur des réflexions correspondant aux échantillons de Prrenjas est plus importante que celle de l'échantillon de référence (Wyoming Mg). Ceci est le signe d'une moins bonne organisation dans l'empilement des feuillets. À l'intérieur des particules, l'organisation cristalline semble être meilleure pour la montmorillonite du Wyoming que pour

Figure V.14

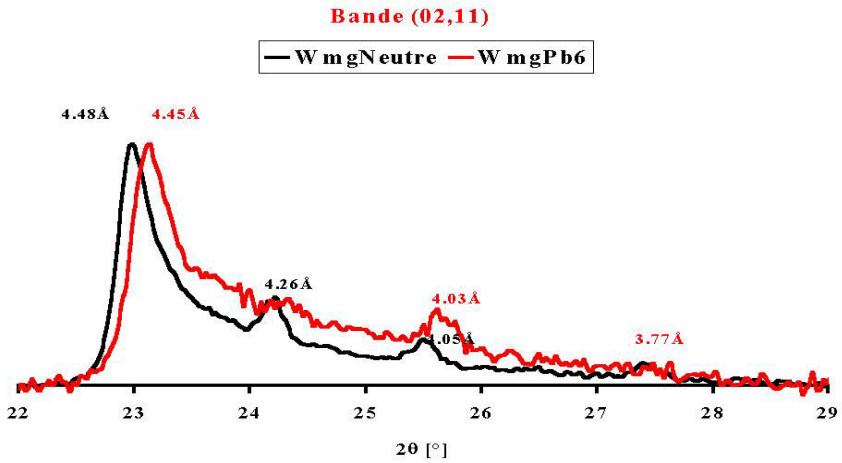


Figure V.15

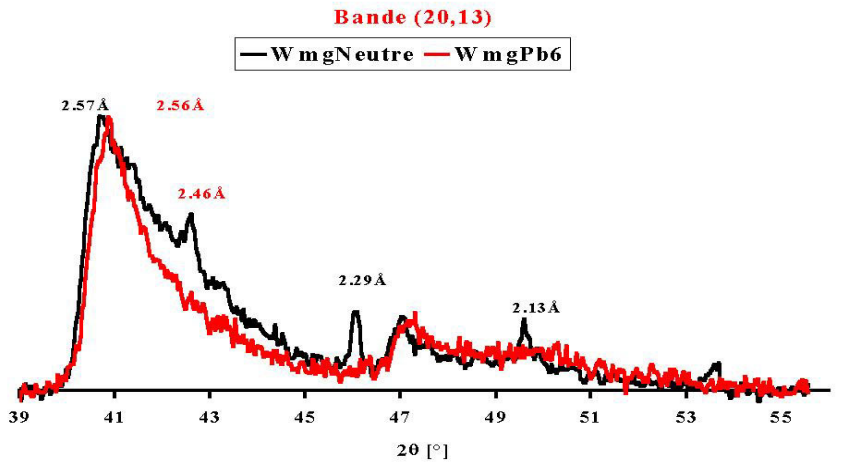


Figure V.16

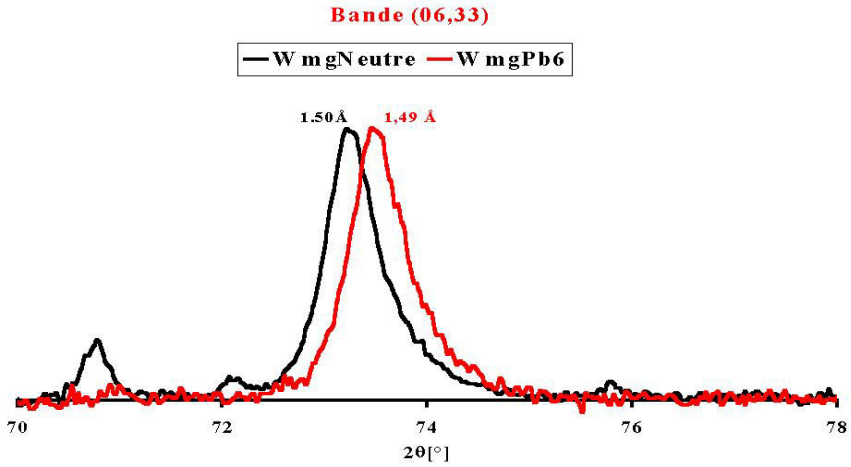


Figure V.14. Bande (02,11) de l'échantillon du Wyoming Mg (en transmission)

Figure V.15. Bande (20,13) de l'échantillon du Wyoming Mg (en transmission)

Figure V.16. Bande (06,30) de l'échantillon du Wyoming Mg (en transmission)

l'argile de Prrenjas. En effet, les réflexions 02*l* et 20*l* associées aux modulations des bandes *(02,11)* et *(20,13)* n'existent pas pour cette dernière.

A humidité relative constante (60%), le déplacement de la réflexion *001* vers les grands angles traduit le fait que la capacité d'hydratation du matériau diminue, c'est à dire que le nombre de couches d'eau entre les feuillets est en moyenne plus faible lorsque du plomb s'est fixé dans l'argile. L'élargissement peut correspondre à une désorganisation et/ou une interstratification 2 couches d'eau/1 couche d'eau dans l'empilement des feuillets

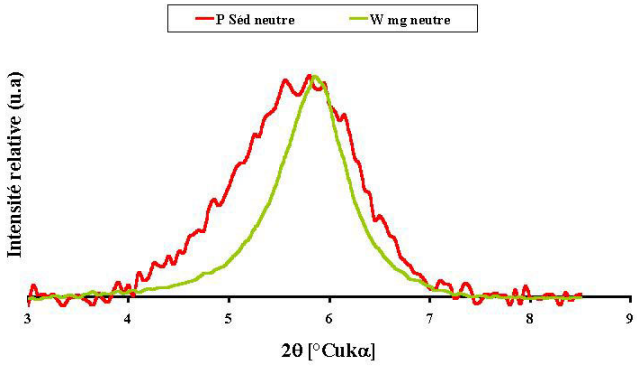


Figure V.17. Raie *(001)* des échantillons sans plomb de Prrenjas et du Wyoming

Dans la figure V-18 les valeurs de la distance apparente d_{001} pour les deux matériaux sont tracées en fonction de la fraction molaire du plomb fixé. Pour les deux matériaux les distances apparentes basales baissent lorsque la fraction du plomb sur l'argile dépasse 0,4. Nos observations suggèrent l'explication que, peut-être, les particules de smectite de l'argile de Prrenjas étant des interstratifiés illite/smectite ne favorisent pas (facilement) l'échange du magnésium par le plomb lors du passage 2 couche d'eau 1 couche d'eau. Auboiroux (1998), a observé pour la même montmorillonite échangée calcique avec le plomb, un abaissement à partir de la fraction 0,4 des valeurs de la distance basale (Figure V-18). Une zone interstratifiée est visible ensuite sur une gamme plus large de fraction molaire. On passe à une couche d'eau à une fraction molaire de 0,9. Le fait que l'argile du Wyoming magnésienne passe de 2 couche d'eau à une couche d'eau pour une fraction molaire moins forte que l'argile du Wyoming calcique, peut être lié à une affinité différente du plomb par rapport à magnésium et calcium.

Les modulations observées sur les bandes de l'échantillon du Wyoming neutre disparaissent sur l'échantillon échangé au plomb à 10^{-2}M. Ceci, associé au décalage des têtes de bande

(Figures V-14, V-15, V-16) dans la montmorillonite échangée au plomb, confirme l'effet de désorganisation structurale induit par la fixation du plomb.

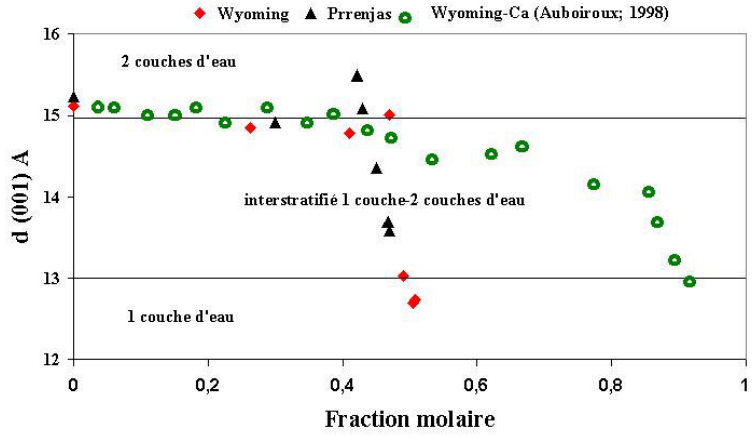


Figure V.18. Evolution de la distance basale d_{001} à fraction molaire

V-3.1.4. Résumé

L'argile de Prrenjas, étant un matériau hétérogène (présence de la phase non-gonflante), a une moins bonne organisation structurale que la montmorillonite du Wyoming. Cette désorganisation s'accentue s'il y a rétention de plomb.

La capacité d'hydratation interfoliaire de l'argile de Prrenjas diminue après l'échange au plomb. Elle est également dégradée pour l'argile du Wyoming. La diminution de la distance basale d*(001)* en fonction du plomb fixé suggère le rôle prépondérant du plomb sur les propriétés d'expansion des feuillets (Brigati *et al*., 1995).

L'évolution en forme et en intensité de la réflexion *001* en fonction de la fraction molaire fixée montre que le passage de l'état deux couches d'eau en moyenne à l'état interstratifié deux couches/une couche s'accompagne, au niveau des particules, d'un réarrangement structural important. De plus, pour l'argile du Wyoming Mg, la fixation du plomb s'accompagne de l'apparition d'un désordre turbostratique accompagné par une diminution du paramètre b.

L'élargissement et la perte d'intensité de ces réflexions pour l'argile de Prrenjas à partir de la concentration de 10^{-3} mole.l^{-1} (Figure V-7), révèlent une perte d'ordre dans l'empilement des feuillets très certainement liée à l'interstratification deux couches d'eau/une couche (Pons *et al*., 1981; Ben Rhaiem *et al*., 1986; Ben Rhaiem *et al*., 1999). Physiquement, cela signifie qu'à partir de cette concentration la fixation du plomb peut avoir comme conséquences une réduction du domaine cohérent et par la même, la division de la texture en particules de plus petites tailles.

V-3.2. ANALYSE XPS

La méthode XPS est une méthode d'analyse de surface dont le principe est donné en annexe 2

V-3.2.1 - Conditions expérimentales

Les expériences ont été effectuées sur les sept échantillons de chaque matériau (regroupés dans le tableau V-2

L'échantillon en poudre a été fixé sur un support adhésif puis introduit dans la chambre d'analyse. Le rayonnement utilisé était la raie MgKα avec une puissance de 280 W. Les pics de photoélectrons Si_{2p}, Mg_{2s}, Fe_{3p}, Al_{2p}, Ca_{2p}, O_{1s} et Pb_{4f} ont été enregistrés de manière précise. Les rapports atomiques ont été calculés à partir des rapports d'intensité en appliquant une correction qui intègre différents paramètres. Concrètement, cette correction a été établie à partir de matériaux étalons de composition connue. Les énergies de liaison ont été mesurées en prenant comme référence le carbone de contamination à 284,6 eV.

V-3.2.2. Présentation des résultats

Les énergies de liaison des électrons Si_{2p}, Mg_{2s}, Fe_{3p}, Al_{2p}, $Ca_{2p3/2}$, O_{1s} et Pb_{4f} sont regroupées dans le tableau V-3. Le fait le plus marquant est l'énergie de liaison élevée des électrons $Pb_{4f7/2}$ à 139,8 eV. L'incertitude sur les valeurs d'énergie de liaison est de l'ordre de 0,2 eV.

	Si_{2p}	$Pb_{4f7/2}$	Mg_{2s}	Fe_{3p}	Al_{2p}	$Ca_{2p3/2}$	O_{1s}
El (eV)	103,1	139,8	50,7	57,7	74,8	348,7	531,7

Tableau V.3 : Energies de liaison des photoélectrons de l'argile Prr.

Les rapports atomiques Pb/Si, Mg/Si, Al/Si, Fe/Si et O/Si du solide mesurés par XPS sont indiqués dans le tableau V.4. L'incertitude sur les valeurs des rapports atomiques mesurés est d'environ 10%.

[Pb]i (mmol/L)	Pb/Si (at.)	Mg/Si (at.)	Fe/Si (at.)	Al/Si (at.)	Ca/Si (at.)	O/Si (at.)
témoin	0	0,187	0,29	0,38	0,009	3,21
0,085	0,007	0,168	0,25	0,4	0,016	3,34
0,190	0,014	0,193	0,31	0,35	0,015	3,33
0,393	0,025	0,172	0,29	0,36	0,016	3,3
0,786	0,045	0,157	0,29	0,4	0,014	3,41
1,014	0,049	0,116	0,24	0,34	0,009	3,09
1,959	0,074	0,183	0,32	0,29	<0,01	3,36
3,982	0,091	0,181	0,29	0,29	<0,01	3,03
5,941	0,107	0,15	0,31	0,36	<0,01	3,26
7,847	0,111	0,183	0,25	0,31	<0,01	3,21
9,788	0,114	0,192	0,29	0,37	<0,01	2,99

Tableau V.4: Rapports atomiques, mesurés par XPS sur le solide, en fonction de la concentration initiale en plomb dans la solution.

Compte tenu des incertitudes sur les mesures, on n'observe pas (Figure V-19) de variations significatives des rapports atomiques Al/Si et Fe/Si en fonction de la concentration initiale en plomb.

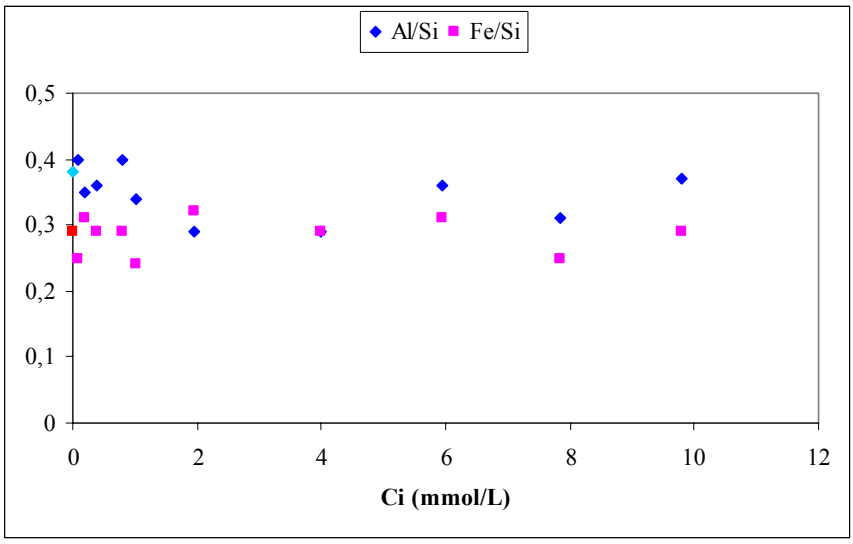


Figure V.19: Rapports atomiques Al/Si et Fe/Si déterminés par XPS en fonction de la concentration initiale en Pb de la solution.

Le rapport Ca/Si peu élevé, voisin de 0,01, pour le témoin et les premiers échantillons tend à diminuer quand le rapport Pb/Si augmente. Seuls les rapports atomiques Pb/Si et Mg/Si varient de manière significative en fonction de la concentration initiale en plomb dans la solution. La figure V-20 montre cette évolution pour le rapport atomique Pb/Si.

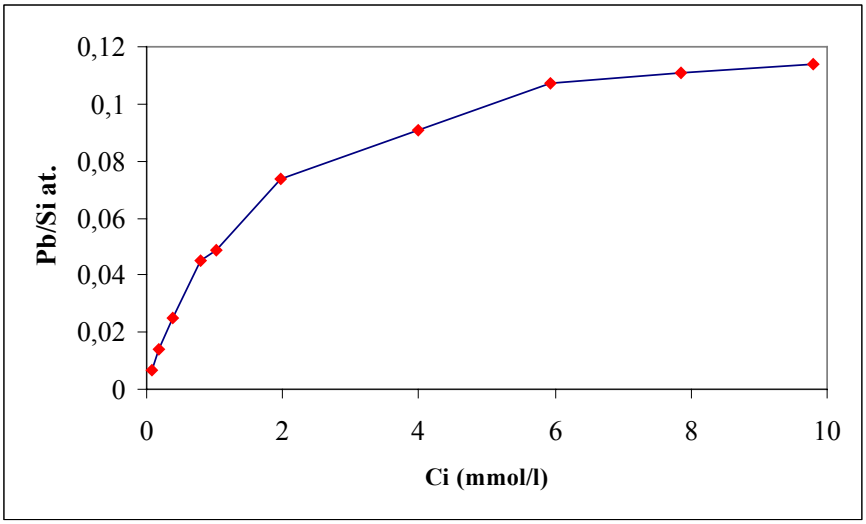


Figure V.20: Rapport atomique Pb/Si déterminé par XPS en fonction de la concentration initiale en Pb de la solution. Argile de Prrenjas.

Un ralentissement de l'augmentation du rapport Pb/Si en fonction de la concentration initiale est observé à une valeur d'environ 1 mmol/L (point d'inflexion de la courbe, Pb/Si = 0,05).

L'augmentation du rapport Pb/Si se poursuit pour atteindre une valeur plateau de l'ordre de 0,11.

V-3.2.3 – Discussion et interprétation

Echange cationique

Les rapports atomiques Al/Si et Fe/Si ne variant pas de manière significative. On peut exclure un phénomène de dissolution sélective du matériau.

Le magnésium de l'argile de Prrenjas est, pour une part, non échangeable en substitution de l'aluminium et, pour une autre part, en position interfoliaire. Le calcium est en quantité beaucoup plus faible, de l'ordre d'environ 1 Ca^{2+} pour 4 Mg^{2+} en position interfoliaire. Le silicium étant considéré comme constant, l'échange cationique Pb-(Mg, Ca) doit se traduire par une diminution des rapports Mg/Si et Ca/Si en parallèle avec une augmentation du rapport Pb/Si. La constance de la somme des rapports atomiques Pb/Si + Mg/Si + Ca/Si est observée sur la figure V-21 pour les 5 concentrations les plus faibles. De plus, les points représentatifs correspondants se répartissent de part et d'autre (droite en pointillé rouge) de la valeur (proche de 0,2) de la somme des rapports Mg/Si + Ca/Si de l'argile de Prrenjas témoin. Aux plus fortes concentrations, cette somme augmente nettement pour atteindre une valeur comprise entre 0,25 et 0,3.

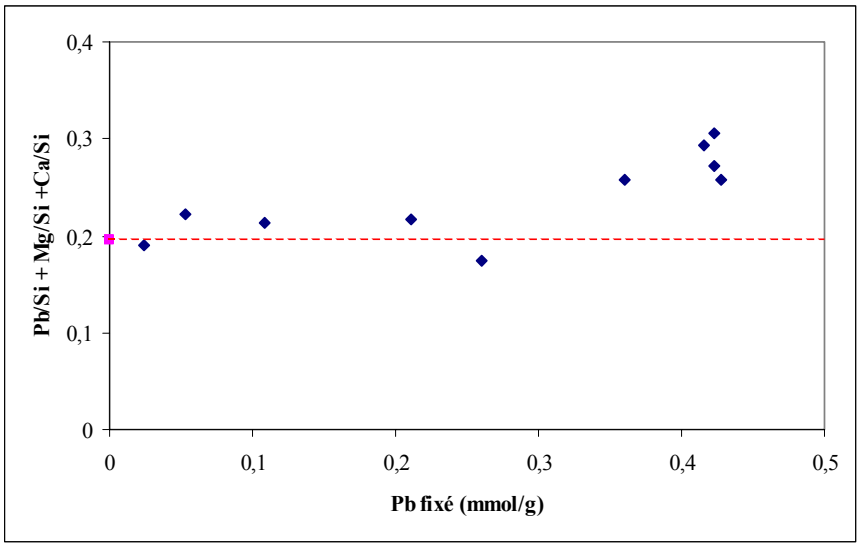


Figure V.21. Argile de Prrenjas. Somme des rapports atomiques Pb/Si + Mg/Si + Ca/Si mesurés par XPS en fonction de la quantité de Pb fixé déterminée à partir de l'analyse des solutions initiale et finale.

Comparaison avec l'argile du Wyoming

Il est possible de rapprocher ces résultats de ceux obtenus sur l'argile du Wyoming (Wy) échangée par du magnésium (Wy-Mg.) et sur cette même argile purifiée calcique (Wy-Ca)

étudiée précédemment (Auboiroux, 1998.) La figure V-22 qui représente le rapport atomique Pb/Si du solide, déterminé par XPS, en fonction de la quantité de Pb fixé par le matériau, déterminée par l'analyse des solutions, permet cette comparaison.

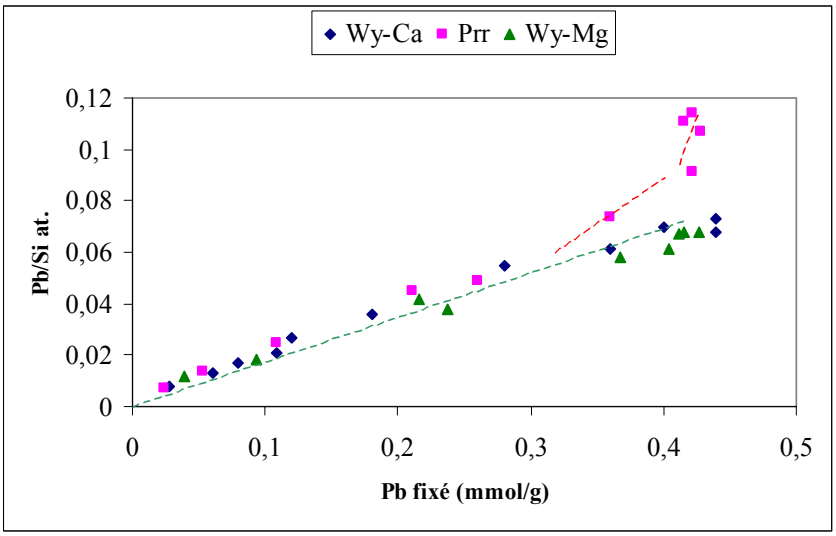


Figure V.22: Rapport atomique Pb/Si mesuré par XPS en fonction de la quantité de Pb fixé déterminée à partir de l'analyse des solutions initiale et finale.
Wy-Ca et Wy-Mg : argile du Wyoming échangée Ca (thèse M. Auboiroux) et Mg; Prr : argile de Prrenjas.

On constate, tout d'abord, que les points représentatifs de l'argile du Wyoming s'alignent sur une même droite, qu'elle soit échangée Ca ou bien Mg. Par contre, une nette divergence est visible entre l'argile de Prrenjas et celle du Wyoming à partir d'une valeur d'environ 0,3 mmol/g de plomb fixé.

S'il n'existe que le phénomène d'échange cationique dans l'espace interfoliaire, le rapport Pb/Si doit être relié linéairement à la quantité de plomb fixée. En effet, étant donné que le squelette de tétraèdres SiO_4 est invariant dans le processus d'échange, ce rapport est proportionnel à la quantité de Pb fixé dans l'argile[2]. C'est ce que l'on observe pour l'argile du Wyming -Ca dont, par ailleurs, l'échange ionique a été démontré par la constance de la somme des rapports Ca/Si + Pb/Si et celle échangée par Mg (Wyoming-Mg.) Les points représentatifs des 5 premiers échantillons de l'argile de Prrenjas sont alignés et très proches de ceux des argiles du Wyoming-Ca et Mg. On peut en déduire que le processus d'échange ionique est vérifié aux faibles concentrations pour l'argile de Prrenjas. Au delà d'une concentration en plomb fixé de l'ordre de 0,3 mmol/g les rapports atomiques Pb/Si sont particulièrement élevés dans le cas de l'argile de Prrenjas. Au maximum, le rapport Pb/Si observé est de 0,11 pour l'argile de Prrenjas au lieu de 0,067 en moyenne pour les deux argiles du Wyoming.

De par sa nature, la méthode XPS exacerbe les gradients de concentrations de manière exponentielle. Ainsi, les fortes valeurs du rapport Pb/Si ne peuvent s'expliquer que par la présence de plomb en surface des particules. Il s'agit, donc, aux plus fortes concentrations, d'un autre processus de fixation du plomb.

Calcul du rapport atomique Pb/Si

Les particules de grande dimension se présentent pour l'analyse XPS en forte majorité à plat. Les bordures de feuillets, dans ce cas, ne sont pratiquement pas visibles par la méthode. Au contraire, si les longueurs de feuillet sont du même ordre que l'épaisseur, la probabilité de voir les bordures de feuillets devient non négligeable.

Dans le premier cas, on peut admettre, en première approximation, que le plomb et le silicium sont répartis de manière uniforme dans le volume analysé. Les intensités des signaux du silicium, I_{Si}, et du plomb, I_{Pb}, peuvent alors s'écrire :

$$I_{Si} = K_{Si}C_{Si}\lambda$$

$$I_{Pb} = K_{Pb}C_{Pb}\lambda$$

Avec

K_{Si}, K_{Pb} : facteurs d'intensité du silicium et du plomb;

C_{Si}, C_{Pb} : concentrations volumiques du silicium et du plomb en at/nm^3;

λ : libre parcours moyen de l'électron dans le matériau en nm.

Le rapport des concentrations atomiques R_0 est déduit de celui des intensités par :

$$R_0 = (K_{Si} / K_{Pb})\ (I_{Pb} / I_{Si})$$

$$R_0 = (C_{Pb} / C_{Si})$$

Dans le second cas il faut ajouter au signal du plomb interfoliaire, décrit ci-dessus, celui du plomb adsorbé en bordure de feuillet. L'intensité du signal du plomb devient :

[2] On suppose ici que tous les sites interfoliaires sont accesibles

$I_{Pb} = K_{Pb}C_{Pb}\lambda + K_{Pb}N_{Pb}$

$I_{Pb} = K_{Pb}C_{Pb}\lambda\ (1 + N_{Pb} / C_{Pb}\lambda)$

Avec

N_{Pb} : concentration surfacique du plomb sur les bordures de feuillet en at/nm^2

Le rapport des concentrations atomiques R_1 déduit de celui des intensités est alors égal à:

$R_1 = (K_{Si} / K_{Pb})\ (I_{Pb} / I_{Si})$

$R_1 = (C_{Pb} / C_{Si})\ (1 + N_{Pb} / C_{Pb}\lambda)$

Avec $R_1 > R_0$

Le matériau échangé au plomb peut être assimilé à un mélange des deux cas considérés. Soit θ la fraction des particules de faible dimension exposant une bordure. Le rapport R_θ est alors de la forme :

$R_\theta = (C_{Pb} / C_{Si})\ (1 + \theta N_{Pb} / C_{Pb}\lambda)$

Estimation de la concentration surfacique du plomb sur les bordures de feuillet

Expérimentalement, le rapport maximal R_θ / R_0 peut se déduire des courbes des deux argiles de la figure V.22. On trouve environ $R_\theta / R_0 = 1,6$. Ce rapport est par ailleurs égal à :

$R_\theta / R_0 = 1 + \theta N_{Pb} / C_{Pb}\lambda$

Le libre parcours moyen de l'électron dans le matériau est de l'ordre de 2,5 nm. Par ailleurs, les concentrations atomiques du silicium, C_{Si}, et de cations échangeables divalents, C_{M2+}, peuvent être calculées à partir de l'analyse chimique et de la densité du matériau.

Pour les argiles du Wyoming et de Prrenjas on trouve respectivement :

C_{Si} = 10,5 et 9,8 at/nm^3

C_{M2+} = 0,51 et 0,44 at/nm^3

Soit une valeur d'environ 0,05 pour le rapport atomique M^{2+}/Si.

On peut remarquer que ce mode de calcul donne, pour l'argile Wy, une valeur du rapport Pb/Si, 0,05, inférieure à celle mesurée par XPS pour le plomb, 0,067. Cette différence peut être due au modèle simple de milieu homogène choisi pour représenter l'argile échangée au plomb ou bien encore, à des effets de matrice (le matériau d'étalonnage était un verre au plomb). Cependant, elle interfère peu sur le raisonnement étant donné qu'il s'appuie uniquement sur la comparaison entre les deux argiles.

V-3.2.4 - Résumé

Les résultats de XPS montrent, pour l'argile de Prrenjas, les fortes valeurs du rapport Pb/Si qui traduisent une présence du plomb en surface des particules, à part l'échange interfoliaire. Il s'agit, donc, d'un autre processus de fixation du plomb. Cet accord tend à confirmer l'hypothèse de l'adsorption sur les sites de bordure de feuillets, crées, peut être, lors une fragmentation texturale (voir chapitre suivant) pour expliquer l'excès de plomb observé par XPS pour l'argile de Prrenjas par rapport à l'argile du Wyoming. De plus, la divergence mise en évidence par XPS entre les deux matériaux se produit pour une concentration initiale en plomb d'environ 10^{-3} M, qui est également celle pour laquelle des modification de structure sont observable par DRX.

V-3.3. Observation au Microscope Electronique à Transmission (MET)

V-3.3.1. Conditions d'essai

Pour les deux matériaux (Prrenjas et Wyoming) nous avons analysé les échantillons correspondant à la concentration la plus forte 10^{-2} M, et à 8-10^{-4} M. L'observation de l'échantillon échangé au plomb à la concentration 8 10^{-4} M (cliché 20) à été choisi en se basant sur les résultats précédents de DRX et XPS. Le matériau sans plomb, observé au MET dans la partie précédente (Chapitre III) a été pris pour référence.

Rappelons que les observations de l'échantillon sans plomb, ont été faites à partir d'un échantillon sous forme de gel inclus dans une résine. Si l'on observe ces microagrégats au MET, ceci signifie qu'ils existent à l'état faiblement hydraté est que le fait de passer à un fort état d'hydratation n'a pas provoqué une dispersion des particules.

Les matériaux échangés ont été préparés à partir de l'état de poudre (voir protocole paragraphe V-2.1.2). Pour ne pas provoquer une modification des microagrégats, pendant la préparation, nous ne sommes pas passe par la phase aqueuse. On remplace les vides (eau +air)

par la résine en effectuant une inclusion. Après la polymérisation, on procède ensuite à la coupe.

V-3.3.2. Présentation des résultats

➢ *Le matériau de Prrenjas*

L'argile sans plomb

Le matériau de Prrenjas naturel sans plomb a été caractérisé dans le chapitre III (clichés 9, 10, 11).

L'argile échangée au plomb (Clichés 18, 19, 20)

Les clichés présentent les échantillons échangés au plomb aux concentrations 8 10^{-4} M (cliché 20) et 10^{-2} M (cliché 18 et 19). Sur l'ensemble des observations, faites sur les échantillons échangés au plomb à la concentration 10^{-2} M, on ne voit plus les microagrégats qui étaient bien définis auparavant (clichés 9, figure III-7). Il paraît que la fixation du plomb a fait «exploser» ces microagrégats en petites particules distinctes. Les particules devenues libres, sont constituées d'un nombre de feuillets compris entre 8 et 12. Il semble y avoir des ruptures de cohérence dans la direction perpendiculaire aux plans des feuillets. L'extension latérale varie entre 0,03 et 0,07 μm, dépassant rarement 0,1 μm. La distance *d* entre les feuillets, pour l'échantillon de concentration 10^{-2} M, est, en moyenne, de 12,8 Å, plus faible que celle trouvé par DRX. (Paragraphe V-3.1.2). La taille de ces particules est plus au moins la même que celle des petites particules qui constituent les microagrégats d'échantillon du départ. Cela nous laisse penser que la fragmentation des microagrégats se fait sur les plans des jonction des particules qui constituent ces microagrégats (figure III-7).

Sur cet échantillon (10^{-2} M) nous avons observé des zones peu abondantes, avec des précipités riches en plomb. Dans ces zones, on a remarqué des petites particules constituées de 4-6 feuillets très courts.

L'observation de l'échantillon échangé au plomb à la concentration 8 10^{-4} M (cliché 20), ne montre pas le même effet du plomb que pour la concentration 10^{-2} M. On a pas des petites particules fragmentées, mais, on constate une diminution de la taille des microagrégats. Sur un ensemble de 7 clichés, l'extension latérale des microagrégats est, en moyenne, de l'ordre 0,3 μm. (Rappelons la taille des microagrégats de départ, en moyenne, 0,5 μm). A cette concentration, il n'y a pas de précipité du plomb

En résumé, sur l'ensemble des observations sur cet échantillon, nous remarquons:

i) Une fragmentation importante des microagrégats, la création de petites particules libres, de faible extension latérale pour une concentration au plomb 10^{-2} M;

ii) Une diminution de la taille des microagrégats pour une concentration 8 10^{-4} M;

iii) Localement, la présence des zones avec des précipités riches en plomb (seulement sur l'échantillon de concentration 10^{-2}M). (Mais ce dernier n'est pas représentatif).

- ***La montmorillonite du Wyoming-Mg***

L'argile sans plomb

L'argile du Wyoming sans plomb a été caractérisée dans le chapitre IV (15, 16, 17).

La montmorillonite du Wyoming-Mg échangée au plomb (Clichés 21, 22)

La texture de cet échantillon apparaît peu affectée par le plomb. Dans la majorité des cas, nous observons de grandes particules, plus grandes qu'avant l'échange et avec un plus grand nombre de feuillets. Un phénomène d'agrégation face-face de particules apparaît sur ses clichés.

V-3.3. Discussion et Interprétations

Pour la bentonite de Prrenjas, un impact prononcé du plomb sur la texture est constaté. Une fragmentation des microagrégats en plus petites particules a eu lieu pour une concentration de 10^{-2} M. Une vision optique a été obtenue comme argument en faveur de l'hypothèse que nous avions soupçonnée à partir des résultats précédents. Ce phénomène a été observé d'une façon moins importante pour l'échantillon échangé au plomb à une concentration moins forte, 10^{-4} M. A cette concentration, les agrégats sont plus petits. Une diminution de la taille des microagrégats montre, peut être, qu'ils ont déjà commencé à se «morceler».

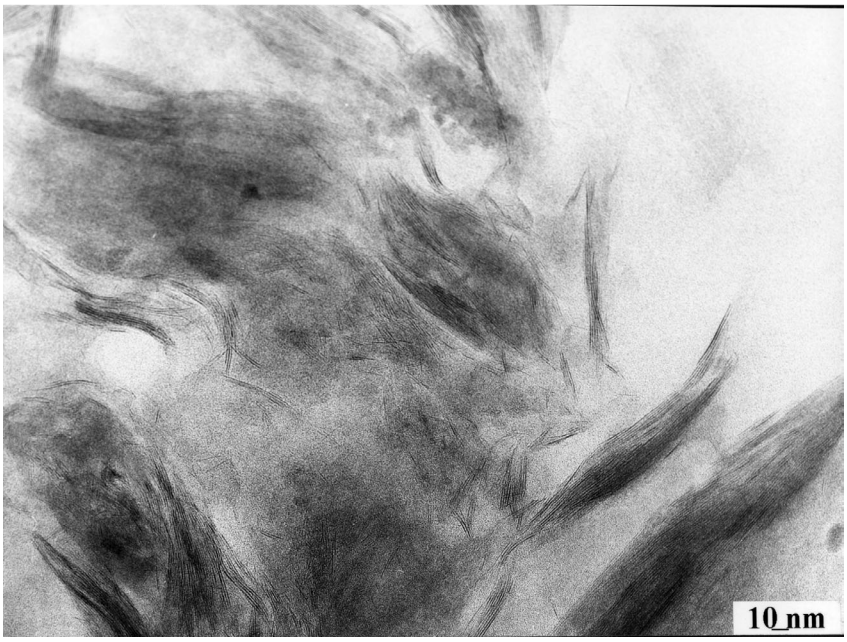
Le précipité riche en plomb, observé au MET dans les essais 10^{-2} M, par rapport à la fraction de Pb^{2+} sorbée par l'argile de Prrenjas, est probablement négligeable. Il est localisé et de faible dimension. Il n'a pas été observé pour une concentration de 8 10^{-4} M de nitrate de plomb où ces concentrations correspondent toutes les deux au même palier de fixation par le solide (Figure V-4). En admettant que le précipité représente une certaine proportion du plomb fixé par le solide sa présence ne modifie pas les analyses XPS du effet du faible taux de recouvrement. L'hypothèse de la fixation d'un excès du plomb en bordure du feuillet peut, donc, être maintenue.

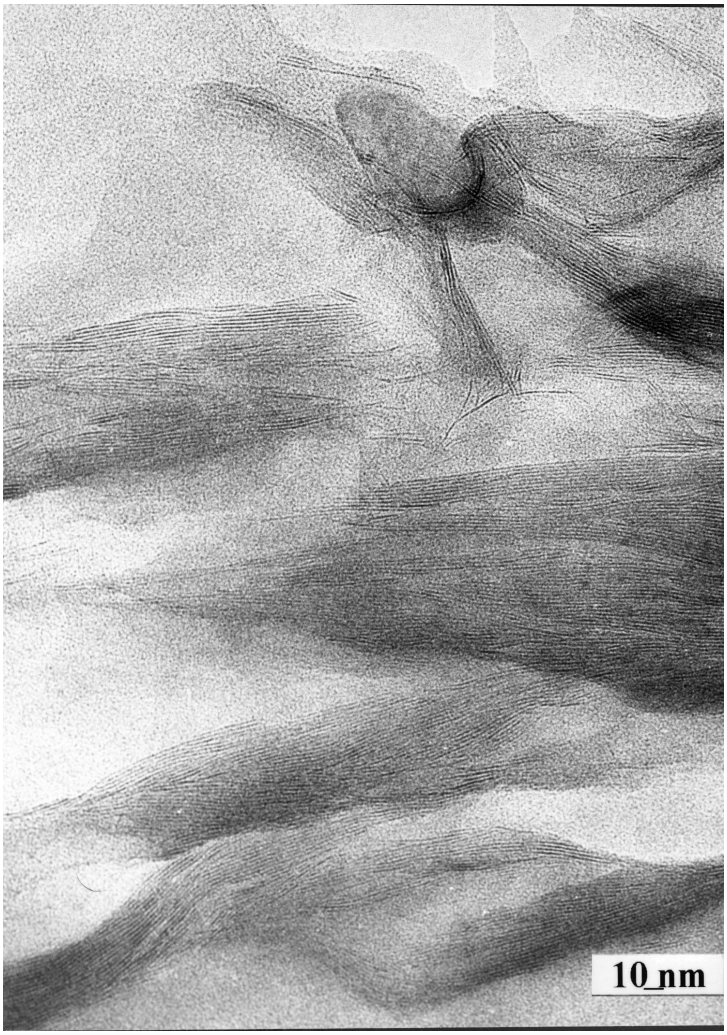
Une grande différence, du point de vue morphologique à été observé au MET entre les deux matériaux après la fixation du plomb.

Cliché 18.
L'argile de Prrenjas après échange au plomb (Concentration en plomb 10^{-2} M)

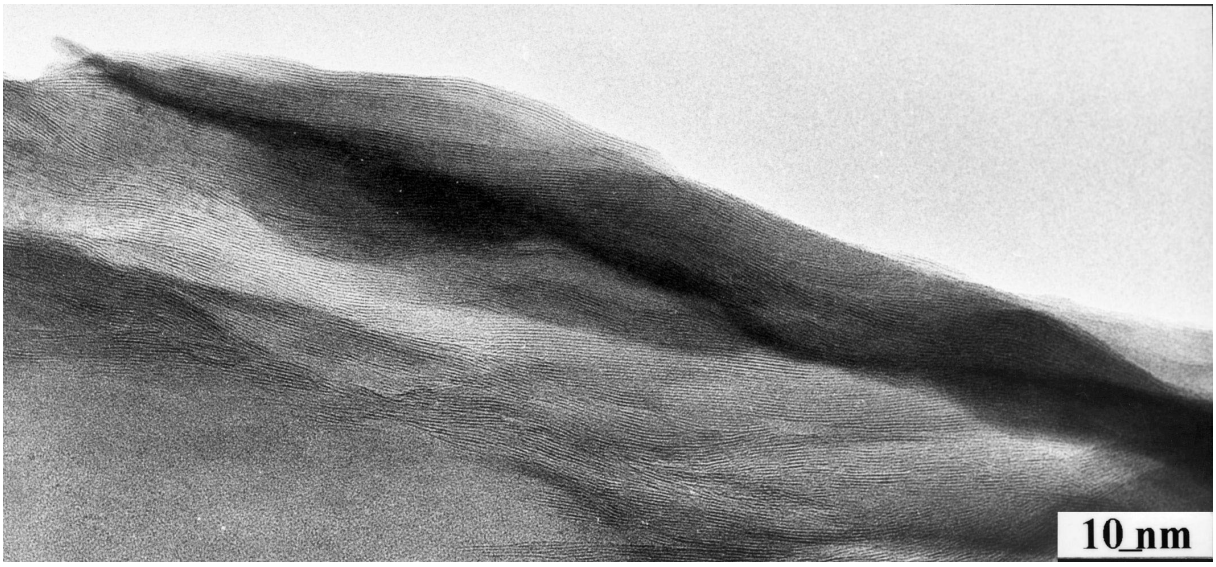
Cliché 19.
L'argile de Prrenjas après échange au plomb (Concentration en plomb 10^{-2} M)

Cliché 20
L'argile de Prrenjas après échange au plomb (Concentration en plomb 8.10^{-4} M)





Cliché 21.
L'argile de Wyoming échangée Mg après échange au plomb (concentration en plomb 10^{-2} M)



Cliché 22.
L'argile de Wyoming échangée Mg après échange au plomb (concentration en plomb 10^{-2} M)

V-3.4. CONCLUSION PARTIELLE

Les résultats suivants concernent les essais d'échange ionique sur les argiles en suspension dans des solutions de $Pb(NO_3)_2$ de concentration croissante:

-DRX : Pour les deux matériaux on observe une diminution de la distance basale qui traduit une diminution d'hydratation de l'espace interfoliaire. Ce phénomène s'accompagne d'un élargissement et d'une chute d'intensité de la réflexion *001* témoignant d'un désordre croissant d'empilement des feuillets smectitiques.

-Les analyses XPS montrent, aux fortes concentrations initiales en plomb, une différence de comportement entre l'argile de Prrenjas et l'argile du Wyoming avec une fixation nettement plus importante du plomb pour l'argile de Prrenjas. Cet excès semble pouvoir être attribué à la fixation du plomb sur des sites de bordures crées lors du fractionnement des microagrégats. Pour l'argile du Wyoming on observe uniquement le phénomène d'échange ionique.

La microscopie électronique en transmission (MET) Un effet remarquable du plomb semble être, pour l'argile de Prrenjas la fragmentation en petites particules des microagrégats, caractéristiques de ce matériau. Les clichés de MET montrent une quantité importante de particules de faibles dimensions, à la concentration initiale en plomb de 10^{-2}M. Pour ces particules, de faible extension latérale, les sites de bordures de feuillets, prennent une plus grande importance. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par DRX et XPS.

Cette forte modification structurale n'intervient qu'à des concentrations élevées en plomb (supérieure à 10^{-3} M). Elle dépend à la fois de la concentration de la solution et de la texture originelle du matériau.

De plus, cette interprétation est compatible avec le léger excès de plomb fixé, mesuré par analyse chimique des solutions, par rapport à la CEC (Figure V-4).

Dans des conditions identiques la montmorillonite de Wyoming échangée Mg n'est que peu affectée par le plomb en raison probablement du peu de défauts de sa texture.

Chapitre VI. Essais sur éprouvette de forte épaisseur.
(Mise au point d'une méthodologie de percolation)

VI-1. INTRODUCTION

Les expériences d'échange sur matériau compacté en laboratoire supposent un dimensionnement de l'éprouvette afin d'obtenir sa saturation en un temps raisonnable.
Dans ce chapitre sont présentés les premières expérimentations d'échange faites sur un matériau compacté. Les essais ont été effectués sur le matériau naturel. Ces essais ont pour objectif d'adapter les conditions expérimentales pour réaliser des expériences concernant l'échange total des sites interfoliaires par le cation métallique, en particulier, d'apprécier l'épaisseur de l'éprouvette d'argile la plus convenable. Pour compléter ce chapitre on mettra en évidence les effets de certains paramètres sur la perméabilité du matériau lors d'expériences de court terme. Les effets analysés sont:
-L'effet de la concentration de la solution
-L'effet de la nature du cation
-L'effet du pH
-Le rôle de la préhydratation

VI-2. LES EFFETS SUR LA PERMEABILITE GLOBALE DE LA BENTONITE

VI-2.1. Conditions expérimentales

Les essais de percolation ont été effectués à l'aide de l'oedomètre seringue présenté dans l'annexe 1. Cet essai est déjà présenté dans le chapitre II, pour la mesure de la perméabilité avec l'eau pure des trois échantillons caractérisés. Le fonctionnement de l'oedomètre, la mise en route et le mode opératoire de l'essai de percolation sont présentés dans l'annexe 1**.** Son schéma simplifié est présenté dans la figure VI-1. Rappelons que les essais d'infiltration ont été réalisés à pression constante – pression d'eau sur une face de la galette d'argile et pression mécanique sur l'autre face.
Avant de faire percoler la solution à travers le matériau, on le compacte d'abord (par paliers) sous une pression de compactage plus forte que celle d'injection. Une fois que le matériau est compacté, la solution est injectée sous pression. On récupère la solution en sortie pour faire des analyses (mode opératoire annexe 1). A partir du volume ayant percolé à travers le

matériau et du temps nous calculons le coefficient de perméabilité avec de la formule basée sur la loi de Darcy (annexe 1)

Les essais ont été réalisés sous une pression de compactage de 0,5 MPa, et une pression d'infiltration de 0,3 Mpa. L'épaisseur initiale de l'échantillon dans la cellule oedométrique est de 40 mm et après compactage d'environ 29 mm. La masse du matériau est d'environ 50 g. Nous rappelons que la CEC du matériau est de 82 méq/100 g de matériau calciné équivalent à 68 méq/100 g de matériau gardé à la température ambiante.

Les solutions utilisées sont toujours fraîchement préparées. Les cations ont été mis en solutions, comme pour les essais en suspension, sous forme de nitrates. Le temps d'essais ne dépasse pas 550 heures. L'éprouvette de matériau initialement pulvérulent est hydratée au début de la percolation par la solution d'essai.

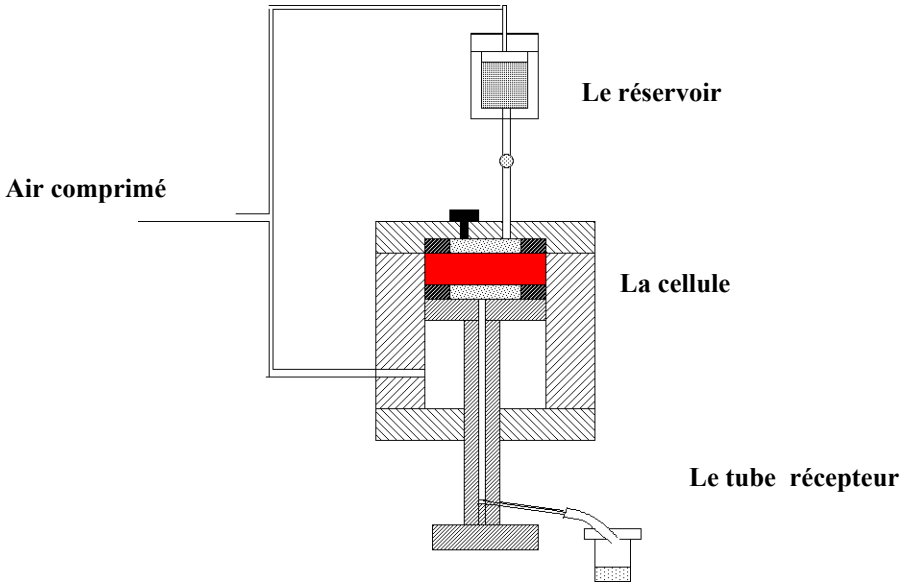


Figure VI.1. Schéma de présentation de l'apareillage oedométrique

VI-2.2. Présentation des essais

Pour analyser l'effet de la concentration de la solution sur la perméabilité et l'effet de la nature du cation les essais ont été effectués pour deux cations différents infiltrés sous la forme de nitrate $Pb(NO_3)_2$ et $Cu(NO_3)_2$, à des concentrations de 10^{-1}M et 10^{-2} M.

[N.B]. Les solutions sont acides comme l'indique le tableau VI-1.

	pH	
	10^{-2} M	10^{-1} M
$Pb(NO_3)_2$	4,2	3,8
$Cu(NO_3)_2$	4,4	4,0

Tableau VI.1. Valeurs de pH pour les différentes solutions utilisées.

Pour voir l'effet du pH sur la perméabilité un essai avec de l'eau acidifiée à été fait. Le pH choisi de 4,4 correspond à celui d'une solution de $Cu(NO_3)_2$ à 10^{-2} M. La préparation de la solution a été faite en ajustant le pH de l'eau pure avec de l'acide nitrique.

Enfin pour discuter le rôle de la préhydratation sur la perméabilité nous avons effectué deux essais avec la même solution $Pb(NO_3)_2$ de même concentration 10^{-2} M infiltrée pour deux états différents du matériau initial. Le premier essai a été effectué sur un matériau compacté directement percolé avec la solution et pour le deuxième essai, le matériau a d'abord été préhydraté avec de l'eau ultra-pure. L'eau de percolation a été remplacée par la solution de plomb après que l'on ait obtenu le régime d'écoulement permanent.

Une expérience effectuée uniquement avec de l'eau ultra-pure a servi de référence.

Les cations sortants ont été analysés par Spectrométrie d'Absorption Atomique (Annexe 2).

Chaque essai a été répété deux fois.

VI-2.3. Présentation des résultats

VI-2.3.1. Effet de la concentration de la solution sur la perméabilité

VI-2.3.1-a. Courbes de débits

Les courbes de débits obtenues pour les deux concentrations différentes pour la solution du nitrate du plomb et du cuivre sont respectivement présentées dans les figures VI-2 et VI-3.

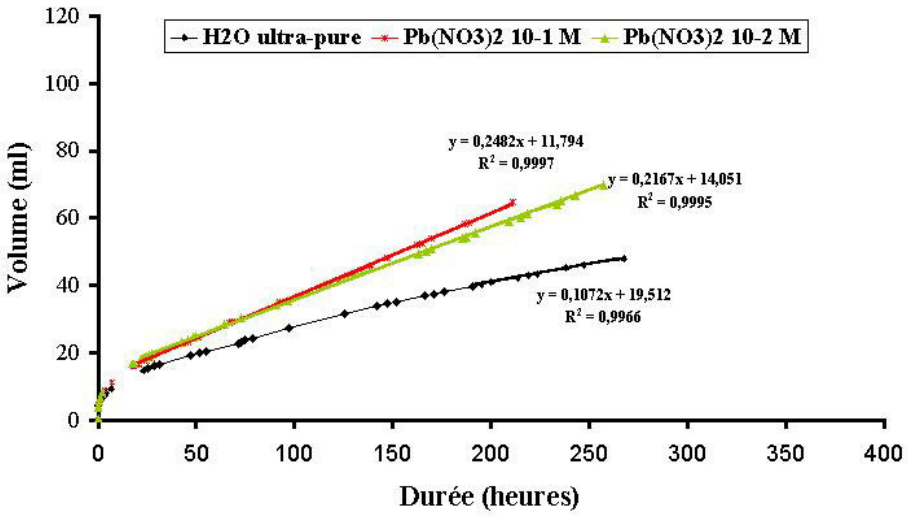


Figure VI.2. Courbes du volume injecté en fonction du temps pour l'eau ultra-pure et le nitrate de plomb 10^{-2} M et 10^{-1} M

Dans les deux figures, la première partie incurvée correspond au régime transitoire. Dans tous les cas, au delà de 50 heures, nous avons des parties rectilignes qui correspondent au régime permanent. Pendant cette période le débit garde une valeur constante. Dans les deux cas, qu'il s'agisse du plomb ou du cuivre, l'augmentation du débit en présence du cation métallique est évidente. Cette augmentation parait légèrement plus importante pour la concentration de la solution d'entrée la plus élevée.

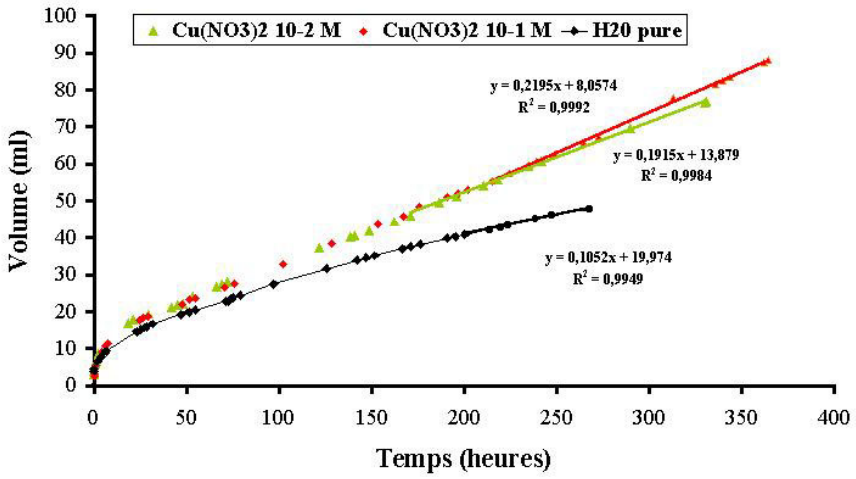


Figure VI.3. Courbes du volume injecté en fonction du temps pour l'eau ultra-pure et le nitrate de cuivre 10^{-2} M et 10^{-1} M.

VI-2.3.1-b. Perméabilité

Dans le tableau VI-2 nous avons regroupé les valeurs des coefficients de perméabilité avec les autres paramètres en fin d'essai pour toutes les expériences effectuées.

Ce coefficient de perméabilité est environ 2 fois plus grand pour une solution métallique que pour l'eau. Une légère augmentation est observée au delà de 150 heures quand nous passons de la concentration 10^{-2} M à 10^{-1} M, pour Pb^{2+} et pour Cu^{2+}. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par divers auteurs qui ont mis en évidence l'influence de la concentration sur la perméabilité et le gonflement des matériaux argileux brut ou sous forme de géosynthetiques bentonitiques (Studds *et al.,* 1996; Alawaji, 1999; Shackelford *et al.,* 2000; Jullien *et al*., 2001, Egloffstein *et al*., 2001) En particuliers, Jozja (1999) et Jullien *et al*., (2001) ont fait des essais identiques aux nôtres sur la bentonite «Fo-Ca» avec une solution de nitrate de cuivre de 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1} M. Ils ont noté une augmentation de la perméabilité en fonction de la concentration de la solution percolée.

	Eau ultra pure	Eau+HNO_3 pH=4,4	$Pb(NO_3)_2$		$Cu(NO_3)_2$	
			10^{-2} M	10^{-1} M	10^{-2} M	10^{-1} M
Débit (m^3s^{-1})						
Coefficient de perméabilité (ms^{-1})	2,2 10^{-11}	3,1 10^{-11}	4,6 10^{-11}	5,0 10^{-11}	4,0 10^{-11}	4,5 10^{-11}
Teneur en eau w (%)	43	41	41	41	43	44
Indice de vide (e)	1,15	1,16	1,18	1,21	1,16	1,16
Porosité (%)	53,61	53,78	54,13	54,80	53,51	53,37

Tableau VI.2. Valeurs des coefficients de perméabilité avec les autres paramètres à la fin d'essai pour toutes les expériences effectuées.

VI-2.3.1-c. Courbe de relargage

Les courbes obtenues pour l'expérience avec $Pb(NO_3)_2$ de concentration 10^{-2} M et de $Cu(NO_3)_2$ de concentration 10^{-1}M sont présentées respectivement dans les figures VI-4 et VI-5.

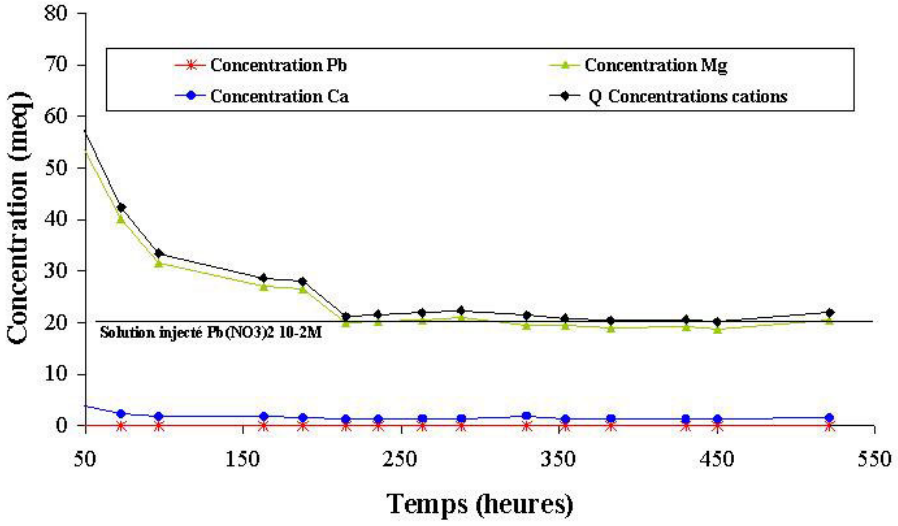


Figure VI.4. Courbes de relargage du plomb, du magnésium et du calcium après fixation du plomb à la concentration de 10^{-2} M,

Dans la figure VI-4 la ligne horizontale de concentration 10^{-2} M présente la concentration en méq/l (20 méq/l) de plomb correspondant à la solution injectée. Jusqu'à 200 heures, on constate que la somme des cations relargués, Mg^{2+} et Ca^{2+} est plus forte que la concentration du plomb entré. Cette somme descend graduellement jusqu'à la valeur du plateau d'équilibre. Cet excès, mal expliqué, pourrait être lié à la dissolution de phases magnésiennes présentes dans le matériau. Au-delà de 200 heures, nous avons un équilibre entre le plomb fixé avec le

magnésium et le calcium libérés. Cet équilibre traduit le remplacement du magnésium et du calcium par le plomb. Même pour une durée de 550 heures, nous avons constaté que le plomb est toujours absent dans la solution de sortie, ce qui nous a montré que l'éprouvette était beaucoup trop épaisse pour avoir une saturation complète par Pb^{2+}.

Dans la figure VI-5 la ligne horizontale de concentration 10^{-1} M représente la concentration en méq/l (200 méq/l) du cuivre correspondant à la solution injectée. Jusqu'à environ 150 heures, on constate que la somme des cations relargués, Mg^{2+} et Ca^{2+} est plus forte que la concentration du cuivre entré jusqu'à une valeur plateau. Même en injectant une solution de concentration aussi forte, après une durée de 400 heures, nous avons constaté que le cuivre n'est pas encore apparu dans la solution de sortie. ce qui nous a confirmé que l'éprouvette était trop épaisse pour avoir une saturation complète en cation métallique.

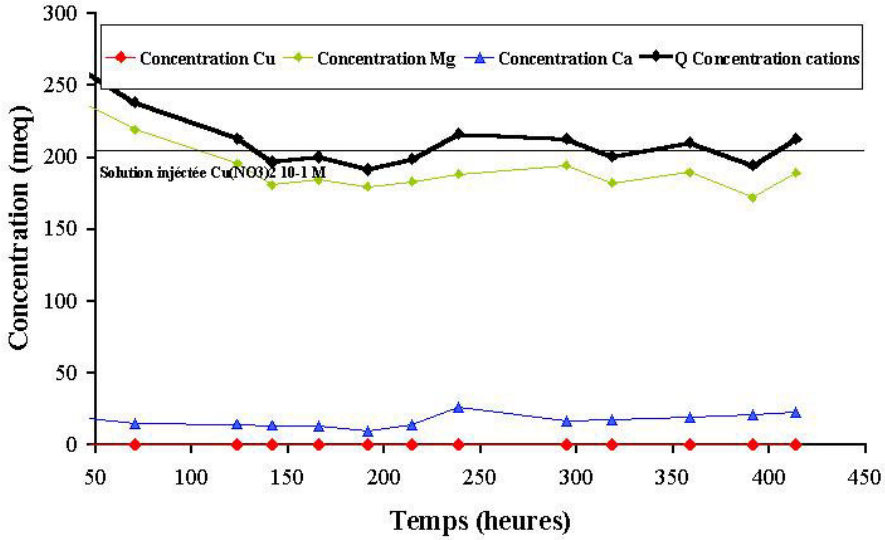


Figure VI.5. Courbes de relargage du cuivre, du magnésium et du calcium après fixation du cuivre à la concentration de 10^{-1} M

VI-2.3.2. L'effet de la nature du cation

Au concentrations identiques, nous observons un débit légèrement plus important pour le plomb que pour le cuivre (Figure VI-6 et tableau VI-2).

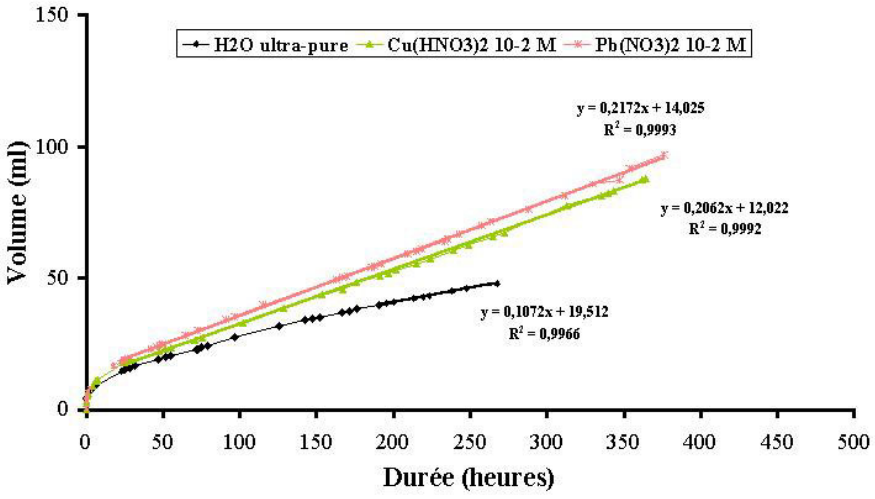


Figure VI.6. Courbes du volume injecté en fonction du temps pour l'eau ultra-pure et des solutions de concentration 10^{-2} M de nitrate de plomb et de nitrate de cuivre

VI-2.3.3. L'effet du pH sur la perméabilité

Comme présenté sur la figure VI-7, par rapport à l'eau pure, le débit augmente lorsque l'on effectue la percolation avec de l'eau acidifié avec HNO_3 (pH=4,4). Nous avons pu constater que le débit reste inférieur à celui obtenu avec un cation métallique à même pH. Ceci confirme le rôle intrinsèque de la rétention des métaux lourds sur l'augmentation de la perméabilité.

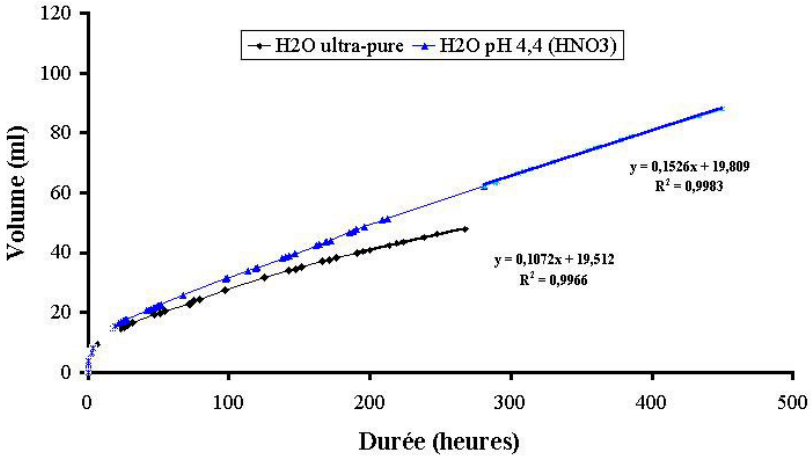


Figure VI.7. Courbes du volume injecté en fonction du temps pour l'eau ultra-pure et acidifiée avec acide nitrique an pH 4,4

VI-2.3.4. Rôle de la préhydratation

Dans la figure VI-8, nous avons présenté les courbes de débit de deux expériences de percolation de $Pb(NO_3)_2$ avec un matériau initialement et avec un échantillon préhydraté. Le résultat montre que l'échantillon d'abord hydraté avec de l'eau pure puis soumis à la solution de plomb présente un coefficient de perméabilité légèrement plus faible ($3,5 .10^{-11}$ $m.s^{-1}$) que l'échantillon hydraté directement par le nitrate de plomb ($4,6\ 10^{-11}$ $m.s^{-1}$);

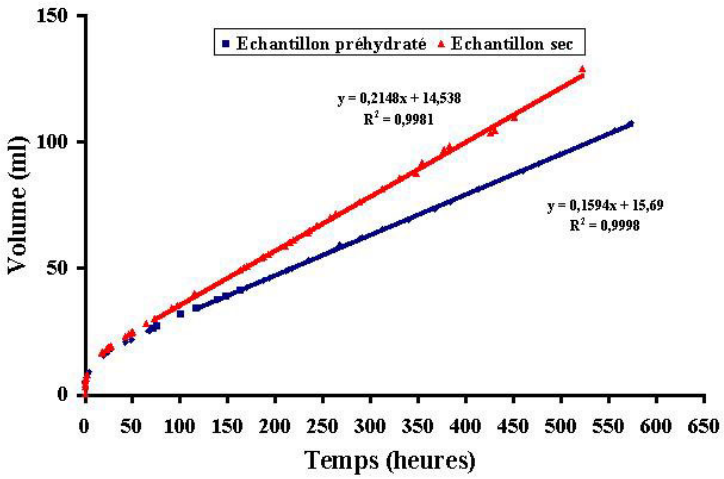


Figure VI.8. Courbes du volume injecté en fonction du temps pour une percolation avec nitrate de plomb avec un échantillon préhydraté d'abord avec l'eau et percolé à sec

On voit qu'on se rapproche, pour l'échantillon préhydraté[3] de la valeur du coefficient de perméabilité pour de l'eau pure ($3,1\ 10^{-11}$ $m.s^{-1}$).

Les résultats restent cohérents avec ceux trouvé dans la bibliographie. Comeaga (1997), a trouvé que la préhydratation à l'eau peut apporter une diminution du flux de lixiviat de 3 fois inférieure au flux obtenu pour les échantillons mis en contact à sec avec directement la solution de percolation. Petrov *et al*., (1997), et Shackelford *et al.,* (2000) ont montré que la bentonite hydratée d'abord avec l'eau et ensuite avec une solution saline conduit à une plus faible perméabilité que celle obtenue pour un matériau hydraté directement avec la solution de percolation.

[3] Echantillon préhydraté : L'échantillon percolé d'abord avec l'eau pure jusqu'à la saturation.

VI-3. EPAISSEUR DE RETENTION DU PLOMB

VI-3.1. Conditions expérimentales de l'essai

Pour optimiser l'épaisseur de l'échantillon percolé, il était important d'avoir une référence au moins approximative sur l'épaisseur de l'éprouvette ayant fixé du plomb. L'analyse a été effectuée pour un des essais décrit dans ce chapitre.
Le cylindre d'argile d'épaisseur 29 mm a été decoupé en 9 tranches d'épaisseur 3 mm pour les 7 premières et 4 mm pour les 2 tranches les plus basses. Après un rinçage suivi d'un séchage les échantillons ainsi obtenus ont été analysés sous forme de poudre par XPS.

VI-3.2. Calcul de l'épaisseur échangée

Dans ce calcul on fait l'hypothèse que le front de réaction se déplace de manière uniforme du haut du cylindre d'argile vers le bas (Figure VI-9) en échangeant tous les sites possibles.

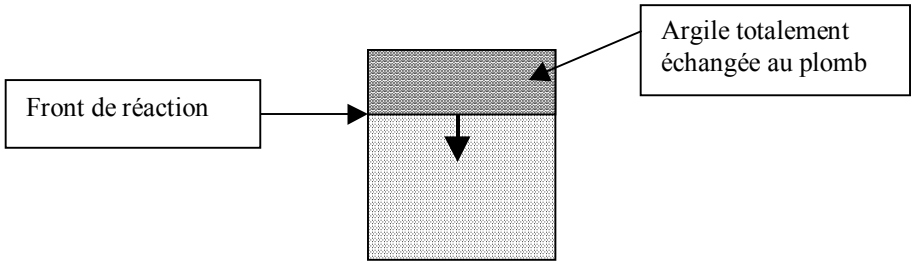


Figure VI.9: Représentation schématique d'avancement du front de réaction.

Avec une masse de départ de 50 g, une épaisseur après compactage de 29 mm et une CEC de 68 méq/100 g d'argile (séchée à l'air ambiante) il faut pour saturer 1 mm de matériau:
50*0,68/29 = 1,17 méq
En 20 jours d'infiltration le volume consommé a été d'environ 80 ml (solution 10^{-2} M) soit un apport de 1,46 méq. L'épaisseur complètement échangée serait donc dans ces conditions de 1,4 mm.

VI-3.3. Mise en évidence d'un gradient de rétention du plomb

Le rapport atomique Pb/Si a été mesuré par XPS dans les différentes tranches du cylindre d'argile. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI-3 avec pour référence la valeur obtenue dans le cas d'un échantillon saturé en plomb.

N° des tranche	P. moyenne (mm)	Pb/Si (at)
Echantillon saturé en Pb	-	0,065
N° 1	1,5	0,064
N° 2	4,5	0,053
N° 3	7,5	0,039
N° 4	10,5	0,014
N° 5	13,5	0,004
N° 6	16,5	0
N° 7	19,5	0
N° 8	23	0
N° 9	27	0

Tableau VI.3 :Distance moyenne par rapport à la surface supérieure du cylindre d'argile et rapport atomique Pb/Si des différentes tranches.

Dans la 1ère tranche la valeur du rapport atomique Pb/Si (0,064) est très proche des valeurs plateau observées pour les argiles du Wyoming Mg et Wyoming-Ca (Auboiroux, 1998) dans les essais en suspension (en moyenne 0,067). Par contre, on remarque que cette valeur est nettement inférieure à celle mesurée pour cette argile dans le cas de suspensions (0,11) à même concentration en plomb (10^{-2} M). Dans cette expérience, compte tenu de la valeur du rapport Pb/Si, le phénomène de fragmentation des microagrégats ne semble pas avoir eu lieu.

Le silicium pouvant être considéré comme invariant nous voyons que la quantité de plomb fixé diminue lorsque l'on s'éloigne de la face supérieure de l'éprouvette. Le plomb est détecté jusqu'à une distance d'environ 15 mm. Le gradient de concentration du plomb est présenté dans la figure VI-10.

Une épaisseur équivalente de matériau entièrement échangé par le plomb peut être calculée de manière simple en considérant que le rapport atomique Pb/Si maximum dans ce type de matériau est de 0,067 (valeur plateau de l'argile de référence). En appliquant à chaque tranche un coefficient qui tient compte du rapport Pb/Si mesuré on obtient une épaisseur équivalente d'argile entièrement échangée (Tableau VI-3). En faisant la somme de ces épaisseurs on trouve une épaisseur équivalente totale de 7,8 mm. Cette valeur est en contradiction apparente avec celle calculée plus haut (1,4 mm) à partir de la CEC.

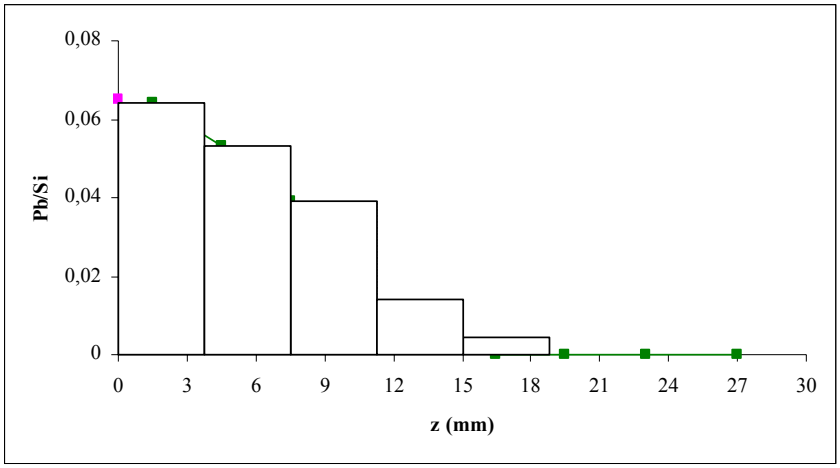


Figure VI.10: Gradient de concentration du plomb (analyse XPS).

Il faut rappeler que la méthode XPS, étant une méthode d'analyse des surfaces, ne "voit" que les particules les plus externes des microagrégats (la profondeur d'analyse est de l'ordre de 7 nm). Or, dans le calcul de l'épaisseur équivalente à partir des résultats XPS on a fait l'hypothèse que les microagrégats étaient entièrement échangés (y compris les particules les plus internes). Dans les essais en suspension on a supposé qu'à cette concentration (10^{-2} M) les microagrégats étaient fragmentés. Dans cet essai à forte épaisseur, l'échange ne concerne qu'une fraction de l'éprouvette d'argile. De plus, la contrainte appliquée sur le matériau (la cinétique est différente), n'a pas permis apparemment à ce stade une telle modification de structure. A partir des deux calculs d'épaisseur précédents on peut obtenir une estimation de la proportion moyenne, p_{se}, de sites échangés.

$P_{se} = 1,7/7,8 = 0,22$

Pour expliquer la faible valeur trouvée, de l'ordre de 22 %, il faut considérer qu'il existe dans le matériau compacté deux cinétiques différentes: une d'avancement du front d'échange ionique vers la base du cylindre d'argile et une autre, beaucoup plus lente de diffusion, vers l'intérieur du microagrégat lui-même. Autrement dit, la fixation du plomb se ferait d'abord dans les sites les plus accessibles le long de cheminements préférentiels entre les microagrégats.

VI-4. CONCLUSION

Le calcul de l'épaisseur de l'éprouvette échangée au plomb, permet de comprendre la cinétique du front de l'avancement du plomb à travers le matériau compacté mettant en évidence un gradient de rétention du plomb, en fonction de l'épaisseur.

Les expériences effectuées dans ce chapitre permettent, de préciser le mode opératoire pour la suite du travail. Pour réellement observer l'effet de la fixation du plomb sur la perméabilité, il faut réaliser une fixation maximale:

-Pour des essais à durée raisonnable, on définit pour l'éprouvette une épaisseur équivalente déterminée par XPS, soit environ 6 mm après compaction;

-L'éprouvette (matériau) sera préhydratée à l'eau.

Sur un plan plus général, même avec un échange limité, on peut apprécier les augmentations de perméabilité liées à la percolation des solutions métalliques.

Chapitre VII. Essai de percolation sous faible épaisseur

VII-1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre on étudiera l'influence de la fixation du plomb sur une propriété macroscopique: la perméabilité.

Ce travail présente l'évolution de la perméabilité de la bentonite de Prrenjas à l'état compacté lors de la percolation d'une solution de nitrate de plomb. L'interprétation passe par une étude structurale approfondie du solide. Lors des essais en suspension, des modifications de structure de la bentonite, consécutive à l'échange en plomb, à l'échelle nanométrique (fragmentation des microagrégats, diminution de taille des particules) ont été observées. On peut penser que ces modifications structurales auront un effet sur la perméabilité. Un essai sur l'argile de référence dans les mêmes conditions expérimentales permettra de comparer le comportement des deux argiles sous contrainte.

Compte tenu des propriétés hydrauliques de l'argile du Wyoming, entraînant une durée d'expérience beaucoup plus longue, l'expérience démarrée avec cette argile, il y a 1 an, n'est pas encore arrivée au but. Nous avons décidé de ne pas l'arrêter. L'exploitation de cette expérience sera, donc, partielle et les résultats sur ce matériau ne sont que préliminaires.

VII-2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les essais ont été effectués avec l'oedomètre présenté dans l'annexe 1 Le protocole expérimental de déroulement de l'essai, identique à celui utilisé pour les essais du chapitre précédent, est décrit dans l'annexe 1.

Tenant compte des différentes expériences du chapitre précédent nous avons essayé d'optimiser le mode opératoire de l'essai. Afin d'obtenir une saturation en plomb du matériau dans un temps raisonnable, nous avons fixé la masse d'argile à 10g ce qui conduit à une épaisseur de matériau avant compactage de 8 mm et après compactage de 6 mm.

De plus, nous avons choisi d'opérer sur un échantillon préhydraté à l'eau pure afin d'éviter des effets complexes (et peut être trompeurs) de l'hydratation directe par la solution contenant le métal.

Les pressions de compactage de 0,5 MPa et d'injection 0. 3 Mpa étaient les mêmes que dans les expériences précédentes. La solution de l'essai, fraîchement préparée, était le nitrate de plomb 10^{-2} M.

Les déterminations des concentrations en Mg^{2+}, Ca^{2+} et Pb^{2+} ont été effectuées par spectrométrie d'absorption atomique sur les solutions prélevées à la sortie de l'oedomètre en utilisant les courbes d'étalonnage obtenues à partir de solutions standards (Spectrophotomètre Hitachi Z-8100 à correction Zeeman).

Rappelons que la perméabilité k a été calculée (comme dans le chapitre précédent) en utilisant l'expression k = Q/iS basée sur la loi de Darcy et établie pour un milieu saturé : où Q est le débit volumique ($m^3.s^{-1}$), S la section de la cellule (m²) et i le gradient hydraulique; k est alors exprimé en $m.s^{-1}$.(annexe 1)

Les matériaux étudiés sont la bentonite de Prenjas, purifiée par sédimentation, et l'argile du Wyoming échangée Mg. Nous rappelons que les CEC rapportées aux matériaux non calcinés sont respectivement de 68 méq/100 g et de 82 méq/100 g de matériau (à température ambiante).

VII-3. PRESENTATION DE L'ESSAI

Essai de percolation avec le plomb:

Etape 1 : Consolidation de la poudre sous une pression de 0,5 MPa

Etape 2 : Préhydratation: Tout d'abord, les matériaux sont percolés avec de l'eau ultra pure à la même pression hydraulique (0,3 MPa) que dans la suite de l'expérience de percolation. L'infiltration avec H_2O est poursuivie jusqu'à obtention du régime permanent. La percolation avec l'eau a été arrêtée au bout de 70 heures afin d'obtenir la saturation du matériau. Une fois le matériau hydraté uniformément on remplace l'eau dans le réservoir par la solution de nitrate de plomb sans arrêter l'expérience.

Etape 3 : Percolation avec le nitrate de plomb 10^{-2} M. Les matériaux sont percolés avec la solution de nitrate de plomb 10^{-2} M à la pression hydraulique de 0,3 MPa. La percolation, pour la bentonite de Prrenjas, a été arrêtée lorsque la concentration en plomb de la solution qui a traversé le matériau est égale à la concentration en entrée de dispositif (20 mmol/L). Cette expérience a duré 850 heures. Pour l'argile du Wyoming, la concentration de 20 mmol/L en sortie de dispositif n'a pas, à ce jour, été encore atteinte. On notera que, pour mieux analyser l'impact de fixation du plomb sur l'argile, on a choisi une concentration élevée.

Etape 4: Récupération et analyses de solides. Une fois l'expérience avec la bentonite de Prrenjas arrivée au but nous avons récupéré le solide. Le démontage de l'oedomètre a été fait suivant le protocole présenté dans l'annexe 1. Après avoir sorti le solide de l'oedomètre, nous l'avons rapidement coupé verticalement, sans modifier la compaction, en quelques morceaux. Des morceaux, ont été mis dans des piluliers. Ces derniers ont été immédiatement scellés avec de la paraffine pour garder l'état d'hydratation du matériau. Une mesure de la teneur en eau a été faite. Ensuite, les échantillons ont été analysés en Diffusion aux Petits Angles des Rayons-X (DPAX) et au Microscope Electronique à Balayage (MEB) par la technique de cryo-fracture. L'analyse du solide n'a été faite que pour le matériau de Prrenjas, l'expérience avec l'argile du Wyoming étant en cours.

Afin de pouvoir révéler l'effet de la fixation du plomb sur la structure et la microstructure, les échantillons après hydratation à l'eau pure ont été analysés aussi par DPAX et MEB.

VII-4. PRESENTATION DES RESULTATS

VII-4.1 Perméabilité

- ***La bentonite de Prrenjas***

La courbe du volume de solution injecté dans l'argile au cours du temps a été tracée (Figure VII-1.La première partie rectiligne de la courbe, correspond à la percolation avec l'eau pure jusqu'à une durée de 70 heures. A cette échéance l'échantillon est saturé en eau. La pente de la droite, après avoir introduit la solution de nitrate de plomb, ne change pas significativement. Après environ 470 heures, un premier changement de pente apparaît. Ensuite, on observe une augmentation progressive et importante du débit.

L'évolution de la perméabilité suit le changement de pente du débit. Cette évolution est présentée dans le tableau VII-1.

Le coefficient de perméabilité passe de $1{,}9.10^{-11}$ $m.s^{-1}$ à $7{,}3.10^{-10}$ $m.s^{-1}$; ce qui représente une augmentation d'un facteur 40. La teneur en eau finale est de 42 %

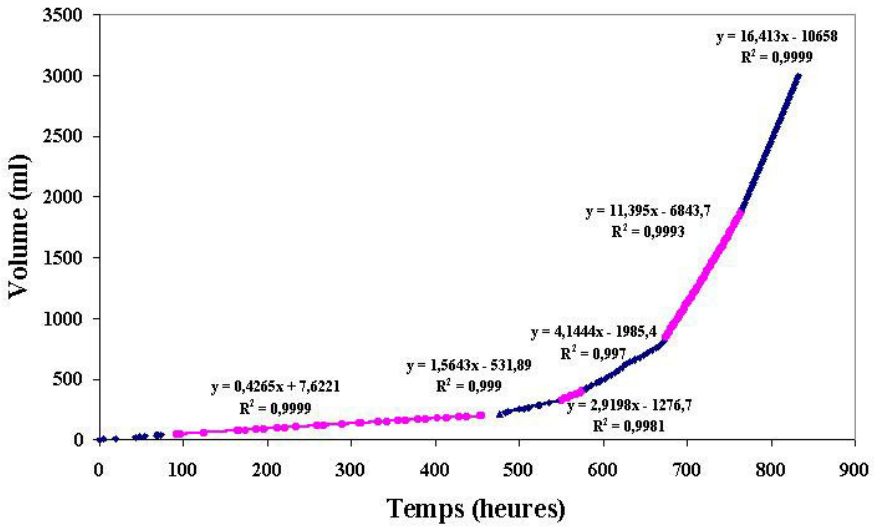


Figure VII.1. Evolution du volume injecté au cours du temps dans la bentonite de Prrenjas

	Echéance	Débit (ml/h)	Perméabilité ms^{-1}
H_20	72	0,43	$1,9\ 10^{-11}$
$Pb(NO_3)_2$	470	0,43	$1,9\ 10^{-11}$
	580	1,56	$6,8\ 10^{-11}$
	672	4,14	$1,8\ 10^{-10}$
	764	11,40	$5,0\ 10^{-10}$
	832	16,41	$7,3\ 10^{-10}$

Tableau VII.1. Evolution de la perméabilité pour la bentonite de Prrenjas

➢ *L'argile du Wyoming*

Pour l'argile de Wyoming échangée Mg, on remarque que l'évolution de la courbe de débit est très différente. Après 3800 heures, la pente de débit a doublé et n'a pas évolué depuis (Figure VII-2.). L'évolution de la perméabilité est donnée dans le tableau VII-2.

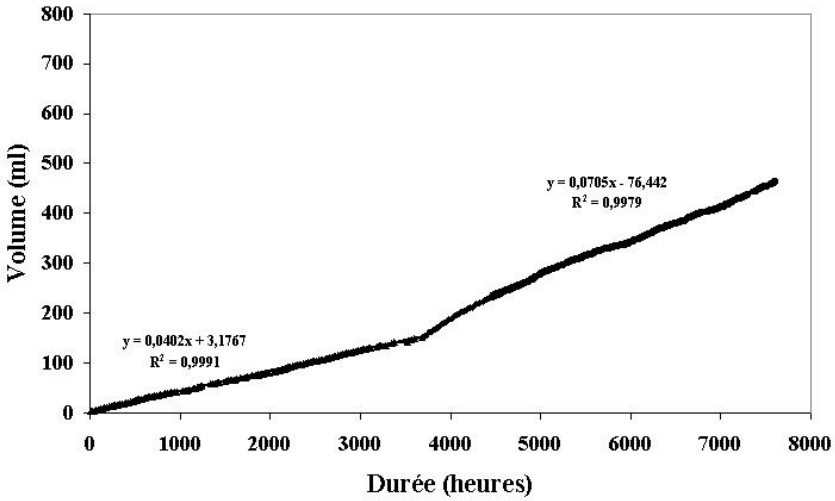


Figure VII.2. Evolution du volume percolé au cours du temps dans la montmorillonite de Wyoming Mg

	Echéance	Débit (ml/h)	Perméabilité ms^{-1}
H_20	120	0,040	$1, 8. 10^{-12}$
$Pb(NO_3)_2$	3687	0,040	$1, 8. 10^{-12}$
	7500	0,071	$3,1. 10^{-12}$

Tableau VII.2. Evolution de la perméabilité pour la montmorillonite du Wyoming échangée Mg

VII-4.2. Analyse des solutions

VII-4.2.1. Courbes de sortie

- ***La bentonite de Prrenjas***

Nous avons analysé les concentrations des cations dans les solutions recueillies en sortie d'oedomètre**.**

D'abord nous avons analysé la solution de sortie de l'essai effectué avec l'eau pure. Les courbes d'évolution des concentrations des cations en fonction du temps sont présentées dans les figures VII-3 et VII-4.

Comme on peut le remarquer sur la figure VII-3, il existe un relargage important de Mg^{2+} et Ca^{2+} en début d'essai (premières mesures.) Ce relargage pourrait être dû à la présence de phases solubles dans le matériau. On peut soupçonner également un échange ionique partiel avec H_3O^+ ou encore une attaque partielle de la couche octaédrique.

La concentration en Mg^{2+} diminue ensuite progressivement pour atteindre, après 30 heures, une valeur constante de 2 méq/l (Figure VII-3). A ce stade, la concentration cumulée est environ 0,14 méq/l (Figure VII-4).

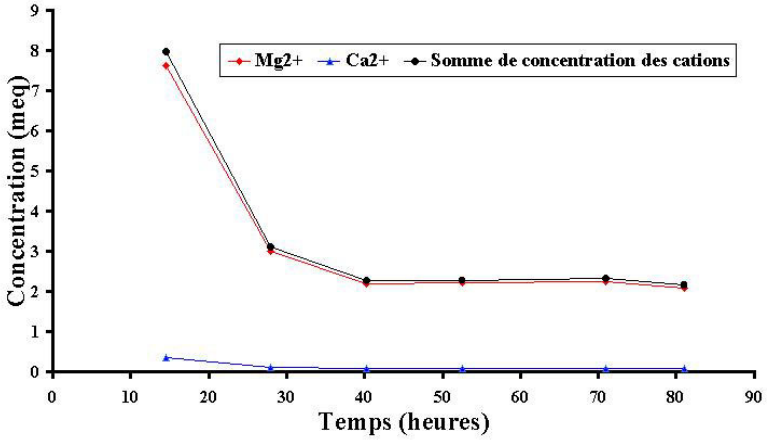


Figure VII.3. Dosage des cations en sortie d'une percolation avec H_2O pure (en concentration cumulée)

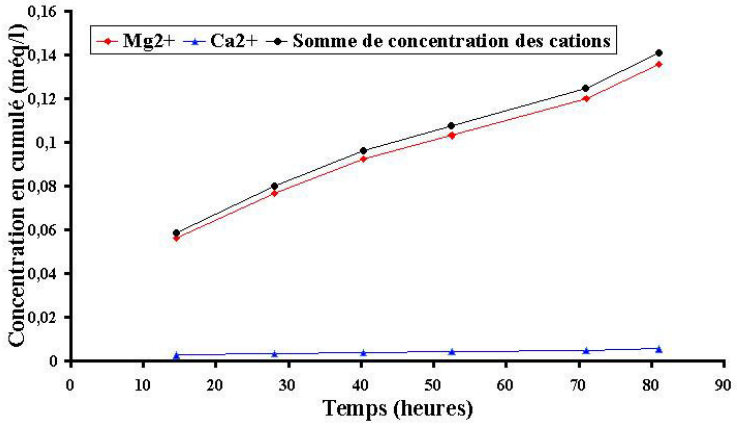


Figure VII-4. Dosage des cations en sortie d'une percolation avec H_2O pure (en concentration cumulée)

Pour l'essai au nitrate de plomb, nous avons analysé les concentrations en Mg^{2+}, Ca^{2+} et Pb^{2+}. Les courbes de concentrations des cations en méq/l en fonction du temps sont présentées dans la figure VII-5. Au début de la percolation à l'eau pure, des teneurs de 6 méq.l^{-1} en Mg^{2+} et de 0,3 méq.l^{-1} en Ca^{2+} ont été trouvées dans la solution recueillie. Ces teneurs en Mg^{2+} et Ca^{2+} décroissent ensuite. Peu après l'introduction de la solution de $Pb(NO_3)_2$, on observe une augmentation des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} dans les solutions recueillies(Figure VII-5). Le plomb commence à entrer dans le matériau après, environ, 75 heures. Un piégeage pratiquement total du plomb est observé après environ 470 heures de percolation.

Au-delà de cette échéance, la concentration en plomb dans les percolats augmente progressivement au cours du temps pour atteindre, pratiquement, la concentration de la solution injectée au bout d'une durée de 830 heures. On constate que l'augmentation du plomb dans les percolats n'est pas régulière, elle est parfois accompagnée par des points de plus faibles concentrations. Cette augmentation du plomb est accompagnée par la diminution de la somme de concentration de magnésium et de calcium. Lors de la percolation, on a pu vérifier, en première approximation, la balance ionique entre solution d'injection et la somme des cations dans la solution percolée (Figure VII-5). La droite à 20 méq.l^{-1} correspond à la concentration en Pb^{2+} de la solution injectée.

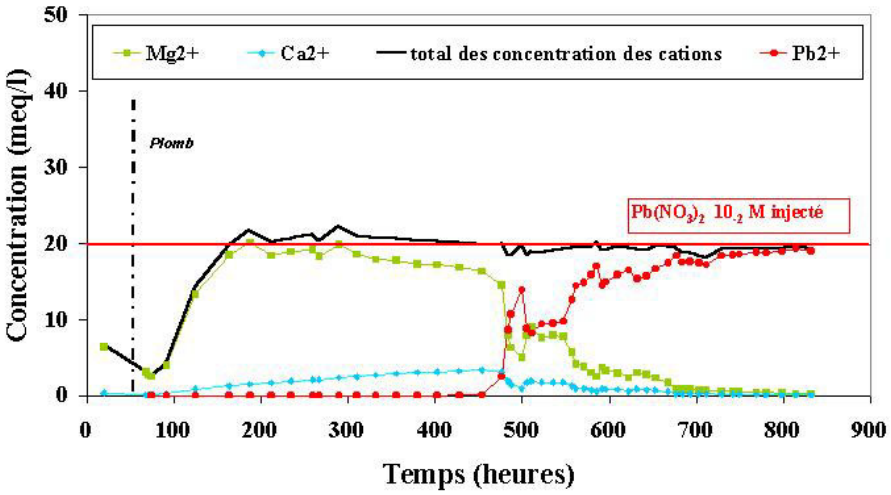


Figure VII.5. Courbes de sortie de Mg^{2+}, Ca^{2+} et Pb^{2+} et balance cationique lors de la percolation d'une solution 10^{-2} M de nitrate de plomb.

➢ *L'argile du Wyoming échangée Mg*

Les cations présents dans la solution de sortie sont Pb^{2+} et Mg^{2+}. Les courbes de concentration en sortie du dispositif, pour cette argile, ont une allure différente. Le plomb apparaît dans le percolat après environ 1200 heures. Ensuite, la concentration en plomb augmente progressivement mais de façon modérée. L'augmentation du plomb est corrélée à une diminution du magnésium. Lors de la percolation, on a pu vérifier la balance ionique entre solution d'injection et la somme des cations dans la solution percolée (Fig VII-6).

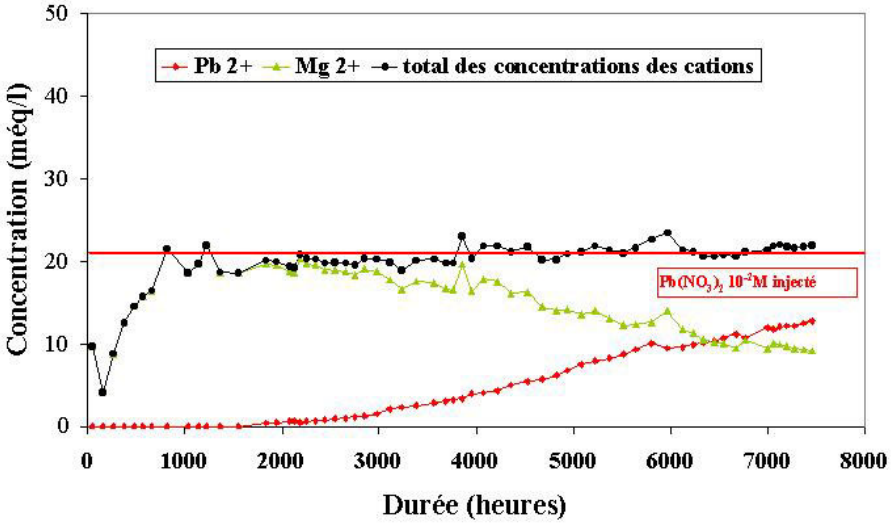
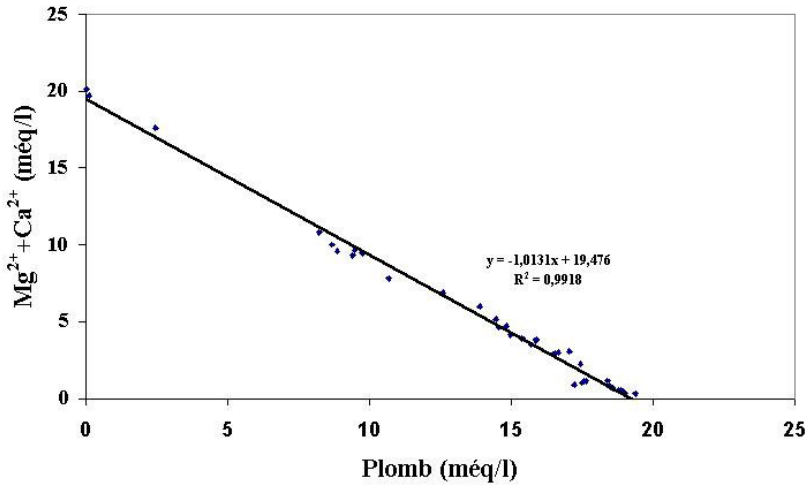


Figure VII.6. Courbes de sortie de Mg^{2} et Pb^{2+} et balance cationique lors de la percolation d'une solution 10^{-2} M de nitrate de plomb pour la montmorillonite du Wyoming

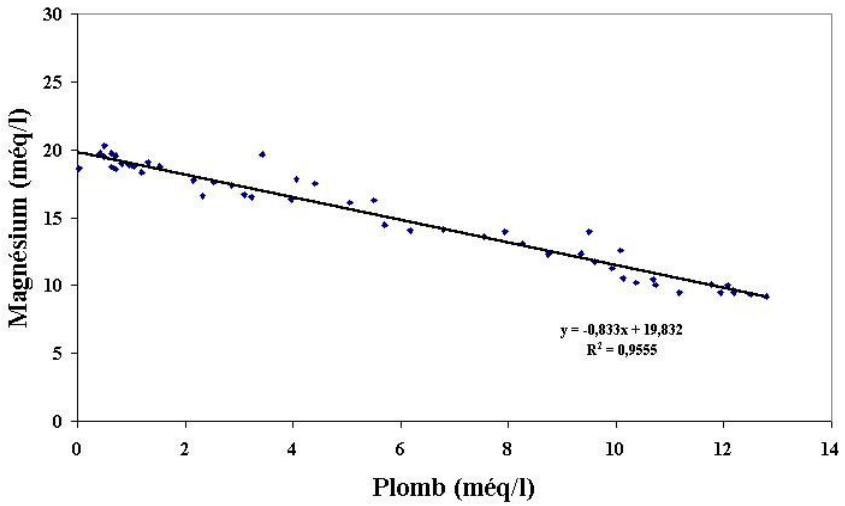
VII-4.2.2. Fixation du plomb: corrélation avec le relargage du magnésium (et du calcium)

Pour l'argile de Prrenjas, la concentration en Pb^{2+} est corrélée négativement (Figure VII-7) à la somme des concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} (droite de pente -1).

Pour l'argile de Wyoming magnésienne. La relation entre plomb et le magnésium est présentée dans la figure VII-8. La corrélation négative, moins bonne que pour la Prrenjas, est due à des fluctuations de la concentration en Mg^{2+} non accompagnées de variations de concentration en Pb^{2+}. Il pourrait s'agir de relargage de solution de magnésium emprisonnée dans le matériau lors de sa préparation.



VII.7. Relation entre les concentrations de sortie du plomb et de magnésium + calcium pendant la percolation de nitrate de plomb pour la bentonite de Prrenjas.



VII.8. Relation entre les concentrations de sortie du plomb et de magnésium + calcium pendant la percolation de nitrate de plomb pour la montmorillonite du Wyoming.

VII-4.3. Analyse du solide

Les deux échantillons de Prrenjas, celui percolé avec l'eau pure et celui percolé avec $Pb(NO_3)_2$ ont été analysés en DPAX et observés au cryo-MEB, en essayant de conserver au maximum l'état naturel de sortie du dispositif.

Pendant la préparation des échantillons pour l'analyse de solide, une différence a été observée entre les deux. L'échantillon de l'expérience de percolation avec $Pb(NO_3)_2$ se présente comme très friable avec un aspect «sableux».

VII-4.3.1. Résultats DPAX

Cette technique permet d'accéder principalement au nombre moyen M_{moyen} de feuillets constituant l'épaisseur des parois entre micro-pores, à la distance moyenne entre les feuillets d_{moyen} et à un paramètre de désordre caractérisant la répartition plus ou moins ordonnée des distances entre feuillets. Le meilleur accord pour la courbe expérimentale et celle théorique pour les deux échantillons de l'argile de Prrenjas est présenté dans les figures VII-9 a) et b). Dans le tableau VII-3, nous avons regroupé les résultats obtenus par analyse de la DPAX.

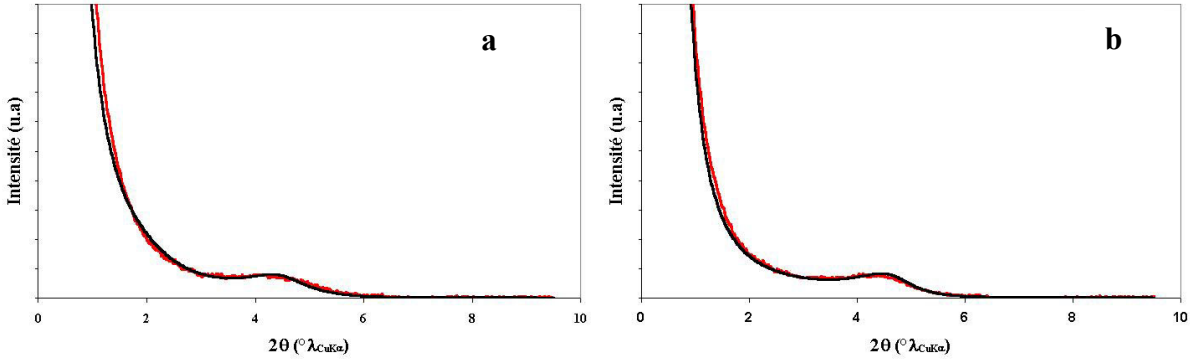


Figure VII.9. Comparaison entre les courbes théorique et expérimentale de DPAX de l'argile de Prrenjas à l'état compacté a)percolé avec H_2O b)percolé avec $Pb(NO_3)_2$ (en rouge courbe théorique et en noir expérimentale)

Solution de percolation	M_{moyen}	d_{moyen} (nm)	Désordre
Eau déionisée	17 (1)	2,22 (2)	0,112 (2)
Nitrate de plomb	15 (1)	2, 06 (2)	0,072 (2)

Tableau VII.3. Paramètres structuraux obtenus par analyse de la Diffusion de Rayons X aux petits angles (DPAX) Entre parenthèses : incertitude sur le dernier chiffre.

Les résultats obtenus, à l'échelle d'observation de la DPAX, montrent, d'abord, une légère augmentation du nombre de feuillets par particule par rapport au matériau analysé sous forme de gel (14 Chapitre III). On attribue cette légère augmentation, non vraiment significative à la contrainte mécanique exercée. Par ailleurs, une valeur du paramètre de désordre moins important pour l'échantillon échangé au plomb a été notée.

Comme observé pendant les expériences en suspension à la concentration 10^{-2} M, la fixation du plomb a conduit à une fragmentation des microagrégats en particules libres. Le même phénomène est soupçonné après la percolation du plomb. Il pourrait conduire à la formation de petites « zones plus homogènes»

VII-4.3.2. Cryo-Observation au MEB (Observation d'échantillons hydratés)

La cryofixation (Cryo-microscopie électronique à balayage, annexe 2), mise en oeuvre dans les systèmes de cryo-préparation, est réalisée en plongeant l'échantillon (de faible volume), dans un milieu réfrigérant de conductivité thermique élevée, généralement de «l'azote pâteux» à –210°C, obtenu à partir d'azote liquide par dépression dans une enceinte à vide). La cryofixation a pour effet de transformer l'eau en glace formée de nanocristaux de dimensions inférieures à la résolution du microscope (Défarge, 1997; Défarge *et al.,* 1999).

VII-4.3.2-a. Préparation des échantillons

Les échantillons, d'un volume d'environ 2mm^3, coupés en carotte, ont été mis dans des porte-échantillons. Ils ont été collés sur le porte-échantillon à l'aide d'une colle au carbone. On plonge l'échantillon dans l'azote liquide rendu « pâteux ».

L'échantillon est figé, morphologiquement et chimiquement, dans un état proche de l'état naturel. La sublimation de la glace, obtenue en remontant la température de l'échantillon jusque vers –70/-90°C (généralement après y avoir opéré une fracture) permet de rendre cette fixation permanente. (Gulik, 1991).

VII-4.3.2-b. Présentation des résultats

Figure VII-10, des échantillon avant et après l'échange au plomb permettent des comparaisons. La texture de l'échantillon percolé par le plomb apparaît visiblement modifiée. Des fissurations, qui paraissent bien connectées entre elles, sont présentes et indiquées par des flèches sur le cliché. Une analyse ponctuelle (EDAX) a été faite sur le matériau échangé au plomb (Figure VII-11). Comme on pouvait s'y attendre, cette analyse a mis en évidence la présence du plomb (Figure VII-11).

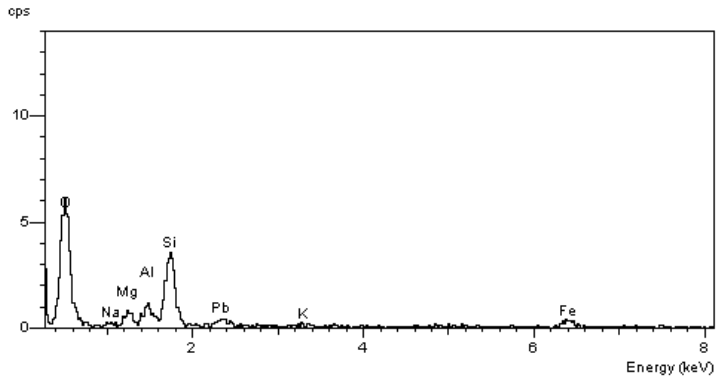
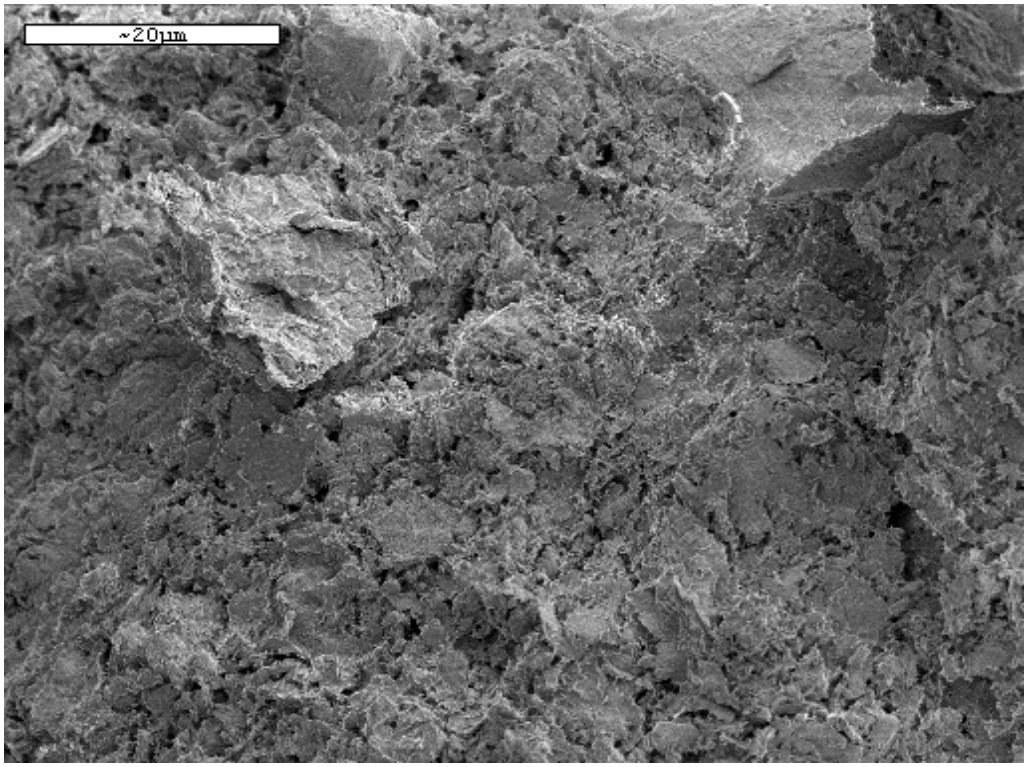
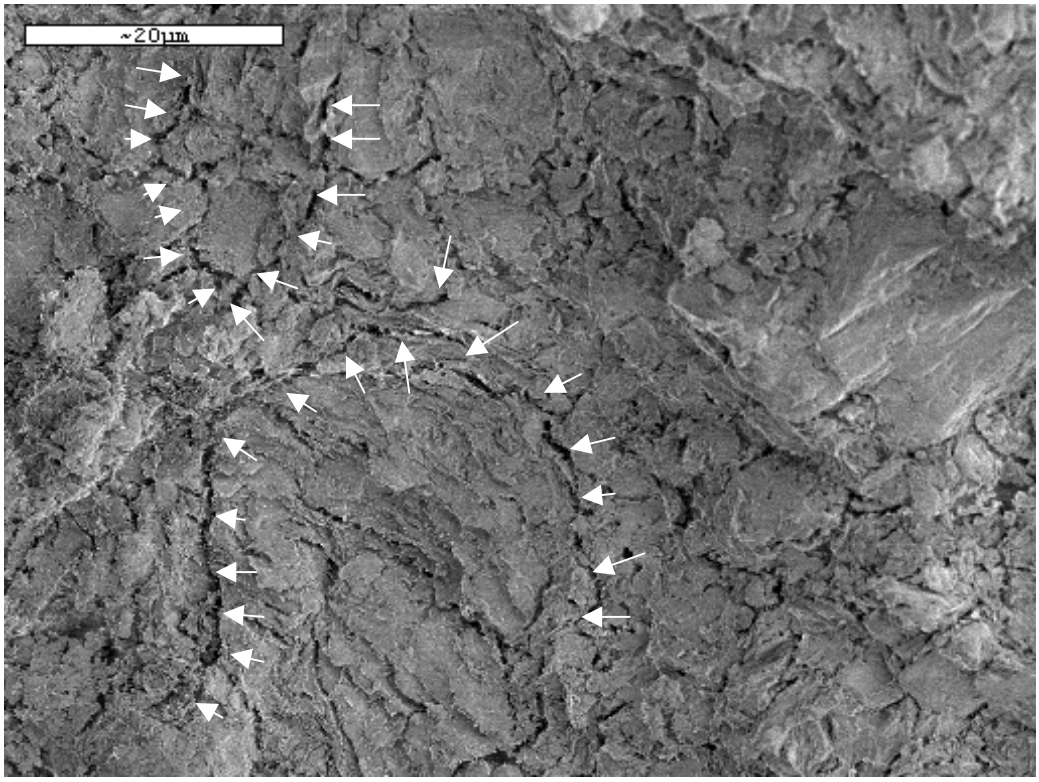


Figure VII.11. Mise en évidence par EDAX au cryo-MEB du plomb sur le matériau percolé avec $Pb(NO_3)_2$

a)



b)



Figures VII.10: Images obtenues au MEB par cryo-fracture (a) de la bentonite hydratée et (b) totalement échangée par Pb^{2+} en mettant en évidence l'apparition des microfissures connectées après percolation (voir flèches).

VII-5. DISCUSSION ET INTERPRETATION

Dans un premier temps, tout le plomb entrant dans le matériau est fixé comme le montre l'analyse de la solution en sortie de dispositif. Le plomb commence à être présent dans la solution après 470 heures. Son apparition est brusque et précède un changement visible de la pente du débit. (Figure VII-12).

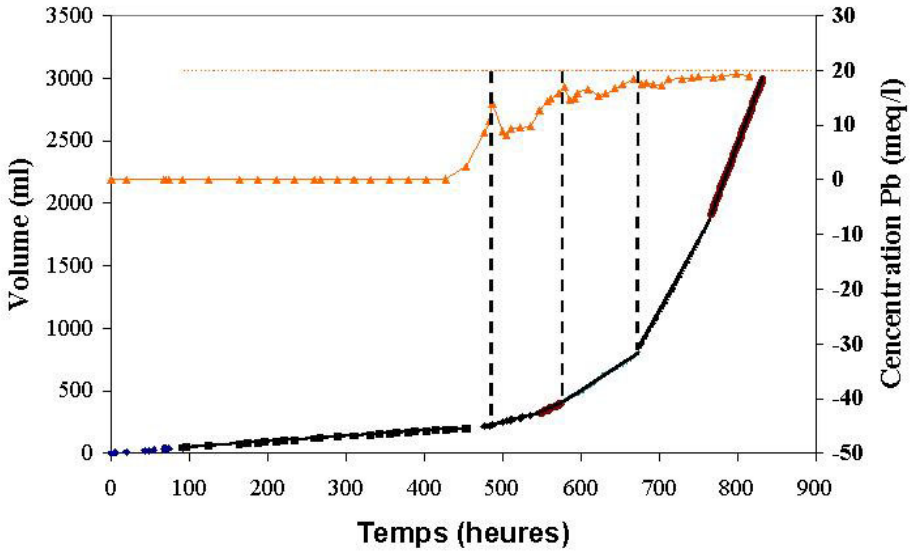


Figure VII.12. Relation entre le débit (en noir) et la concentration du plomb (en rouge) en sortie de l'oedomètre pour le matériau de Prrenjas

Comme nous l'avons dit dans le chapitre précédent, l'avancement du front du plomb fixé vers la base de l'eprouvette d'argile se ferait d'abord par les endroits les plus accessibles le long de cheminements préférentiels entre les microagrégats. (Figure VII-13). La conséquence d'un tel schéma est la présence du plomb dans la solution percolée avant saturation complète des sites de fixation par ce métal.

A partir du moment de l'apparition du plomb, sa concentration dans la solution augmente avec le temps.

Pendant cette période, on observe des moments où les valeurs de la concentration oscillent d'une manière très remarquable. Ces «chocs» de variation de Pb^{2+} sont, chaque fois, accompagnés d'un changement de débit non négligeable. Ces moments sont probablement dus à une réorganisation du matériau à une échelle qui reste à préciser.

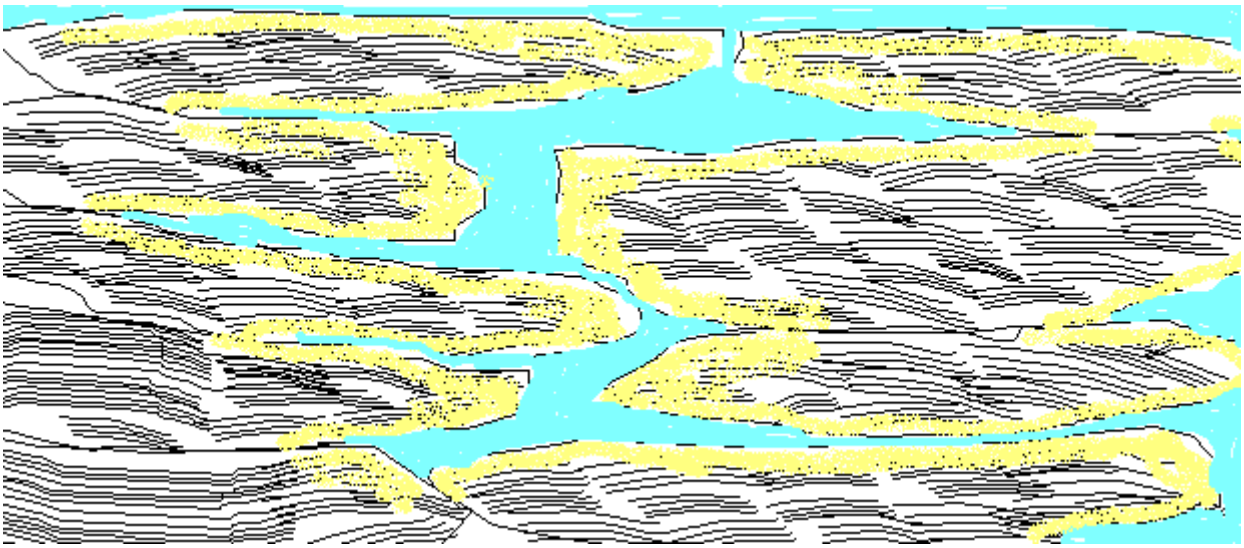


Figure VII.13: Schéma représentant l'écoulement de la solution (en bleu) entre les microagrégats et les zones échangées au plomb (en jaune).

Après environ 700 heures, le matériau ne fixe plus le plomb (la concentration de Pb^{2+} en sortie est égale à celle d'entrée). La perméabilité après avoir atteint une valeur de 7,25 $*10^{-10}$ m/s ne change pratiquement plus.

Les courbes de quantité cumulée du plomb fixé, calculée à partir du volume percolé et de la concentration du percolat, et des cations relargués ont été tracées pour la bentonite de Prrenjas et l'argile du Wyoming Mg respectivement dans les figures VII-14 et VII-15.

Pour l'argile du Wyoming, une bonne concordance entre le plomb fixé et le magnésium relargué a été observée. Jusqu'à la dernière analyse faite sur la solution de sortie, la quantité totale du plomb fixé est inférieure à la valeur de la CEC. Pour l'argile de Prrenjas, à la fin de l'essai, la quantité de plomb fixé dans l'argile, comme pour l'essai en suspension, est plus forte que la valeur de CEC. Même à l'état compacté, la bentonite de Prrenjas fixe plus de plomb (et relargue plus de magnésium) que ne le permet théoriquement la capacité d'échange cationique. Cet excès est probablement à relier à d'autres sites de fixation du plomb. Pour le matériau de Prrenjas, une concordance moins bonne a été obtenue entre le plomb fixé et le magnesium+calcium relargués. Compte tenu de la durée plus longue du contact argile/nitrate de plomb par rapport à l'expérience en suspension, il nous est paru nécessaire de recontrôler la dissolution. La moyenne des dosages du silicium réalisé dans 4 échantillons de solutions récupérés en sortie du dispositif, a montré que cette concentration du silicium correspond à une valeur <0,9 % du silicium total, à peu près la même que dans l'expérience en suspension (Chapitre V). L'excès de plomb dans le solide, peut être lié à une précipitation, mais cette hypothèse reste conjecturale.

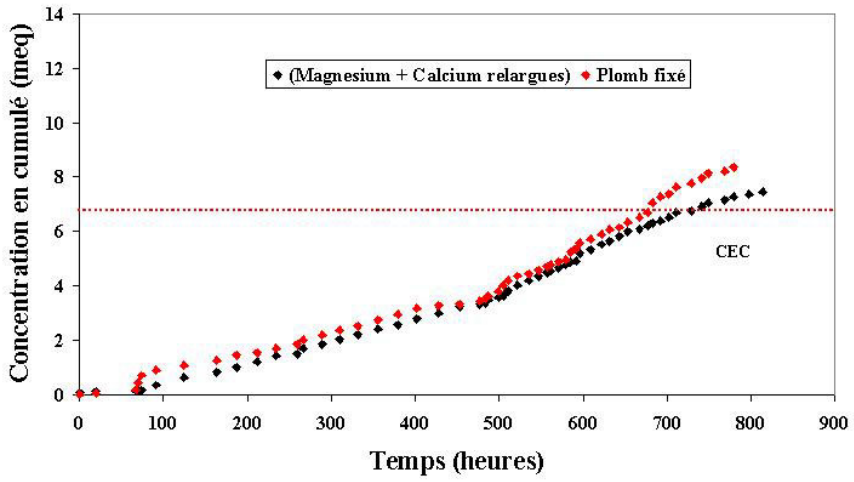


Figure VII.14. Courbes en cumulés de plomb fixé et de magnésium + calcium relargués pour l'argile de Prrenjas.

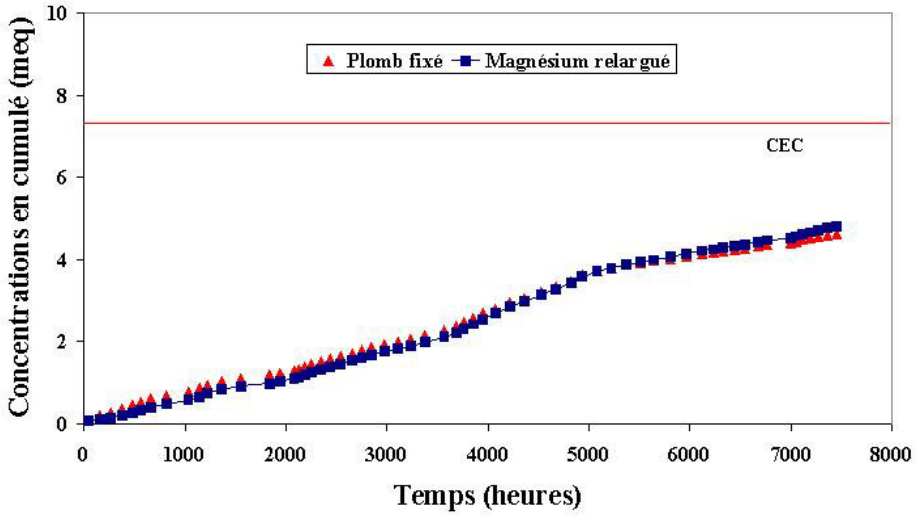


Figure VII.15. Courbes en cumulés de plomb fixé et de magnésium + calcium relargués pour l'argile du Wyoming

Une relation entre la perméabilité et les brusques variations de la concentration en plomb dans le percolat paraît évidente dans la figure VII-16.

En particulier, il y a une augmentation brutale de la perméabilité dès que le plomb commence à apparaître en sortie. La perméabilité retrouve une valeur constante lorsque la concentration en Pb^{2+} est pratiquement égale à la concentration initiale de la solution.

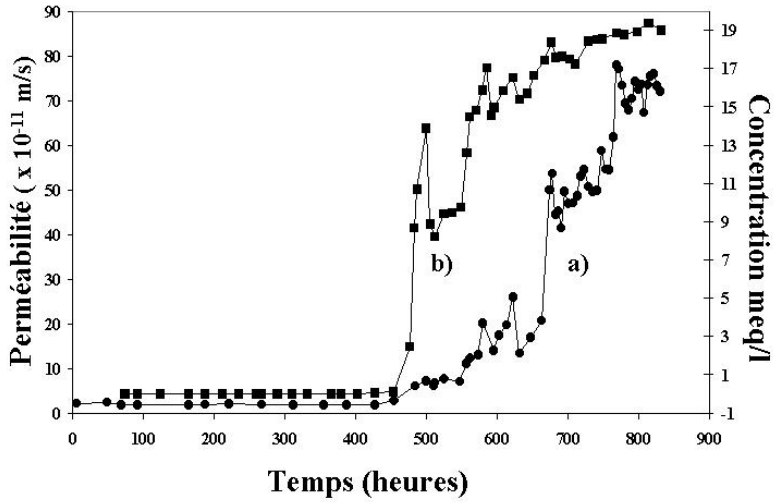


Figure VII.16. Variations de perméabilité (a) et de la concentration de Pb^{2+} en sortie (b) pendant la percolation par le nitrate de plomb 10^{-2} M

Les résultats obtenus en observation au MEB par cryo-fracture (Figure VII-10), montrent clairement au terme de l'essai, à une échelle plus grande, l'apparition de fissures sur l'échantillon percolé avec le plomb. En considérant le fort débit de la solution en fin d'expérience, il est fort probable que ces fissures soient connectées entre elles, créant des chemins d'écoulement préférentiel pour le fluide. Ces chemins peuvent résulter d'une réorganisation du matériau consécutive à la fragmentation des microagrégats. Cependant, un doute subsiste du fait de la difficulté de la préparation pour ce genre d'observation, qui pourrait légèrement modifier l'échantillon.

VII-6 MODELISATION : SIMULATION COUPLEE TRANSFERT-CHIMIE

VII-6.1.Introduction

Ce chapitre présente les résultats des simulations de l'expérience de percolation réalisée au laboratoire sur la bentonite de Prrenjas. Les simulations sont réalisées à l'aide du code couplé transfert-chimie PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1998). Le code PHREEQC permet de simuler, de manière couplée, différents mécanismes dont:

- le transfert de solutés le long d'une colonne unidimensionnelle, par advection (transport par de l'eau mobile) et diffusion-dispersion (transferts liés aux gradients de concentration);

- les réactions de spéciation chimique en solution, de précipitation/dissolution, d'échange ionique.

L'objectif des simulations est de vérifier que les résultats de l'expérience de percolation de nitrate de plomb au travers de la bentonite peuvent être expliqués à l'aide d'un modèle de transfert faisant intervenir de l'échange ionique entre le solide et la solution. Le modèle est donc utilisé en tant qu'outil d'aide à la compréhension des mécanismes qui influencent le transfert de polluants inorganiques au travers de la bentonite de Prrenjas.

VII-6.2. L'équation de transport

PHREEQC associe les transferts par advection et diffusion-dispersion à la spéciation géochimique. Il est basé sur le modèle d'association ionique et permet des calculs aussi variés que ceux des spéciations chimiques, d'effets de changements de température, d'indices de saturation, de modélisation inverse, de transport advectif et diffusif impliquant des réactions réversibles et irréversibles dans la solution, telles que la complexation de surfaces, l'échange ionique, les mélanges de solution et la précipitation de phases pour atteindre des équilibres entre solutions, minéraux et gaz. Il laisse une grande liberté de définition des conditions initiales et permet d'envisager une succession d'événements au sein du système considéré. Ce logiciel repose sur une base de données, indépendante du code de calcul, qui peut être facilement modifiée ou complétée.

La version PHREEQC 2.0 (Parkurst et Appelo, 1998) qui a été utilisée est une version en cours de développement. L'équation de transport utilisée par cette version est de la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v\frac{\partial C}{\partial x} + D_L\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \qquad \text{(VII-1)}$$

où:

C la concentration dans la solution (moles/kg H_2O),

t est le temps,

υ la vitesse advective de l'eau dans les pores,

x la distance,

$D_L = D_f + \alpha\upsilon$ est le coefficient de dispersion hydrodynamique, D_f étant le coefficient de diffusion et α le coefficient de dispersivité (m),

q est la concentration dans la phase solide exprimée sur la base de la quantité d'eau dans les pores (moles/kg H_2O).

La dispersion numérique est minimisée en imposant:

$(\Delta t)_A = Dx/\upsilon$

où $(\Delta t)_{At}$ est le pas de temps du calcul de transport diffusif/dispersif.

VII-6.3. Simulation de l'expérience au nitrate de plomb

VII-6.3.1.Conditions de simulation

VII-6.3.1.a. Prise en compte des conditions expérimentales

La simulation tente de prendre en compte au mieux les véritables conditions expérimentales. Un aspect important de cette expérience est que le débit de percolation a varié au cours du temps (figure VII-1). On a distingué cinq périodes de débit présentées dans le tableau VII-1. Compte tenu des dimensions de la pastille et d'une porosité estimée de 0.54, on en déduit des vitesses de l'eau dans les pores. Ce sont ces vitesses de l'eau qui sont entrées dans le code de calcul.

Une autre information nécessaire pour la simulation est la quantité de sites d'échange sur l'argile. Cette information est obtenue à partir des mesures de CEC. Il est rappelé qu'une valeur de 68 méq/100 g a été obtenue pour l'argile non-calcinée. Pour ramener cette valeur à un volume de fluide dans les pores il faut connaître, en plus de la porosité, la densité sèche du matériau. Elle a été estimée à 1.38 g/cm^3. La concentration de sites d'échange par unité de volume d'eau des pores est déduite de :

$$C_s = CEC * 100 * \rho_d / n \qquad \text{(VII-2)}$$

où:

Cs la concentration en sites d'échange en moles/kg H_2O,

CEC capacité d'échange cationique en méq/100 g,

ρ_d densité sèche en g/cm^3,

n porosité.

A partir de cette équation, on obtient une concentration en sites d'échange de 1.74 moles/kg H_2O. Par ailleurs, l'analyse de l'argile a révélé que les sites d'échange sont initialement occupés à 80% par du magnésium et à 20% par du calcium. La composition initiale de la surface est donc 1.39 moles/kg H_2O de MgX_2 et 0.35 moles/kg H_2O de CaX_2 (où X représente la surface d'échange).

VII-6.3.1.b. Choix initial des constantes d'échange

Les constantes thermodynamiques régissant les échanges entre les métaux et les sites d'échange de l'argile ont été prises de la base de données thermodynamique du Laurence Livermore Laboratory qui est fournie avec le logiciel PHREEQC. Dans cette base de données, le sodium est utilisé comme référence et donc la réaction $X^- + Na^+ = NaX$ a un log K de 0. Les valeurs de log K pour les ions Ca, Mg et Pb sont données ci-après:

$2X^- + Mg^{2+} = MgX_2$ log K = 0.6

$2X^- + Ca^{2+} = CaX_2$ log K = 0.8

$2X^- + Pb^{2+} = PbX_2$ log K = 1.05

VII-6.3.1.c. Discrétisation et conditions aux limites

La pastille de bentonite a une épaisseur de 6 mm. Il faut bien entendu que le domaine simulé soit plus long pour que la condition à la limite aval ne perturbe pas l'évolution de la concentration à la distance x = 6 mm. Une longueur de domaine simulé de 25 mm a été utilisée. Elle a été subdivisée en 25 cellules de 1 mm de longueur. Pour comparer les résultats de la simulation aux valeurs mesurées sur les fluides collectés en sortie de pastille, on s'intéresse donc à l'évolution de la concentration à la cellule 6 du modèle.

Les conditions aux limites sélectionnées pour le modèle sont de type flux. Une estimation de l'erreur numérique liée à la discrétisation peut être obtenue en comparant les résultats de PHREEQC à ceux d'une solution analytique pour un traceur parfait (par exemple l'ion chlorure). Une solution analytique pour le problème de l'advection-dispersion avec une condition limite en entrée de type flux (Mason et Weaver, 1924) est :

$$c(x,t) = C_i + (C_o - C_i)A(x,t) \qquad \text{(VII-3)}$$

avec:

$$A(x,t) = 0.5\,\mathrm{erfc}\left[\frac{x - vt}{2\sqrt{D_L t}}\right] + \sqrt{\frac{v^2 t}{\pi D_L}}\exp\left[-\frac{(x-vt)^2}{4D_L t}\right] - 0.5\left(1 + \frac{vx}{D_L} + \frac{v^2 t}{D_L}\right)\exp\left[\frac{vx}{D_L}\right] erfc\left[\frac{x + vt}{2\sqrt{D_L t}}\right]$$

où:

C_o concentration en entrée,

C_i concentration initiale dans la colonne,

erfc fonction erreur complémentaire.

La Figure VII-17 compare les résultats obtenus avec PHREEQC et l'équation précédente pour la discrétisation décrite plus haut pour les conditions suivantes:

Débit = 1,17 x 10^{-10} m^3/s, ce qui, compte-tenu de la section de la pastille (1.26 x 10^{-3} m^2) et de la porosité, donne une vitesse de l'eau de 1.72 x 10^{-7} m/s.

$C_o = 0.04$

$C_i = 0.00$

Dispersivité (α) = 0.6 mm,

Coefficient de diffusion (D_f) = 6 x 10^{-10} m^2/s.

On constate un bon accord entre les différentes méthodes ce qui suggère que la discrétisation sélectionnée est satisfaisante.

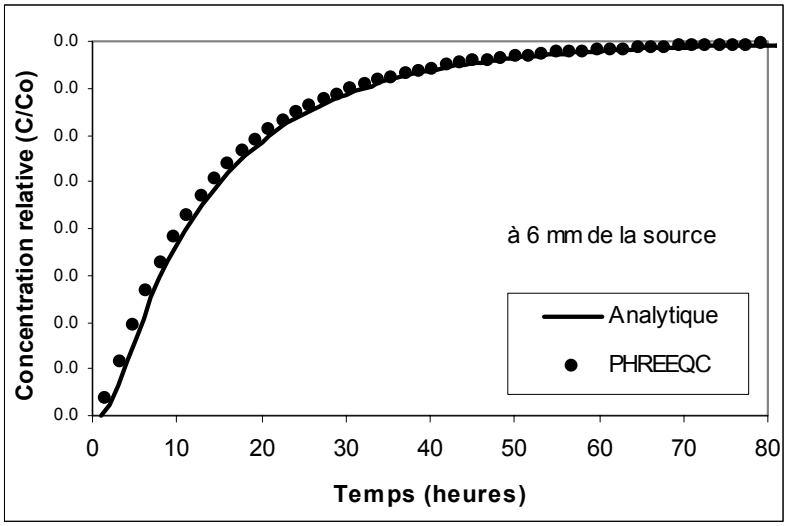


Figure VII.17. Comparaison entre les résultats du code PHREEQC et une solution analytique pour le cas d'un traceur parfait (l'ion chlorure)

VII-6.3.2. Résultats des simulations des données expérimentales

La Figure VII-18 présente les résultats d'une simulation effectuée sans aucun ajustement des paramètres du modèle. On constate qu'il n'y a pas accord entre valeurs mesurées et valeurs simulées. D'après le modèle, le plomb apparaît beaucoup plus tôt en sortie de la pastille d'argile. La concentration atteint tout d'abord une valeur « plateau » après une cinquantaine d'heures qui résulte de l'équilibre d'échange entre le magnésium initialement sur la surface et le plomb en solution. Au bout d'un certain temps, l'échange est complet car il n'y a pas de renouvellement du magnésium (la solution d'entrée en est dépourvue) et la concentration en magnésium chute tandis que la concentration en plomb atteint celle de la solution entrante.

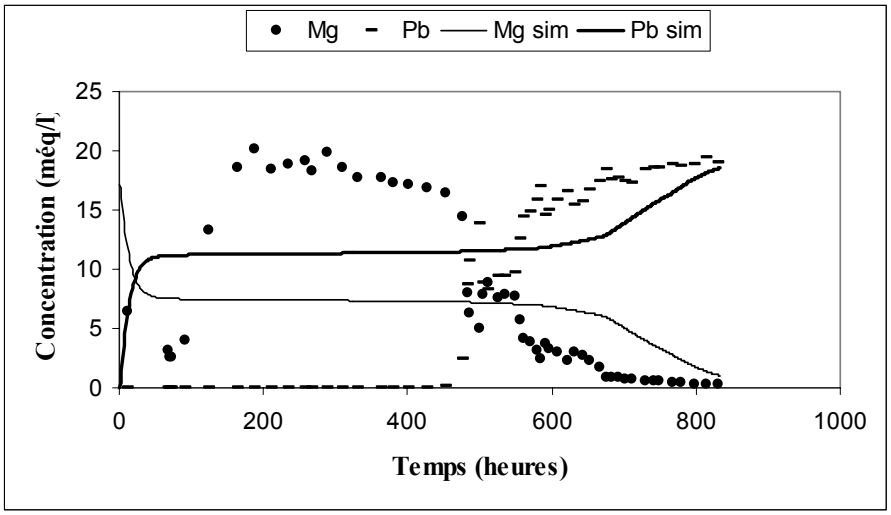


Figure VII.18. Comparaison entre les mesures et la simulation PHREEQC sans aucun ajustement des paramètres du modèle

VII-6.3.2-a. Modification de la CEC

Si on réduit la CEC à une valeur plus faible de 25 méq/l, on améliore le calage du plomb sur la fin de la courbe (Figure VII-19), mais on conserve cette différence fondamentale de temps d'apparition du plomb en sortie de pastille. Une réduction de la CEC impliquerait que seulement une partie des sites d'échange participerait activement à l'échange.

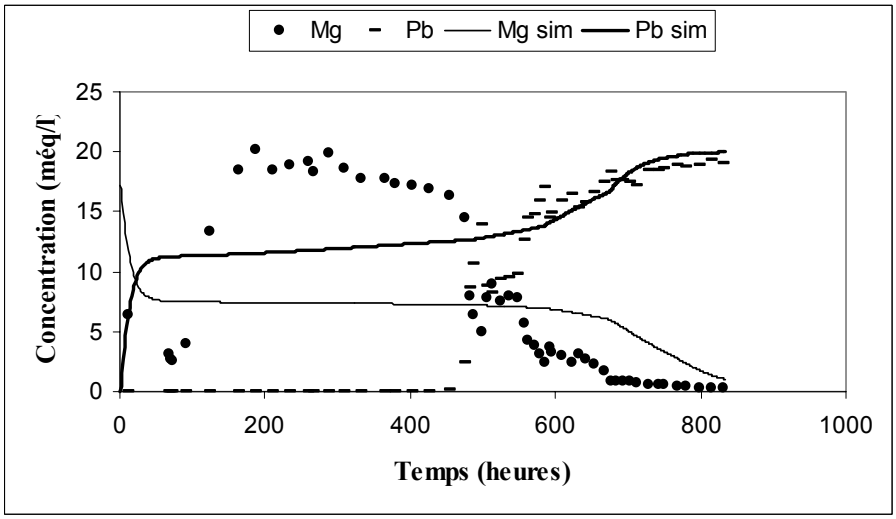


Figure VII.19. Comparaison entre valeurs mesurées et simulées après réduction de la concentration de sites d'échange.

VII-6.3.2-b. Modification du log K (Plomb) et Contrôle de la solubilité du plomb

Une augmentation du log K pour l'échange entre le plomb et la surface améliore considérablement le calage. Cette augmentation provoque un raidissement de la courbe de restitution sur sa partie finale (Figure VII-20).

VII-6.3.2-c. Contrôle de la solubilité du plomb par un précipité de cérusite

En fait, la seule manière d'obtenir un calage satisfaisant entre les données mesurées et simulées (surtout au niveau du temps d'apparition du plomb en sortie de l'oedomètre) est d'admettre que la mobilité du plomb durant l'expérience était contrôlée, non seulement par l'échange ionique entre la solution et la surface, mais également par une phase carbonatée (cérusite; $PbCO_3$) (Figure VII-20)

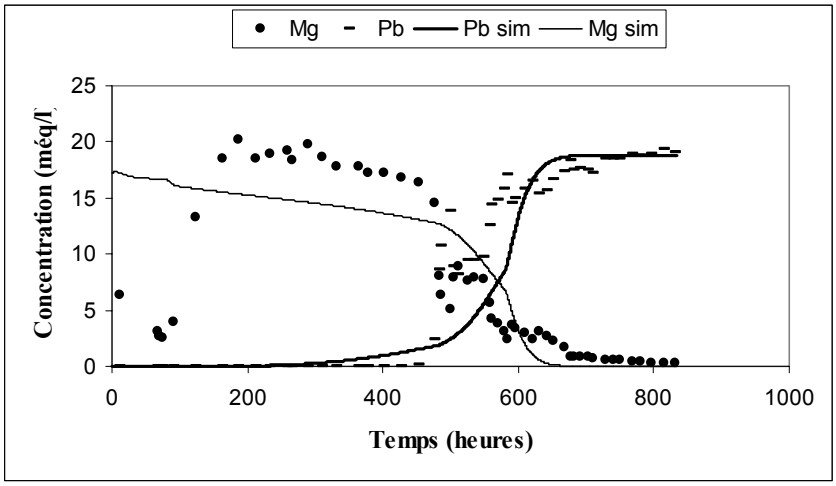


Figure VII.20. Comparaison entre valeurs mesurées et théoriques avec après augmentation du log K pour le plomb et contrôle de la solubilité du plomb.

VII-6.3.4.Discussion

Les résultats de la Figure VII-20 ont été obtenus en spécifiant, d'une part une concentration initiale de calcite dans le solide de 0.5 moles par litre de solution, et d'autre part un contrôle de la solubilité du plomb par la cérusite. Compte tenu de la porosité et de la densité sèche du matériau, cette concentration en calcite correspond à une proportion de moins de 2% en poids de la matière sèche. Tant que ce réservoir de calcite n'est pas épuisé, sa dissolution fournit les ions carbonate qui entraînent une fixation du plomb par la cérusite. Lorsqu'il est épuisé, on a apparition du plomb et contrôle par l'échange entre le plomb et le magnésium sur les sites d'échange.

Le fichier d'entrée de PHREEQC correspondant à cette simulation est présenté annexe 4. On notera qu'un meilleur ajustement entre valeurs simulées et mesurées pourrait être obtenu en faisant varier légèrement certains paramètres, toutefois le principal objectif de ces simulations n'est pas la qualité de l'ajustement, mais une meilleure compréhension des mécanismes en jeu durant l'essai.

VII-7. CONCLUSION

Les essais de percolation enoedomètre d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ 10^{-2} M, au travers de la bentonite compactée, montrent une forte augmentation de perméabilité dès que du plomb apparaît dans la solution de sortie. Lorsque le matériau ne retient plus le plomb la perméabilité est multipliée par un facteur 40.

La modélisation faite à l'aide du logiciel PREEQC de cet essai, met en évidence que le principal phénomène est l'échange plomb-magnésium, et montre également l'influence du contrôle de la solubilité du plomb par une phase précipité.

Les variations de la perméabilité mesurée montrent une étroite corrélation avec la fixation du plomb. En particulier, les augmentations de perméabilité sont liées aux variations brutales de concentration en plomb en sortie de dispositif. Le couplage (fixation de Pb^{2+} et perméabilité) est probablement lié à une restructuration du matériau observable à différentes échelles. L'observation au MEB par cryo-fracture révèle, dans la bentonite compactée, l'apparition de chemins d'écoulement créés, à l'échelle microscopique, par la formation de microfissures connectées

L'analyse du solide au MET de l'argile en suspension de l'argile en suspension a montré des modifications structurales à l'échelle micrométrique (microfisssuration des agrégats particulaires) Il est logique de penser que les mêmes modifications se déroulent en milieu compacté. Elles pourrait être responsables des fissurations observées au cryo-MEB à une autre échelle, expliquant cette augmentation de perméabilité.

Quatrième partie

Synthèse et Discussion générale

Parmi les propriétés essentielles qui font que les matériaux argileux sont souvent utilisés pour les barrières de stockage de surface ou en site profond, on peut citer leur aptitude à s'hydrater, à gonfler, à échanger leurs cations compensateurs de charge et à former un réseau de particules délimitant une porosité généralement peu connectée (Andreoli *et al*., 1989; Ben Rhaiem *et al*., 1998; Gaboriau, 1991; Tessier, 1984; Touret *et al*., 1990). Ce comportement vis à vis de l'eau leur confère la propriété d'avoir à saturation, une perméabilité faible (10^{-12} $m.s^{-1}$ à 10^{-11} $m.s^{-1}$). Dans la perspective d'utilisation en fond de décharges, trois matériaux argileux albanais ont été étudiés**.** Par une étude microscopique et macroscopique, un classement des matériaux a été fait. L'échantillon de Prrenjas par sa forte teneur en smectite, ses propriétés mécaniques et rhéologiques, sa capacité de gonflement et sa faible perméabilité, nous a paru le plus favorable pour une utilisation sur site. Les matériaux de Maminas et Currila présentent une phase de smectite moins abondante et un fort pourcentage de carbonate qui les rendent moins aptes aux expériences envisagées.

Pour ces raisons, dans la suite de ce travail, nous avons choisi de travailler avec la bentonite de Prrenjas. En gardant toujours en mémoire l'intérêt pratique du travail, les études expérimentales ont été effectuées, autant que possible, sur le matériau à l'état naturel, sans aucun pré-traitement chimique afin de ne pas modifier *à priori* leurs propriétés. Nous avons seulement éliminé, par décantation, la fraction grossière de l'échantillon. Les smectites naturelles sont rarement d'une grande pureté minéralogique et leur comportement s'écarte de celui des smectites-modèles pures qu'on trouve dans la plupart des études fondamentales. L'échantillon de Prrenjas est un cas typique d'une bentonite ordinaire qu'on utiliserait, dans la pratique, comme couche compactée dans une décharge de déchets ménagers. Elle illustre toutes les difficultés aussi bien expérimentales que théoriques pour caractériser ce genre de matériaux. Afin de pouvoir interpréter les expériences menées sur ce matériau complexe, une montmorillonite «modèle» du Wyoming échangée Mg a servi de référence.

La bentonite de Prrenjas – une bentonite particulière?

Le bassin quaternaire des dépôts de la bentonite de Prrenjas est localisé principalement sur les roches ultrabasiques d'un massif ophiolitique. Ces dépôts sont accumulés par l'érosion du matériau altéré de ces roches et des roches basiques associées (Dibra et Kodheli, 1979).

Si l'on exclut les impuretés non argileuses, le matériau de Prrenjas est *une bentonite* composée majoritairement *de minéraux smectitiques* associés avec d'autres phases phylliteuses: *l'antigorite, la kaolinite, la chlorite et un peu d'halloysite*. Parmi toutes les méthodes d'analyse utilisées, la microscopie électronique à transmission (MET) a fourni des informations précieuses non seulement pour la détermination des phases annexes, mais aussi pour mieux connaître la phase gonflante. Pour mieux caractériser le matériau et, en particulier, la phase smectitique nous avons séparé la fraction <2 µm de l'échantillon en rendant l'argile homoionique par échange avec Na et avec Ca. Cependant, on a pu constater que les autres phases phylliteuses étaient encore présentes après purification. La phase gonflante (fraction<2µm) présente une capacité d'échange cationique très élevée >90 meq/100g de matériau calciné. Cette phase est à presque 50% de substitutions tétraédriques (effet Hofmann-Klemen) indiquant une tendance beidellitique.

Les différentes expériences préliminaires d'échange cationique et l'analyse des cations en solution ont indiqué que pour l'argile de Prrenjas les principaux cations interfoliaires étaient le magnésium (environ 80 %) et le calcium (environ 20 %). La couche octaédrique est, également, riche en magnésium. Ce type de smectite est relativement rare dans la nature. Les travaux de Menogotto, (1982) ont montré que des sols formés en climat subtropical sur des roches basiques et ultrabasiques renfermaient une smectite avec Mg^{2+} comme principal cation échangeable. Churchman *et al*., (2002) ont effectué des travaux sur une bentonite magnésienne originaire d'Arumpo (Australie). L'argile de cette bentonite est caractérisée par de très petites particules et une forte CEC. Touret *et al*., (1990) étudiant des smectites rendues magnésiennes ont constaté après l'échange $Ca^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ une diminution du taux d'hydratation. Au niveau de la structure ils ont observé «une perturbation» marquée par la petite taille des particules (Touret *et al.,* 1990).

Les clichés de MET obtenus sur la Prrenjas montrent une texture très particulière pour une phase smectite. Elle est caractérisée par un assemblage de petites particules constituées d'un nombre limité de feuillets. Ces petites particules sont connectées entre elles pour former des unités de plus grande taille, que nous avons appelé microagrégats (Cliché 9). Les feuillets de ces particules sont de faible extension latérale. Touret *et al*. (1990) avaient observé que le nombre de feuillets est d'autant plus faible que l'extension latérale de la particule est plus faible. A l'intérieur de ces microagrégats on ne voit pas de réelle porosité, au sens de discontinuité de matière. L'association des particules entre elles laisse apparaître des discontinuités ou des ruptures perpendiculaires au plan des feuillets en conduisant à une

microtexture fortement perturbée. Une phase «non-gonflante», l'illite, est présente dans la phase smectitique principalement sous forme interstratifiée. L'abondance de cette phase, estimée à 11% après interprétation des résultats de DPAX (III-4.1.3-b) est en accord avec le pourcentage de potassium non échangeable donné par l'analyse chimique. La présence d'illite dans la phase gonflante peut expliquer la valeur élevée du paramètre de désordre déduit de l'analyse des courbes de DPAX, peut expliquer en partie la structure fortement désordonnée observée au MET et la faible dimensions latérales des feuillets (Faisandier *et al*, 1998).

Dans l'échantillon de Prrenjas où la texture se présente sous forme de microagrégats, l'organisation est du type granulaire. Dans les systèmes hétérogènes la charge est supérieure à celle d'une smectite pure et sa localisation en site tétraédrique augmente lorsqu'on s'approche des illites pures (Ben Rhaiem *et al.,* 1999). L'organisation de type granulaire est due, aussi, *au caractère beidellitique* qui augmente la cohésion interfeuillets en rendant la texture plus rigide.

A titre de comparaison, la montmorillonite du Wyoming échangée Mg, peut être considérée comme une smectite modèle. Du point de vue morphologique, les particules ont de grandes dimensions latérales, les feuillets sont flexibles et longs. Comparée avec une montmorillonite du Wyoming calcique l'effet de l'échange avec le magnésium est visible. Les dimensions latérales des particules sont, en général, plus faibles que celles d'une Wyoming calcique.

L'argile de Prrenjas se présente, d'un point de vue morphologique, comme «un système hétérogène» avec une texture défectueuse et imparfaite.

Pourquoi le plomb?

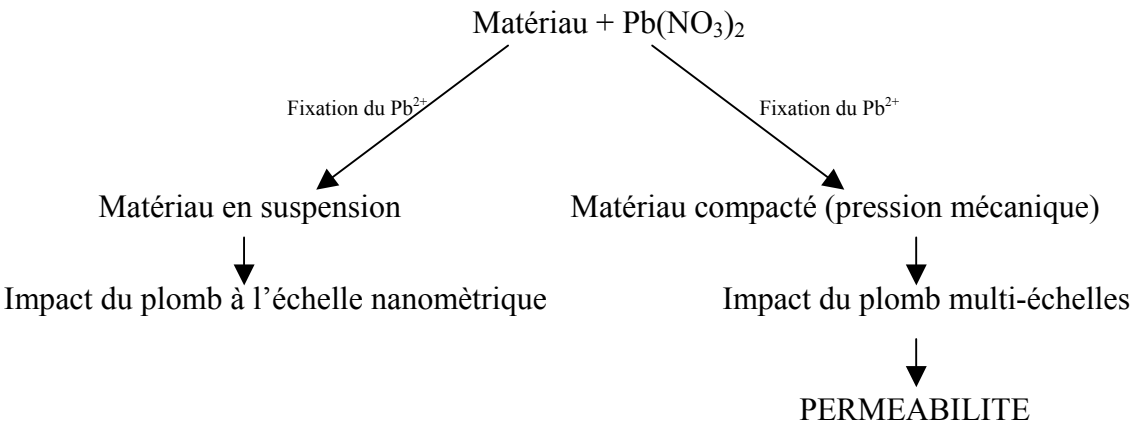
L'étude de l'interaction entre l'argile du Wyoming calcique en suspension et quatre cations métalliques, à différentes concentrations (10^{-5} M–10^{-2} M) a été effectuée par Auboiroux (1998). Il a montré que les quatre métaux introduits sous forme de nitrate sont très peu complexés dans la gamme de pH 5-6, où ont été réalisées les expériences. Les résultats ont montré l'ordre d'affinité suivant : Pb > Cu > Zn > Cd. Le même ordre d'affinité pour les métaux lourds a été trouvé dans cette étude pour l'argile de Prrenjas. Dans les résultats présentés dans la littérature, le plomb est le métal qui a le plus d'affinité pour les matériaux argileux (ex : Bereket *et al.,*1997; Breen *et al.,* 1999). Par ailleurs, c'est un métal toxique, très dangereux pour l'environnement, présent dans les lixiviats de stockage. La concentration maximale du plomb dans un lixiviat de décharge est de l'ordre de 10^{-4} M (Coméaga, 1997). Nous avons choisi de travailler avec ce métal à des concentrations supérieures allant jusqu'à

10^{-2}M afin de mieux analyser la dégradation éventuelle du matériau, en particulier, lors des essais de percolation sur le matériau compacté.

Les matériaux ont les caractéristiques suivantes

PRRENJAS	WYOMING –Mg
- Argile magnésienne - Phase smectite interstratifié avec l'illite - Texture en petites particules regroupées en microagrégats	-Argile échangée- Mg -Smectite pure -Texture constituée d'un réseau de particules longues et flexibles déterminant une porosité de grandes dimensions

L'interaction avec $Pb(NO_3)_2$ a été réalisée sous deux formes:



Interaction Matériau en suspension + $Pb(NO_3)_2$

L'interaction du matériau en suspension avec le nitrate de plomb a été effectuée à des concentrations variables allant de 10^{-5} M à 10^{-2} M.

Dans les expériences en suspension, les deux matériaux (Prrenjas et Wyoming-Mg) ne se comportent pas de la même manière. La valeur plateau du plomb fixé sur le solide indique, pour l'argile de Prrenjas, une forte rétention du plomb, bien supérieure à la valeur de CEC contrairement à l'argile de référence. Le phénomène d'échange ionique explique l'accord entre le plomb fixé et le magnésium libéré pour la montmorillonite du Wyoming échangée Mg, ou le calcium libéré pour la montmorillonite calcique étudiée par Auboiroux (1998).

L'hypothèse que nous formulons est, qu'en plus de l'échange ionique interfoliaire, il existe pour l'argile de Prrenjas un mécanisme de fixation d'un autre type qui peut être approché par l'analyse XPS. En effet, le rapport atomique Pb/Si aux fortes concentrations initiales en plomb est significativement plus élevé pour l'argile de Prrenjas (0,11) que pour l'argile du Wyoming

échangée Mg (0,065). Cet excès de plomb se retrouve aux fortes concentrations sur la figure V-22 corrélant Pb/Si à la quantité de plomb fixé déterminée par l'analyse des solutions. Deux tendances sont définies. L'une correspondant aux plus faibles quantités est une corrélation linéaire qui associe les deux argiles; nous l'interprétons comme une fixation du plomb en volume représentative de l'échange ionique interfoliaire. Par contre, pour les quantités fixées supérieures à 0,3 mmol/g, les rapports Pb/Si de l'argile de Prrenjas plus élevés que ceux de la corrélation linéaire traduisent une fixation supplémentaire du plomb en surface des particules.
Les observations au MET de l'échantillon échangé au plomb à une concentration 10^{-2}M montrent une dégradation de la texture pour le matériau de Prrenjas. Les microagrégats observés sur l'échantillon initial apparaissent sur cet échantillon fragmentés en petites particules (Cliché 18, 19) ce qui augmente les sites de bordures.
L'excès de plomb lié aux bordures se manifeste à partir d'une concentration 10^{-3}M environ. On peut penser que cette concentration correspond au début de fragmentation des microagrégats. Un argument est fourni par les clichés MET d'échantillons traités en solution 8.10^{-4}M pour lesquels l'effet de fragmentation est peu perceptible.

Au contraire, l'argile du Wyoming échangée Mg apparaît peu affectée par l'échange au plomb. On note cependant une augmentation du nombre de feuillets par particule probablement attribuable à une association face-face de particules primaires.

Conséquences sur une propriété macroscopique: la perméabilité

L'interaction argile-polluant étudiée sur le matériau compacté dans un dispositif oedométrique peut être considérée comme une simulation de ce qui se passe dans un centre de stockage de déchets. L'influence de l'échange ionique Ca-Na sur la perméabilité des bentonites est bien connue et a été étudiée, en particulier, sur l'exemple des GCL (Egloffstein, 2001), dans les systèmes de couverture de décharges, l'échange avec Ca se réalise en 1 à 3 ans amenant une augmentation de perméabilité d'un demi-ordre de grandeur. Le fait s'explique par un rapprochement des feuillets, lié au nombre plus faible des couches d'eau, et à l'augmentation du nombre de feuillets par particule permettant des écoulements d'eau plus faciles (Haasenpatt, 1988).
Les expériences que nous avons réalisées avec ce dispositif permettent de mesurer facilement la perméabilité du matériau au fur et à mesure de la percolation de la solution. Une expérience de longue durée a été réalisée avec la bentonite de Prrenjas pour une solution 10^{-2}M en plomb. Pour ce matériau, une augmentation très importante de la perméabilité a été observée à une

échéance d'environ un mois. A ce stade, le plomb n'est pratiquement plus retenu par le matériau.

L'expérience avec l'argile du Wyoming après une année de percolation ne montre pas de telles variations de la perméabilité. De plus, on observe une concentration non négligeable de plomb dans la solution en sortie du dispositif. En supposant homothétiques les courbes des deux smectites (celle de la Wyoming étant incomplète) le phénomène est environ 14 fois plus rapide pour l'argile de Prrenjas si l'on se repère sur le moment du premier doublement de débit.

La cinétique de fixation du plomb, pendant l'essai de percolation est certainement différente de celle des essais en suspension. Outre la présence de la contrainte appliquée sur le matériau, le rapport masse d'argile/volume de la solution est bien supérieur et le temps de contact beaucoup plus prolongé. La figure VII-14 montre, surtout à partir de 600 heures une plus forte fixation cumulée du plomb par rapport aux cations relargués. Ceci est peut-être lié avec une phase de précipité, hypothèse justifiée par la courbe de modélisation faite à l'aide du logiciel PHREEQC de cet essai. A cet égard, les simulations ont montré que le principal phénomène est l'échange plomb-magnésium avec contrôle de la solubilité du plomb par une phase précipitée (cérusite) développée aux dépens de traces de calcite.

Le plomb fixé dans l'argile de Prrenjas au cours du temps dépasse la valeur de la CEC : plus précisément 8,3 meq/g d'argile au lieu de 6,1 meq/g théorique. Indépendamment de l'hypothèse d'un précipité, nous pouvons penser que la percolation de la solution de nitrate de plomb conduit également, au bout d'un temps plus long qu'en suspension, à une fragmentation des microagrégats et à une évolution de la texture du matériau. Cette réorganisation au sein du matériau pourrait expliquer les fortes oscillations des courbes de sortie du magnésium et du plomb observées après environ trois semaines de percolation.

Si l'on admet une fragmentation des microagrégats de l'argile de Prrenjas le schéma le plus probable permettant d'expliquer l'excès de plomb observé par XPS est la fixation de celui-ci sur des sites de bordure. En effet, les microagrégats peuvent être considérés avec une proportion de sites de bordure faible par rapport aux sites interfoliaires. Au contraire, après fragmentation la quantité de sites de bordure devient non négligeable compte tenu de la petite taille des particules.

Les observations au MEB, par cryo-fracture, révèlent dans la bentonite compactée l'apparition de chemins d'écoulement créés, à l'échelle microscopique, par la formation de microfissures connectées.

L'impact de la fixation du plomb sur la perméabilité de la bentonite étudiée résulte de l'existence de mécanismes intervenant à différentes échelles et pas seulement du processus à l'échelle des interactions entre les feuillets.

Conclusions

L'étude de trois matériaux argileux albanais, vue dans le contexte de sites de stockage de surface apporte des connaissances sur leur utilisation comme barrière d'étanchéité. Il est bien évident que le choix de ces matériaux et des différentes solutions de mise en œuvre est dépendant d'une part des problèmes techniques rencontrés sur place, mais aussi des critères économiques. C'est l'ensemble de ces paramètres qui permettra de définir l'option la plus intéressante.

La caractérisation minéralogique et macroscopique effectuée sur les matériaux argileux de Maminas et Currila indique une faible proportion de smectite, un gonflement modeste et une perméabilité à la limite des normes françaises. Leurs indices de plasticité (IP), paramètre d'identification de la nature et de la quantité des minéraux argileux, varient entre 10 et 30. Pour garantir la pérennité de l'ouvrage, construit sur place, compte tenu des contraintes réglementaires d'une barrière passive simple, un ajout d'un matériau adéquat en quantité suffisante paraît nécessaire, pour ces deux matériaux.

Au contraire, la bentonite de Prrenjas, par son fort pourcentage de smectite et ses paramètres rhéologiques, dans des conditions normales d'utilisation, présente une forte rétention des métaux lourds et des propriétés hydrauliques comparables à celles des smectites modèles. Considérant ce matériau le plus intéressant des trois, comme présenté dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à cet échantillon pour étudier comment ses propriétés hydrauliques étaient modifiées par l'action chimique de polluants concentrés.
Les essais de longue durée de fixation du plomb par percolation avec le nitrate de plomb à forte concentration 10^{-2} M, à travers l'argile compactée, jusqu'à une fixation totale, ont montré une forte augmentation de la perméabilité (d'un facteur 40). Pour expliquer ce comportement, sans commune mesure avec celui de la montmorillonite du Wyoming, notre travail, a porté également sur des suspensions d'argile.

D'abord, la bentonite de Prrenjas a une morphologie très particulière, avec une texture en microagrégats, constitués de petites particules, qui la différencie des bentonites «modèles». Le fait que la phase gonflante soit magnésienne et la présence d'illite, malgré sa faible abondance, imposent leur propre morphologie spécifique à la phase smectite. Cette texture

particulière de l'argile de Prrenjas est probablement à l'origine de l'impact important du plomb sur la perméabilité.

Les études en suspension ont permis d'observer, à différentes concentrations l'effet du plomb sur l'argile de Prrenjas et l'argile de référence:

- Au niveau des interactions entre feuillets. Une diminution de l'hydratation de l'espace interfoliaire en fonction de la fraction molaire du plomb dans l'argile a été observée par DRX pour l'argile de Prrenjas et aussi pour la montmorillonite du Wyoming échangé Mg, (phénomène déjà observé par différents auteurs).

- Les cliches de MET ont montré pour l'argile de Prrenjas une fragmentation des microagrégats qui la constituent en petites particules. C'est probablement le première stade de l'effet «catastrophe» lié au plomb qui conduit ensuite aux conséquences au niveau macroscopique: l'augmentation de la perméabilité dans les essais sur le matériau compacté . L'argile de référence paraît peu modifiée.

- L'excès observé de fixation du plomb, par rapport à la CEC est principalement expliqué par l'augmentation des échanges sur des sites des bordures crées lors de la fragmentation des microagrégats. Une étude XPS permet de modéliser l'excès observé plutôt que par la formation des précipités riche en plomb.

L'évolution de la perméabilité est liée à des modifications structurales du matériau aux différents niveaux d'organisation.

Les observations au cryo-MEB de l'argile compactée après la fixation maximale pendant la percolation du nitrate du plomb montrent des fissurations connectées entre elles. Elles traduisent des chemins de percolations qui peuvent expliquer l'augmentation du débit au cours de la fixation du plomb.

L'expérience de percolation avec la Wyoming Mg, commencée depuis un an, montre que même après une fixation de 60 % du plomb injecté, la perméabilité n'a pas subi de modifications importantes. Elle reste toujours de l'ordre de 10^{-12} $m.s^{-1}$.

Même, comparée avec une bentonite «modèle», la durabilité de la bentonite de Prrenjas dans un fond de décharge, comme couche d'argile compactée, ne peut être mise en question. Même

après ce traitement au plomb, la perméabilité ne s'élève pas au-dessus de 10^{-10} m.s^{-1}, valeur inférieure à la limite réglementaire, de 10^{-9} m.s^{-1} pour le premier mètre.

Finalement, ce travail montre d'une façon qualitative que l'augmentation de la perméabilité, observée pour l'argile de Prrenjas, est une conséquence d'une modification de la structure. Le mécanisme qui conduit à une telle réorganisation structurale reste à préciser parmi des études quantitatives et plus détaillées à chaque niveau d'organisation du matériau.

Bibliographie

Ahn J. H., Peacor D. R. (1986) -Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. *Clay and Clay Minerals*., 34, 165-179.

Alawaji H. A. (1999) –Swell and compressibility characteristics of sand-bentonite mixtures inundated with liquids. *Applied Clay Science*, 15, 411-430.

Alberga L., Holm T., Tiravanti G., Petruzelli D. (1994) –Environ. Technol. 15, 245.

Alloway B. J. (1990) –Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, Second edition.

Amacher M. C., Henderson R. E., Breithaupt M. D., Seale C. L., La Bauve J. M. (1990) - Unbuffered and buffered salt method for exhangeable cations and effective Cation-Exchange Capacity. *Soil Science Society of America Jurnal*, 54 1036-1042.

André C. (1997) –Transport de Np (V) en milieu poreux argileux : Etude du couplage entre la chimie en solution, la sorption et l'écoulement. *Thèse de doctorat, INPL, Nancy*, 268p.

Andreoli C.Y., Robert M., Pons C.H. (1989) -First steps of smectite illite transformation with humectation and dessication cycles. *Applied Clay Sciences*, 423-425.

Auboiroux M. (1998) -Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. *Thèse* Université d'Orléans. France.

Aylmore Lag, Quirk J. P. (1971) –Domains and quasicrystalline regions in clay systems. *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc*., 35, 652-654.

Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M. (2000) –Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces*, 166, 153-159.

Beaulieu J. (1979) –Identification géotechnique des matériaux argileux naturels par la mesure de leur surface au moyen du bleu de méthylène. *Thèse 3me cycle. Univ. Orsay*.

Bell F. G. (1998) –Environmental Geology. Principles and Practice. 594p.

Ben Brahim J. (1985) –Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillets dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na. *Thèse* de doctorat ès Sciences, Université d'Orléans, 183p.

Ben Haj Amara A., Besson G., Tchoubar C. (1987) –Caractéristiques structurales d'une smectite dioctaédrique ne fonction de l'ordre-désordre dans la distribution des charges

électriques dans le des smectites dioctaédriques. I-Etude des féflexion 001. *Clay Minerals, 3,* 305-318.

Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C. H. (1986) -Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessication-humectation. PartI. Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, 21, 9-29.

Ben Rhaiem H., Pons C. H., Tessier D. (1987) -Factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses. *Proceeding of international Clay Conference*, Denver, 1985, ed. Schults L.G., Van Olphen H. And Mumpton F.A., 292-297

Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C.H., Ben Haj Amara. A. (1998) -Evolution of the microstructure of Interstratified Ca-satured Clays during Dehydratation. SAXS and HRTEM analysis. *Clay Minerals*. 33,619-628.

Ben Rhaiem H., Tessier D., Ben Haj Amara A., Pons C. H. (1999) -Microstructure of three highly hydrated mixed-layered Ca-exchanged clays. *In: Proc. Intern. Clay Conf. Ottawa*. 435-442.

Ben Rhaiem H. (1999) –Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessication-humectation. Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, 262 p

Bereket G., Aroguz A. Z., Ozel M. Z. (1997) -Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. Journal of Colloïd and interface science. Vol 187, Iss 2, pp 338-343.

Bérend I. (1991) –Mécanismes d'hydratation des montmorillonites pour des pressions relatives inférieures à 0.95. *Thèse* d'Université, INPE.

Bergaya F., Vayer M. (1997) -CEC of Clays. Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, *Applied Clay Science*, 12 275-280.

Besson G. (1980) -Structures des smectites dioctaédriques. Paramètres conditionnant les fautes d'empilement des feuillets. *Thèse* de doctorat. Université d'Orléans.

Bolt G. H. (1982) –Soil Chemistry. B. Physico-chemical models. *Amsterdam, Elsevier Eds.,* 527p.

Bradley W. F., Clark G. F., Grim R. E. (1937) –A study of the behavior of montmorillonite on wetting. *Z. Krist* 97, 216-222.

Brandl H. (1992) –Mineral liners for hazardopus waste containment. *Geotechnique,* 42, (1), 57-65.

Breen C., Bejarano-Bravo C. M., Madrid L., Thompson G., Mann B. E. (1999) –Na/Pb, Na/Cd and Pb/Cd exchange on a low iron Texas bentonite in the presence of competing H+ ion. *Colloids and Surfaces*, 155, 211-219.

Brigatti M. F., Corradini F., Franchini. G. C., Mazzoni S., Medici L., Poppi L. (1995) – Interaction between montmorillonite and polluants from industrial waste-water : exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution, *Applied Clay Science*, 9, 383-395.

Brindley G.W. (1966) -Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*. 14, 27-34.

Broderick G., Daniel D. E. (1990) –Stabilizing compacted clay against chemical attack. *Journal of Geotechnical Engineering, ASCE, Reston*, VA 116, (10), 1549-1566.

Brown G. W., Brindley G. W. (1980) –X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. *In : Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Soc. London*, 305-359.

Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982) -Minéralogie des argiles *Tomes 1 et 2. Paris : Masson*. 184p et 189 p.

Calvet S., Prost R. (1970) –Cation migration into empty octahedral sites and surface properties of clays. *Clay and Clay Minerals*, 19, 175-186.

Cases J. M., François M. (1982) –Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau ai voisinage des interfaces. *Agronomie*, 2 (10), 931-938.

Cernik K., Barmettler K., Grolimund D., Rohr W., Borkovec M., Sticher H. (1994) – Cation transport in natural porous media on laboratory scale : Multicomponent effects. *J. Contam. Hydrol.*, 16, 319-337.

Chambley H. (1989) –Clay sedimentology, Springer Verlag, 625p.

Chassin P. (1976) –Signification de la mesure des surfaces totales des argiles avec l'étane 1-2 diol. *Clay Minerals*, 11, 23-29.

Christensen T. H. (1984a) –Cadmium soil sorption at low concentration : I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 105-114.

Christensen T. H. (1984b) –Cadmium soil sorption at low concentration : II. Reversibility, effect of changes in solute composition and effect of soil aging. *Water, Air and Soil Pollution*, 21, 115-125.

Churchman G. J., Askary M., Peter P., Wright M., Raven M. D., Self P. G. (2002) – Geotechnical properties indicating environmental uses for an unusual Australian bentonite. *Applied Clay Science*, 20, 199-209.

Coméaga L. (1997) -Dispositifs d'étanchéité par géosynthétiques bentonitiques dans les centres de stockage de déchets. *Thèse* de l'Université de Lyon. France. 297 p.

Coughlin B. R., Stone A. T. (1995) –Nonreversible adsorption of divalent metal ions Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Pb (II) onto goethite : Effects of acidification, Fe (II) addition and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol*., 29, 2445-2455.

Daniel D. E., Shan H. Y., Anderson J. D. (1993) –Effects of partial wetting on the performance of the bentonite component of a geosynthetic clay liner. *Geosynthetic'93. IFAI. St. Paul. MN*, 3, 1482-1496.

Dede M (1984) –Njejtesimi i argjilave te Prrenjasit me metoden e X-difraktometrise. *Bul. Shk. Gjeol., I. K. Gjeologjike, Tirana, (Résumé en anglais : Identification of the Prrenjasi clays through the X-diffractometric methods),* 4, 139-146.

Défarge C. (1997) –Apport du cryo-microscope électronique à balayage et du microscope électronique à balayage haute résolution à l'étude des matières organiques et des relations organo-minérales naturelles. Exemple des sédiments microbiens actuels. *C. R. Acad. Sci*., Paris, série II a, 553-561.

Défarge C., Issa O. M., Trichet J. (1999) –Apport du cryo-microscope électronique à balayage à émission de champ à l'étude des matières organiques et des relations organo-minérales naturelles. Application aux croûtes microbiolitiques des sols. *C. R. Acad. Sci*., Paris, 328, 591-597.

Dejou, J. (1987) –La surface spécifique des argiles, sa mesure, relation avec la CEC et son importance agronomique. *In : La capacité d'échange cationique et la fertilisation des sols. Amyet Y. ed.,* 72-83.

Dibra et Kodheli (1979) –Relacion studimi i argjilave bentonite ne fushen e Prrenjasit per t'u perdorur ne pergatitjen e solucionit te shpimit te naftes dhe gazit, me llogaritjen e rezervave me gjendje 30. 05. 1979. *Archives du Service Géologique de l'Albanie*, Tirana, Albanie.

Dixon D. A., Gray M. N., Graham J. (1996) –Swelling and hydraulic properties of bentonites from Japan, Canada and USA. *In : Environmental geotechnics, Kamon ed., Rotterdam, Balkema, ISBN,* 43-48.

Djéran-Maigre I., Tessier D., Grunberger D., Velde B., Vasseur G. (1998) –Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction. *Marine and Petroleum Geology,* 15, 109-128.

Douglas M. C., McEwan C., Wilson M. J. (1980) –Interlayer and interaction complexes of clay minerals. *In : Crystal Structure of Caly Minerals and their Identification, Brindley G. W. and Brown G. eds. Mineralogy Society*, London, 167-248.

Drits V. A., Tchoubar C. (1990) –X-ray diffraction by discordered lamellar structures : Theory and application to microdivided silicates and carbons. *Springer Verlag. New York, Berlin, Heidelberg*, 371p.

Drits V. A., Kossovskaya A. G. (1991) –Clay minerals : Smectites and mixed-layer formation. *Moscow, Nauka* (in russian), 212p.

Dyal R. S., Hendriks S. B. (1950) –Total surface of clay in a polar liquid as a characteristic index. *Soil Sci*., 69, 421-432.

Egloffstein T. A. (1997) –Ion exchange in geosynthetic clay liners. *Geotechnical fabrics report*. 15 (5), St. Paul :USA.

Egloffstein T. A. (2001) -Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotextiles and Geomembranes,* Vol. 19, Iss.7, p. 427-444

Elprince A. M., Vanselow A. P., Sposito G. (1980) –Heterovalent, ternary cation exchange equilibria : NH_4^+-Ba^{2+}-La^{3+} exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 964-969.

Elssas F., Sodron J., Robert M. (1997) –Illite-smectite alteration and accompanying reactions in Pennsylvanian underclay studied by TEM. *Clay and Clay Minerals*. 45, 390-403.

Eltantawy I. M., Arnold P. M. (1974) –Ethyleneglycol sorption by monoionic montmorillonites. *J. of Soil Science*, 25, 99-110.

Evans L. J. (1989) –Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol*., 23, 1046-1056.

Faisandier K. (1997) –Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. *Thèse,* Université d'Orléans.

Faisandier K., Pons C. H., Tchoubar D., Thomas F. (1998) –Structural organization of Na and K-montmorillonite suspension in response to osmotic and thermal stresses. *Clays and Clay Minerals*, 46, 636-648.

Gaboriau H. (1991) -Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. *Thèse* Université d'Orléans. France, 273 p.

Gaines G. L., Thomas H. C. (1953) –Adsorption studies on clay mineral : II. A formulation of thermodynamics of exchange adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 21, 714-718.

Gapon E. N. (1933) –On the theory of exchange adsorption in soils. *J. Gen. Chem. U. S. S. R*, 3, 144-152.

Garcia-Miragaya J., Page A. L. (1977) –Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 718-721.

Gasmi N., Al-Mukhtar M., Ariguib N. K., Bergaya F. (2000) –La nature du cation compensateur et le comportement rhéologique des argiles : une dépendance intime. *C. R. Acd . Sci. Paris*, 330, 385-390.

Gaucher E. (1998) –Interaction eaux-argiles. *Thèse d'Université, Paris VII*, 224p.

Glaeser R. (1953) -Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. *Thèse* de doctorat d'état, Université Paris VI.

Glaeser R., Méring J. (1967) –Effet du chauffage sur les montmorillonites saturées de cations de petit rayon. *C. R. Acad. Sc.,* 265, 833-835.

Gorgeon L. (1994) –Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. *Thèse*, Univ. Paris VI, 196p.

Goyette M. L., Lewis B. A. G. (1995) –dK in screening-level ground-water contaminant-transport model. *J. Environ. Eng.*, 121, (7), 537-541.

Grim R. E. (1953) –Clay mineralogy – *Mc Graw-Hill*, 384p.

Guide du BRGM (1997) –Mise ne œuvre de matériaux rapportés destinés au confinement des centres de stockage : *Guide technique. Orléans*, 214p.

Gulik T. (1991) –Congélation des échantillons biologiques. *In : Morel G. Ed., Microscopie électronique, Cryométhodes, immunitologie, autoradiographie, hybridation in situ. Edition INSERM, Paris*, 5-20.

Güven N. (1991) –Smectites. *In : Hydrous phyllosilicates, Reviews in Mineralogy, Vol. 19, ed., S. W. Bailey*, 497-559.

Guyonnet D., Côme B., Ouvry J. F., Barrès M. (1998) –Concepts de stockage de déchets. Un essai de définitions dans une logique d'impact. *In : Déchets-Science et Techniques*, 9, 39-44.

Hasenpatt R. (1988) –Bodenmechanische Vernderungen reiner Tone durch Adsorption chemischer Verbindungen (Batch-und Diffusionsversuche*). Mitt. Des Inst. Fur Grundbau und Bodenmechanik des ETH Zurich,Heft Nr. 134*.

Hendershot W.H., Duquette M. (1986) -A simple Barium chloride method for determining Cation Exchange Capacity and exchangeable cations. *Soil Science Society of America Jurnal,* 50 605-608.

Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T. (1940) –Hydtration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc.,* 62, 1457-1464.

Hofmann U., Klemen R. (1950) –Verlut der austauschfahigkeit vor lihtiumoinen on bentonit durch erhitzung. *Z. Anorg. Allg. Chem*., 262, 95-99.

Jozja N. (1999) –Le rôle des smectites dans l'étanchéification des centres de stockage de déchets : Etudes expérimentales. *Mémoire DEA*, Université d'Orléans, 41p.

Juang C. H., Asce A. M., Holtz R. D. (1986) –Fabric, pore size distribution and permeability of sandy soils. *J. of Geotech. Engin*., 112, (9), 855-868.

Jullien A., Proust Ch., Le Forestier L., Baillif P. (2002) -Hydro-chemio-mechanical coupling effects on permeability and swelling behaviour of Ca smectite soaked by Cu solutions. *Applied Clay Science,* Vol. 21, Iss. 3-4, pp 143-153.

Jullien A., Lecomte P (2000). Dispositif perméamétrique à injecteur à pression controlée séparée. Brevet Français N°00/07820

Kim Y., Cygan R. T., Kirkpatrick R. J. (1996) –^{133}Cs NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1041-1052.

Koch D. (2002) -Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Applied Clay Science*. 21. pp 1-11.

Koerner R. M., Daniel D. E. (1995) –A suggested methodology for assessing the technical equivalency of GCLs to CCLs. *In : Geosynthetic Clay Liners. Proceedings of an International Symposium Nurnberg. Allemagne. Rotterdam, Balkema*, 73-100.

Kozaki T., Sato H., Sato S., Ohashi H. (1999) –Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite. *Engineering Geology*, 54, 223-230.

Krishna Mohan K., Marion G. Red, Scott Fogler H. (1999) –Formation damage in smectitic sandstones by high ionic strength brines. *Colloids & surfaces*, 154, 249-257.

Langmuir D. (1997) -Aqueous environmental geochemistry. *Prentice-Hall*. 600 p.

Lapierre C., Leroueil S., Locat J. (1990) –Mercury intrusion and permeability of Louiseville clay. *Can. Geotech. J*., 27, 761-773.

Lefèvre F. (1996) –Etude du transport transitoire de transuraniens dans un sol. Etude expérimentale et modélisation tenant compte de la spéciation. *Thèse de doctorat. INPL*, Nancy, 258p.

Lin L. (1998) –Effect of wet-dry cycling on swelling and hydraulic conductivity of geosynthetic clay liners. *MS Thesis*. University of Wisconsin-Madison.

Longuet-Escard J., Mering J., Brindley G. W. (1961) –Etude des profils des bandes de diffraction dans la montmorillonite. Influence de l'hydratation et de la nature des cations échangeables. *C. R. Congr. Géol. Intern. Copenhague XXIV*, 21eme série, 17.

Madsen F. T., Mitchell J. K. (1989) –Chemical effects on clay hydraulic conductivity and their determination. *In : Mitteilungen des Institutes fur Grundbau und Bodenmechanik 135, ETH, Zurich, Suisse*, 66p.

Madsen F. T., Nuesch R. (1995) –Characteristics and sealing effect of bentonite. *In : Geosynthetic Clay Liners. Proceedings of an International Symposium Nurnberg. Allemagne. Rotterdam, Balkema*, 31-50.

Mamy J. (1968) –Recherche sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film. *Thèse de Doctorat* d'Etat, Université Paris.

Manceau A., Charlet L., Boisset M. C., Didier B., Spadini L. (1992) –Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxydes. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, 7, 201-223.

Manika K. (1994) –Pétrologie du massif ophiolitique de Shebenik (Albanie). *Thèse Doctorat* de l'Université Paris-Sud (Parsi XI), Orsay, 239p + annexe.

Mantin I., Glaeser R. (1960) - Fixation des ions cobaltihaxamine par les montmorillonites acides. *Bull Gr. Fr. Argiles*, 12, 83-88.

Marcos L. (2001) –Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. *Thèse*, Ecole des Mines de Nantes, 281p.

Mason, M., Weaver, W. (1924) – The settling of small particles in a fluid. *Physiological Reviews*, 23 , pp.1013-1018.

McBride M. B., Bloom P. R. (1977) –Adsorption of aluminium by a smectite : II. An Al^{3+}-Ca^{2+} exchange model. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 1073-1077.

Mc Ewan D. M. C. (1958) -Fourier transform methods for studying scattering from lamellar systems. II. The calculation of X-ray diffraction effects for various types of interstratification. *Koloidzeitschr,* 156, 61-67.

McKenzie R. C. (1975) –The classification of soil silicates and oxydes. *In : Soil components vol. 2 ; Inorganic components. Gieseking J. E. eds. Spring-Verlag,* New York, Berlin, Heidelberg, 1-25.

Menegotto E. (1982) –Alteraçao intemperica de rochas ultrabasica em clima subtropical. Evaluçao mineralogica de Alguns Maciços ultrabasicos do Rio Grande do Sul-Brasil. *Thèse* UFRGS.

Méring J. (1946) -On the hydratation of montmorillonite. *Faraday Soc*. 42B, 205-219.

Méring J. (1949) -L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée. *Acta Cryst*. 2, 371-377.

Méring J., Glaeser R. (1954) –Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la monmorillonite. *Bull. Soc. Franc. Minér. Crist*., LXXVII, 519-530 .

Mering J., Oberlin (1971) –The smectites. Electron optical investigation of Clays. *Mineralogical Society*, London, 135-145.

Mesri G., Olson R. E. (1971) –Mechanisms controlling the permeability of clays. *Clay and Clay Minerals*, 19, 151-158.

Mitchell J. K., Madsen F. T. (1987) –Chemical effects on clay hydraulic conductivity. *In : Woods. R.D. (Ed.) Geotechnical Practice for Waste Disposal'87. ASCE*, 87-116.

Mitchell J. K. (1993) –Foundamentals of soil behavior. *2nd Edition, John Wiley and Sons. Inc. New York*, 437p.

Moonay R. W., Keenan A. C., Wood L. A. (1952) –Adsorption of water vapor montmorillonite II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling by X-ray doffraction. *J. Amer. Chem. Soc*., 74, 1371-1374.

Moore D. M., Reynolds R. C. (1989) -X-Ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals. *Oxford University Press*, Oxford New-York,USA, 322p.

Morel (1957) – Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles. *Bull Gr. Fr. Argiles*, 12, 3-8.

Norrish K. (1954) -The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc*. 18. 120-133.

Norrish K., Raussel-Colom J. A. (1963) –Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. *Tenth National Conf. Clays and Clays Minerals*, 123-149

Pédro G. (1981) –Les grands traits de l'évolution cristallochimique des minéraux au cours de l'atération superficielle des roches. *Soc. Italiana di Mineralogia et Petrologia*.

Pédro G. (1994) –Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. *Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson*, Paris 665p.

Perrier E. (1994) –Structure géométrique et fonctionnement hydrique des sols. Simulation exploratoire. *Thèse Doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 243p.

Petrov R. J., Rowe R. K., Quigley R. M. (1997) –Comparison of laboratory-mesured GCL hydraulic conductivity based on three permeameter types. *Geotechnical Testing Journal. ASTM, West Conshohoken.* PA, 20 (1), 49-62.

Petrov R. J., Rowe R. K. (1997) –Geosynthetic clay liner (GCL) –chemical compability by hydraulic conductivity testing and factors impating its performance. *Canadian Geotechnical Journal*, 34, 863-885.

Plançon A (1981) –Diffraction by layer strucutres containing different kinds of layers and stacking faults. *J. Appl. Cryst*., 14, 300-304.

Pons C. H. (1980) -Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. *Thèse* de doctorat de l'Université d'Orléans.

Pons C. H., Rouddeaux F., Tchoubar D. (1981) -Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. *Clay Minerals*, 16, 23-42.

Pons C. H., Rousseaux F., Tchoubar D. (1982) –Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals*, 17, 327-338.

Pons C. H., Ben Rhaeim H., Tessier D., Clinard C. (1987) –Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux. *In : Soil Micromorphology*, 37-42.

Pothier C. (2001) -Etudes des propriétés de confinement de matériaux argileux pour barrières ouvragées de stockages de déchets. *Thèse* Université d'Orléans. France. 164 p.

Pusch R. (1982) -Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite. *Can.Geotech. J.*, 19. 381-387.

Pusch R., Schomburg J. (1999) –Impact of microstructure on the hydraulic conducticity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay. Eng. Geology, 54, 167-172.

Ravina I., Gurovich E. (1977) –Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 319-322.

Rémy J. C., Orsini L. (1976) - Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du Sol*. 4, 269-275.

Reynolds R. C., Hower J. (1970) –The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonite. *Clay and Clay Minerals*, 18, 25-36.

Reynolds R. C. (1980) –Interstratified clay minerals. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society London*, 249-303.

Robert et Tessier (1974) -Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. *Annales Agronomiques*, 25, (b), 850-882.

Roehl K.E., Czurda K. (1997) –Experimentale untersuchungen zur retardation und Bindungsformen von Schwermetallen in tonigen Deponiebarrieren. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe,* 46, 197p.

Roehl K.E., Czurda K. (1998) -Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. *Applied Clay Science*. 12. pp 387-402.

Saez-Aunon J., Pons C. H., Iglesias J. E ., Raussel-Colom J. M. (1983) –Etude du gonflement des vermiculites ornithine en solution saline par analyse de la diffusion des rayons X aux petits angles. Méthode d'interprétation et recherche des paramètres d'ordre. *J. Appl. Crystallogr*., 16, 439-448.

Schlosser (1984) -Elements de mécanique des sols. Pont et Chaussées, Paris. 151 p

Senkayi A.L., Dixon J.B., Hossner L.R., Kippenberger L.A. (1985) -Layer charge evaluation of expandable soil clays by an alkylammonium method. *Soil Science Society of America Jurnal*, 49 1054-1060.

Shackelfortd C. D. (1991) -Laboratory diffusion testing, for waste disposal. A review. *J. Contam. Hydrol.* 7. 177-217.

Shackelford C. D., (1994) –Waste-soil interactions that alter hydraulic conductivity. *In : Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil. ASTM STP 1142, David D. Daniel, Stephen J. Trautwein ed. Philadelphia, USA*, 111-168.

Shackelford C. D., Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L. (2000) – Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Elsevier Science*, 18, 133-161.

Shang C., Thompson M. L. (1995) –Transmission X-ray diffraction technique for measuring crystalline swelling of smectites in electrolyte solutions. *Clays and Clay Minerals*, 43, (1), 128-130.

Siantar D. P., Fripiat J. J. (1995) –Lead retention and complexation in a magnesium smectite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, 400-407.

Sigg L., Stumm W., Behra P. (1994) –Chimie des milieux aquatiques. *Paris : MASSON*, 391p.

Staunton S., Roubaud M. (1997) –Adsorption of 137Cs on montmorillonite and illite : Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clay and Clay Minerals*, 45, 251-260.

Studds P. G., Stewart D. I. Cousens T. W. (1996) –The effect of ion valence on the swelling behavior of sodium montmorillonite. *Engineering Techincs Press*. 139-142.

Suquet H., Ilyama J. T., Kodoma H., Pezerat H. (1977) –Synthesis and swelling properties of saponites with increasing layer charge. *Clay Minerals*, 25, 231-242.

Suquet H. (1978) –Propriétés de gonflement et structure de la saponite. Comparaison avec la vermiculite. *Thèse,* Université Pierre et Marie Curie, 269p.

Suquet H., Pezerat H. (1988) –Comments on the classification of trioctaedral 2 :1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 36, 184-186.

Tessier D. (1975) –Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses «calciques» en voie de dessiccation. *Thèse de 3e cycle*, 231p.

Tessier D. (1978) –Technique d'étude de l'orientation des particules utilisable sur des échantillons secs ou humides. *Ann. Agron*., 29, (2), 193-207.

Tessier D. (1984) -Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation. *Thèse* Université de Paris VII, France. Publication INRA Versailles.

Tessier D. (1987) –Mineralogical characterization of 2 :1 clays in soils importance of the clay texture. *Proc. Inter. Caly Conf. Denver. Ed. Schultz, Van Olphen & Mumpton*, 78-84.

Tobias C., Janot C. (1981) –L'évolution de la montmorillonite ferrifère, des oxydes et hydroxydes de fer dans une séquence fersiallitique au Sénégal. Etude par spectrométrie Mossbauer de la fraction fine d'échantillons de sols. *Cah. ORSTOM, série Petrol*., vol., XVIII, n° 1, 47-69.

Touret O. (1988) –Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites. *Thèse*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 179p.

Touret O., Pons C. H. (1989) –Etude de la repartition de l'eau dans les argiles saturées aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, 25, 217-223.

Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y. (1990) –Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, 25, 217-233**.**

Triller K. G., Gerth J., Brummer G. (1984) –The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: Procedure for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma,* 34, 1-16.

Turki F. (1987) –Hydratation des minéraux argileux gonflants. *Thèse,* Université Louis Pasteur, Strasbourg, 220p.

Van der Marel H. W. (1954) –Potassium fixation in Deutch soils. Mineralogical analysis. *Soil Sci.,* 78, 163-179.

Van Olphen H. (1963) –An introduction to clay colloid chemistry. Ed. *Inter science New York*.

Van Olphen H. (1977) –An introduction to colloid chemistry. *Eds. John Wiley and sons*, London, 202p.

Vanselow A. P. (1932) –Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permitites, soil colloids and zeolites. *Soil Science*, 33, 95-113.

Velde B. (1985) –Clay minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence. *Amsterdam, Elsevier*, 427p.

Viraraghavan T., Kapoor A. (1994) –Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. *Applied Clay Science*, 9, 31-49.

Wagner J. F., Egloffstein T. (1990) -Advective and:or diffusive transport of heavy metals in clay liners, *6th Int, IAEG Congr. Proc*., vol. 2. Rottterdam, pp. 1483-1490**.**

Weaver C. E. , Pollard L. D. (1973) –The chemistry of clay minerals*. In : «Clays and clay minerals in natural and systematic systems» Eds. C. Weaver and L. D. Pollard, Developments in Sedimentology,* 21, 213p.

Weber W. J. Jr., McGinley P. M., Katz L. E. (1991) –Sorption phenomena in subsurface systems : Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, 25, (5), 499-528.

Wierenga P. J., Brusseau M. L. (1995) –Water and contaminant transport in the vadose zone. *Environmental Hydrology, Water Science and Technology Library. 15, Chap., 6, Ed. Vijay P. Singh*.

Wu G., Li L. Y. (1998) –Modeling of heavy metal migration in sand/bentonite and the leachate pH effect. *J. Contam. Hydrol*., 33, 313-336.

Yong R. N., Mohamed A. M. O. (1992) –A study of particle interaction energies in wetting of unsaturated expansive clays. *Can. Geotech. J*., 29, 1060-1070.

Annexes

Annexe 1. Appareillage oedométrique

Pour réaliser les essais de percolation sur une argile compactée et pour déterminer quelques propriétés mécaniques, nous avons utilisé un appareillage oedométrique construit à l'ESEM (Jullien et Lecomte, 2000) (Figure A-1). Il permet au choix:

- de réaliser des essais de compression en laboratoire, à déformation horizontale nulle
- de percoler des solutions sur un matériau argileux compacté

Figure A-1. – L'oedomètre seringue, construit d'après Jullien et Lecomte (2000)

1.1. Présentation de la cellule oedométrique

Plusieurs appareils oedométriques permettent d'appliquer une contrainte axiale de 0,1 à 80 MPa par l'intermédiaire d'un piston placé en dessous de l'échantillon et relié à une pompe hydraulique. La partie centrale de l'appareil, de forme cylindrique, est appelée cellule oedométrique. Elle est entièrement en bronze pour éviter la corrosion. La partie supérieure (le chapeau) se démonte pour introduire l'échantillon entre deux disques poreux en bronze frittée recouverts d'un papier filtre et entourés d'un anneau de Téflon qui assure l'étanchéité. La

fermeture est, alors, assurée par des boulons. Le diamètre intérieur de la cellule est de 40 mm et le déplacement maximal possible du piston est d'environ 40 mm. L'oedomètre est équipé d'un comparateur de gamme 10 mm qui permet de lire directement le déplacement du piston et de mesurer la déformation verticale de l'échantillon. Le chargement du piston est assuré grâce à un circuit d'air comprimé à une plage de 0-0.7 MPa. La cellule est équipée de robinets d'entrée et de sortie. L'échantillon est mis dans le corps de la cellule initialement sous forme de boue ou de poudre selon l'état initial souhaité.

Pour les essais de percolation, l'oedomètre, dans sa partie supérieure, est relié à un réservoir dans lequel on exerce la pression d'injection à l'aide d'air comprimé. Le réservoir est construit sous la forme d'une seringue, de telle façon que la pression d'injection pousse directement sur le liquide, ce qui évite un phénomène de bulles d'air. Le réservoir comporte un piston muni, en partie basse, d'un comparateur qui permet la lecture du volume consommé. Le fond de la cellule oedomètrique est relié par un tuyau souple à un tube récepteur. (Figure A-1).

A l'aide de cet appareillage, nous avons réalisé des essais de compressibilité de la poudre et de la boue, et des essais de percolation d'eau déminéralisée ou de solutions chargées en métaux lourds à différentes concentrations.

La préparation d'échantillon (la poudre ou la boue) et les étapes de mise en place dans la cellule de l'oedométre ont été faites selon le protocole expérimental présenté dans les paragraphes suivants.

1.2. Calcul du volume mort

Le volume mort total a été déterminé en remontant complètement le piston de l'oedomètre par la mesure du volume d'eau introduit dans le système. La moyenne de quatre mesures donne une valeur de 3,3 ml. Ce volume mort total se décompose en un volume mort dans la partie supérieure de l'oedomètre (couvercle et tube supérieur) et un autre volume mort dans la partie inférieure. Ce dernier a été mesuré deux fois et la valeur moyenne est de 2,0 ml.

1.3.Préparation de l'échantillon

La poudre d'argile a été conservée dans un dessiccateur pour avoir la même teneur en eau initiale. Nous avons déterminé la masse de matériau nécessaire, puis la hauteur initiale de l'échantillon correspondant. Pour des échantillons sous forme de poudre, il faut faire une

mesure de la teneur en eau de la poudre (perte en poids après 24 h à 105 °C), avant pesée, puis mise en place dans l'oedomètre.
Pour les échantillons sous forme de boue, le matériau a été préparé en mélangeant la poudre et une quantité d'eau, suffisante pour parvenir à une limite de liquidité de 1.5

1.4. Préparation de l'oedomètre

Pour la mise en route de l'oedomètre, les opérations sont les suivantes:
-purger l'eau qui est susceptible d'être restée à l'intérieur de l'oedomètre ou des tuyaux par envoi d'air comprimé à 0.3 Mpa;
-insérer le disque poreux, puis le recouvrir d'un disque de papier filtre (ϕ 40 mm) et amener, manuellement, le bord supérieur de la pierre porale à hauteur du rebord de l'oedométre.
-ajuster le piston à la hauteur initiale déterminée (lecture sur le comparateur);
-remplir la cellule oedométrique avec le matériau, en tassant verticalement à ras-bord avec une spatule;
-poser sur le matériau un disque de papier filtre, préalablement humecté, avec de l'eau pure;
-refermer l'oedomètre;
-enlever le bouchon pour permettre à l'air contenu dans l'échantillon de s'échapper;
-fermer tous les robinets.

1.5. Conditions utiles

Les conditions suivantes doivent être réuniés:
-teneur en eau initiale du matériau, constante au début pour tous les essais;
-volume constant du matériau pendant la percolation;
-pression de compactage constante pendant la percolation;
-charge hydraulique constante pendant la percolation;
-validité de la loi Darcy;
-mesure de la perméabilité après la saturation complète de l'échantillon.

1.6. Mode opératoire d'essai oedomètrique

1.6.1 Essai de compactage (Compactage du matériau)

L'échantillon est soumis à la contrainte apportée par la pression à l'aide d'air comprimé. La consolidation a été faite par paliers. La pression finale doit être appliquée jusqu'à ce que la

différence entre deux valeurs lues au comparateur à 2 heures d'intervalle n'excède pas 0.01 mm. Pour les essais de compressibilité:

Charge mécanique: Mise sous pression, pour chaque palier:

-fermer le robinet;

-ouvrir la vanne d'air comprimé;

-mettre à la pression souhaitée;

-ouvrir le robinet;

-noter le déplacement instantané, puis prendre des valeurs intermédiaires.

Décharge mécanique: Relâcher la pression par palier:

-tourner le robinet d'air comprimé et fermer la vanne d'air comprimé;

-attendre et noter la pression.

Recharge mécanique et démontage:

-Amener la pression d'air comprimé à 0 MPa en tournant le robinet.

Compactage du matériau à l'état non saturé

On pèse au préalable la quantité de poudre. La poudre est introduite dans l'oedomètre.

Un chargement par palier de la poudre est effectué, en attendant la stabilisation des variations de hauteur de l'échantillon (équilibre mécanique). Ensuite, une décharge complète du matériau est effectuée par paliers également.

Compactage à l'état saturé

La même procédure par paliers de contraintes, en attendant l'équilibre des déformations, a été retenue. Cependant, les niveaux des paliers de contraintes ont été divisés par deux pour augmenter la précision de l'essai. Dans ce cas, une contre-pression d'eau a été appliquée (dans un réservoir rempli d'eau) pour éviter une désaturation de l'échantillon lors de la décharge. Ceci se produit lorsqu'en recharge, on rejoint la courbe de consolidation initiale. A chaque valeur de contrainte, on a consacré environ 1 journée.

1.6.2. Essai de percolation

Les essais de percolation, dans ce cadre de travail, sont effectués en pression constant. Un schéma de cet essai est présenté dans la figure A-3.

Les essais réalisés se déroulent en trois phases:

Phase 1: Compactage de la poudre

Consolider l'échantillon par paliers. La pression finale doit être appliquée jusqu'à ce que la différence entre deux valeurs lues au comparateur à 2 heures d'intervalle n'excède pas 0.01 mm.

Phase 2: Saturation à pression constante

Après compactage, débute la phase d'infiltration. Au préalable, le matériau est totalement déchargé mécaniquement, de manière à solliciter au maximum ses propriétés de gonflement. L'essai se poursuit par l'imbibition du matériau par la face supérieure jusqu'à l'obtention de la saturation. Du fait que l'imbibition est réalisée sous pression constante, le déplacement du piston durant celle-ci est libre. Pour conserver le volume constant du matériau (à saturation), l'asservissement du piston et le contrôle de la pression d'eau injectée sont réalisés avec un circuit unique de manière à imposer la même pression, en haut et en bas du matériau. On considère que l'échantillon est à saturation lorsque le contrainte développée pour conserver le volume constant ne varie plus. Par ailleurs, la pression d'injection d'eau appliquée est inférieure à la pression mise en jeu pour le compactage, afin d'éviter la décohésion du matériau. La solution s'écoule à l'intérieur de la cellule à cause d'un différentiel de pression.

Pour cette phase:

- Mettre la solution dans la seringue;
- Noter le niveau de la seringue;
- Exercer la pression d'injection à l'aide d'air comprimé;
- Mesurer au cours du temps le volume d'eau consommée et la déformation verticale de l'échantillon (δh);
- Récupérer la solution qui a percolé dans un tube à prélèvement (au moins 3 g), puis changer le tube régulièrement.;

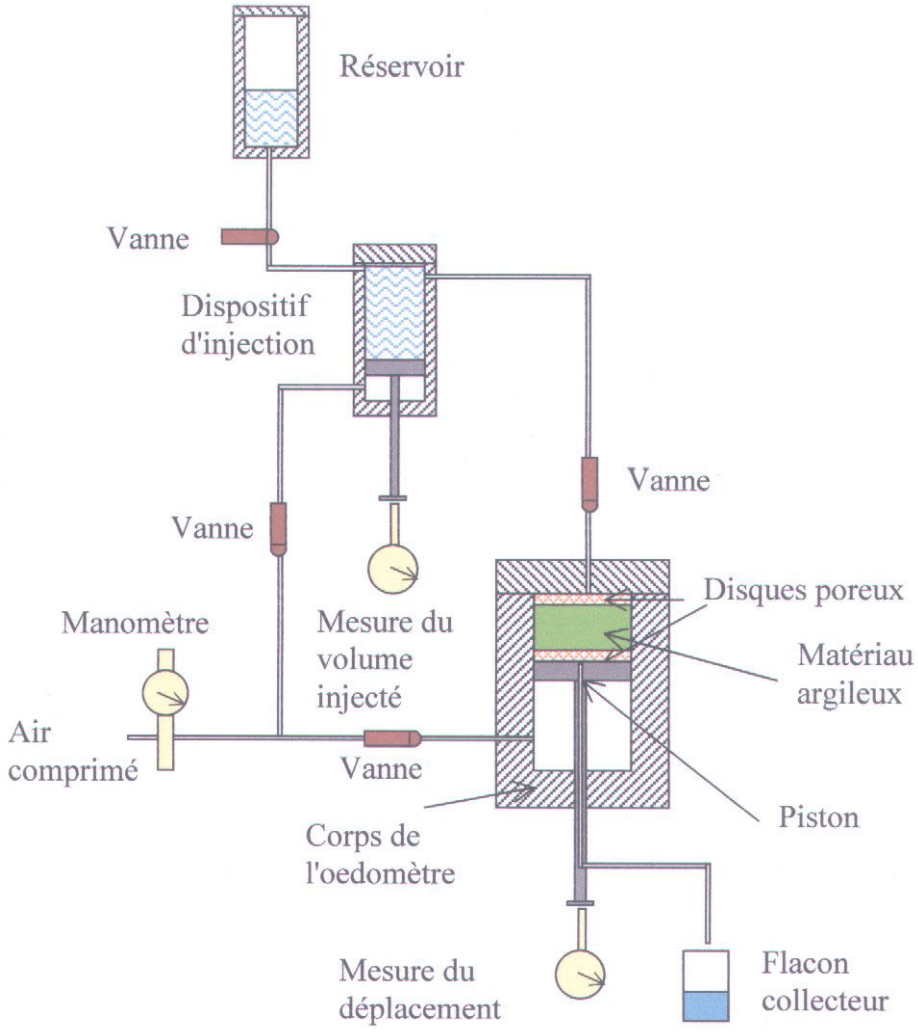


Figure A-3

Représentation schématique du dispositif d'infiltration
(Réalisation de l'oedomètre : P. Lecomte)

-
- Noter à chaque fois, pour chaque, tube les références, la masse récupérée et le pH mesuré;
- Acidifier ensuite la solution pour les analyses ultérieures (quelques gouttes de HNO_3 pour atteindre pH=2) et garder le tube au réfrigérateur.

Phase 3: Démontage et récupération du solide

- Relâcher la pression et prendre la dernière mesure;

- Démonter l'oedomètre et récupérer la galette de solide;
- Mesurer la teneur en eau après l'essai et conserver le solide dans les piluliers bouchés avec de la paraffine.

Courbes type à exploiter

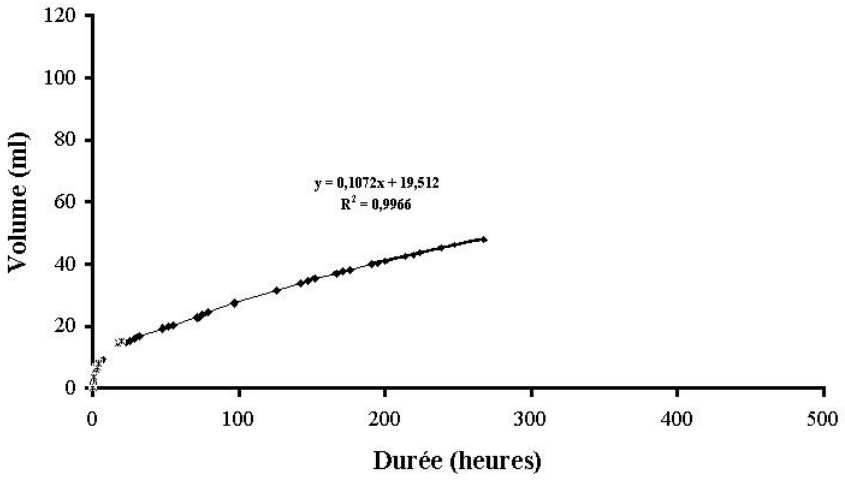


Figure A-4. -Courbe d'evolution du volume de solution injectée dans la cellule oedomètrique ou cours du temps (Eau ultra-pure)

Les essais de percolation peuvent durer jusqu'à plusieurs mois. Les résultats sont exploitables au fur et à mesure. Pendant la phase de saturation, la loi de Darcy est applicable. A partir du volume injecté en fonction du temps, on détermine le débit. Comme exemple, nous présentons dans la figure A-4 une courbe type de l'évolution du volume injecté en fonction du temps et la détermination du débit.

Détermination du coefficient de la perméabilité

Mesure du débit sortant

La conductivité hydraulique (k_V) est calculée d'après la loi de Darcy (1856), établie pour un milieu saturé.

$$k_V = \frac{Q}{i\,S}$$

avec:

i gradient hydraulique $i = H/l$;

l épaisseur de la galette d'argile pendant la percolation à saturation (m);

H hauteur d'eau équivalente à la pression d'injection (m);

S section de la cellule (m^2);

Q débit la solution $Q = V/t$ (m^3/s).

Annexe 2. Méthodes expérimentales

2.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X est une étape essentielle dans l'étude d'une argile. Elle permet, entre autre, la détermination des différentes phases minérales du matériau et de la distance interfoliaire. Elle fait partie des connaissances indispensables pour l'analyse de l'évolution structurale du matériau.

Principe de la méthode

On applique une différence de potentiel entre une cathode et une anode. Les électrons arrachés à la cathode bombardent la cible, l'anode. Il y a, alors, interaction électrons-matière, d'où production de rayons X. Enfin, grâce à un monochromateur ou un filtre, seule la raie d'émission Kα du composant de l'anode est sélectionnée. C'est ce rayonnement monochromatique qui va interagir avec le matériau à étudier et permettre d'enregistrer les diagrammes de diffraction. Le tube à rayons X est refroidi grâce à une circulation d'eau. Il faut une pression et un débit minimaux si l'on veut que l'appareil fonctionne.

L'équivalence entre l'angle de réflexion et la distance interréticulaire d *(h, k, l)* est donnée par la *Loi de Bragg* :

$$2d * \sin(\theta) = n * \lambda \text{ avec}$$

d équidistance entre les plans cristallographiques (h,k,l);

θ angle du rayon incident;

n ordre de la réflexion;

λ longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Lorsqu'un rayon X, incident, de longueur d'onde λ, arrive sur une famille de plans réticulaires (h, k, l), séparés d'une distance d, sous un angle θ, il y a le phénomène de diffraction obéissant à la loi de Bragg. Le rayon diffracté est dévié d'un angle 2θ.

2.1-A. Diffraction des Rayons X en Réflexion (DRX-R)

Dans le cas de la DRX en Réflexion, toutes les réflexions *(h, k, l)* sont observables, sauf si l'échantillon est orienté suivant l'axe c*. Alors, seules les réflexions *00l* sont visibles.

Ce type de montage est bien adapté si on veut étudier le mode d'empilement suivant la normale au plan des feuillets du phyllosilicate étudié à condition d'avoir un échantillon orienté.

Le principe de fonctionnement du diffractomètre utilisé est le suivant : à chaque pas, l'échantillon pivote d'un angle θ tandis que le détecteur tourne d'un angle 2θ. Les paramètres expérimentaux (angles de début et fin d'expérience, pas de discrétisation et temps de comptage) sont fixés par l'utilisateur.

L'appareil utilisé est un diffractomètre en réflexion, Philips, équipé d'un générateur de Rayons X de type PW 1732/10 et d'un tube de Rayons X à anticathode de cuivre (λ=1.5405 Å). Le goniomètre Philips PW 10-50, doté d'un monochromateur arrière en graphite, est couplé à un système d'acquisition DACO-MP et un système d'exploitation SIEMENS D-500 entièrement géré par le logiciel Diffract-AT.

L'installation utilisée est celle du Laboratoire de L'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO).

2.1-B. Diffraction des Rayons X de poudres en Transmission (DRX-T)

Dans le cas d'une DRX par transmission, toutes les réflexions (h, k, l) sont visibles sur le diagramme. Son fonctionnement est totalement différent du diffractomètre SIEMENS puisque le détecteur reste fixe.

Les échantillons ont été analysés sur un diffractomètre INEL.

L'anode du tube à rayons X est en cobalt (λ = 1.7889Å). La largeur de la fente de sortie est de 150 µm.

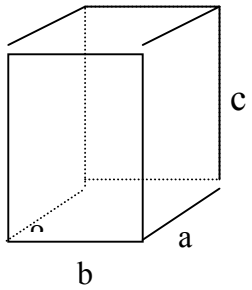
Le détecteur est courbe, couvrant ainsi des angles allant de 0 à 110°. De plus, il est étalonné avec des échantillons références (Quartz, Silicium). Le faisceau diffracté par l'échantillon, arrivant sur le détecteur, ionise un mélange gazeux composé de 85% d'argon et 15% d'éthane. Cet appareil est relié à un système d'acquisition géré par le logiciel INEL. L'installation utilisée est celle du Laboratoire de L'institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO).

Exemple: Calcul de la position des têtes de bande *(02,11), (20,13), (06,33)*

Si l'empilement des feuillets était régulier, un phyllosilicate 2:1 appartiendrait au système cristallin monoclinique. L'irrégularité dans l'empilement des feuillets réduit le nombre des réflexions h, k, *l,* et donne seulement un «caractère» monoclinique à la maille tridimensionnelle.

➢ Le réseau monoclinique

La maille d'un réseau monoclinique est un prisme droit dont la base est un parallélogramme quelconque: elle est définie par 4 paramètres: a, b, c et β (Figure B-1).



$a \neq b \neq c$

$\alpha = \gamma = 90°$ et $\beta > 90°$

Figure B-1: Représentation du système cristallin monoclinique

Le réseau réciproque est également monoclinique. Ses paramètres de maille sont:

$a^* = 1/a\sin\beta$ $b^* = 1/b$ et $c^* = 1/c\sin\beta$, $\beta^* = \pi - \beta$.

On a alors *d,* la distance inter réticulaire, telle que

$$d(hkl) = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2\sin^2\beta} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$$

➢ Calcul des paramètres de maille

$d(060) = b/6$ $d(001) = c\sin\beta$ $d(200) = a\sin\beta/2$

Définition du terme «tête de bande»: Dans le plan d'un feuillet des phyllosilicates 2:1, la maille est centrée, les vecteurs de base a et b sont tels que $a = b/\sqrt{3}$ et l'angle $\gamma = 90°$. Le réseau du plan réciproque du réseau construit sur la maille a, b est donc pseudo hexagonal. Les distances d'un nœud h et k à l'origine de l'espace réciproque sont toutes identiques pour les couples d'indices 02,11,-11 ou encore 20,13,-13 etc…(Figure B-2). C'est pourquoi, dans un diagramme de poudres de ce type d'argiles, les bandes *(02)*, *(11)* et *(-11)* sont confondues

et conduisent à la formation d'une *bande composite* unique notée *(02,11).* Il en est de même pour les autres bandes

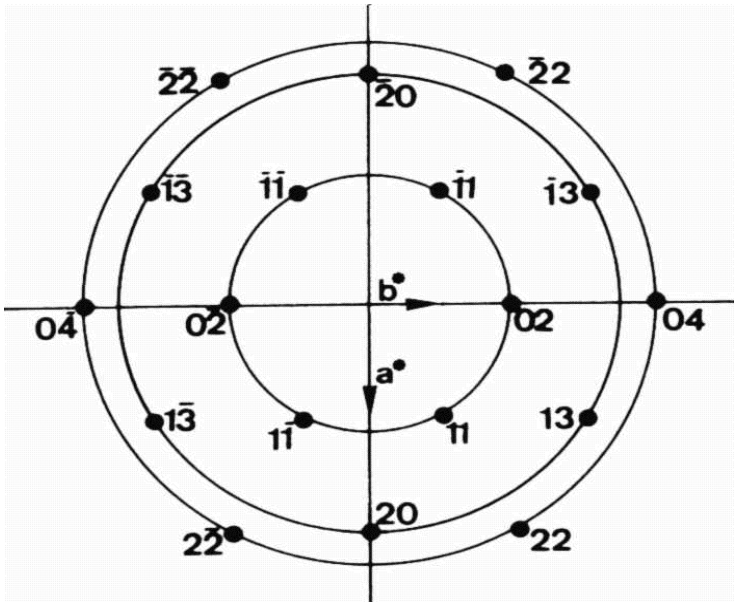


Figure B-2. Schéma de répartition des nœuds h et k montrant la symétrie pseudo hexagonale du feuillet de phyllosilicate 2:1.

2.2. DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES (DPAX)

On l'appelle «diffusion» parce qu'aux petits angles ce phénomène est important. Mais en fait, comme la DRX, le phénomène observé est la diffraction. Cette observation n'est possible qu'avec une grande intensité du faisceau incident afin que le signal de diffusion ne couvre pas trop celui de la diffraction.

Dans les expériences de diffusion aux petits angles, on considère un domaine angulaire restreint autour du faisceau direct. Dans ce domaine, les déformations instrumentales du diagramme liées à la géométrie du faisceau sont difficiles à corriger et conduisent à une perte d'information sur la structure de l'échantillon. Les études en DPAX impliquent d'utiliser une source qui puisse être monochromatisée et qui donne un faisceau quasi-ponctuel. Cette géométrie du faisceau ne peut pas être obtenue sur une installation classique de rayons X (l'image de la source au point de focalisation étant généralement une ligne fine de hauteur centimétrique).

Montage expérimental

Le dispositif expérimental comporte essentiellement trois parties.

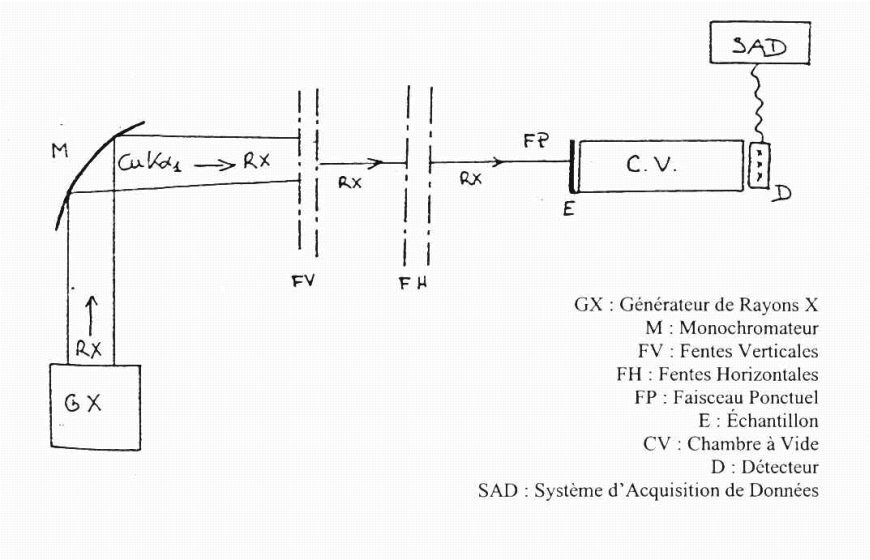


Figure B-3. -Schéma du montage expérimental de DPAX

- Un générateur de rayons X du type RIGAKU à anode de cuivre tournante (figure B-3), d'une puissance maximale de 12 kW (environ 10 fois plus puissante qu'un générateur classique).
- Une installation de diffusion aux petits angles formée à partir de la source par:

  -un monochromateur type Johan Guinier qui permet de ne sélectionner que la raie Kα1 du cuivre (longueur d'onde de 0,15405 nm);

-un système de fentes horizontales et verticales qui éliminent les diffusions parasites (diffusion de l'air, diffusion liée au monochromateur, etc.) et rendent le faisceau quasi-ponctuel;

-un porte-échantillon. L'échantillon (sous forme de poudre ou de pâte) est placé dans une cellule hermétique munie de fenêtres en mica);

-une chambre à vide munie d'un piège pour le faisceau direct.

- Une installation de détection constituée par:

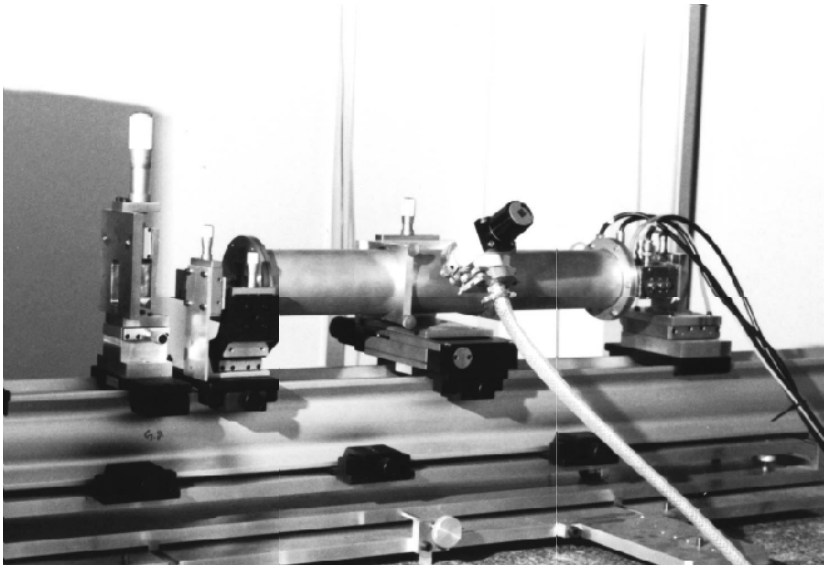
  -un détecteur à localisation linéaire;

  -un analyseur multicanal (1024 canaux) qui permet à la fois la visualisation du spectre et l'acquisition des données.

L'installation de diffusion et le détecteur sont placés sur un banc optique. Selon le domaine de diffusion que l'on explore, la distance échantillon-détecteur est modifiée. Pour notre étude, nous avons adopté une distance de 300 mm.

Le temps d'enregistrement doit être suffisant pour limiter les erreurs de comptage et obtenir une loi statistique correcte.

L'installation utilisée est celle du Laboratoire de L'institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) (Figure B-4).



2.3. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)

Principe d'utilisation

L'interaction des électrons avec un solide cristallisé se décrit par un phénomène de diffraction comme dans le cas des rayons X. L'immense avantage de la microscopie électronique par rapport à la diffraction des rayons X est la possibilité de focaliser les électrons à l'aide d'un jeu de lentilles électromagnétiques qui peuvent être assimilées à des lentilles minces. Dès lors, le microscope électronique à transmission permet de visualiser aussi bien des sections de l'espace réciproque que l'image directe de l'objet correspondant

Tous les faisceaux diffractés par chaque point de l'objet se recombinent en phase et en amplitude pour converger dans le plan focal de la lentille (plan d'Abbe): obtention d'un diagramme de diffraction.

L'image directe de l'objet que l'on observe dans le plan image de la lentille (plan de Gauss) est décrite comme issue de la transformation de Fourier de l'image d'Abbe.

Compte-tenu de la valeur de la longueur d'onde associée aux électrons (0,037 Å pour une tension de 100kV), il est théoriquement possible d'obtenir une projection atomique de l'objet. Cependant, les lentilles ne sont pas parfaites et l'image formée dans le plan image objectif est sujette aux différentes aberrations des lentilles comme par exemple l'aberration de sphéricité. Les termes de déphasage liés à l'aberration de sphéricité sont minimisés si l'on interpose dans le plan focal image un diaphragme objectif pour ne prendre en compte qu'un nombre limité de réflexions *(h, k, l)*. On élimine, ainsi, le «bruit de fond occasionné» par les autres faisceaux. Cependant, le choix de ce diaphragme est un compromis qui doit conserver une résolution correcte. En effet, un diaphragme objectif de petit diamètre conduit à une diminution du pouvoir séparateur (l'image est convoluée par la transformée de Fourier de la fonction disque).

L'appareil utilisé

L'appareil utilisé est de type Philips CM 20 travaillant sous une tension d'accélération des électrons d'une valeur maximum possible de 200 kV.

Le grandissement est de 600 000 et la résolution de 0,27 nm

Il est équipé d'une caméra CCD à bas niveau de lumière et d'un dispositif de Microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X.

2.4. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ autorise des observations à haute résolution, y compris aux basses tensions d'accélération, jusqu'à 1 kV. A ces tensions très inférieures aux tensions de travail de MEB, les électrons, moins pénétrants, fournissent une image plus représentative des parties superficielles des échantillons, et la métallisation n'est fréquemment pas nécessaire, les effets de charge étant réduits. L'observation de l'état de surface originel des échantillons devient donc possible.

L'appareil

L'appareil est de type HITACHI S4200;

Tension de 0,5 à 30 kV;

Grandissement x 150 000;

Résolution 1,6 nm à 20kV;

Imagerie: Détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés;

Microanalyse en Spectromètrie par dispersion d'énergie des rayons X;

Cryo-Observation (Observation d'échantillons hydratés)

Le cryo-microscope électronique à balayage est un MEB équipé d'un système de déshydratation des échantillons opérant par congélation ultrarapide, puis sublimation. Il permet de stabiliser les échantillons déformables par le vide, dans un état proche de leur état hydraté naturel.

La cryofixation mise en œuvre par les systèmes de cryo-préparation, est réalisée en plongeant l'échantillon (de faible volume), dans un milieu réfrigérant de conductivité thermique élevée, généralement de «l'azote pâteux» à –210°C, obtenu à partir d'azote liquide par dépression dans une enceinte à vide. Le cryofixation a pour effet de transformer l'eau en glace formée de nanocristaux de dimensions inférieures à la résolution du microscope.

2.5. SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Les dosages de différents éléments dans la solution sont effectués par Spectrométrie d'Adsorption Atomique à la flamme, sur un spectrophotomètre Hitachi Z-8100 à correction Zeeman. Un gros aimant crée un champ magnétique d'environ 1 Tesla à l'origine de l'effet Zeeman.

Le tube utilisé est au plomb (λ=283.3 nm). Dans le brûleur sont mélangés l'air, et l'acétylène. La température atteint 2300°C.

Les concentrations en éléments sont déterminées à partir de courbes d'étalonnage réalisées à partir d'une solution standard. Les solutions standards utilisées (PROLABO et MERCK) sont toutes de qualité analytique.

2.6. METHODE D'ANALYSE XPS

Après avoir été appliquée pour l'analyse qualitative, la spectrométrie de photoélectrons est de plus en plus employée pour l'analyse quantitative des surfaces solides.

Principe.

Lorsqu'un échantillon est irradié par un faisceau de rayon UV (UPS) ou X (XPS) d'énergie *hv*, il émet des électrons issus des couches atomiques (Figure B-5). Ces électrons possèdent une énergie cinétique qui est reliée directement à l'énergie de leur niveau d'origine par la relation d'Einstein relative à l'effet photoélectrique.

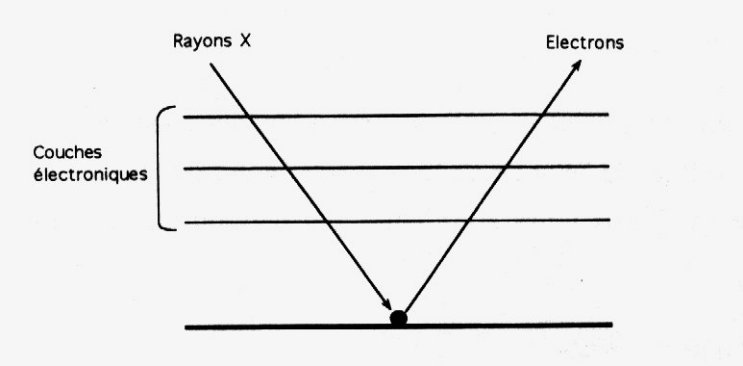


Figure B-5. Schéma de principe de XPS

$E_L = hv - E_C$

Où:

E_L l'énergie de liaison et

E_C l'énergie cinétique

Par la mesure de l'énergie cinétique émise par les électrons, la spectrométrie XPS permet de retrouver leur énergie de liaison, la valeur *v* étant déterminée par la nature de l'anticathode utilisée.

Appareillage.

L'appareil utilisé est un spectromètre AEI ES 200 B, le schéma de l'appareil est donné dans la figure B-6. Il se compose de trois sections : a) une source excitatrice ; b) une chambre où l'on introduit l'échantillon et c) un système d'analyse et de comptage des électrons émis.

La surface de l'échantillon est irradiée par les rayons X, émis par une anticathode de Mg.

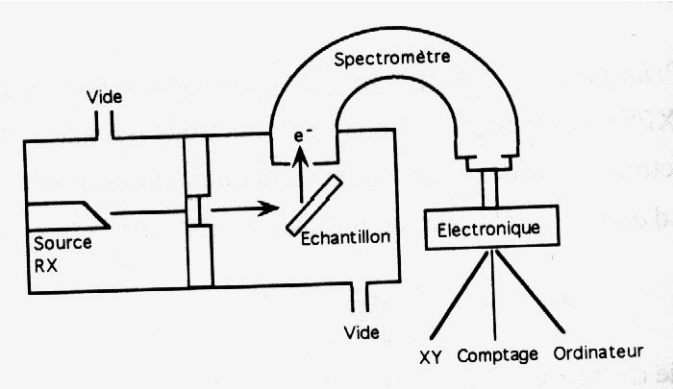


Figure B-6. Schéma de l'appareil XPS

Application

La spectrométrie XPS permet une analyse chimique superficielle du solide. En effet, les électrons émis par l'échantillon excité sont fortement absorbés par la matière. Ceux qui arrivent à sortir de l'échantillon pour être mesurés et cela sans avoir subi de perte d'énergie sont ceux qui proviennent de la pellicule superficielle de l'échantillon. On estime que la profondeur d'investigation pour les oxydes est de l'ordre de 75 Å. Plus faibe pour les métaux, elle est plus élevée pour les composés organiques.

2.7. ANALYSE PAR ICP

Principe**.** La solution à analyser est injectée à l'aide d'une pompe périclastique, dans un nébulisateur alimenté en argon utilisé comme gaz vecteur. Le nébulisat s'homogénéise dans une chambre de condensation dans laquelle les gouttelettes les plus grosses sont limitées et passe dans l'injecteur de la torche à plasma. La plasma d'argon créée par induction dans la torche à plasma à température de 7000 à 8000° C, permet la rupture des liaisons entre atomes de toutes les molécules et l'excitation de tous les éléments présents en solution.

Appareillage.

L'appareil utilisé est un spectro analyseur Jobin-Yvon 70 P, couplé à une torche plasma DURR.

Annexe 3

3.1. Limite de liquidité

La méthode

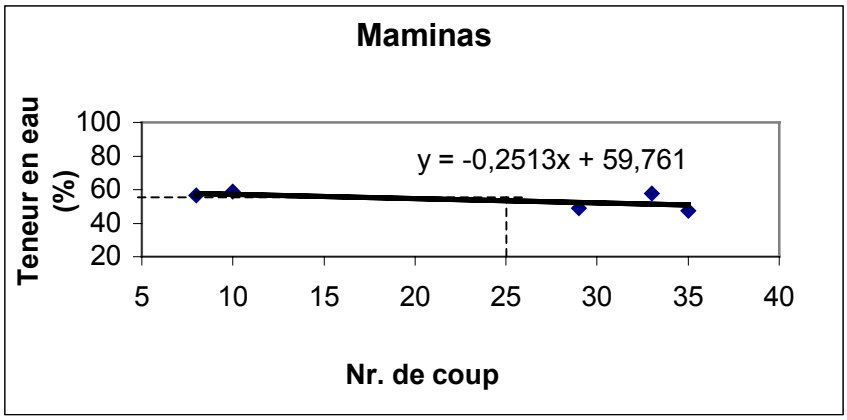
La limite de liquidité a été déterminée grâce à l'appareil de Casagrande. Il est constitué par une coupelle métallique mue par une came et que l'on peut laisser tomber sur un socle un certain nombre de fois.

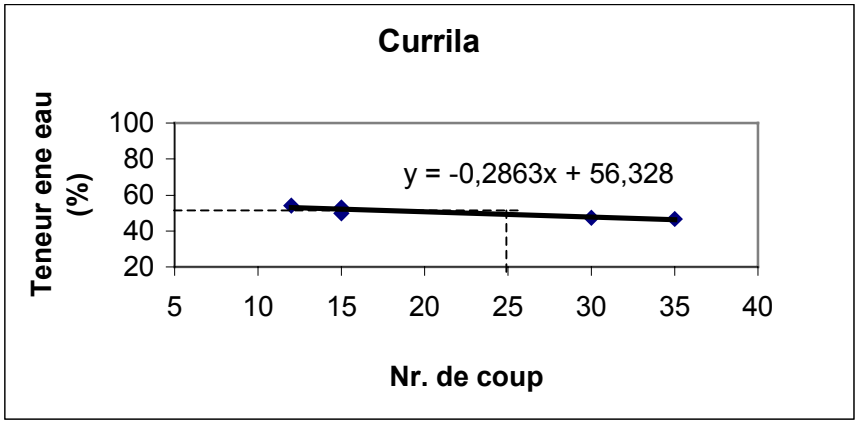
On a préparé une certaine quantité de pâte avec une teneur en eau bien déterminée placée dans la coupelle grâce à une spatule. A l'aide d'un outil spécial, a été faite, alors, une rainure dans la pâte suivant l'axe de la coupelle. Celle-ci a été placée sur l'appareil et soumise à des chocs répétés. On noté le nombre de chocs nécessaires pour que le fond de la rainure se referme sur 1 cm.

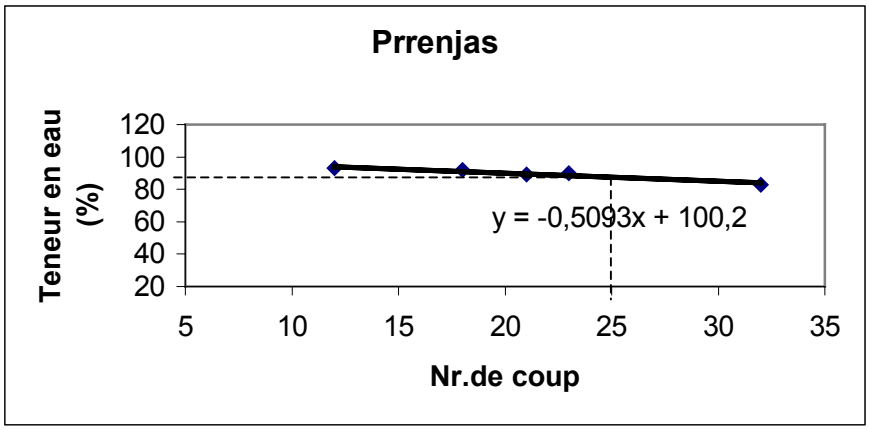
La limite de liquidité a été définie par la quantité d'eau *w* telle que la rainure se referme en 25 coups. On l'a obtenue par essais successifs.

Les mesures

Echantillon N°. 1 Maminas					
Nb. de coups	10	8	29	35	33
Teneur en eau (%)	58.9%	56.5%	49.1%	47.6%	57.8%
Echantillon N°.2 Currila					
Nb. de coups	15	35	30	12	15
Teneur en eau (%)	52.9%	46.8%	47.3%	54%	50%
Echantillon N°.3 Prrenjas					
Nb. de coups	32	23	21	12	18
Teneur en eau (%)	83%	90%	89,5%	86.3%	92,5 %


Maminas
Teneur en eau (%)
100
80
60
40
20
y = -0,2513x + 59,761
5
10
15
20
25
30
35
40
Nr. de coup


Currila
Teneur ene eau (%)
100
80
60
40
20
y = -0,2863x + 56,328
5
10
15
20
25
30
35
40
Nr. de coup


Prrenjas
Teneur en eau (%)
120
100
80
60
40
20
y = -0,5093x + 100,2
5
10
15
20
25
30
35
Nr.de coup

3.2. Limite de plasticité

La limite de plasticité a été déterminée par un essai manuel. On a commencé comme on le ferait avec de la mie de pain, par former une boulette. Puis, on a roulé cette boulette sur une plaque de verre de manière à faire une petite baguette de 3 mm de diamètre et de 12 à 15 cm de longueur. La limite de plasticité a été obtenue lorsqu'on a pu soulever la baguette, par son milieu, de 1 à 2 cm et qu'elle se fissure. On a mesuré alors la teneur en eau. Cette teneur en eau est la limite de plasticité.

3.3. Isothermes de sorption-désorption

Protocole expérimental pour l'étude des isothermes de sorption-désorption de l'eau.

Préparation des bocaux

- Prendre des bocaux permettant une isolation totale;
- Mettre à l'intérieur un support perforé avec une feuille de papier filtre numérotée;
- Insérer les différents sels (voir le tableau ci dessous) dans les bocaux;
- Mettre les six morceaux de la galette d'argile préalablement découpés dans les différents bocaux;
- Peser régulièrement (au moins tous les 15 jours) les différents échantillons.
- Essayer de laisser le moins possible les bocaux ouverts pour ne pas changer l'humidité relative;
- Vérifier qu'il reste encore des sels dans la solution.

Lorsque les masses ne varient quasiment plus (moins de 1% en 15 jours), l'expérience peut être arrêtée.

Humidité relative (%)	**Nature du sel**	**Solubilité à 25°C (g/l)**	**Pour 50 ml H_2O (g)**
100	Eau		
97	K_2SO_4	107	8.3
84	KCl	262	16
75	NaCl	265	16
62	NH_4NH_3	680	43.5
33	$MgCl_2$ (6 H_2O)	359	25

Annexe 4. Fichier d'entrée PHREEQC correspondant à la figure VII-20

```
# EXCHANGE_MASTER_SPECIES

      X     X-
EXCHANGE_SPECIES

      Pb+2 + 2X- = PbX2
      log_k 1.5

      Ca+2 + 2X- = CaX2
      log_k 0.8
      -gamma      5.0   0.165
      delta_h  7.2    # Van Bladel & Gheyl, 1980

      Mg+2 + 2X- = MgX2
      log_k 0.6
      -gamma      5.5   0.2
      delta_h  7.4      # Laudelout et al., 1968

SOLUTION 1-25      # Solution initiale dans la cellule :
  units mol/kgw
  pH 7
  Temp 25.0
  Cl 2.e-2
  Ca 2.5e-3
  Mg 7.5e-3

  EXCHANGE 1-25   # occupation initiale du solide (moles)
  MgX2 0.51
  CaX2 0.13
END

SOLUTION 0     # Percolation avec nitrate de plomb"
  units mol/kgw
  pH 7
  Temp 25.0
  N(5) 2e-2
  Pb 1e-2

EQUILIBRIUM_PHASES
calcite 0.0 0.5
CO2(g) -3.4
cerrusite 0.0 0.0

END

TRANSPORT   # premier shifts. Temps de 0 à 483 heures
  -cells 25
  -length 0.001
  -shifts 300
  -disp 0.0006
  -diffc 2.16e-06
  -bcon  3  3
  -timest 1.615
  -punch 6
```

```
  -print_frequency 30

  PRINT
  -reset false

  SELECTED_OUTPUT
  -file Nevfit.pun
  -totals Cl N(5) Ca Mg Pb
  -molalities CaX2 MgX2 PbX2

END

TRANSPORT   # time from 483 to 580 hours
  -shifts 218         # 20 shifts in forward sense
  -timest 0.446         # time for one shift (hours)

END

TRANSPORT   # time from 580 to 672 hours
  -shifts 560         # 20 shifts in forward sense
  -timest 0.164       # time for one shift (hours)
END

TRANSPORT   # time from 672 to 764 hours
  -shifts 1539         # 20 shifts in forward sense
  -timest 0.06         # time for one shift (hours)
END

TRANSPORT   # time from 764 to 832 hours
  -shifts 1640         # 20 shifts in forward sense
  -timest 0.041        # time for one shift (hours)

END
```