



**HAL**  
open science

# Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets

Mariem Ghayaza

► **To cite this version:**

Mariem Ghayaza. Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2012. Français. NNT : 2012ORLE2009 . tel-00716445v2

**HAL Id: tel-00716445**

**<https://theses.hal.science/tel-00716445v2>**

Submitted on 12 Jul 2012

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

**THÈSE** présentée par :

**Mariem GHAYAZA**

Soutenue le : **24 février 2012**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : GEOSCIENCES

**Réactivité argiles-polluants métalliques :  
simulation des barrières argileuses des sites de  
stockage des déchets**

**THÈSE dirigée par :**

**Fabrice MULLER**

Maître de conférences, ISTO Université d'Orléans

**RAPPORTEURS :**

**Frédéric VILLIERAS**

Directeur de recherches CNRS, LEM Nancy

**Jocelyne BRENDLE**

Professeur, ENSC Mulhouse

---

**JURY**

**Hamed BEN DHIA**

Professeur, ENIS, Sfax Tunisie

**Jocelyne BRENDLE**

Professeur, ENSC Mulhouse

**Ary BRUAND**

Professeur, Université d'Orléans

**Lydie LE FORESTIER**

Maître de conférences, Université d'Orléans

**Fabrice MULLER**

Maître de conférences, Université d'Orléans

**Emmanuel TERTRE**

Maître de conférences, Université de Poitiers

**Christophe TOURNASSAT**

Chercheur, BRGM Orléans

**Frédéric VILLIERAS**

Directeur de recherches CNRS, LEM Nancy



## REMERCIEMENTS

*Au terme de mon travail, je tiens à exprimer toute ma gratitude et à adresser mes vifs remerciements à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidée, de près ou de loin.*

*Je présente mes remerciements et ma reconnaissance à tous les membres de la grande famille ISTO qui ont contribué à ma formation et m'ont accompagnée durant ma mission de recherche.*

*Je remercie énormément*

*Mme Lydie Le Forestier, de m'avoir intégrée dans son équipe, de m'avoir permise de travailler sur un sujet très intéressant et de m'avoir suivie et dirigée tout au long de cette thèse. Ses conseils m'ont été d'une aide et d'une valeur inestimables. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma grande reconnaissance.*

*Monsieur Fabrice Muller, d'avoir accepté de diriger cette thèse, de m'avoir enrichie de ses connaissances dans le monde des argiles et pour l'aide apportée. Ses critiques constructives et ses conseils m'ont permis d'achever ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma grande gratitude.*

*Monsieur Christophe Tournassât, de m'avoir co-encadrée durant cette thèse, pour tous ses conseils divers et ses ingénieuses idées qui ont fait avancer ce travail, particulièrement sur la partie de la modélisation géochimique.*

*Madame Jocelyne Brendlé et monsieur Frédéric Villiéras, de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de cette thèse.*

*Messieurs Hamed Ben Dhia et Emmanuel Tertre d'avoir accepté de juger mon travail de thèse et d'être présents à ma soutenance.*

*Pour le support financier, je tiens à exprimer ma gratitude à la Région Centre et à l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR). Cette thèse est une contribution de l'ANR-07-JCJC-0013-01 (Metalclay), projet alloué à Lydie Le Forestier.*

*Je tiens à remercier tous les chercheurs, les ingénieurs, les techniciens, les stagiaires qui ont contribué de près ou de loin à ce travail, notamment, Fabien Veillon, Jean-Michel Binet, Ida di Carlo, Stéphane Gaboreau, Aurélie Chagneau...*

*Je tiens à remercier tous les collègues du bâtiment ISTO : David, Adriana, Mona, Majda, Carole, Indira, Giada et Fabrice, Michel et Clairette, Rémi et Caroline, Marina, Philippe, Lionel, Olivier, Manu, Kevin, Kayla, Leila, Nolwenn, David (le grand), Yves, Ian...*

*Je remercie également mes collègues de l'autre côté de la passerelle (bâtiment ISTE): Michael et Régis et je leur dis je n'oublierai jamais notre congrès à Antalya, Simo, Stanislas, Fatima, Pascale, notre charmant couple « Renata et Seb », Manue, Yoann, Myriam, Marielle. Un grand merci à notre charmante secrétaire « Marie-Noëlle » Toujours disponible et efficace.*

*Sans oublier « les gens du midi » : Gabriel, Isabelle, Nour, Mahdi, Mouhannad, Safia, Atallah, vous allez me manquer.*

*Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser le pot de la soutenance et spécialement Safa et Carole.*

*Maintenant, venu le temps de remercier mes chers, commençant par ma famille : je voudrais remercier tout d'abord mes parents qui ont cru en moi et m'ont encouragée pour terminer mes études en France. J'espère que j'étais à la hauteur de leurs espérances.*

*Je remercie également mon frère et ma sœur pour leur soutien moral durant ces quatre années d'absence.*

*Un grand MERCI à mon « bibi » Hédi, mon fiancé, qui m'a soutenu pendant les six derniers mois de la thèse qui étaient les plus durs. J'espère lui rendre un jour tout ce qu'il a fait pour moi.*

*Enfin, je veux dédicacer ce manuscrit à l'être le plus cher dans ma vie, la personne qui m'a submergée de son amour puis partie loin au ciel, ma grand-mère Nana.*

*« La difficulté attire l'homme de caractère car c'est en l'étreignant qu'il se réalise lui-même ». Charles De Gaulle*

**MARIEM**

# Table des matières

## ***PARTIE 1 : INTRODUCTION***

### **Chapitre 1 : Introduction et contexte**

<b>1. Les déchets en France.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Le devenir de ces déchets.....</b>	<b>13</b>
<b>2. Le stockage des déchets.....</b>	<b>14</b>
<b>3. Réglementation.....</b>	<b>15</b>
<b>4. Problématique.....</b>	<b>16</b>
<b>4.1 Le but de cette études.....</b>	<b>17</b>
<b>1. Introduction.....</b>	<b>20</b>

## ***PARTIE 2 : ETAT DE L'ART***

### **Chapitre 2 : Etat de l'art**

<b>2. Les phyllosilicates.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Propriétés des phyllosilicates.....</b>	<b>21</b>
2.1.1 Structure des phyllosilicates.....	21
2.1.2 Propriétés de surface.....	24
2.1.3 Capacité d'échange cationique CEC.....	27
2.1.4 La surface spécifique .....	28
<b>2.2 Organisation texturale : notion d'échelle et structure multi échelle.....</b>	<b>28</b>
2.1.1. Le feuillet.....	29
2.1.2. La particule.....	29
2.1.3. L'agrégat.....	30
<b>2.3 Organisation des espaces poreux et types d'eau associée .....</b>	<b>30</b>
2.3.1 La porosité .....	30
2.3.2 Les interactions et associations inter-feuillets .....	33
2.3.3 Mécanismes du gonflement .....	36
<b>3. Les lixiviats de déchets ménagers et assimilés .....</b>	<b>39</b>

<b>3.1 Définition des déchets ménagers et assimilés .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 Composition physico-chimiques des déchets ménagers et assimilés en France .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3 Composition et évolution du lixiviat au cours du temps .....</b>	<b>41</b>
3.3.1 Classification des lixiviats.....	45
3.3.2 Les métaux lourds dans les lixiviats .....	46
<b>4. Interaction argiles- lixiviats de déchets .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1 Interaction en situation statique : expérimentation en batch.....</b>	<b>47</b>
4.1.1 Interaction argiles-polluants métalliques.....	47
4.1.2 Interaction argiles-polluants organiques .....	48
<b>4.2 Interaction en situation dynamique - cadre des sites de stockage .....</b>	<b>49</b>

## ***PARTIE 3 : MATERIELS ET METHODES***

### **Chapitre 3: Matériels et méthodes**

<b>1. Choix des matériaux.....</b>	<b>53</b>
<b>1.1 Les argiles.....</b>	<b>53</b>
1.1.2 Préparation de la montmorillonite échangée sodique ou calcique.....	54
1.1.3 Synthèse des argiles .....	55
1.1.3.2 Synthèse en autoclave .....	57
<b>1.2 Le choix des solutions de polluants métalliques.....</b>	<b>58</b>
1.2.1 Les solutions tampons .....	59
<b>2. Les protocoles expérimentaux.....</b>	<b>59</b>
<b>2.1 Essais en batch .....</b>	<b>59</b>
<b>2.2 Protocole des essais en œdométrie.....</b>	<b>61</b>
<b>3. Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>64</b>
<b>3.1 Capacité d'échange cationique .....</b>	<b>64</b>
<b>3.2 Diffraction des rayons X .....</b>	<b>64</b>
<b>3.3 Spectroscopie infrarouge .....</b>	<b>66</b>
<b>3.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....</b>	<b>67</b>
<b>3.5 Microsonde électronique .....</b>	<b>68</b>
<b>3.6 Les analyses chimiques des solutions.....</b>	<b>68</b>

3.6.1 Analyse par Spectrométrie d’Absorption Atomique (SAA).....	68
--	----

### **Chapitre 4: Modélisation géochimique**

<b>1. Introduction .....</b>	<b>70</b>
<b>2. Les principales réactions dans la modélisation géochimique.....</b>	<b>72</b>
<b>2.1 Description thermodynamique de la complexation de surface selon Sposito (1983).....</b>	<b>75</b>
<b>2.2 Les mécanismes d’adsorption et les différents sites selon Bradbury and Baeyens (1997) ....</b>	<b>75</b>
<b>3. L’approche de notre étude .....</b>	<b>76</b>
<b>3.1 Explication de la démarche .....</b>	<b>76</b>
<b>3.2 La problématique.....</b>	<b>78</b>
<b>3.3 Le code de calcul.....</b>	<b>78</b>
<b>3.4 Collecte des données .....</b>	<b>79</b>
<b>3.5 Adaptation des données expérimentales.....</b>	<b>80</b>
<b>3.6 Test du modèle .....</b>	<b>81</b>
<b>3.7 Amélioration de la simulation .....</b>	<b>81</b>

## ***PARTIE 4 : RESULTAS***

### **Chapitre 5: Résultats des essais en batch**

<b>1. Optimisation du protocole expérimental et les erreurs analytiques rencontrées .....</b>	<b>83</b>
<b>1.1. Les expériences préliminaires .....</b>	<b>83</b>
<b>1.2 Détermination expérimentale du rapport solide/liquide .....</b>	<b>85</b>
1.2.1 Variation du rapport S/L.....	85
<b>1.3 Mesure de l’erreur du Spectromètre d’Absorption Atomique.....</b>	<b>91</b>
<b>1.4 Changement du protocole expérimental.....</b>	<b>92</b>
<b>2. Interactions métaux-argiles à pH 5 .....</b>	<b>94</b>
<b>2.1 Introduction .....</b>	<b>94</b>
<b>2.2 Résumé des résultats de l’adsorption du Zn et du Pb à pH 5 .....</b>	<b>121</b>
<b>3. Interactions argiles-métaux en milieu neutre à pH=7.....</b>	<b>124</b>

<b>3.1 Contexte.....</b>	<b>124</b>
<b>3.2 Protocole expérimental .....</b>	<b>125</b>
<b>3.3 Résultats .....</b>	<b>126</b>
3.3.1 Adsorption du zinc.....	126
3.3.2 Adsorption du plomb.....	129
3.3.3 Influence du tampon .....	130
3.3.4 Modélisation géochimique.....	132
3.3.4.2 Adsorption du plomb à pH 7.....	137
<b>3.4 Conclusion.....</b>	<b>141</b>
<b><i>4. Interactions argiles-métaux à différents pH .....</i></b>	<b><i>146</i></b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>146</b>
<b>4.2 Protocole expérimental .....</b>	<b>146</b>
<b>4.3 Résultats expérimentaux de l'adsorption en fonction du pH .....</b>	<b>147</b>
4.3.1 Adsorption dans l'argile Na-SWy2 .....	147
<b>4.4 Résultats de la modélisation de l'adsorption du zinc en fonction du pH.....</b>	<b>150</b>
4.4.1 Na-SWy2 .....	150
4.4.2 Ca-SWy2.....	156
<b>4.5 Résultats de la modélisation de l'adsorption du plomb en fonction du pH.....</b>	<b>157</b>
4.5.1 Na-SWy2 .....	157
4.5.2 Ca-SWy2.....	161
<b><i>5. Essais de lixiviation sur des mélanges en batch.....</i></b>	<b><i>165</i></b>
<b>5.1 Protocole expérimental .....</b>	<b>166</b>
<b>5.2 Résultats .....</b>	<b>169</b>
<b>5.3 Conclusion.....</b>	<b>171</b>
<b><u>Chapitre 6: Résultats des essais d'infiltrations sous pressions</u></b>	
<b><i>1. Essais d'infiltration sous pression à pH non contrôlé.....</i></b>	<b><i>172</i></b>
<b>1.1 Comparaison entre une montmorillonite naturelle et une montmorillonite de synthèse....</b>	<b>172</b>
1.1.1 Caractérisation de la montmorillonite de synthèse Na-MMT (Le Forestier <i>et al.</i> , 2010).....	173
1.1.2 Expériences d'infiltration sous pression à l'eau déminéralisée.....	174
<b>1.2 Comparaison entre une montmorillonite naturelle et une montmorillonite naturelle échangée : rôle du cation interfoliaire.....</b>	<b>180</b>

<b>1.3 Infiltration des métaux lourds à pH non fixé .....</b>	<b>183</b>
1.3.1 Infiltration du plomb et du zinc dans une montmorillonite de synthèse Na-MMT à pH non fixé....	183
1.3.2 Infiltration du plomb dans une montmorillonite naturelle échangée calcique Ca-SWy2 à pH non fixé .....	188
<b>2. Infiltration des métaux lourds à pH fixé .....</b>	<b>199</b>
<b>2.1 Infiltration du plomb et du zinc dans Ca-SWy2 à pH fixé à 5 : simulation d'un lixiviat jeune</b>	<b>199</b>
2.1.1 Conductivité hydraulique .....	199
2.1.2 Analyses chimiques.....	201
2.1.3 Analyse du solide par imagerie MEB .....	209
2.1.4 Cartographie élémentaire par microsonde électronique.....	211
<b>2.2 Infiltration du cuivre dans une montmorillonite de synthèse Na-MMT à pH fixé.....</b>	<b>214</b>
2.2.1 Conductivité hydraulique .....	215
2.2.2 Analyses chimiques.....	215
2.2.3 Analyse du solide par imagerie MEB .....	218
<b>2.3 Conclusion des expériences d'infiltration sous pression .....</b>	<b>222</b>
<b>3. Simulation d'un centre de stockage: infiltration d'un lixiviat synthétique .....</b>	<b>224</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>224</b>
<b>3.2 Le lixiviat synthétique .....</b>	<b>224</b>
<b>3.3 La conductivité hydraulique .....</b>	<b>226</b>
<b>3.4 Analyse du solide par imagerie MEB et microsonde électronique.....</b>	<b>228</b>
<b><u>Chapitre 7: Modélisation du transport unidimensionnel du lixiviat</u></b>	
<b>1. La modélisation du transport unidimensionnel de l'infiltration du lixiviat dans les cellules œdométriques .....</b>	<b>229</b>
<b>1.1. Paramètres de transport.....</b>	<b>230</b>
1.1.1 Le logiciel : .....	230
1.1.2 L'équation d'advection-dispersion-réaction.....	230
<b>2. Détermination des paramètres .....</b>	<b>232</b>
<b>2.1 Protocole expérimental .....</b>	<b>232</b>
<b>2.2 Définition des paramètres à inclure dans le modèle.....</b>	<b>233</b>
<b>2.3 Essai de modélisation avec le transport advectif et convectif (diffusif) .....</b>	<b>237</b>
<b>2.4 Résultats de la modélisation .....</b>	<b>240</b>

Effet du coefficient de diffusion $D_e$ .....	241
<b>3. Simulation des expériences d'infiltration sous pression dans les cellules œdométriques</b> .....	<b>242</b>
<b>3.1 Conditions expérimentales.....</b>	<b>242</b>
<b>3.2 Simulation de l'infiltration du zinc dans les cellules œdométriques .....</b>	<b>243</b>
3.2.1 La démarche .....	243
3.2.2 Le résultat .....	245
<b>3.3 Simulation de l'infiltration du plomb dans les cellules œdométriques .....</b>	<b>248</b>
<b>3.4 Conclusion .....</b>	<b>249</b>

## ***PARTIE 5 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES***

### **Chapitre 8: Conclusions et perspectives**

<b>1. Conclusion .....</b>	<b>251</b>
<b>2. Perspectives.....</b>	<b>257</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>278</b>

---

Partie 1 :

Introduction

---

# Chapitre 1

## Introduction

Il est vrai que notre planète souffre. Le réchauffement climatique, dû pour partie aux activités anthropiques, est désormais reconnu comme une menace planétaire. Les déchets toxiques et les activités nucléaires se répandent. L'eau, source naturelle épuisable, est devenue rare et polluée. Les sols aussi sont pollués. Au niveau mondial, d'après l'ADEME (ADEME, développement durable), les forêts ont diminué de 2,4 % depuis 1990. La faune s'appauvrit et plus d'un quart des espèces de mammifères et 12 % des espèces d'oiseaux sont considérées comme menacées d'extinction. Ces évolutions inquiétantes obligent à envisager de nouvelles voies de croissance qui garantissent à long terme un progrès économique, social et environnemental qui respecte le développement durable.

### 1. Les déchets en France

L'un des enjeux de l'Etat dans sa démarche vers un développement durable est la diminution des rejets et la gestion des déchets. En effet, la production de déchets en France en 2006 est estimée à 446 millions de tonnes, soit 7 tonnes par habitant (d'après le Ministère du Développement Durable) :

- dont 419 millions de tonnes de déchets produits par les activités économiques,
- dont 27 millions de tonnes de déchets produits par les ménages.

Ces 27 millions de tonnes de déchets ménagers correspondent à 425 kg par habitant en 2006.

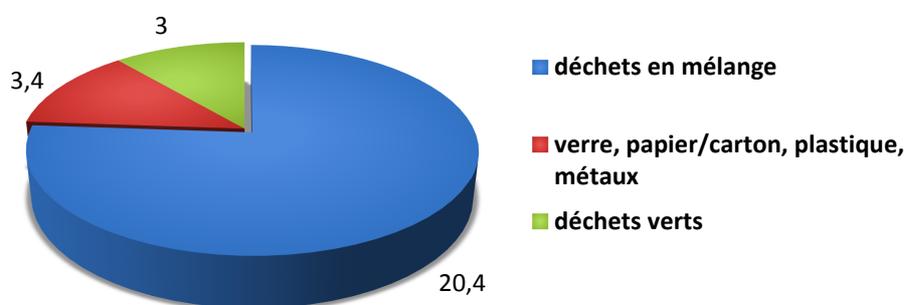


Figure 1 Répartition des déchets ménagers en France en millions de tonnes

Ils sont répartis ainsi (figure 1) :

- 20,4 millions de tonnes de déchets en mélange : ils comprennent le contenu de la poubelle ordinaire (16,6 millions de tonnes), les encombrants ramassés à part et les déchets apportés en déchèterie (3,8 millions de tonnes)
- 6,4 millions de tonnes de déchets issus de la collecte sélective, dont 3,4 millions de tonnes de matériaux de type verre, papier/carton, plastique, métaux, et 3 millions de tonnes de déchets verts.

D'après l'ADEME, en 2007 (ADEME, chiffres en clés), le service public a collecté 37,8 millions de tonnes de déchets ménagers et assimilés (déchets d'activités économiques collectés conjointement avec les déchets ménagers, les apports en déchèteries et encombrants), soit 594 kg/an/habitant. Les ordures ménagères et assimilées en représentent près des deux tiers (391 kg/an/habitant).

### 1.1 Le devenir de ces déchets

Les possibilités et les filières de traitement des déchets ménagers sont les suivantes :

- ◆ Le recyclage et la valorisation: les déchets doivent être au préalable triés. La valorisation matière, ou recyclage, permet de réutiliser les matières premières. La valorisation organique (compostage essentiellement) permet de produire du compost à partir de déchets organiques.
- ◆ L'incinération : elle réduit le volume des déchets d'un facteur 10 en moyenne, détruit les microbes et germes pathogènes, et produit de l'énergie par la chaleur de la combustion. Les 4/5 des résidus post-combustion peuvent être réutilisés. La valorisation énergétique permet de récupérer l'énergie issue de l'incinération. Mais les gaz de combustion des déchets restent polluants et dangereux pour la santé, car ils contiennent des dioxines, oxydes d'azote, oxydes de soufre, métaux lourds...
- ◆ L'enfouissement : depuis 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne sont autorisées à accueillir que des déchets ultimes.

La part des déchets orientés vers la valorisation matière ou organique continue de progresser passant de 24,4 % en 2006 à 26,9 % en 2008 mais la part de déchets destinés à l'incinération ou à l'enfouissement reste très importante (70%).

## 2. Le stockage des déchets

L'enfouissement des déchets a été réalisé pendant longtemps de façon précaire, sans aucune contrainte ou contrôle des différentes catégories de déchets enfouis. Cependant ce mode d'enfouissement peut avoir des conséquences graves sur l'homme, les êtres vivants et le milieu environnant. En effet, l'infiltration des eaux de pluie génèrent des « jus » pollués provenant de la décomposition des déchets, appelés lixiviats. Ces lixiviats sont chargés de produits très nocifs pour l'environnement et la santé. Les déchets produisent aussi le dioxyde de carbone et le méthane qui sont des gaz à effet de serre.

En France, il existe trois types d'installations de stockage:

- **Site de classe I** : pour les déchets dangereux (ancienne appellation : déchets industriels spéciaux). La plupart de ces déchets doivent subir une stabilisation avant enfouissement.
- **Site de classe II** : pour les résidus urbains et/ou des déchets industriels banals (non dangereux).
- **Site de classe III** : pour les résidus inertes du bâtiment ou des travaux publics par exemple.

Les sites de stockage sont dorénavant nommés différemment en fonction des déchets collectés :

- **CSDU** : Centre de Stockage de Déchets Ultimes (classe I)
- **ISDND** : Installation de Stockage de Déchets Non Dangereux (classe II)
- **CSDI** : Centre de Stockage de Déchets Inertes (classe III)

Il existe d'autres modes de stockage des déchets: l'utilisation en remblaiement ou en sous-couche routière de certains déchets du BTP, l'enfouissement de déchets dangereux dans d'anciennes mines, les centres de stockage de déchets nucléaires à durée de vie courte ou longue.

### 3. Réglementation

En France, en réponse à l'expérience passée sur les décharges, la loi 92-646 du 13 juillet 1992 impose qu'à partir du 1<sup>er</sup> juillet 2002, les installations d'élimination des déchets n'accueillent que des déchets ultimes. Ceux-ci sont des déchets ne pouvant être traités dans les conditions techniques et économiques du moment en vue d'une valorisation.

La réglementation sur l'aménagement des centres de stockage est fixée par les arrêtés ministériels du 18 décembre 1992 et du 9 septembre 1997, respectivement pour les CSDU et les ISDND. Cette réglementation exige l'existence d'une double barrière de sécurité (figure 2) :

- Une barrière de sécurité active associant des géosynthétiques (géomembranes, géotextiles) et des couches drainantes pour assurer le drainage et la collecte des lixiviats, tout en empêchant leur migration dans le milieu naturel.
- Une barrière de sécurité passive avec une étanchéité optimale pour empêcher les lixiviats de polluer les nappes phréatiques et le sol environnant.

L'étanchéité est assurée par la faible perméabilité des matériaux constituant les barrières qui doivent résister aux sollicitations mécaniques et à l'action chimique des lixiviats de déchets.

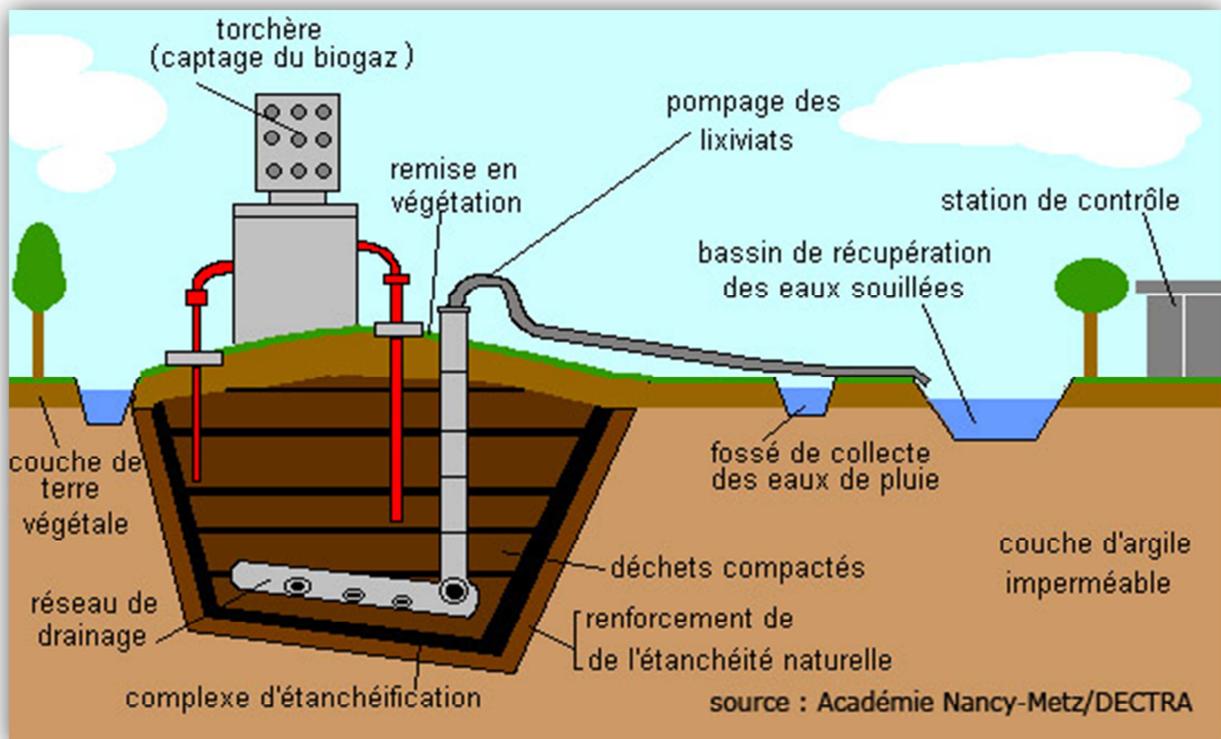


Figure 2 Principe de confinement

La barrière de sécurité passive dépend de la nature des déchets. Dans le cas des déchets ménagers et assimilés, l'arrêté ministériel du 9 septembre 1997 impose que la barrière de sécurité passive doit présenter une conductivité hydraulique inférieure à  $10^{-9}$  m/s sur au moins 1 mètre d'épaisseur et inférieure à  $10^{-6}$  m/s sur au moins 5 mètres (figure 3).

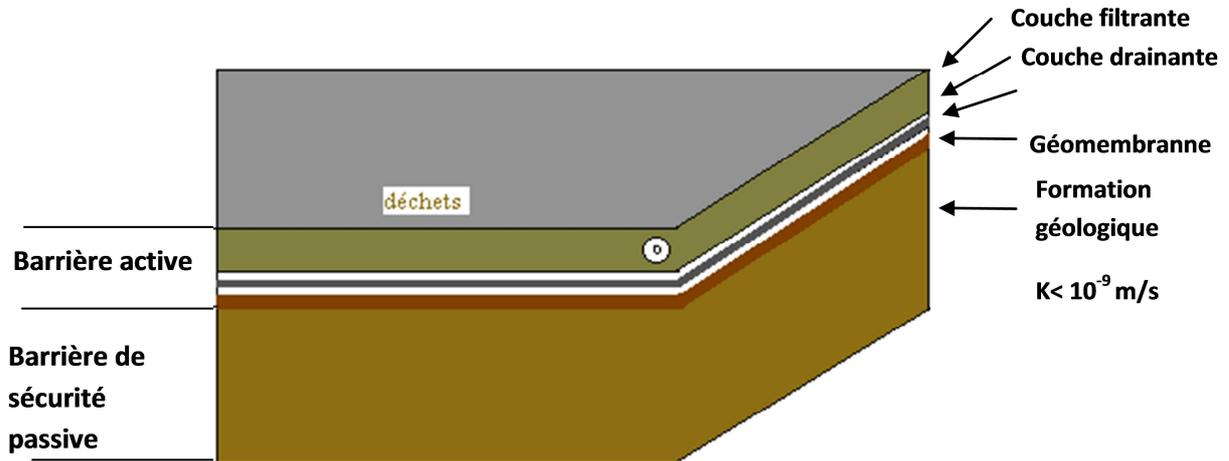


Figure 3 Coupe schématique de la barrière passive préconisée pour le stockage des déchets ménagers et assimilés dans les ISDND

Dans le cas des CSDU, les différentes solutions pour la constitution d'une barrière passive imperméable sont de deux ordres. Soit le sol présent est naturellement imperméable et on l'utilise tel quel, soit son étanchéité n'est pas suffisante et suppose sa reconstitution par voie artificielle. Dans le cas où les matériaux présents sur le site ne permettent pas de répondre aux exigences, il est possible de recourir à un traitement et d'apporter un matériau imperméable de substitution qui recouvrira le sol : les géosynthétiques bentonitiques constitués par une couche de bentonite compactée « prise en sandwich » entre deux géotextiles. La bentonite est un matériau argileux à usage industriel, essentiellement composé de smectites et plus particulièrement de montmorillonites.

## 4. Problématique

Les bentonites utilisées dans le cadre du traitement des sols sont des matériaux «métastables» et peuvent évoluer en fonction de leurs conditions environnementales si des précautions élémentaires ne sont pas respectées (entretien des barrières, conditions de mise en œuvre,...).

Leurs performances sur site sont fonction de :

- La nature du matériau (granulométrie, composition minéralogique, CEC - capacité d'échange cationique, pH, composition chimique : Fe, Mn, S, matière organique)
- L'homogénéité à l'échelle de l'exploitation
- La nature du fluide percolant dans le sol
- L'état initial et la mise en œuvre (compactage, humidité, ...)

Ainsi, la question de la durabilité des performances d'une telle barrière se pose. En conséquent, la couche argileuse assurant la barrière passive en fond de site de stockage doit avoir de grandes propriétés de rétention de polluants et d'imperméabilité.

Les analyses de lixiviats ont mis en évidence l'existence de métaux lourds apportés par la lixiviation de la matière plastique (Cd), les piles et les batteries (Hg, Zn, Mn, Ni, Pb), le caoutchouc (Zn), le cuir (Cr), les papiers et les cartons (Pb, Cu, Cr) (Ghayaza et al., 2010). L'eau transporte ces métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poissons, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bio-accumulation dans les organismes.

Il est indispensable d'empêcher l'infiltration de ces éléments dans la nappe phréatique et ceci par l'optimisation de l'étanchéité des barrières argileuses au fond et sur les flancs des alvéoles des centres de stockage.

Cependant les métaux lourds sont susceptibles d'interagir (complexation, intercalation) avec la barrière argileuse et de modifier sa capacité d'étanchéité.

#### **4.1 Le but de cette études**

Cette thèse s'intéresse aux interactions entre argiles et polluants métalliques dans le contexte des barrières argileuses (étanchéité, durabilité). Une fois enfouies sous plusieurs mètres de déchets, il devient difficile de suivre l'évolution des propriétés des argiles en contact avec ces polluants. L'originalité de ce travail consiste à simuler au laboratoire les conditions des barrières argileuses des centres de stockage en infiltrant sous pression du lixiviat à travers des argiles compactées.

Notre intérêt s'est concentré sur l'étude de la montmorillonite, utilisée fréquemment comme barrière argileuse et l'étude des paramètres qui peuvent avoir une influence sur ses propriétés d'étanchéité (gonflement, hydratation du feuillet...), ou d'adsorption de polluants métalliques (nature du cation interfoliaire, pH, concentration du lixiviat...). Pour cela, nous utilisons des

smectites naturelles de référence (SWy2 échangée avec différents cations), mais aussi des smectites que nous synthétisons avec une composition chimique et une charge fixées.

Nous nous sommes placés dans le cas d'une installation de stockage jeune (<5 ans) à pH égal à 5 et d'un stockage d'âge intermédiaire ( $\approx 10$  ans) à pH 7. Des expériences en batch d'interactions argiles-métaux lourds à ces deux pH ont permis d'étudier simultanément plusieurs paramètres influant sur l'adsorption tels que :

- Le rapport solide-liquide (argiles-solutions)
- L'influence du cation interfoliaire de l'argile
- Les conditions acido-basiques
- La concentration des solutions des polluants
- La présence de molécules organiques telles que l'acide acétique et l'acétate

Afin de comprendre les mécanismes d'interaction à l'échelle du feuillet d'argile, nous avons utilisé la modélisation géochimique à partir du modèle de complexation de surface et d'échange cationique de Bradbury and Baeyens (1997) qui permet de déterminer les mécanismes d'adsorption tels que l'échange cationique et la complexation de bordure de feuillets en fonction des concentrations des lixiviats et du pH.

Pour conclure cette démarche, une étude d'infiltration sous pression d'un lixiviat synthétique modèle a été menée pour se rapprocher au maximum du cas réel des centres de stockage de déchets.

---

Partie 2 :  
Etat de l'art

---

# Chapitre 2

## Etat de l'art

---

### 1. Introduction

Pour répondre aux exigences réglementaires concernant le stockage des déchets ménagers et assimilés, on utilise souvent les bentonites. Les bentonites, issues de l'altération de produits du volcanisme soit par sédimentation de cendres soit par altération de roches volcaniques, comportent plus de 50% de smectites.

La majorité des bentonites ont une origine sédimentaire: on les trouve principalement dans des séquences des ères secondaire et tertiaire. Par exemple, le gisement de bentonites du Wyoming (USA), avec lesquelles on travaille, se trouve dans des séries d'âge Crétacé, issues de cendres volcaniques rhyolitiques altérées lors du transport dans la colonne d'eau.

Les smectites confèrent des propriétés adsorbantes, d'étanchéité, de transport ou de liant. Grâce à ces propriétés, les smectites sont utilisées dans différents domaines tels que : la construction (Besq *et al.*, 2003), les forages, l'industrie chimique et pharmaceutique (Lagaly *et al.*, 1999), l'ingénierie environnementale (Didier et Comeaga, 1998).

Dans le domaine de l'ingénierie environnementale, les smectites sont souvent utilisées afin d'imperméabiliser de larges zones, confiner des matériaux nocifs (hydrocarbures, sols contaminés, déchets dangereux..). Ces argiles peuvent être utilisées (Millot, 1964) :

- dans le transport des polluants organiques (pesticides, herbicides) dans les sols;
- dans le transport des éléments métalliques dans les sols ;
- dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du  $^{137}\text{Cs}$  après l'accident de Tchernobyl, par exemple) ;
- et dans la conception de barrière d'étanchéité dans les centres de stockage de déchets.

Mais chaque domaine a ses propres exigences qui dépendent des propriétés physicochimiques et des critères minéralogiques de ces argiles. Donc pour optimiser l'utilisation de ces argiles, il faut étudier leurs propriétés.

## 2. Les phyllosilicates

L'argile est un minéral qui provient essentiellement de la décomposition du feldspath par divers processus d'altération chimique (eau de pluie) et physique (action du vent et conditions météorologiques extrêmes). Les argiles sont définies et distinguées des autres éléments du sol par leur taille de particules inférieures à 0,2  $\mu\text{m}$ .

Dans cette thèse, on s'intéresse à l'étude des smectites et spécialement des montmorillonites. Le terme smectites provient du terme grec « smectos » qui veut dire savon et la saponite est la première argile qui a été décrite comme smectite (Guyen, 1988). La structure atomique des smectites est partiellement responsable de leurs propriétés physiques extraordinaires et les différentes applications technologiques sont souvent reliées à certaines caractéristiques structurales de ces smectites.

### 2.1 Propriétés des phyllosilicates

#### 2.1.1 Structure des phyllosilicates

Les smectites font partie des phyllosilicates. Comme leur nom l'indique, les phyllosilicates sont des silicates constitués par des empilements de « lamelles » : les feuillets élémentaires. Ces feuillets ont une épaisseur de l'ordre du nanomètre avec une extension latérale pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres (figure 4).



Figure 4 Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate

Les smectites sont plus précisément des phyllosilicates 2:1 ou TOT, car formés de deux couches de tétraèdres d'oxydes de silicium entourant une couche d'octaèdres d'oxy-

hydroxydes métalliques, le métal étant soit trivalent ( $\text{Al}^{3+}$  ou, plus rarement,  $\text{Fe}^{3+}$ ), soit bivalent ( $\text{Mg}^{2+}$ ) (figure 4). Certains atomes de silicium des couches tétraédriques peuvent être remplacés par des atomes d'aluminium. De même, dans la couche octaédrique, les métaux trivalents peuvent être partiellement substitués par des atomes de magnésium ; ou encore, quand la couche octaédrique est constituée d'oxy-hydroxyde de magnésium, ce métal peut être remplacé en partie par des atomes de lithium. De telles substitutions créent localement des déficits de charges positives qui sont compensés par la présence, entre les feuillets, d'ions positifs appelés cations compensateurs (Huheey *et al.*, 1998 ; Anderson *et al.*, 2010). Ces cations sont aussi appelés cations échangeables car ils peuvent être facilement remplacés par d'autres cations.

Les phyllosilicates 2:1 peuvent être dioctaédriques ou trioctaédriques. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'OH ou O, il est couché sur une de ses faces. Il peut exister seul. Dans la brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_6$ , toutes les positions cationiques sont occupées ( $3/3 =$  minéral trioctaédrique). Dans la gibbsite,  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , seules 2 positions sur 3 sont occupées (minéral dioctaédrique). Nous retiendrons les formules structurales générales suivantes, exprimées par maille :

- dioctaédrique :  $(\text{M}^{x+y}, n\text{H}_2\text{O}) ((\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_{4-y} \text{Mg}_y) (\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x) \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ ,

- trioctaédrique :  $(\text{M}^{x+y}, n\text{H}_2\text{O}) (\text{Mg}_{6-y} \text{Li}_y) (\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x) \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ ,

$\text{M}^+$  étant le cation interfoliaire,  $x + y = X$  et  $0 < X < 2$ , n pouvant varier en fonction de X, de la nature du cation, de l'humidité relative et de la température.

**La montmorillonite :** La montmorillonite fait partie de la famille des smectites dioctaédriques. Les couches tétraédriques et octaédriques sont combinées de façon que tous les sommets des tétraèdres soient liés à une extrémité hydroxyle de la couche octaédrique, formant ainsi une couche commune. Les atomes communs entre les couches octaédriques et tétraédriques deviennent alors des oxygènes au lieu des hydroxyles.

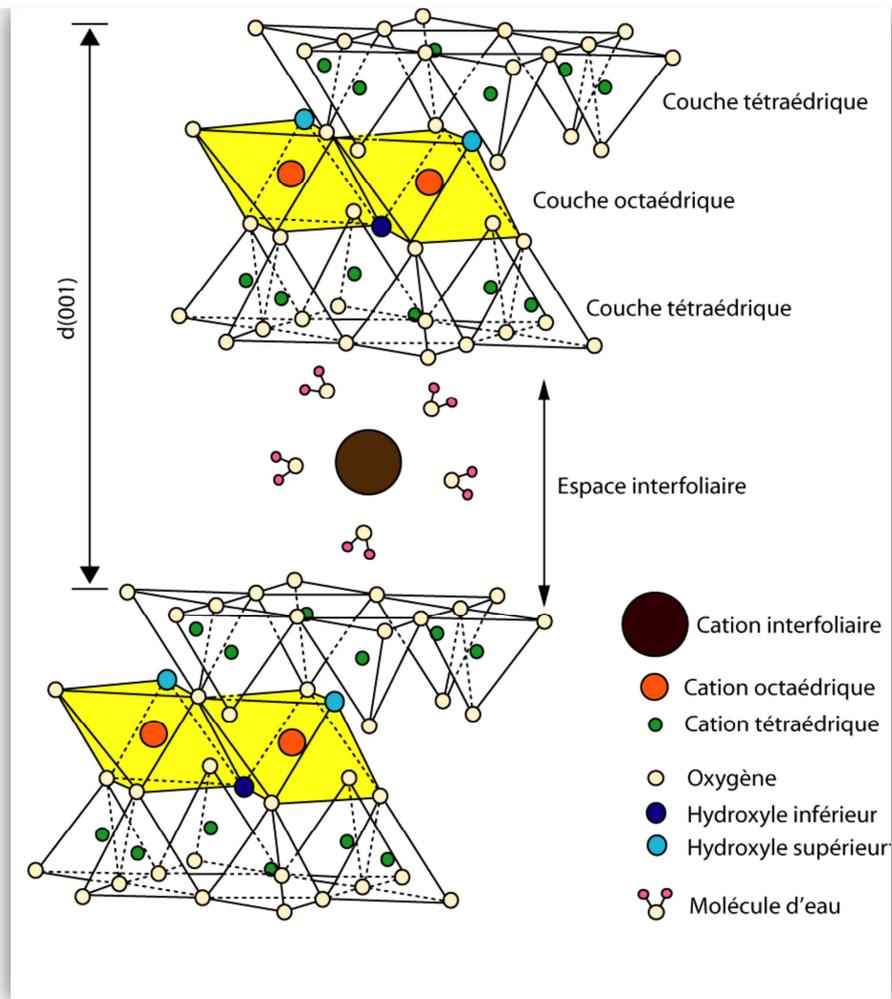


Figure 5 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968)

Les plans sont continus dans les directions  $a$  et  $b$  et ils sont empilés les uns sur les autres dans la direction  $c$ . Dans l'empilement des unités de silice-alumine-silice (TOT), les couches d'oxygène de chaque unité sont adjacentes aux oxygènes des unités voisines, en conséquence, il existe un lien très faible et un excellent clivage entre eux (Grim, 1962). Selon l'axe  $c$ , la distance inter-réticulaire, notée  $d(001)$  de la montmorillonite n'est pas fixée mais peut varier de  $9,6 \text{ \AA}$ , quand il n'y a pas de molécules polaires entre les feuillets, jusqu'à l'infini, quand il y a une séparation complète des feuillets (exfoliation). Dans des conditions ordinaires, une montmorillonite avec des cations sodium comme cations échangeables a souvent une seule couche de molécules d'eau entre les feuillets (figure 5) et la distance  $d(001)$  est environ de  $12,5 \text{ \AA}$ . Avec un cation calcium, il y a souvent deux couches d'eau interfoliaire et la distance inter-réticulaire est environ de  $15,5 \text{ \AA}$ .

La formule théorique sans considérer les substitutions est  $(\text{OH})_4\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , et la composition théorique sans le matériel interfoliaire est  $\text{SiO}_2$  66%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  28,3%,  $\text{H}_2\text{O}$  5%.

Comme toutes les smectites, la montmorillonite diffère généralement de la formule théorique à cause des substitutions  $Mg^{2+}$  pour  $Al^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$ , etc. Ces substitutions provoquent un déséquilibre de charge. Ce déséquilibre dans une couche peut être compensé en partie, mais en partie seulement, par des substitutions dans d'autres couches du même feuillet (Grim, 1962). La compensation peut être également effectuée par la substitution des hydroxyles par des oxygènes dans la couche octaédrique. Mais cette nette déficience de charge est équilibrée par les cations échangeables adsorbés dans l'espace interfoliaire ou sur les bordures de feuillets. Les cations interfoliaires que l'on retrouve le plus souvent à l'état naturel (principalement  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  et  $Mg^{2+}$ ) sont généralement échangeables et plus ou moins hydratés. Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet.

## 2.1.2 Propriétés de surface

### 2.1.2.1 Les surfaces des feuillets

Les interfaces des feuillets de type 2:1 sont essentiellement formées par leurs couches tétraédriques. Elles forment des surfaces « siloxanes ». Les tétraèdres  $SiO_4$  sont associés en un réseau de type trigonal et subissent une rotation autour de leur apex (angle de tilt) qui a pour effet de déformer la surface des siloxanes (figure 6). Un écart de 0,02 nm sépare deux oxygènes consécutifs et de ce fait les cavités hexagonales (ou ditrigonales) sont déformées. La configuration des orbitales électroniques de 6 oxygènes confère un caractère de base de Lewis à ces cavités.

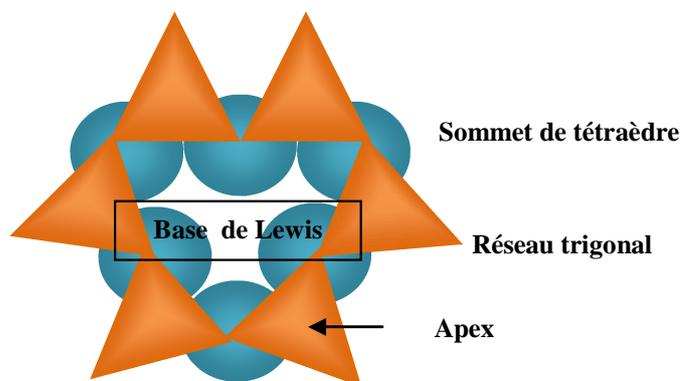
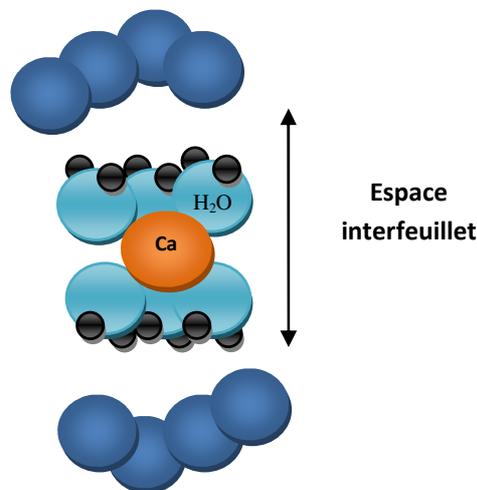


Figure 6 Schéma d'une cavité hexagonale selon le plan a-b se comportant comme un site de base faible (Lewis)

S'il n'y a aucune substitution isomorphique d'ions, ni dans la couche tétraédrique ni dans la couche octaédrique, le comportement de base reste faible. Les substitutions isomorphiques d'un cation trivalent par un cation bivalent dans la couche octaédrique introduisent un déficit de charge positive dans l'octaèdre substitué. Il en résulte une charge négative qui se répartit sur les 10 oxygènes des 4 tétraèdres liés à l'octaèdre déficitaire. Le comportement de base de Lewis de la cavité ditrigonale se renforce de ce fait et devient suffisant pour former des complexes avec des molécules dipolaires et des cations munis de leur sphère d'hydratation.

Les substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques conduisent également à l'apparition de charges négatives dans les tétraèdres substitués. Cette charge se répartit sur les 3 oxygènes de la surface (le quatrième est lié à un octaèdre) ce qui forme des complexes beaucoup plus stables formés également par des cations ou des molécules dipolaires. Lorsque les charges négatives dans les cavités ditrigonales sont faibles (0,3 à 0,6 pour 4 Si), des cations tels que  $\text{Ca}^{2+}$  (figure 7) sont fixés avec des molécules d'eau (de leur sphère d'hydratation). Ces molécules faiblement liées aux feuillets silicatés sont libérées par des processus faiblement énergétiques.



**Figure 7 Intercalation des cations interfoliaires: le calcium faiblement fixé est accompagné de sa sphère d'hydratation**

### Les bords de feuillets 2:1

Les minéraux argileux possèdent des cristallites de très petites tailles qui varient de 10 nm à 10  $\mu\text{m}$ . Ces petites dimensions augmentent la contribution des bordures à la surface totale (figure 8). En d'autres termes la contribution des liaisons  $\text{Si-OH}$  ou  $\text{R}^{2+}\text{-OH}$  ou  $\text{R}^{3+}\text{-OH}$  ( $\text{R} =$

cation) interrompues par les bordures est élevée. Vu que ces sites sont chargés électriquement, l'électroneutralité ne peut être réalisée que par adsorption d'ions.

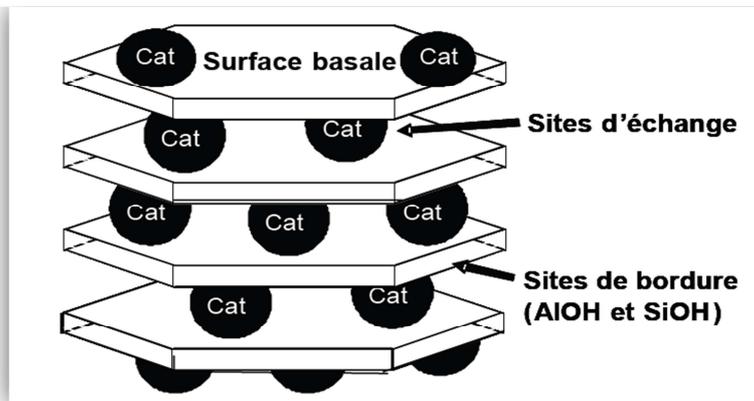
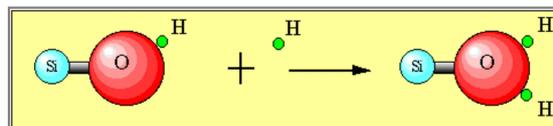


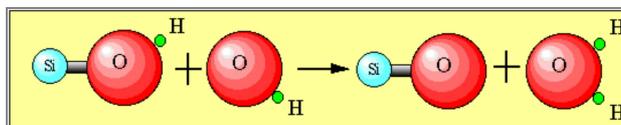
Figure 8 Les différents sites d'adsorption d'ions dans l'argile: les sites d'échange cationiques et les sites de bordures de feuillets (Tournassat *et al.*, 2003)

Ces sites de bordures sont très sensibles au pH :

A bas pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique:  $H^+$  se lie davantage par rapport à OH, une charge positive se développe en bordure des feuillets.



A pH plus élevé, l'argile a une capacité d'échange cationique (CEC) : les groupements hydroxyles captent les protons  $H^+$  des sites de bordure pour former des  $H_2O$ .



De plus, en milieu suffisamment basique, l'hydrogène peut être échangé par un autre cation (Caillère, 1982).

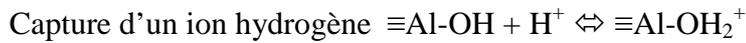
- En couche tétraédrique :

On trouve dans la bordure des feuillets tétraédriques des ions  $O^{2-}$  dont la valence non utilisée par  $Si^{4+}$  est compensée par une fixation d'un proton  $H^+$ . Le groupement OH ainsi formé est fortement lié à la structure cristalline et ne peut complexer que des anions hydroxyles.

Libération d'un ion hydrogène  $\equiv Si-OH + OH^- \Leftrightarrow \equiv Si-O^- + H_2O$

- En couche octaédrique :

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



### 2.1.3 Capacité d'échange cationique CEC

Les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution. La capacité d'échange cationique correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer des cations (Meunier, 2003). Elle s'exprime en  $\text{cmol.kg}^{-1}$  ou en milliéquivalents (meq) pour 100g. Voici quelques ordres de grandeur de la CEC pour des minéraux argileux (tableau1):

**Tableau 1 Valeurs de CEC pour quelques minéraux argileux (en meq par 100 g)**

<b>Kaolinite</b>	3-15
<b>Halloysite 2H<sub>2</sub>O</b>	5-10
<b>Halloysite 4H<sub>2</sub>O</b>	10-40
<b>Montmorillonite</b>	80-150
<b>Illite</b>	10-40
<b>Vermiculite</b>	100-150
<b>Chlorite</b>	10-40
<b>Sépiolite-Attapulgit</b>	20-30

D'après Grim (1962), il y a **3 causes** à l'origine de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux.

Les liaisons rompues autour des bordures des feuillets donneraient lieu à des lacunes de charges dues aux substitutions cationiques qui pourraient être compensées par des cations adsorbés. Le nombre de ces liaisons cassées augmenterait avec la diminution de taille de particule. Pour les montmorillonites et les vermiculites, ces liaisons cassées sont responsables d'une petite proportion (20%) de la CEC.

Des substitutions dans le réseau de l'aluminium trivalent pour le silicium quadrivalent dans la couche tétraédrique et d'ions de faible valence (le magnésium particulièrement) pour l'aluminium trivalent dans la couche octaédrique conduisent à un déficit de charge positive.

Pour les montmorillonites et les vermiculites, ces substitutions sont responsables de 80% de la CEC totale.

Certains groupes hydroxyles seraient exposés sur les bordures de feuillets des minéraux argileux, et l'échange cationique dû à ces liaisons cassées aux bordures de feuillets serait, en partie du moins, le remplacement de l'hydrogène des hydroxyles exposés par un cation échangeable.

En raison des différentes causes de la capacité d'échange cationique, certains auteurs diffèrent la CEC externe de la CEC interne.

**La CEC externe** dépend du nombre de sites de fixations des cations sur les surfaces externes (Meunier, 2003). Elle dépend du pH (causes 1 et 3). On les nomme *charges variables*.

**La CEC interne** reflète le déficit de charge des feuillets 2:1 dans le cas des smectites, elle dépend donc des *charges permanentes* des espèces argileuses (cause 2).

#### 2.1.4 La surface spécifique

La surface spécifique d'une argile  $S_0$  correspond à la somme de toutes les surfaces échangeables accessibles à un ion ou une molécule donnée. Ces surfaces sont présentes sur les faces basales et les bordures de cristaux avec des proportions qui varient selon le type de minéral et le pH. La valeur maximale de la surface spécifique d'un phyllosilicate est égale à la somme des surfaces de toutes les faces de chacun des feuillets élémentaires. Elle est exprimée en  $m^2/g$ .

## 2.2 Organisation texturale: notion d'échelle et structure multi échelle

La phase solide du système argileux peut être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : le feuillet, la particule et l'agrégat (Touret *et al.*, 1990) (figure 9)

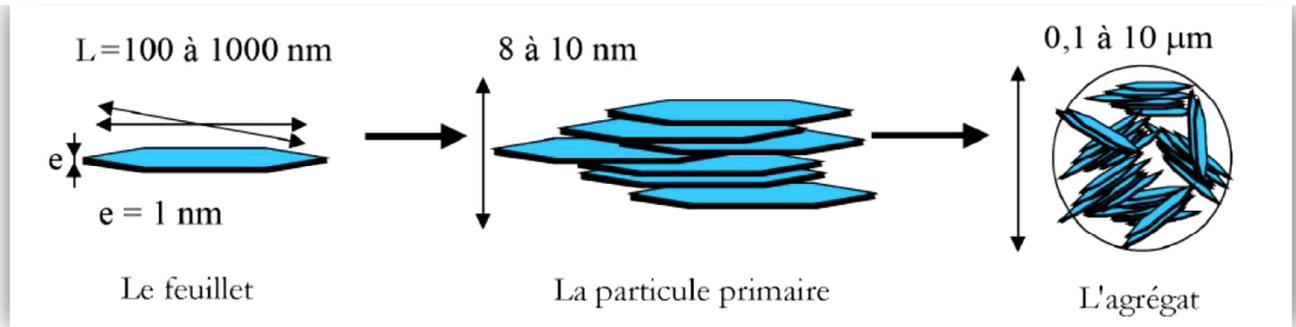


Figure 9 Structure multi-échelle de la montmorillonite (Touret *et al.*, 1990)

### 2.1.1. Le feuillet

C'est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Selon la composition de ce feuillet, sa forme est très variée. Les feuillets constitutifs des kaolinites sont des plaquettes rigides de quelques centaines de nanomètres d'extension latérale, un peu plus faible pour les illites. Concernant les smectites, l'anisotropie est très marquée : l'épaisseur est d'environ 1 nm pour une extension latérale qui peut aller jusqu'au micromètre. Cette anisotropie confère à ces feuillets une certaine souplesse.

### 2.1.2. La particule

La seconde unité est la particule qui résulte de l'empilement de feuillets. Elle constitue le premier niveau d'organisation. Les particules sont considérées comme l'association de cristallites par les forces de surface. La plupart du temps, les associations se font par superposition des faces (001) pour donner naissance à des empilements de feuillets. La structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfoliaire constante) ou désordonnée (distance interfoliaire variable) (Pons, 1980). Selon la composition des feuillets et la nature du cation compensateur, la force de cohésion entre feuillets varie ainsi que l'ordre au sein de l'empilement. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein même du feuillet. Le nombre de feuillets par particule ainsi que les distributions de distances séparant les feuillets dépendent à la fois de la nature des cations, de l'humidité relative et de la nature de l'électrolyte entourant la particule.

Ces spécificités structurales, jointes aux dimensions des feuillets, font que ces derniers s'empilent, s'agrègent, se désagrègent selon les conditions physicochimiques du milieu

environnant. Il se forme ainsi des particules et des arrangements de particules avec de multiples organisations aussi bien à l'échelle nanométrique qu'à l'échelle millimétrique, contenant des interfaces réactives internes et des espaces confinés qui sont de véritables nanoréacteurs.

### 2.1.3. L'agrégat

L'agrégat est un assemblage désordonné de ces particules dont la forme et les dimensions peuvent être variées. Un agrégat de particules n'existe que si des substances organiques ou inorganiques servent de liants. L'arrangement de ces agrégats est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules et du degré de compaction. En effet, chaque niveau d'organisation structurale est caractérisé par des énergies de liaisons différentes qui lui confèrent des propriétés physiques particulières. Pour les agrégats, lorsque les forces répulsives sont dominantes, la structure est dite dispersée. Les agrégats sont plus ou moins denses selon la texture et le nombre de particules, ainsi que les distances entre celles-ci.

Il existe plusieurs modes d'associations (Van Olphen, 1964) : bord à bord et face à face (figure 10).

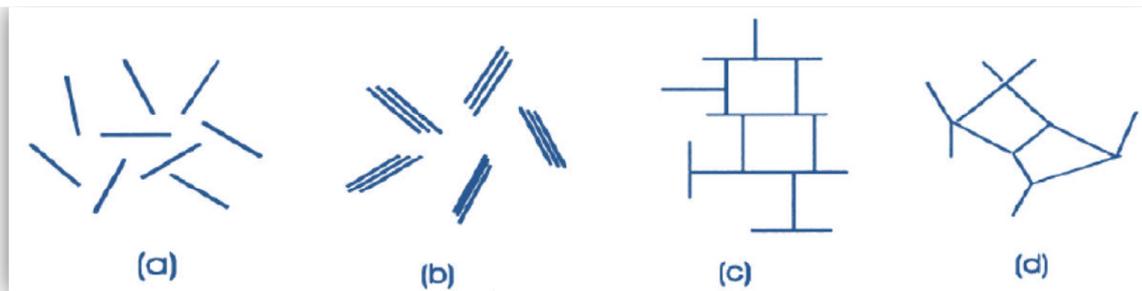


Figure 10 Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964): (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord

## 2.3 Organisation des espaces poreux et types d'eau associée

### 2.3.1 La porosité

La porosité joue un rôle fondamental dans le phénomène d'hydratation des argiles: c'est le chemin utilisé par l'eau pour se propager dans l'argile. La dimension, la forme de distribution des espaces poreux dépendent de la granulométrie du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. Les variations de porosité sont dues à des modifications de charges (modifications des forces de cohésion), provoquées par les

interactions entre la structure et les molécules d'eau, et imposent donc des modifications de taille de porosité. Touret *et al.* (1990) ont décrit l'existence de plusieurs types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide. Selon la porosité, il existe différents types d'eaux impliquées dans l'hydratation des argiles. Ils peuvent être différenciés selon la structure de l'eau : on passe d'une eau fortement structurée et liée aux surfaces à une eau dont les propriétés sont celles de l'eau liquide (figure 11).

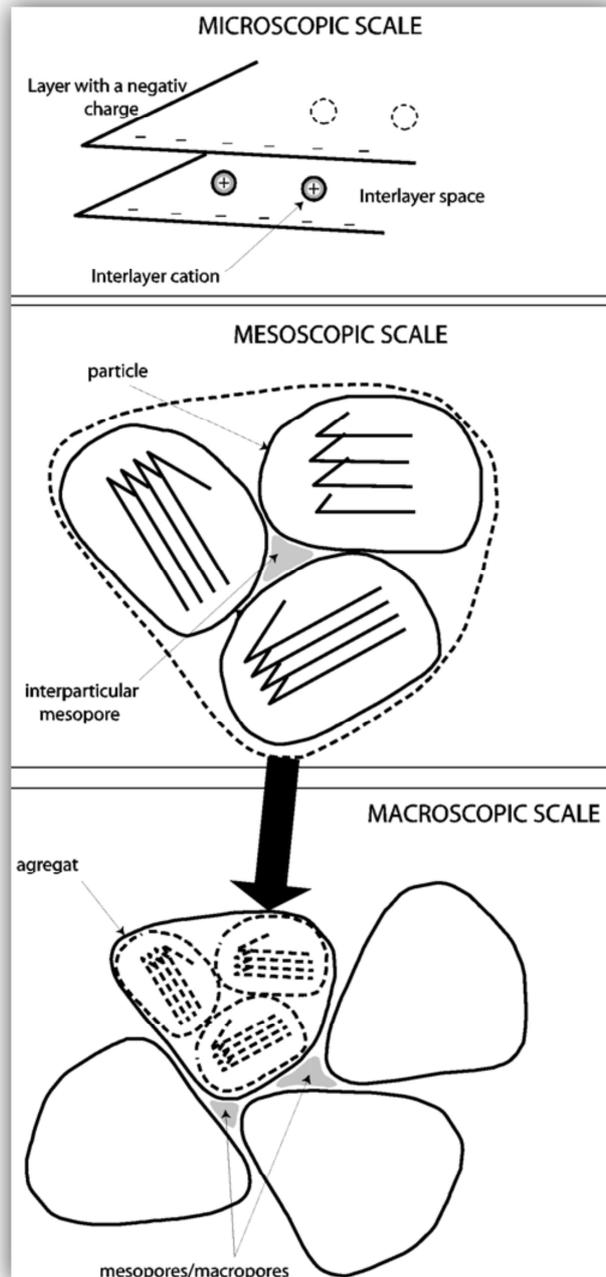


Figure 11 Imbrication des différentes échelles (Jullien *et al.*, 2005)

### **2.3.1.1 La porosité intra-particulaire**

L'espace interfoliaire est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables. La particule a été définie comme correspondant à l'empilement de feuillets. Dans la particule, les feuillets doivent tous avoir une orientation sensiblement équivalente, mais une petite variation d'orientation peut créer un empilement non cohérent et donc créer un vide: c'est la porosité intra-particulaire. Cette porosité est due à l'empilement turbostatique des feuillets des argiles gonflantes.

L'eau associée est l'eau d'hydratation des feuillets située dans l'espace interfoliaire et fortement liée au cation et aux surfaces (Delville, 1992 ; Pelletier *et al.*, 1999 ;). Au voisinage des cations, cette eau présente une forte structuration associée à l'orientation des molécules d'eau due à la présence de charges positives dans l'espace interfoliaire (cation) et dans les feuillets (déficits dus aux substitutions). Au-delà, l'eau interfoliaire présente un comportement assez différent. Lors du processus d'hydratation, l'eau interfoliaire n'entre entre les feuillets qu'une fois que les surfaces et les cations ont été totalement saturés en eau et est responsable du gonflement osmotique.

### **2.3.1.2 La porosité inter-particulaire**

L'arrangement des particules qui forme l'agrégat induit un second type de porosité nommée porosité inter-particulaire. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées (Pusch, 1982). Pour la porosité inter-particulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm.

L'eau située dans ces pores est adsorbée sur la surface externe des particules (Ben Rhaiem *et al.*, 1986). Cette eau ne peut pas être facilement extraite d'une smectite: il faut augmenter la température pour pouvoir enlever cette eau qui est intimement liée à la smectite. Cependant elle reste plus faiblement liée que l'eau interfoliaire.

### **2.3.1.3 La porosité inter-agrégats**

La porosité inter-agrégats est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégats est généralement très proche de la porosité inter-particulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres.

L'eau qui se trouve dans cette macroporosité est souvent nommée « eau libre ». Cette eau circule facilement entre les grains (agrégats) et son écoulement est gouverné par la loi de Darcy. Pour cette eau, les effets capillaires, Van der Waals et de surface sont généralement

négligés et l'on retrouve les propriétés de l'eau liquide. Cette eau est la première eau qui va partir lors du chauffage de l'argile.

### 2.3.2 Les interactions et associations inter-feuillets

#### 2.3.2.1 Interactions particule-eau

Les feuillets chargés engendrent des propriétés électrostatiques à l'interface solide/fluide lorsqu'ils sont hydratés. Pour assurer l'électroneutralité, la charge négative des feuillets est compensée par un nuage de cations en solution qui se développe à proximité de la surface.

*La théorie de Gouy-Chapman (1910)* (figure 12a) permet de déterminer la distribution des cations autour des feuillets d'une smectite. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une double couche diffuse (ou ddl : diffuse double layer) possédant des propriétés différentes de celles du fluide suspendant.

Au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), cette couche récupère les propriétés électrolytiques du fluide suspendant : les ions positifs et négatifs sont répartis de façon homogène et le potentiel est nul. Dans cette couche diffuse, la distribution des anions et des cations contre-ions (chargés positivement) et des co-ions (chargés négativement) est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique qui tendent à rétablir l'équilibre avec le fluide suspendant (Paumier, 2007). A proximité de la surface ce sont les interactions électrostatiques qui dominent et loin de la surface c'est l'agitation thermique qui domine.

Dans ce modèle, les ions sont considérés comme ponctuels et le fluide suspendant comme un continuum diélectrique, hypothèses non satisfaisantes surtout lorsqu'on se trouve à proximité de la surface chargée.

*Le modèle à double couche de Stern (1924)* (figure 12b) rend compte de la taille finie des ions en divisant l'interface solide-fluide suspendant en deux parties. La première partie est une couche dite compacte ou couche de Stern d'épaisseur  $d$  correspondant à la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

*Le modèle à triple couche (1947)* (figure 12c) introduit la division de la couche de Stern en deux parties. Dans la première, située entre la surface et le plan interne de Helmholtz (PIH), seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface peuvent se placer (ions spécifiquement adsorbés). Ils perdent alors partiellement ou totalement leur sphère

d'hydratation (complexe de sphère interne). Le centre de ces ions est localisé au niveau du Plan Interne de Helmholtz (PIH), situé à une distance  $x_i$  de la surface. La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmholtz (PEH, confondu avec le plan de Stern), elle comprend les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques. Elle s'étend jusqu'à une distance  $d_s$  de la surface. Les valeurs de  $d_s$  et de  $x_i$  dépendent des propriétés de la surface chargée et des propriétés du fluide environnant.

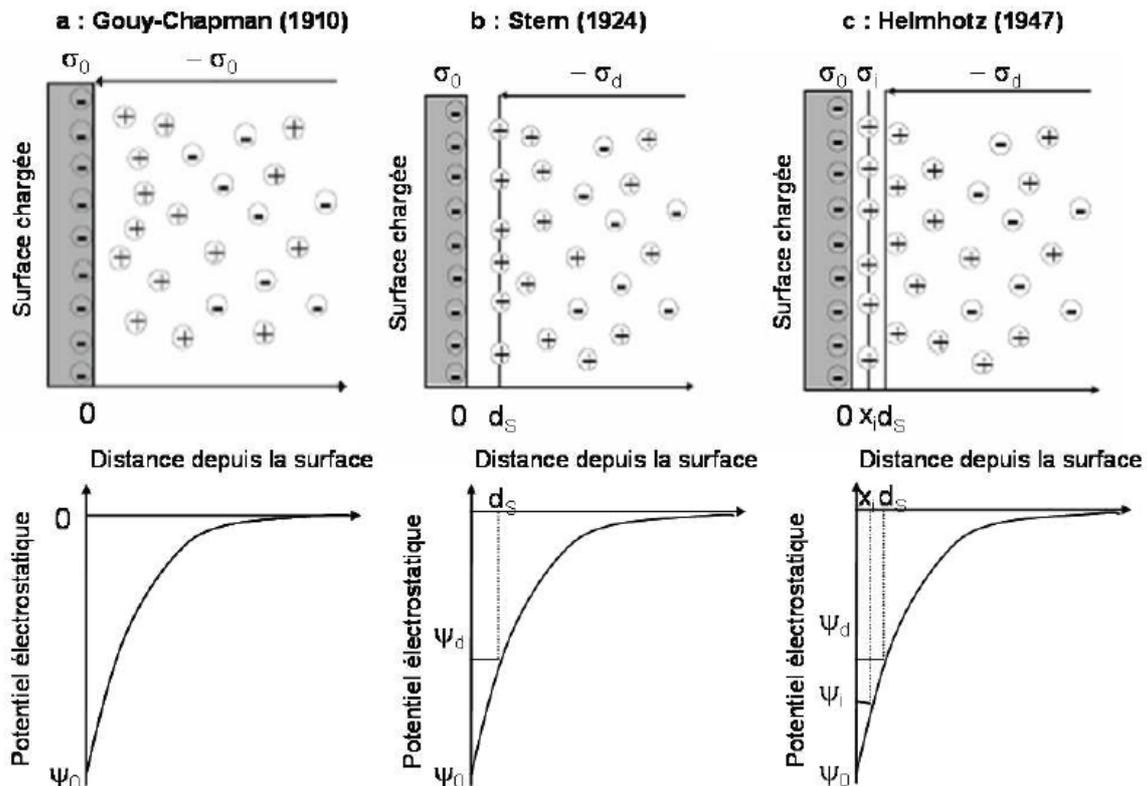


Figure 12 a : Modèle de Gouy-Chapman montrant l'interface entre une surface chargée de potentiel 0 et une solution électrolytique. b et c : Modèles double couche (Stern) et triple couche (Helmholtz) individualisant le plan interne de Helmholtz (à la distance  $x_i$  de la surface) et le plan externe de Helmholtz, confondu avec le plan de Stern, (à la distance  $d_s$  de la surface)

### 2.3.2.2 Les interactions inter-particulaires

En suspension, les particules chargées, entourées de leur cortège électronique, interagissent entre elles.

*La théorie de la stabilité lyophobic des colloïdes (DLVO, 1963)* développée indépendamment par Verwey and Overbeek (1955) et Derjaguin and Landau (1993) est à la base de la théorie de la stabilité colloïdale. Elle est issue de la combinaison des effets de l'attraction de Van der Waals (VA) et de la répulsion électrostatique (VR) (figure 13). Cette théorie permet d'expliquer la stabilité des suspensions colloïdales des particules chargées.

Elle consiste à sommer l'énergie d'interaction répulsive due aux doubles couches électriques, et l'énergie d'interaction attractive due aux forces de Van der Waals.

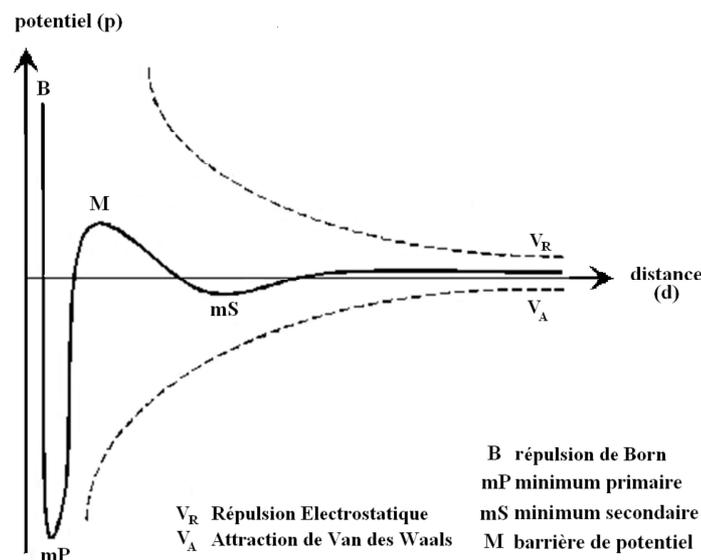
Contrairement à l'énergie d'attraction de Van der Waals qui reste constante en fonction de la charge ionique du milieu, l'énergie répulsive des doubles couches varie en fonction de la force ionique du milieu.

Lorsque la force ionique augmente, la répulsion de double couche diminue pouvant entraîner l'agrégation ou la coagulation des particules.

A proximité de l'interface (entre dB et dmP),  $V_A$  domine largement. Puis, lorsque  $V_R$  entre en action, les forces répulsives réduisent, annulent puis prennent le pas sur l'action attractive de  $V_A$ . La courbe de potentiel est alors marquée par un premier minimum (mP) et on entre dans le domaine répulsif. Cependant, les lois exponentielles ( $V_R$ ) diminuent plus vite que les lois de puissance ( $V_A$ ). La courbe de potentiel est alors marquée par un maximum (M) puis un second minimum (mS). A grande distance, les forces de répulsion dominent faiblement.

Il existe donc deux distances de stabilité entre deux surfaces chargées : mP et mS

La concentration en électrolyte a un effet prononcé sur la hauteur de la barrière énergétique (M) et la profondeur du second minimum (mS). En augmentant la concentration en électrolyte, M diminue et mS augmente. Une concentration en électrolyte critique est atteinte lorsque M est proche de zéro, les surfaces vont alors pouvoir s'approcher d'une distance mP, on parle d'agrégation.



**Figure 13** Illustration de la théorie de la stabilité lyophobic des colloïdes développée indépendamment par Derjaguin and Landau (1993) et Verwey and Overbeek (1955)

La théorie DLVO a été développée pour les systèmes dilués, les interactions totales sont uniquement représentées par une paire de potentiel ( $V_R$  et  $V_A$ ) (figure 14). L'application de la théorie DLVO aux suspensions concentrées requiert des modifications pour prendre en compte les interactions entre les paires et entre les corps multiples (agrégats, flocs).

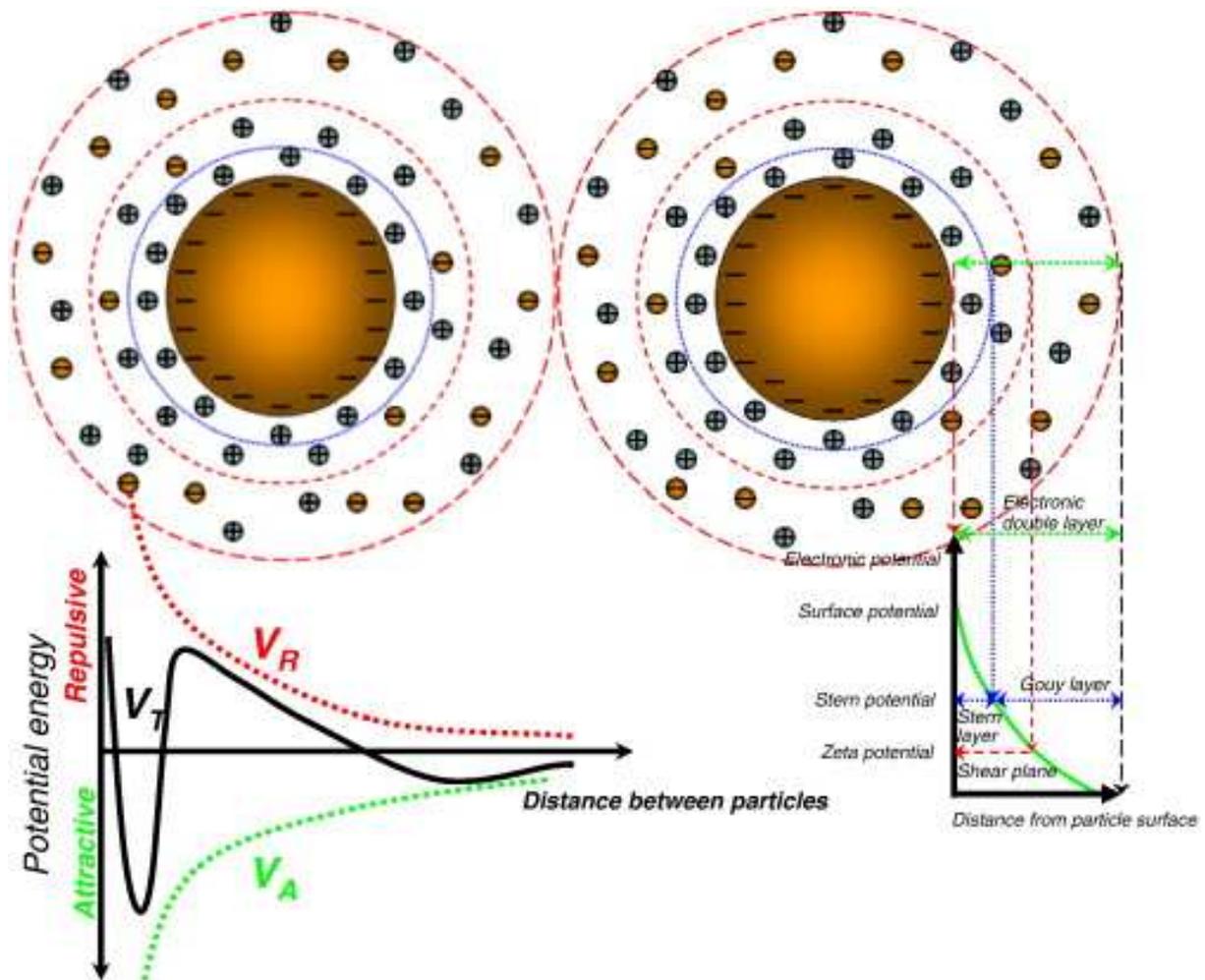


Figure 14 Illustration de la théorie de DLVO (Wu et al., 2011)

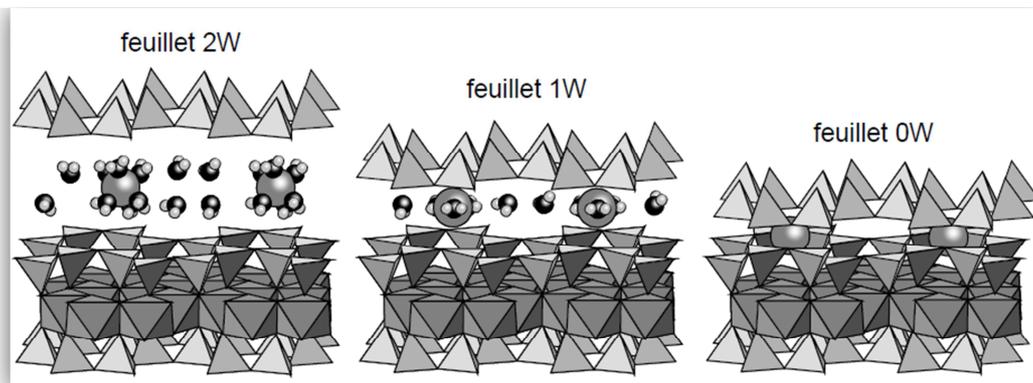
### 2.3.3 Mécanismes du gonflement

La description du gonflement des matériaux argileux et des interactions entre les surfaces minérales chargées, les cations échangeables et les molécules d'eau ont fait l'objet de nombreuses études (Ferrage *et al.*, 2005 ; Laird, 2006 ; Salles *et al.*, 2008 ; Anderson *et al.*, 2010 ).

#### ⇒ □ Le gonflement cristallin

Le gonflement cristallin correspond à la pénétration de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative.

La cohésion des empilements de feuillets à l'état sec résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. La localisation de la densité de charge, la taille et la valence des cations compensateurs influencent donc cette cohésion. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interfoliaire. Chaque palier représente un état d'hydratation de l'espace interfoliaire : état sec, état hydraté à 1, 2 ou 3 couches d'eau (figure 15). Ceci explique les comportements très variés des minéraux argileux vis-à-vis de l'eau. Ainsi, on définit classiquement, sur un diffractogramme de rayons X, que pour des états dans lesquels des feuillets déshydratés (feuillets 0W) prédominent, la distance basale est comprise entre ~0,96 et 1,01 nm, voisine de 1,23-1,27 nm pour les feuillets monohydratés ou « monocouches » (1W), proche de ~1,51-1,58 nm pour les feuillets bi-hydratés ou « bicouches » (2W), autour de ~1,80-1,85 nm pour les feuillets ayant trois couches de molécules d'eau (3W) et jusqu'à ~2,16 nm pour les feuillets ayant quatre couches de molécules d'eau (4W) (Tamura *et al.*, 2000).



**Figure 15** Présentation des principaux états d'hydratation des smectites. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau des sphères d'hydratation en coordination octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'espace interfoliaire et état déshydraté (0W).

### ⇒ □ Le gonflement osmotique

Cette seconde étape du gonflement intervient pour des teneurs en eau plus élevées. Lorsque plus de 4 molécules d'eau sont présentes dans l'espace interfoliaire, les feuillets sont séparés par des distances supérieures ou égales à 2,1 nm. La cohésion entre feuillets est diminuée, le solvant pénètre dans l'espace inter lamellaire, entraînant un écartement de ces feuillets. Dans ce domaine de gonflement, les feuillets sont séparés par des distances plus grandes qui

varient maintenant de manière continue. Au cours du gonflement osmotique, les modifications sont beaucoup plus spectaculaires que lors du gonflement cristallin et s'observent à l'échelle macroscopique: prise d'eau importante, s'accompagnant de fortes variations de volume et de changement d'état de l'échantillon qui peut passer du solide hydraté au gel (figure 16) puis à la suspension, alors que le gonflement cristallin s'observe plutôt à l'échelle microscopique. Microscopiquement, une différence importante entre les deux types de gonflement est la distance d'interaction. Dans le cas du gonflement cristallin, les feuillets sont séparés par moins de 2 nm, ce sont les interactions à courte portée qui dominent. Dans le cas du gonflement osmotique, les distances sont en général plus grandes.

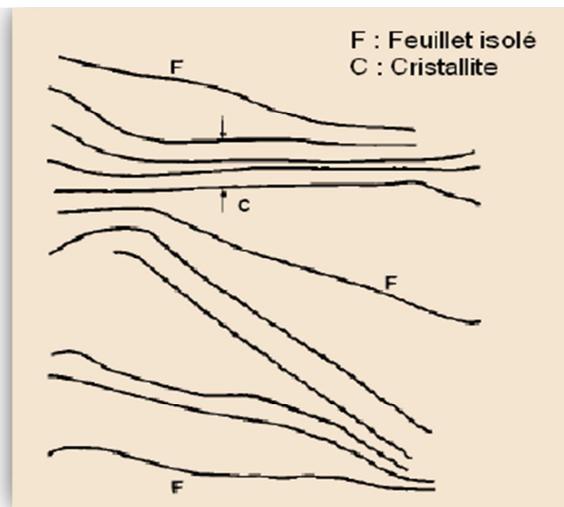


Figure 16 Description d'un gel, d'après Jozja (2003)

### *Gonflement des smectites*

Dans les smectites, les feuillets 2:1 sont chargés négativement et ont donc tendance à se repousser mutuellement. Au contraire, la présence en position interfoliaire d'un cation compensateur induit des interactions attractives avec les deux feuillets adjacents, provoquant un rapprochement des feuillets 2:1 et donc une diminution de l'espace basal. De plus, le cation interfoliaire peut être plus ou moins hydraté et des molécules polaires comme l'éthylène glycol ou le glycérol peuvent être introduites dans l'espace interfoliaire. Des modèles empiriques prédisent l'épaisseur d'équilibre de l'espace interfoliaire (Paumier, 2007) en fonction du cation compensateur. Elle peut devenir infinie pour  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$ , et atteindre 3 couches d'eau pour  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ .

Le gonflement des argiles peut être relié aux cations en classant ces derniers par valeur décroissante de leur énergie d'hydratation:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$  (Norrish, 1954).

### 3. Les lixiviats de déchets ménagers et assimilés

#### 3.1 Définition des déchets ménagers et assimilés

Dans la loi du 15 juillet 1975, un déchet est défini comme « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien nuisible abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon ».

Le terme de Déchets Ménagers et Assimilés (DMA) englobe les Ordures Ménagères (OM) qui sont issues de l'activité domestique des ménages ainsi que les déchets provenant des industries, artisans, commerçants, écoles, services publics, hôpitaux ou encore les services tertiaires qui sont collectés dans les mêmes conditions que les OM.

#### 3.2 Composition physico-chimiques des déchets ménagers et assimilés en France

Les lixiviats, appelés familièrement "jus de décharge", sont le résultat de la percolation des eaux météoriques au travers des déchets. La genèse du lixiviat est donc la conséquence de l'infiltration dans la masse de déchets d'eaux de pluie, d'eaux de ruissellement, d'eaux souterraines (dans le cas où les déchets sont enfouis sous la nappe phréatique), mais elle est aussi due, en plus faible partie, à la présence d'humidité dans les déchets au moment de leur enfouissement. Avec ce processus, les eaux se chargent mécaniquement et surtout chimiquement en substances minérales et organiques. Ce percolat est donc un effluent complexe caractéristique de l'installation de stockage dont il est issu. La composition du lixiviat est fortement liée aux mécanismes physico-chimiques et biologiques se déroulant dans l'alvéole.

Les principaux paramètres influençant la composition du lixiviat sont la composition des déchets enfouis, leur degré de décomposition, le taux d'humidité, la température, le taux d'infiltration de l'eau dans les déchets, les conditions climatiques et l'âge du stockage. Malgré sa complexité, quatre groupes de polluants caractérisent le lixiviat (Christensen *et al.*, 1994) :

- La matière organique dissoute,
- Les composés organiques anthropiques (hydrocarbures aromatiques, phénols, composés aliphatiques chlorés...) – concentration inférieure à 1 mg/L,
- Les composés minéraux majeurs :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ...,
- Les métaux lourds (Zn, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb...) à l'état de traces.

D'autres composants peuvent être trouvés dans les lixiviats comme Ba, As, Se, Li, Hg, Co...Généralement ces éléments se trouvent en faibles concentrations.

Les principales mesures caractérisant un lixiviat sont la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>), le carbone organique dissout (COD), l'azote Kjeldahl (NTK), la conductivité électrique, le pH, le dosage des métaux...

Le tableau 2 présente les paramètres globaux et les valeurs extrêmes trouvés dans un lixiviat. Les analyses réalisées sur le lixiviat permettent de suivre son évolution et d'autre part de vérifier sa possibilité pour le traiter. Les procédés de traitement appliqués aux lixiviats dépendent de la nature de ces derniers. Ils sont de types biologiques pour les effluents jeunes et biodégradables (lagunage, aération etc...) et physico-chimiques pour les effluents vieux et peu ou pas biodégradables (coagulation-floculation, électrocoagulation, oxydation, précipitation, adsorption et filtration etc...).

**Tableau 2 Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères (Christensen *et al.*, 1994)**

	Paramètres	Valeurs limites
<b>Paramètres globaux</b>	pH	4.5-9
	Conductivité	2500-25000 $\mu\text{s/cm}$
	COD	30-27700mg C/L
	DBO <sub>5</sub>	20-57000 mg O <sub>2</sub> /L
	DCO	140-90000 mg O <sub>2</sub> /L
	NTK	14-2500 mg N/L
<b>Principaux ions (mg/L)</b>	Ammonium	50-1800
	Calcium	10-7200
	Fer	1-5
	Manganèse	0.03-1400
	Potassium	50-3700
	Sodium	70-7700
	Carbonate	610-7320
	Chlorure	150-4500
	Sulfate	8-7750

### 3.3 Composition et évolution du lixiviat au cours du temps

La composition du lixiviat est fortement liée aux mécanismes physico-chimiques et biologiques se déroulant dans l'alvéole de stockage et cette composition dépend donc de l'âge de l'enfouissement. Cinq phases physico-chimiques sont distinguées, elles correspondent à la décomposition des ordures ménagères (Gettinby *et al.*, 1996) et à l'activité de différents microorganismes spécifiques.

- La première phase est une phase préliminaire aérobie, de courte durée, pendant laquelle se produit l'hydrolyse de la matière organique. Cette phase dure de quelques jours à quelques semaines. Elle correspond à la mise en place de déchets dans des alvéoles du centre de stockage de déchets (CSD), un remplissage qui s'effectue à ciel ouvert, les déchets de surface étant directement en contact avec l'air. Cette phase est caractérisée par une montée en température pouvant atteindre 80°C. Cette élévation de température est imputée aux réactions exothermiques de biodégradation des déchets réalisées par les micro-organismes aérobies.
- La deuxième phase est une phase de transition. Il s'agit d'une phase d'acidogénèse qui se traduit par une augmentation de la charge organique et la libération d'acides gras volatils (AGV) tels que l'acide formique, l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide propionique, les acides butyriques et les acides valériques. Cette production d'acides entraîne une diminution du pH provoquant ainsi la dissolution des matières inorganiques (figure 17). Ces acides peuvent représenter jusqu'à 95% du carbone organique total du lixiviat (Harmsen, 1983). Cette phase se caractérise par une chute du potentiel d'oxydo-réduction (le milieu devient réducteur), les conditions aérobies évoluent vers des conditions anaérobies et par conséquent la DCO augmente. Le biogaz produit au cours de cette phase est principalement du CO<sub>2</sub> (80%) et du H<sub>2</sub> (20%). Pendant cette phase, la dissolution partielle des phases minérales augmente et charge les eaux en grande quantité d'ions majeurs et de métaux lourds.
- La troisième phase est une phase d'acétogénèse. Cette étape se traduit par la transformation des AGV produits lors de l'acidogénèse en acétate, dioxyde de carbone et hydrogène moléculaire. Le pH augmente jusqu'à la neutralité

favorisant le relargage des hydrogénocarbonates en solution. Le milieu est alors tamponné et permet le développement de bactéries méthanogènes. Leur croissance est notée par la production progressive de méthane et par la disparition de l'hydrogène. La dissolution des espèces minérales au cours de cette phase est limitée compte tenu des conditions du milieu qui devient de plus en plus réducteur. Il faut noter que si les AGV ne sont pas rapidement dégradés au cours de cette étape ou au cours de l'étape précédente, il y a un risque d'accumulation qui peut se traduire par une diminution du pH et donc une inhibition de la phase de méthanogenèse. Elle est caractérisée par la présence de bactéries dites acétogènes qui hydrolysent et transforment la matière organique par fermentation, produisant des molécules simples solubles (acides gras, ammoniacque). Les lixiviats produits durant cette période possèdent de fortes valeurs en DBO<sub>5</sub> et un faible pH. La charge organique du lixiviat est alors très élevée.

- La quatrième phase est une phase de fermentation méthanique dite méthanogénique et correspond à la phase de production de biogaz (CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> essentiellement). Cette phase se déroule en anaérobiose stricte avec un potentiel d'oxydo-réduction qui est inférieur à -300 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La concentration en AGV diminue rapidement entraînant une augmentation des valeurs du pH (Aragno, 1989). Cette remontée du pH peut entraîner la précipitation d'éléments inorganiques. La concentration en matière organique contenue dans les lixiviats diminue, ce qui se traduit par une diminution de la DBO<sub>5</sub> et de la DCO. Bien que l'activité biologique soit au maximum de son activité lors de cette phase, les lixiviats sont souvent qualifiés de « stabilisés ». Cette phase peut durer plusieurs années (Ross, 1990).
- La cinquième phase est une phase de maturation finale, aussi appelée phase de dégradation humique nommée « sulphur oxydation » par Christensen and Kjeldsen (1989). Cette phase correspond à la stabilisation des constituants de l'alvéole et à un ralentissement important des réactions biologiques et chimiques au sein des déchets. Les phénomènes survenant au cours de cette phase sont en général peu définis car beaucoup trop long à mettre en évidence.

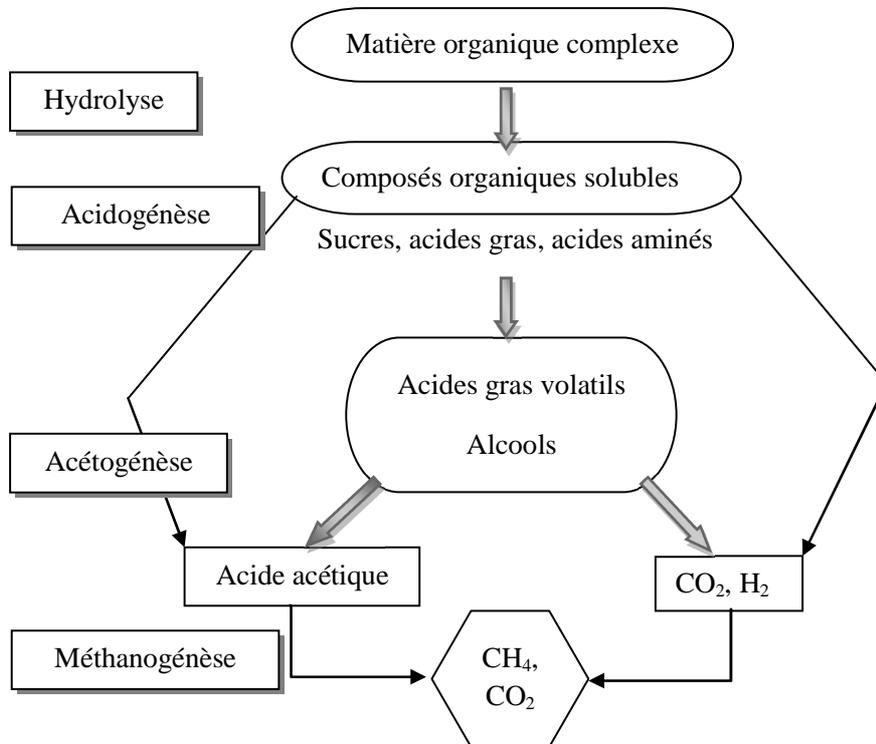


Figure 17 Les principales étapes de la dégradation de la matière organique présente dans le lixiviat

La composition du lixiviat dépend de l'état de l'évolution des déchets. Plusieurs auteurs ont étudié la composition d'un lixiviat en phases d'acidogénèse et de méthanogénèse sur des déchets enfouis en CSD. Les gammes de valeurs correspondantes sont données dans le tableau 3.

Tableau 3 Composition moyenne d'un lixiviat en phase acidogène et méthanogène (unités en mg/L sauf pour le pH)

Paramètres	Acidogène	Méthanogène	Acidogène	Méthanogène
	(Ehrig, 1989; Robinson and Gronow, 1993)	(Ehrig, 1989 Robinson and Gronow, 1993)	(Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)	(Kjeldsen <i>et al.</i> , 2002)
<b>pH</b>	4,5-7,8	6,8-9	4,5-7,8	6,4-9
<b>DBO<sub>5</sub></b>	4000-68000	20-1770	500-68000	0,5-1770
<b>DCO</b>	6000-152000	500-8000	400-152000	1-8000
<b>COT</b>	1010-29000	184-2270	350-29000	14-2270
<b>AGV</b>	963-22414	5-146		
<b>SO<sub>4</sub></b>	5-1750	5-420	4-2800	1-1190
<b>Ca</b>	10-6240	20-600		
<b>Mg</b>	25-1150	40-478		
<b>Fe</b>	20-2300	1,6-280	0,1-2300	0,2-330
<b>Mn</b>	0,3-164	0,03-45		
<b>Zn</b>	0,1-140	0,03-6,7	0,02-200	0,005-9
<b>Cu</b>	0,13	0,13	0,003-1,1	0,007-0,6
<b>Cd</b>	0,02	0,015	0,002-0,10	0,0001-0,9
<b>Cr</b>	0,13	0,090	0,01-1,5	0,0001-0,7
<b>Ni</b>	0,4	0,17		0,036-0,6
<b>Pb</b>	<b>0,28</b>	<b>0,2</b>		<b>0,0001-1,9</b>

On remarque que certains composants (matière organique, Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) dépendent de la phase d'évolution du stockage et leurs concentrations sont généralement plus élevées dans les premières phases. Ces paramètres traduisent la forte bioactivité de la masse de déchets et son passage aux conditions anaérobies strictes.

Les concentrations en AGV sont très élevées en début de dégradation qui correspond à la phase d'acidogène. En effet, le pH et la concentration en AGV sont de bons indicateurs pour différencier la phase d'acidogène (pH < 7) et la phase de méthanogène (pH > 7). De nettes différences entre la phase acidogène et méthanogène sont observées notamment en ce qui concerne la charge organique et la teneur en métaux. Les lixiviats issus de déchets en

phase méthanogène ont une charge organique plus faible que les lixiviats issus de déchets en phase acidogène.

Au cours du processus de stabilisation du stockage, on observe une augmentation du pH liée à l'évolution du milieu qui devient très réducteur. La charge en matière organique du lixiviat diminue due à la fin de la phase de production d'acides gras volatils. Celle-ci devient plus stable et moins biodégradable. Le rapport  $DBO_5/DCO$  diminue et on constate une augmentation de la proportion des molécules de forte masse molaire, de type acides humiques et fulviques.

### 3.3.1 Classification des lixiviats

Précédemment, on a pu voir que la composition du lixiviat dépend de l'état de l'évolution des déchets. De nombreux auteurs ont comparé la composition des lixiviats de stockage de déchets aux stades d'acidification et de fermentation méthanique (tableau 4) (Harmsen, 1983; Christensen *et al.*, 2001). Leurs études ont permis de suivre l'évolution de la matière organique enfouie et ont révélé que la composition des lixiviats peut être reliée à la biodégradabilité des déchets. Trois types de lixiviats ont pu ainsi être distingués (tableau 4) (Amokrane *et al.*, 1997):

- biodégradable pour un site d'enfouissement jeune (< 5 ans)
- intermédiaire pour un site d'enfouissement d'âge moyen (5-10 ans)
- stabilisé pour un site d'enfouissement ancien (> 10 ans)

Le lixiviat biodégradable est caractérisé par une diminution du pH ( $4,5 < \text{pH} < 6,5$ ), due à une accumulation d'acides gras volatils, principalement des acides carboxyliques, résultant des activités bactériennes. Comme le milieu est acide, ce lixiviat est chimiquement agressif et peut augmenter la solubilité de nombreux composés, en particulier des métaux lourds (jusqu'à  $2 \text{ g L}^{-1}$ ). Ensuite, les acides organiques sont être progressivement transformés en méthane et dioxyde de carbone par des bactéries méthanogènes, conduisant à l'augmentation du pH. Ainsi, le lixiviat intermédiaire est caractérisé par un environnement neutre ( $6,5 < \text{pH} < 7,5$ ) et une faible biodégradabilité en raison d'une faible teneur en acides gras volatils. Enfin, le lixiviat stabilisé contient des acides humiques et fulviques de poids moléculaire élevé, et aussi d'une faible charge de molécules composées qui résistent à la biodégradation. Ce lixiviat présent dans les anciennes décharges est basique avec un pH compris entre 7,5 et 9.

Tableau 4 Comparaison des lixiviats selon l'âge de l'enfouissement (Millot, 1986)

	Lixiviats jeunes biodégradables	Lixiviats intermédiaires	Lixiviats stabilisés
<b>âge</b>	< 5 ans	Entre 5 et 10 ans	> 10 ans
<b>pH</b>	< 6,5	Entre 6,5 et 7,5	>7,5
<b>Composition</b>	Une charge organique relativement biodégradable constituée principalement d'AGV  Chargés en métaux (2g/l)  => phase non méthanogène	Une charge organique moindre avec une biodégradabilité assez faible  Les AGV constituent 20 à 30% de cette charge  Composés à poids moléculaire important Charge en métaux faible  =>phase méthanogène stable	<b>Une charge organique faible (acides fulviques et humiques)</b>  <b>Poids moléculaire important</b>  <b>=&gt; phase de maturation</b>
<b>DCO</b>	10 à 20	5 à 10	> 7
<b>DBO5/DCO (biodégradabilité)</b>	> 0,5 Bonne	0,1 à 0,5 Assez faible	< 0,1 <b>Très faible</b>
<b>AGV (% du COT)</b>	> 70	5 à 30	< 5

### 3.3.2 Les métaux lourds dans les lixiviats

La pollution potentielle importante des eaux de surface et des eaux souterraines peut être provoquée par les lixiviats acides d'alvéoles jeunes contenant de grandes quantités de métaux toxiques. Des métaux en concentrations plus faibles sont retrouvés dans les lixiviats en phase méthanogène (lixiviats intermédiaires). Le fer est un bon exemple d'élément métallique dont la concentration évolue avec la phase de dégradation. Des métaux lourds peuvent former des colloïdes métalliques ou des complexes avec la matière organique empêchant la détection directe des métaux comme des métaux libres. De ce fait, la teneur en métaux lourds peut être sous estimée dans certaines mesures (Slack, 2005). Les métaux lourds peuvent, cependant, atteindre des niveaux problématiques malgré des faibles concentrations à peine détectables comparés à d'autres substances trouvées dans le lixiviat. Ehrig (1983), Robinson and Gronow (1993) et Kjeldsen *et al.* (2002) ont constaté que des concentrations de métaux lourds dans des lixiviats de stockage d'ordures ménagères sont à peine détectables, particulièrement le mercure et le cadmium et ne constituaient donc peu de menaces pour les eaux souterraines. Le zinc, par contre, est généralement mesuré à plus fortes concentrations que d'autres métaux

(Christensen *et al.*, 2001 ; Slack *et al.*, 2005) (tableau 5). Ces concentrations peuvent provoquer une lourde contamination métallique d'aquifères et d'eaux potables.

**Tableau 5 La gamme de concentrations des métaux lourds détectées dans les lixiviats (Slack *et al.*, 2005)**

Le métal	Gamme de concentrations (mg/L)	Standards d'eau potable en US (mg/L)	Standards d'eau potable en UK (mg/L)	Références
Cadmium	0,0001–0,4	0,005	0,005	Christensen <i>et al.</i> , 2001
Nickel	0,0036–13	-	0,05	Christensen <i>et al.</i> , 2001
Zinc	0,003–1000	5	5	Kruempelbeck and Ehrig, 1999 ; Christensen <i>et al.</i> , 2001
Cuivre	0,002–10	1,3	3	Jensen and Christensen (1999) Christensen <i>et al.</i> , 2001
Plomb	0,001–5	0	0,05	Christensen <i>et al.</i> , 2001
Chrome	0–1,62	0,1	0,05	Jensen and Christensen (1999) Robinson and Gronow (1993)
Mercure	0,00005–0,16	0,002	0,001	Christensen <i>et al.</i> , 2001
Arsenic	0,01–1	0	0,05	Christensen <i>et al.</i> , 2001
Cobalt	0,005–1,5	-	-	Christensen <i>et al.</i> , 2001

## 4. Interaction argiles- lixiviats de déchets

### 4.1 Interaction en situation statique : expérimentation en batch

#### 4.1.1 Interaction argiles-polluants métalliques

Les sols argileux peuvent retenir les métaux lourds grâce à leur composition minérale (carbonates, oxy-hydroxydes, silicates, phyllosilicates...).

De nombreuses études expérimentales ont été menées sur les interactions entre les argiles et les métaux potentiellement toxiques que sont le plomb et le zinc, en faisant varier les paramètres suivants : pH (Abollino, 2003; Gupta and Bhattacharyya, 2005), force ionique (Brigatti *et al.*, 1995; Auboiron *et al.*, 1996), nature de l'adsorbant tel que la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite (Helios Rybicka *et al.*, 1995; Srivastava *et al.*, 2005; Gupta and Bhattacharyya, 2005 ; Gu and Evans, 2007). Garcia *et al.* (1998), dans leur étude de

l'adsorption des métaux en solution par différentes argiles, ont remarqué, par exemple, que la capacité d'adsorption du zinc par les argiles est la suivante: sépiolite > bentonite > palygorskite > illite > kaolinite, et que l'adsorption dépend du pH et de la granulométrie des particules.

#### 4.1.2 Interaction argiles-polluants organiques

D'autres auteurs se sont intéressés aux interactions argiles-matières organiques. En effet, l'adsorption de molécules organiques par des minéraux argileux a été largement étudiée au cours des dernières décennies (par exemple, Weiss, 1969 ; Mortland, 1970 ; Theng, 1974, 1979 ; Lagaly, 1981 ; Rausell-Colom and Serratos, 1987 ; Yariv et Cross, 2002 ; Lagaly *et al.*, 2006). Les études sur les interactions entre des argiles et des molécules organiques ont d'abord principalement concerné des solutions pures ou très concentrées (Bradley, 1945 ; Mortland, 1970 ; Theng, 1974). Les travaux concernant les interactions avec des polluants organiques plus dilués dans l'eau sont plus récents, et moins développés. A partir des années 1980, des auteurs ont commencé à s'intéresser à l'utilisation d'argiles modifiées par traitements (telles que les organo-clays par exemple) comme barrières géochimiques en étudiant le pouvoir adsorbant de certains produits organiques toxiques (Mortland *et al.*, 1986 ; Boyd *et al.*, 1988).

Les interactions avec les molécules organiques incluent les échanges de cations et les diverses formes d'adsorption de molécules polaires et non polaires. L'adsorption est le phénomène qui se déroule prioritairement, par des interactions à longue et courte distance, conduisant à la formation de liaisons plus ou moins fortes entre ces molécules et les surfaces de l'argile.

Les argiles peuvent également subir des modifications, suite à ces phénomènes d'adsorption :

- un changement des propriétés colloïdales des particules.

Selon le type de composé organique et le rapport solide/solution, nous pouvons par exemple assister à une floculation des molécules dans certains cas, à la formation d'une suspension de type gel dans d'autres.

- un changement des propriétés d'adsorption de l'argile.

En présence de cations inorganiques, l'argile a plutôt un caractère hydrophile. Le remplacement de cations inorganiques par des cations organiques diminue ce caractère hydrophile au profit d'un comportement organophile, qui peut contribuer à l'adsorption complémentaire de molécules sur l'argile.

- une diminution des énergies d'activation de certaines réactions mettant en jeu les molécules adsorbées, favorisant leur déroulement.

Dans ces conditions, l'argile va se comporter comme un catalyseur.

Les phénomènes d'adsorption peuvent se dérouler en surface des particules d'argile, sur les faces latérales ou encore dans l'espace interfoliaire. Dans la montmorillonite, la présence de cations interfoliaires favorise d'ailleurs les phénomènes d'intercalation. Les modes d'interaction entre les smectites et les molécules organiques sont complexes et de diverses natures. Plusieurs mécanismes d'adsorption ont été suggérés pour expliquer les liaisons : la formation de liaisons hydrogènes, l'échange de cations, les interactions ion-dipôle, avec ou sans formation de ponts cationiques, les réactions acide-base par échange de protons ou encore les interactions de type van der Waals. Les composés organiques peuvent être adsorbés à partir de phases vapeur, liquide ou solide.

Les interactions en situation statique (batch) entre les montmorillonites sodiques ou calciques et des espèces organiques ont été largement étudiées par le passé (Brindley and Moll, 1965; Yariv and Shoval, 1982 ; Kubicki *et al.*, 1999 ; Yariv and Lapidés, 2005 ; Gauthier *et al.*, 2009).

#### **4.2 Interaction en situation dynamique - cadre des sites de stockage**

Dans le contexte des centres de stockage de déchets, la barrière argileuse, sous l'effet de la charge des déchets, est soumise à une pression de compaction et les lixiviats sont infiltrés sous pression dans ces argiles. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés aux interactions argiles-polluants en situation dynamique.

Jusqu'à dans les années 80 la majorité des décharges était basée sur le concept "diluer et atténuer". Celui-ci consistait à laisser migrer les lixiviats au travers de plusieurs strates non saturées de sol et permettre ainsi aux polluants de se diluer puis d'atténuer leur caractère dangereux grâce aux processus biologiques et physico-chimiques ayant lieu au sein des différents horizons de sol. Les avantages de cette méthode étaient surtout d'ordre financier; en effet, il n'y avait pas de nécessité d'installer de barrières étanches coûteuses ou de dispositif de récupération des lixiviats. En revanche, même si leur potentiel polluant diminuait, les lixiviats contaminaient toujours les eaux souterraines spécialement dans les pays où les aquifères sont situés près de la surface comme les Pays-Bas (Westlake 1995).

Le principe de confinement des déchets a succédé au concept "diluer et atténuer". Dans celui-ci, les lixiviats n'ont plus vocation à migrer au-delà des limites du site. La quantité de

polluants traversant les barrières doit être extrêmement faible. Le rôle principal des barrières argileuses de centres de stockage des déchets est de retenir les polluants présents dans les lixiviats, afin qu'ils n'atteignent pas les eaux souterraines. Lors de la mise en place des matériaux argileux dans les alvéoles de stockage, les conditions hydromécaniques sont relativement bien connues, et ce grâce aux travaux de Jullien *et al.*, 2002 ; Pothier *et al.*, 2003, Lemaire *et al.*, 2004 ; Gens *et al.*, 2005.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'infiltration des métaux lourds à travers des matériaux argileux purs ou polyphasés. Ces études ont montré le rôle d'écran (antipollution) joué par les argiles. En effet, Wagner (1993) a étudié la migration des métaux lourds dans les sous-sols en dessous des différents sites de décharge (Luxembourg, Landfill, Freiburg). Il a montré que les métaux lourds (Cd, Zn, Pb) ont été totalement retenus à une profondeur de quelques centimètres (36 cm) en dessous de la limite argiles-déchets pour les sites ayant 40 à 50% d'argile, et qu'elle atteint quelques décimètres (+ de 50cm) dans les sites ayant 20% d'argile. D'autres auteurs se sont intéressés à la simulation de l'infiltration des métaux lourds dans l'argile à l'échelle du laboratoire. Souli *et al.*, 2008 ont étudié l'infiltration d'une solution de zinc à 0,01M dans de la smectite naturelle échangée calcique.

Brigatti *et al.*, 2000, pour étudier l'interaction entre les métaux et les minéraux argileux, a fait percoler des solutions contenant un ou plusieurs métaux ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , et  $Cu^{2+}$ ) dans de la sépiolite enrichie en  $Mg^{2+}$ . Cette étude a montré que la rétention dépend des dimensions du minéral, de son oxyde formé et de la coordinence du métal. Lorsqu'il s'agit d'une solution mono-cationique, le pouvoir adsorbant sélectif est le suivant:  $Pb^{2+} < Cd^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$ . Par contre pour des solutions plus complexes (plusieurs cations présents), la sélectivité suit l'ordre suivant :  $Pb^{2+} = Co^{2+} < Cd^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$ .

Par ailleurs, plusieurs études ont porté sur l'évolution des membranes géosynthétiques en contact avec plusieurs solutions chimiques. Ces membranes géosynthétiques contiennent essentiellement de la bentonite, et sont appelées GSB (géosynthétiques bentonitiques). Petrov and Rowe (1997) et Vasko et al. (2001) ont testé la perméabilité et le gonflement de GSB sodiques dans des perméamètres en fonction de différentes solutions de percolation (eau, solutions aqueuses salines, lixiviat synthétique similaire à celui produit par les déchets municipaux) et soumis à différentes pressions de confinement (de 3 kPa à 124 kPa). L'augmentation de la concentration en sel de la solution et la diminution de la pression de confinement ont entraîné une augmentation de la conductivité hydraulique, et donc une dégradation des propriétés d'étanchéité des GSB.

Barral (2008) a étudié le comportement à plus long terme des GSB soumis à des conditions plus proches de la réalité. Ainsi, deux types de GSB ont été mis en contact avec différents lixiviats synthétiques et soumis à la contrainte de confinement correspondant à celle appliquée sur le GSB in situ à l'état sec ou après avoir été partiellement saturé. Les résultats ont montré que les vitesses de gonflement des éprouvettes de GSB sont beaucoup plus longues pour les percolats issus des sols de couverture et du sol calcaire lorsque le GSB n'est pas pré-hydraté. D'autres auteurs ont étudié l'infiltration sous pression du lixiviat synthétique à travers des GSB comme Guyonnet et al. (2003, 2005), Norotte et al. (2004). Ces auteurs se sont intéressés à l'évolution de la perméabilité des GSB au cours du temps et en fonction de la nature du liquide infiltré (eau, lixiviat réel, lixiviat synthétique). Les résultats ont mis en évidence les performances hydrauliques des GSB en contact des lixiviats.

Il existe peu de travaux sur les interactions en dynamique entre argiles et molécules organiques, appliquées au centre de stockage. On peut citer, par exemple, le travail de Gauthier *et al.*, 2010, qui par des expériences d'infiltration sous pression a montré qu'une montmorillonite échangée avec l'ion ammonium (les sites de stockage de déchets sont riches en ammonium) perdait beaucoup en capacité d'étanchéité.

---

# Partie 3 :

# Matériels et méthodes

---

# Chapitre 3

## Matériel et méthodes

### 1. Choix des matériaux

#### 1.1 Les argiles

Les argiles sont utilisées dans les barrières des centres de stockage de déchets ménagers étant donné leur réactivité chimique et leur faible perméabilité.

Dans le milieu naturel, les argiles se présentent sous des compositions chimiques variables, selon les conditions de dépôts, et peuvent contenir des phases minérales annexes comme les carbonates, les oxy-hydroxydes de fer, le quartz. Pour assurer la représentativité, il convient donc de travailler sur des matériaux connus, débarrassés de toutes phases annexes. Les montmorillonites sont, après les illites, les argiles les plus répandues à la surface du globe et constituent la majeure partie des argiles des barrières de stockage présentes au fond et sur les flancs des alvéoles. L'illite et la montmorillonite ont la même structure cristalline mais elles diffèrent par le type et le nombre de substitutions qui est moins important chez la montmorillonite. Ce paramètre a pour avantage de simplifier grandement l'étude de ce minéral argileux.

L'espace entre les feuillets est plus important chez la montmorillonite que chez l'illite où des ions  $K^+$  plus gros se trouvent très proches des points de substitution et sont solidement insérés entre les feuillets et empêchent par conséquent le gonflement de l'illite.

L'argile choisie pour cette étude est une montmorillonite du Wyoming, USA, et notée SWy2, obtenue de la société 'Source Clays Repository of The Clay Minerals Society' ([http://www.clays.org/SOURCE CLAYS/SCSCavailable.html](http://www.clays.org/SOURCE_CLAYS/SCSCavailable.html)). Cet échantillon a été choisi car il peut être considéré de « référence » : relativement pur et bien caractérisé dans la littérature (Auboiroux, 1996 ; Bardbury and Baeyens, 1997 ; Gautier, 2009, etc...).

A l'état brut, cette montmorillonite se présente sous forme de poudre grise. Parmi ses phases, sont identifiés principalement le quartz et la calcite (Chopera and Bish, 2001). Pour éviter les erreurs expérimentales liées à la présence de ces minéraux qui pourraient surestimer la capacité de rétention de ces argiles surtout pour la modélisation géochimique, on procède à la séparation de la phase argileuse par sédimentation pour obtenir des argiles purifiées.

Enfin, pour diminuer le nombre de paramètres d'études, il faut s'assurer de la présence d'un seul type de cation dans l'espace interfoliaire de l'argile. Il faut alors procéder à un échange homoionique, soit avec  $\text{Ca}^{2+}$ , soit avec  $\text{Na}^+$ .

### 1.1.2 Préparation de la montmorillonite échangée sodique ou calcique

L'argile sodique est connue pour sa forte dispersion et possède ainsi une facilité à séparer les autres phases. Pour cette raison et afin de purifier les échantillons, un premier échange homoionique est donc habituellement réalisé avec le sodium pour avoir des argiles échangées sodiques Na-SWy2 ; ensuite, un échange au calcium pour obtenir des argiles échangées calciques Ca-SWy2.

Dans chaque tube à centrifuger Nalgene, une masse de 2 grammes d'argile SWy2 et un volume de 50 mL d'une solution molaire (1M) de NaCl sont mélangés grâce à un agitateur à rouleaux SRT1 Stuart scientifique pendant une durée de 24 heures à température ambiante. Le mélange est ensuite centrifugé dans une centrifugeuse Hermle Z383 à une force relative de centrifugation de 4500 g pendant 15 minutes.

La solution de chlorure de surnageant est ensuite jetée et le tube est rempli avec 50 mL de solution 1 M de NaCl. Cette procédure d'échange est répétée cinq fois. L'échantillon est ensuite introduit dans une membrane de dialyse et placé dans de l'eau déminéralisée pour enlever l'excès de chlorures. 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 chlorures traversent la membrane à dialyse jusqu'à ce que les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur de celle-ci soient égales (loi de diffusion de Fick). L'eau est changée tous les jours jusqu'à ce qu'on ne détecte plus de chlorures par le test de précipitation au nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$ .

Cet échantillon d'argile saturée en sodium est ensuite dispersé dans l'eau déminéralisée et la fraction fine ( $<2 \mu\text{m}$ ) est isolée par sédimentation, par l'application de la loi de Stokes. Cette méthode est basée sur le principe de sédimentation différentielle de l'argile et des phases plus denses et plus grossières qui constituent les impuretés. La loi de Stokes, décrivant le calcul des vitesses de chute d'éléments sphériques, sert au fractionnement des éléments argileux au sein d'une suspension. Quand une sphère de rayon  $r$  tombe au sein d'un fluide de viscosité  $\eta$ , la force qui s'oppose à son mouvement est égale à  $6\eta\pi r v$ ,  $v$  étant la vitesse de chute et  $r$  le rayon des particules. Cette résistance croissant avec la vitesse, celle-ci devient uniforme, et il y a équilibre entre l'action et la pesanteur, c'est-à-dire le poids apparent de la sphère, et la force qui s'oppose à sa chute. Si  $\sigma$  est la densité de la sphère et  $\rho$  celle du liquide, on a :

$$6\pi\eta rv = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\sigma - \rho)$$

$$v = \frac{2}{9} \times \frac{gr^2(\sigma - \rho)}{\eta}$$

Les vitesses de chute varient donc proportionnellement aux carrés des rayons.

Toutefois la formule cesse d'être applicable aux sphères dont les dimensions sont supérieures à 200  $\mu\text{m}$ . Dans le cas de sédimentation dans l'eau, les valeurs à attribuer aux divers coefficients sont :

$$g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$$

$$\sigma = \text{densité des particules} = 2,71$$

$$\rho = \text{densité du liquide (eau)} = 1$$

$$\eta = \text{viscosité du liquide (eau)} = 0,001 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1} \text{ (ou poiseuille) à } 20^\circ\text{C}.$$

Ces valeurs ramènent la formule précédente à  $v = 37278 r^2$  où  $v$  est exprimée en cm/s et  $r$  en cm.

L'application de la loi de Stokes sert alors à définir le temps de chute au-delà duquel la fraction voulue est tombée à une profondeur déterminée. Pour procéder à la séparation des argiles, c'est-à-dire la fraction inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , on doit prélever 10 cm de hauteur de suspension à partir de la surface au bout de 8 heures, ou 20 cm de hauteur au bout de 16 heures.

La fraction argileuse est ensuite récupérée et séchée à l'étuve à 110°C. Elle est ultérieurement désagglomérée par un broyage doux à la main dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Cette argile purifiée et échangée constituera notre matériau Na-SWy2. Cette argile a pour formule structurale (Le Forestier *et al.*, 2010):



Une partie du stock de Na-SWy2 obtenu est échangée avec le calcium en suivant la même procédure que précédemment mais en utilisant cette fois-ci une solution de  $\text{CaCl}_2$  1M au lieu de NaCl. Cet échantillon est ci-après dénommé Ca-SWy2.

### 1.1.3 Synthèse des argiles

La synthèse des argiles consiste à créer des minéraux argileux monophasés de composition chimique imposée, ayant ainsi les caractéristiques appropriées pour l'utilisation choisie. La synthèse est reproductible, et les composés obtenus peuvent être utilisés en état, sans traitement supplémentaire.

Cette synthèse s'effectue par voie hydrothermale, en insérant une capsule contenant un gel, fabriqué selon la méthode adaptée de Hamilton and Henderson (1968), dans un autoclave à 350°C et 120 MPa pendant 28 jours. Les montmorillonites synthétiques utilisées dans les travaux présentés dans ce mémoire ont été fabriquées au laboratoire suivant le protocole établi par Le Forestier *et al.* (2010).

### **1.1.3.1 Fabrication du gel**

Le composé de base pour la synthèse hydrothermale est un gel, composé amorphe, finement divisé et très réactif, fabriqué en utilisant une procédure adaptée de Hamilton and Henderson (1968), et de Lantenois *et al.* (2008).

Pour la synthèse de la montmorillonite, les composés précurseurs sont:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{CaCO}_3$  (Normapur-PROLABO), des solutions titrées de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , le TEOS (tétraéthylorthosilicate de formule  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ , MERCK-Schuchard), respectivement comme source de sodium ou de calcium (selon la nature de l'argile synthétisée sodique ou calcique), magnésium, aluminium, et silicium. Les quantités de ces produits ultra-purs (une pureté de grade minimum de 99%) sont calculées pour correspondre à la composition chimique idéale de la phase désirée. Chacun de ces produits est pesé de manière bien précise avant chaque ajout, et un ordre prévu par le protocole est respecté pour leur mélange. Pour 10g de gel, on prépare 0,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 23,87 g de TEOS, 27,53 g d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 3,72 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Les solutions de nitrates d'aluminium et de magnésium sont mises dans un bécher en téflon, puis le carbonate de sodium, préalablement broyé et séché à l'étuve, est ajouté. Une agitation est effectuée jusqu'à dissolution des carbonates par l'excès d'acidité des nitrates ( $\text{pH} = 2$ ). Le TEOS est ensuite ajouté puis de l'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) est ajouté en quantité égale à celle de la solution de nitrates présente dans le bécher, pour servir de solvant, car le TEOS et la solution de nitrates sont immiscibles. La précipitation du gel est obtenue par ajout progressif d'ammoniaque. Après l'hydrolyse complète du TEOS (16 h), le gel obtenu est transféré dans un bécher en silice puis chauffée progressivement jusque 200°C pour éliminer l'eau, la matière organique et l'ammoniaque. Dès l'apparition de vapeurs blanches, la température est augmentée jusque 250°C. Entre 200 et 250°C, les nitrates vont alors se décomposer en oxydes en produisant des vapeurs rousses. Enfin, le bécher en silice avec son contenu est placé dans un four à moufle à 600°C pour se débarrasser des carbonates durant 2 heures. Le gel obtenu, après refroidissement, est broyé dans le broyeur en agate et ensuite conservé à l'abri de l'air car les gels sont très hygroscopiques.

Finalement on obtient un gel anhydre de composition chimique (Le Forestier *et al.*, 2010) :



### 1.1.3.2 Synthèse en autoclave

La synthèse de la montmorillonite s'effectue à partir de ce gel et d'eau distillée.

Une quantité bien précise de gel et d'eau (85  $\mu\text{L}$  d'eau pour 300 mg de gel) est placée dans une capsule en or préalablement soudée au graphite à une extrémité. Après remplissage, la capsule est soudée à l'autre extrémité, tandis que son corps est constamment refroidi dans l'azote liquide pour éviter à l'eau interne de s'évaporer lors de la soudure. La soudure est vérifiée en trempant les capsules dans l'huile chaude pour voir s'il y a des bulles qui sortent.

Les capsules sont ensuite mises dans des autoclaves à four horizontal et à chauffage externe (car la bombe est placée à l'intérieur du four) permettant d'atteindre la température de 350°C et la pression de 120 MPa nécessaires pour la bonne cristallisation de l'argile (figure 18).

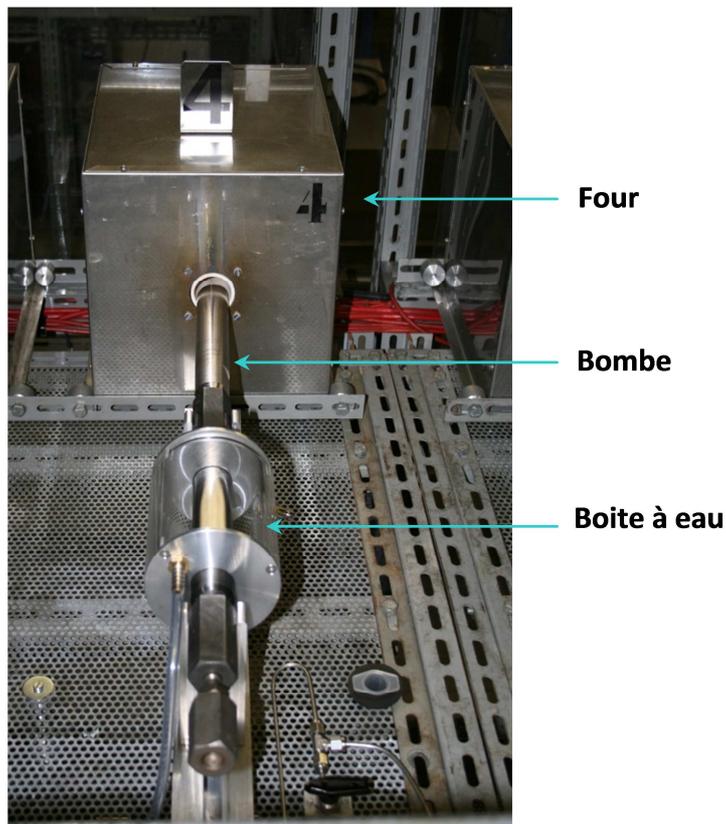
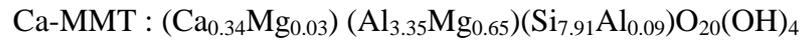
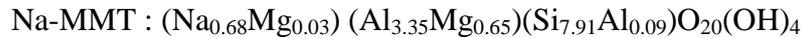


Figure 18 Photo d'un autoclave à chauffage externe

La synthèse s'effectue en maintenant la température et la pression constantes et la pression pour la durée de 28 jours.

A la fin on obtient une argile synthétique sodique ou calcique pure de formules structurales connues.



## 1.2 Le choix des solutions de polluants métalliques

Dans les lixiviats, les polluants métalliques se trouvent toujours sous forme d'éléments en traces, étant très faiblement concentrés. Les plus abondamment représentés dans les lixiviats de centre de stockage sont le plomb et le zinc, dont les concentrations peuvent varier d'un site à l'autre et en fonction de la maturation des déchets.

Pour limiter au maximum la formation de complexes minéraux dans les solutions, les métaux en solution sont introduits sous forme de nitrates,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ . Les nitrates sont aussi plus représentatifs de certains milieux naturels que les perchlorates, et a priori moins complexants que les chlorures.

Christensen *et al.* (2001) ont réalisé une synthèse de nombreuses études portant sur la composition des lixiviats et leur évolution dans le temps. Les valeurs moyennes de concentration sont de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour le zinc et  $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour le plomb. Les maxima rapportés peuvent toutefois atteindre  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour le zinc et  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour le plomb.

Pour couvrir toutes les gammes de concentrations de plomb et de zinc trouvées dans les lixiviats, cette étude sera menée avec des solutions de nitrates de plomb ou de zinc allant de  $10^{-6}$  jusqu'à  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

Toutes les solutions de Pb et Zn ont été préparées à partir de sels de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Prolabo RP Normapur) et  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo Rectapur), respectivement, et de l'eau Milli-Q18 M $\Omega$ . La force ionique sera contrôlée en utilisant des solutions, selon la nature de l'argile, de NaCl pour Na-SWy2 et  $\text{CaCl}_2$  pour Ca-SWy2. Les concentrations choisies sont 0,04 M NaCl et 0,02 M  $\text{CaCl}_2$  de façon à avoir les cations  $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  en excès dans le mélange pour que l'espace interfoliaire des argiles soit occupé par un seul type de cation ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) avant le contact ultérieur avec le polluant métallique. Le maintien d'une force ionique constante tout au long des expériences permet d'aider à garder le pH constant et de plus, de limiter les différences de dissolution partielle de la montmorillonite (Auboiroux, 1998).

### 1.2.1 Les solutions tampons

Afin de fixer le pH de la solution pour se mettre dans les conditions d'un lixiviat jeune (pH = 5), et un lixiviat intermédiaire (pH = 7), des solutions tampons décrites dans le tableau 6 sont utilisées.

L'acétate de sodium et la soude ont été ajoutés pour ajuster le pH à 5 et à 7 respectivement. La mesure du pH est réalisée directement dans la solution avec un pH-mètre Toledo calibré avec 2 ou 3 standards selon les zones de pH mesurées.

**Tableau 6 Résumé des solutions tampons utilisées avec leurs concentrations**

	Tampon	Concentration en mol.L <sup>-1</sup>	pK <sup>a</sup>
pH 5	acide acétique	10 <sup>-2</sup>	4,76
	acétate de sodium	3.10 <sup>-2</sup>	
pH 7	MOPS : acide 3-(N-morpholinopropanesulfonique)	10 <sup>-3</sup>	7,20
	NaOH	5.10 <sup>-4</sup>	

<sup>a</sup> selon Perrin and Dempsey, 1974.

## 2. Les protocoles expérimentaux

L'objectif de ce travail est d'étudier l'évolution d'une barrière de confinement d'un site de stockage de déchets ménagers et assimilés en contact avec un lixiviat chargé en métaux lourds en présence de polluants organiques.

Ce travail vise à étudier essentiellement les interactions des polluants métalliques avec les argiles à température ambiante. Pour cela nous avons mis en œuvre des expériences de type « batch » où le solide est mis au contact de la solution.

### 2.1 Essais en batch

Au cours de ces expériences, les argiles vont interagir avec les solutions non renouvelées de plomb et/ou zinc, dans un milieu dispersé, à température ambiante (25°C), et à pH et force ionique contrôlés. Cette démarche permettra par la suite de mieux connaître les interactions entre les cations métalliques et les argiles, afin de mettre en évidence : (1) le phénomène d'échange ionique, (2) de connaître l'affinité des argiles pour les deux métaux (Pb et Zn).

Un volume de 19,5 mL composé d'une solution saline ( $\text{NaCl}$  à  $4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ou  $\text{CaCl}_2$  à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et du tampon de pH égal à 5 ou 7 (tableau 6) est ajouté à 200 mg d'argile (Na-SWy2 ou Ca-SWy2). Ce mélange est agité sur un agitateur à rouleaux de marque Roller Mixer SRT1 pendant 16 heures. Ensuite, un volume de 0,5 mL de nitrate de plomb ou de zinc est ajouté de façon à avoir finalement 20 mL de solution dans les tubes. Les concentrations finales des solutions de polluants dans les tubes varient de  $10^{-6}$  à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Après agitation de ces mélanges argile-solutions métalliques pendant 16 heures, les tubes sont centrifugés pendant 15 min à 7000 tour/min, puis le surnageant est filtré à  $0,22 \mu\text{m}$  et analysé par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA). La quantité des métaux mesurée dans ce surnageant est ensuite soustraite à celle initialement contenue dans la solution mère, afin d'obtenir la quantité retenue par l'argile. Le culot est récupéré et séché dans une étuve à  $40^\circ\text{C}$ , température proche de celle existant en fond de site de stockage. La phase argileuse est ensuite broyée à la main dans un broyeur en agate puis stockée. En fonction des besoins de l'étude, certaines phases solides ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) et/ou spectroscopie infra rouge (IR) (figure 19).

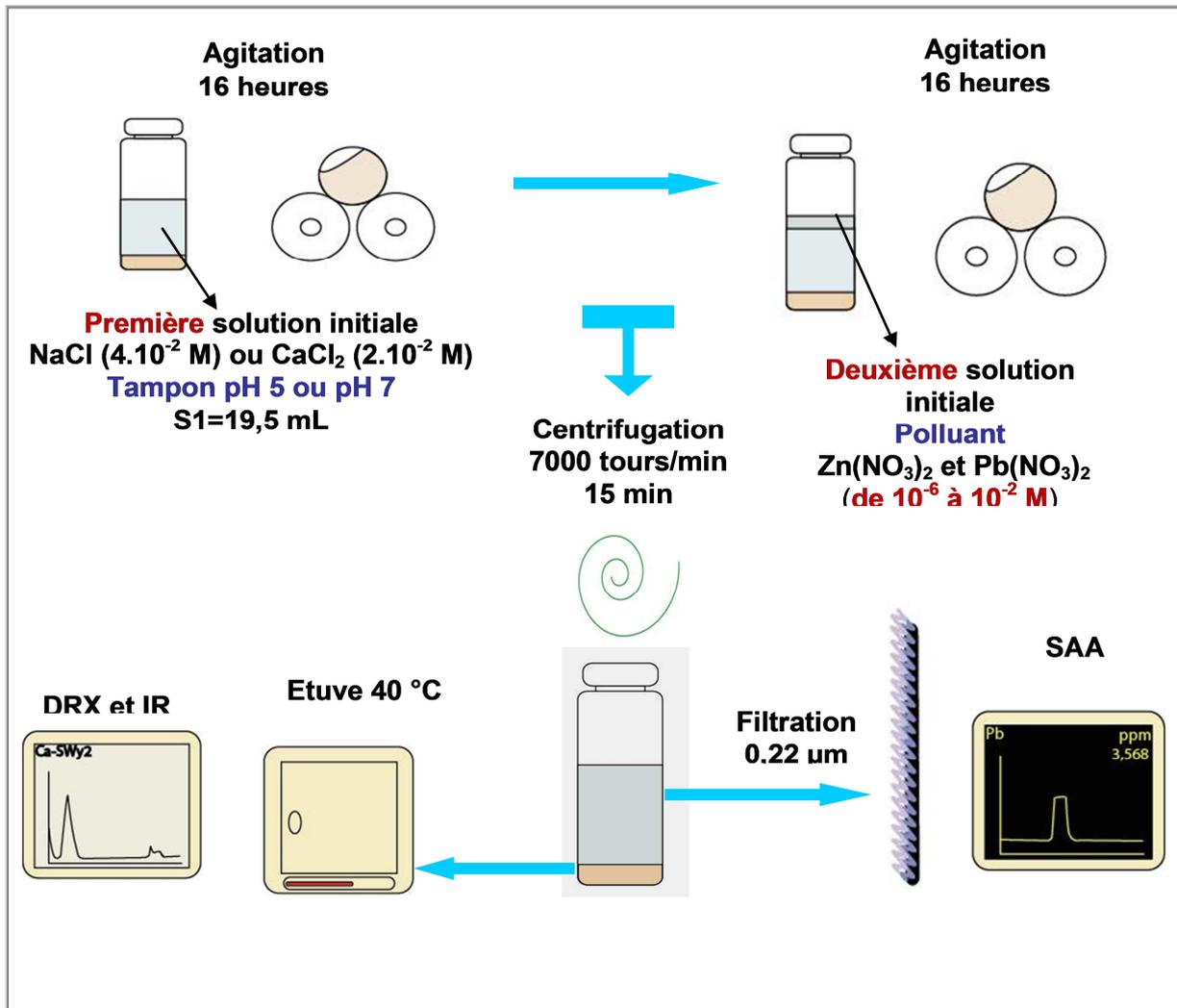


Figure 19 Protocole expérimental des expériences en batch

## 2.2 Protocole des essais en œdométrie

Pour simuler les conditions d'infiltration représentatives des conditions in situ de stockage des déchets et obtenir la perméabilité des différents matériaux argileux, les essais réalisés s'effectuent avec une cellule œdométrique. Cette cellule permet de reproduire au laboratoire l'infiltration du lixiviat à travers la barrière argileuse.

La cellule œdométrique utilisée (figure 20), d'un diamètre de 40 mm, a été usinée en matériau inoxydable. La cellule est équipée en partie basse d'un piston pour contrôler la contrainte mécanique axiale imposée à l'échantillon. Les déplacements du piston sont lus à l'aide d'un comparateur permettant de mesurer la déformation verticale de l'échantillon. Des disques poreux en bronze surmontés d'un anneau en téflon sont disposés en haut et en bas de la cellule pour permettre le passage du liquide et de l'air au travers de l'échantillon. Ces disques poreux

sont de plus protégés par des filtres en papier pour éviter l'obstruction des pores par l'argile. La cellule est équipée d'un système appelé seringue permettant d'injecter sous pression contrôlée la solution dans l'argile compactée (Jullien and Lecomte, 2000) et de mesurer le volume injecté par lecture directe sur un comparateur. La cellule œdométrique et la seringue sont reliées au réseau d'air comprimé et équipées de vannes d'entrée et de sortie de pression. Ainsi, la pression d'injection de la solution est contrôlée séparément de la contrainte mécanique appliquée à l'échantillon d'argile (figure 20). Les conditions d'essais ont été déterminées par Pothier (2001) et Pothier *et al.* (2003) afin de respecter au mieux les conditions de compactage in situ de la barrière argileuse. Dans le cas d'un centre de stockage des déchets ménagers, une pression de consolidation de 0,5 MPa a été retenue pour ces essais de laboratoire. Le compactage a été effectué par paliers de contrainte jusqu'à 0,5 MPa et suivi d'une décharge totale. Les essais sont réalisés avec une masse initiale d'environ 8 grammes d'argile en poudre précisément pesée et préalablement séchée à 40°C. L'injection de la solution a ensuite été réalisée à pression constante de manière à se placer dans les conditions de stockage conduisant à une infiltration une fois les déchets en place. L'infiltration a donc été imposée avec une pression d'injection constante en face supérieure de la galette d'argile de 0,3 MPa, tandis que la face inférieure est soumise à une même contrainte mécanique de 0,3 MPa. La mesure du volume de solution entrant dans la galette d'argile a été effectuée régulièrement, de même que celle de la déformation axiale de l'argile au cours de la saturation en solution puis tout au long des essais par lecture des comparateurs. Le percolat (lixiviat) a été récupéré dans des tubes inertes chimiquement de façon à obtenir une quantité suffisante de celui-ci à chaque prélèvement. Puis, pour chaque tube récolté, le pH est mesuré et les lixiviats sont analysés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) pour déterminer la concentration en cations.

Pour compléter cette approche, à la fin des essais, les galettes saturées en eau ou en solution de polluants métalliques ont été récupérées. La galette, à la fin de l'expérience, fait 40 mm de diamètre et à peu près 6 mm de hauteur. Une première partie de la galette va être imprégnée pour les analyses par microscopie électronique à balayage et microsonde électronique. L'échantillon doit en effet subir une imprégnation spécifique pour les argiles. L'échantillon est imprégné tout d'abord par une résine ARALDITE AY 105-1 mélangée avec un durcisseur HARDENER HY 991, séché à 90°C puis à 110°C jusqu'à ce que la masse de l'échantillon se stabilise. Ensuite, l'échantillon va subir une deuxième imprégnation sous vide avec une résine LR White Medium Grade Acrylic Resin. Cette dernière imprégnation nécessite 3 à 4 semaines de polymérisation. Enfin, l'échantillon est mis à l'étuve à 60°C pendant 5 jours pour sécher.

Une deuxième partie de la galette va être directement pesée à la sortie de la cellule œdométrique puis séchée à 110°C afin de mesurer la teneur en eau en sortie de l'œdomètre. Et la troisième partie est séchée à 40°C, broyée finement pour être analysée par DRX.

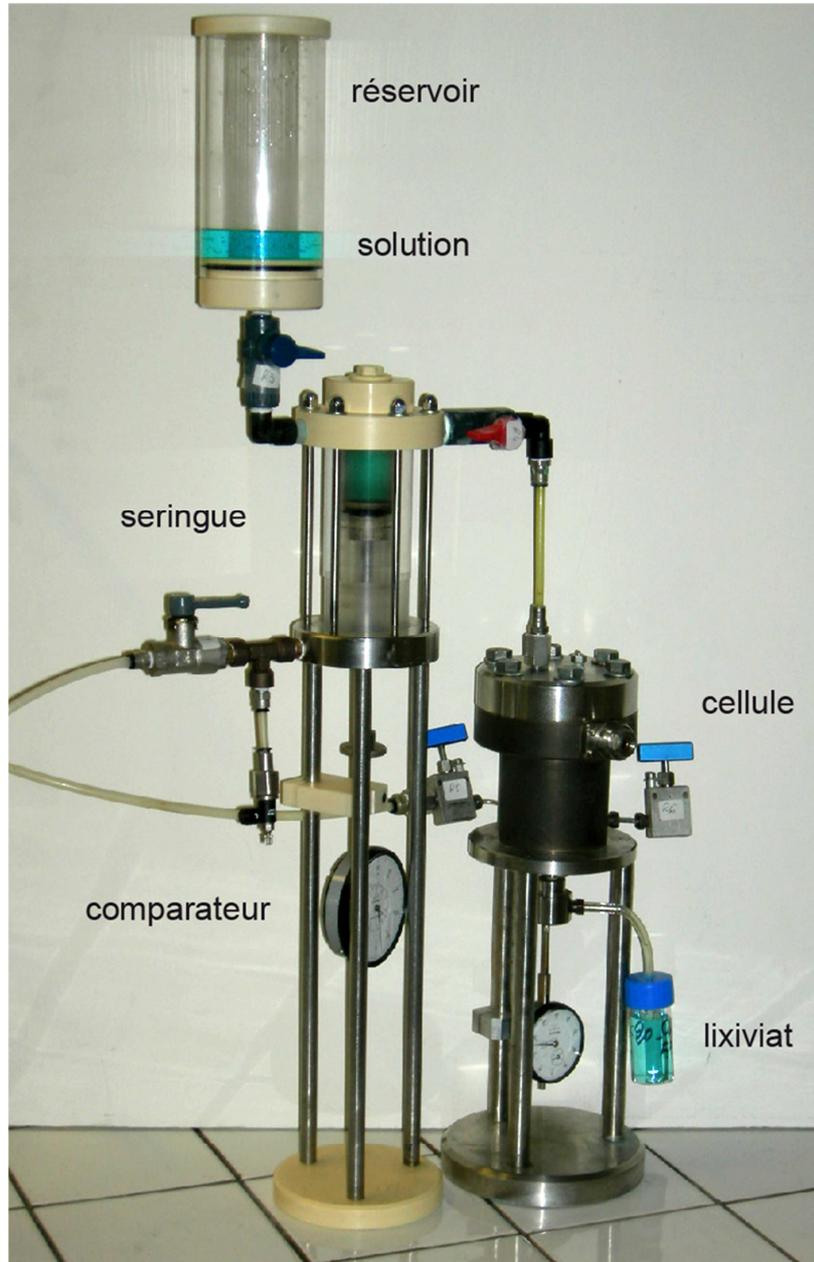


Figure 20 Photographie de la cellule œdométrique équipée du système d'injection sous pression (Jullien et Lecomte, 2000)

Les données récupérées avec les comparateurs permettent le calcul des volumes infiltrés en fonction du temps et par la suite de calculer le gradient hydraulique, et la conductivité hydraulique à saturation à partir de la loi de Darcy :

$$K = \frac{Q}{iS}$$

où K est la conductivité hydraulique (m/s), Q le débit (L/s), i le gradient hydraulique, S la section de la cellule (m<sup>2</sup>). Le gradient hydraulique i est obtenu par la formule

$$i = \frac{h}{e}$$

où h est la hauteur d'eau (30 m qui correspond à 0,3MPa), et e l'épaisseur finale de la galette d'argile en m.

### 3. Méthodes de caractérisation

#### 3.1 Capacité d'échange cationique

La Capacité d'Echange Cationique (CEC) désigne le nombre de charges des cations échangeables qui vont compenser la charge superficielle dans un matériau argileux. La CEC est une des propriétés fondamentales des minéraux argileux, particulièrement importante pour leur utilisation comme adsorbants, ce qui est le cas pour notre étude. Nous avons opté pour la méthode utilisant le complexe du triéthylènetétramine de cuivre [Cu(trien)]<sup>2+</sup> qui permet une détermination rapide et précise de la CEC (Ammann *et al.*, 2005).

Les échantillons de masses connues sont placés dans des tubes à centrifuger puis on ajoute 8 mL de solution de [Cu(trien)]<sup>2+</sup> à une concentration de 0,01 mol.L<sup>-1</sup> dans chaque tube. Ces tubes sont ensuite agités sur un agitateur à rouleaux de type Roller Mixer SRT1 durant 15 heures, puis centrifugés dans une centrifugeuse Hermle Z383 durant 15 minutes à 6 000 tours par minute. Les surnageants sont récupérés puis dosés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Le but est, ensuite, de déterminer la concentration exacte d'ions Cu<sup>2+</sup> dans la solution initiale et les concentrations en Cu<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> dans la solution surnageante récupérée après l'échange.

#### 3.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est un des outils les plus utilisés dans la caractérisation des minéraux argileux. Elle permet l'identification des phases argileuses, des minéraux associés (impuretés), des répartitions entre les phases et des empilements entre les feuillets. Cette méthode a été utilisée dans cette étude pour caractériser les argiles avant et après interaction et pour identifier les modifications structurales induites par ces interactions.

Cette technique est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Les rayons X proviennent de la désexcitation des atomes ionisés par interaction avec un rayonnement ou une particule. Ce processus d'interaction conduit à l'excitation et / ou l'ionisation des atomes de la matière. La désexcitation de l'atome conduit à l'émission d'électrons Auger ou de rayons X. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayons X spécifique

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X (figure 21). Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$d$  = distance inter réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

$\theta$  = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

$n$  = ordre de réflexion (nombre entier) ;

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

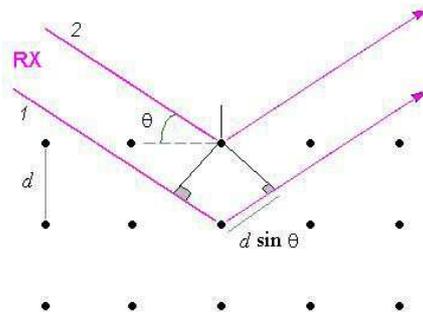


Figure 21 Diffraction des rayons X

### Conditions expérimentales

Le montage de diffraction des rayons X utilisé est un diffractomètre Thermo Electron ARL'XTRA équipé d'un détecteur solide Si(Li) refroidi par effet Peltier. Le goniomètre vertical ( $\theta : \theta$ ) soutient deux fentes de Sollers. Le rayonnement monochromatique irradiant les échantillons est produit par une anticathode de cuivre ( $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Un générateur d'humidité VTI RH 200 couplé à une chambre à atmosphère contrôlée Anton Paar HTK

1200R permet d'obtenir des conditions environnementales variables et définies. La température de l'échantillon et le degré d'humidité relative sont ainsi contrôlés. Les diffractogrammes ont principalement été obtenus à 30°C et 50% d'humidité relative après une période d'équilibre d'une heure avant les mesures. Les paramètres de mesure expérimentale sont un pas de  $0,05^\circ 2\theta$  avec un temps de comptage de 10 secondes.

Afin de pouvoir procéder à l'analyse par DRX, les échantillons d'argiles doivent être au préalable séchés, puis broyés. Avec la poudre ainsi obtenue, il faut remplir le porte échantillon de sorte que la surface de l'échantillon soit la plus plane possible. Le porte échantillon est ensuite placé sur son support fixe, hermétiquement refermé. Le tube à RX et le détecteur quand à eux sont mobiles, ils effectuent des rotations comprises entre  $0^\circ$  et  $160^\circ$ .

### 3.3 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la forme des surfaces d'énergie potentielle, les masses atomiques et par le couplage vibronique associé. La fréquence de vibration entre deux atomes A et B peut être assimilée à celui d'un oscillateur harmonique, donnée par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k_{AB}}{\mu_{AB}}}$$

où  $\bar{\nu}$  : la fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) ;

c : est la vitesse de la lumière ( $\text{cm/s}$ ) ;

$k_{AB}$  est la constante de force de la liaison AB et  $\mu_{AB}$  est la masse réduite du couple d'atomes AB avec

$$\mu_{AB} = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. L'examen de la lumière transmise indique la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. On peut le faire avec un faisceau monochromatique, avec une modification de la longueur d'onde dans le temps, ou en utilisant un instrument à transformée de Fourier afin de mesurer toutes les mesures d'onde simultanément. Pour la technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de

Fourier (IRTF), au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre. Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive). Cette méthode a été utilisée pour étudier l'effet des tampons organiques utilisés pour fixer le pH sur l'adsorption des métaux par l'argile.

### ***Conditions expérimentales***

Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées grâce à un spectromètre Nicolet Magna-IR 760 à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr. Le rayonnement infrarouge est fourni par un filament de SiC de type Globar. Deux configurations du spectromètre sont possibles :

- 1- analyse de l'échantillon sous la forme d'une pastille : l'échantillon est mélangé avec une quantité donnée de KBr et pressé sous forme d'une pastille puis analysé.
- 2- étude directe sous microscope: les échantillons sont broyés et la poudre est placée sur la fenêtre de NaCl sous le microscope.

Avant et pendant la mesure, les chambres du spectromètre et le microscope sont purgés à l'air sec comprimé pour enlever la plupart des H<sub>2</sub>O et le CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. La zone de l'échantillon analysé est un faisceau de 100 µm de diamètre sous le microscope Cassegrain d'objectif 15 X. Les conditions d'acquisition se font par accumulation de 128 scans d'une seconde avec 2 cm<sup>-1</sup> de résolution sans corrections CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. La plage de longueur d'ondes étudiées varie de 650 à 4000 cm<sup>-1</sup>.

### **3.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de

l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

### *Conditions expérimentales*

Le microscope utilisé est un JSM – 6400 de JEOL équipé d'une colonne avec un filament à tungstène. La tension d'accélération est variable entre 0,2 et 40 kV, la distance de travail varie de 48, 39, 25, 15 ou 8 mm et les diaphragmes varient de 50, 70, 110 et 170 microns. La résolution d'une image à 35 kV et à une distance de travail de 8 mm est de 10 nm. Le grossissement maximal est de 300 000 X. Les échantillons ont été déposés sur un porte échantillon en laiton, avec du scotch carboné puis métallisés au carbone. Les analyses ont été faites à 20 kV et 100 nA, avec un diaphragme de 50  $\mu\text{m}$  et une distance travail de 8 mm.

## **3.5 Microsonde électronique**

La microsonde électronique est un outil d'analyse non destructif qui permet de déterminer la composition d'une phase (minérale ou autre). La microsonde présente au laboratoire est une Cameca SX50 équipée de 5 spectromètres couplés au microscope, permettant de déterminer plusieurs éléments en un laps de temps court. Lors des analyses, le faisceau ponctuel d'électrons est accéléré par une tension de 15 kV et une intensité de 6 nA. Dans le cadre de cette étude, les éléments qui ont été analysés sont Si, Al, Na, Ca, Mn, Fe, K, Zn et Pb.

## **3.6 Les analyses chimiques des solutions**

### **3.6.1 Analyse par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)**

Les dosages sont effectués sur les solutions initiales et les filtrats, pour les polluants métalliques ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) ainsi que pour les cations majeurs ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ...).

Le principe de l'appareil est simple: un faisceau lumineux issu d'une lampe à cathode creuse traverse une flamme dans laquelle l'élément que l'on souhaite doser se trouve à l'état atomique. Ce faisceau lumineux est ensuite focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur, sélectionnant ainsi une longueur d'onde très étroite. C'est l'intensité du spectre lumineux obtenu, ou absorbance, qui permet de déterminer les concentrations de l'élément considéré.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à flamme et à four graphite de type Z-8100 Polarized Zeeman HITACHI. Le spectromètre à flamme a été utilisé pour mesurer les fortes concentrations (de l'ordre des mg/L) tandis que l'atomiseur graphite a permis la mesure des

faibles concentrations (de l'ordre des  $\mu\text{g/L}$ ). Avant de procéder à l'analyse par SAA, il faut diluer les échantillons selon des facteurs de dilution permettant aux concentrations obtenues de correspondre à la gamme d'étalonnage de l'appareil. Une goutte d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) est ajoutée aux solutions diluées afin d'éviter d'éventuelles précipitations.

# Chapitre 4

## Modélisation géochimique

---

### 1. Introduction

Dans le domaine de la protection de l'environnement, prédire l'évolution des systèmes géochimiques est un des défis majeurs. Pour atteindre cet objectif, la modélisation est un outil précieux qui peut être utilisé pour acquérir une plus grande compréhension des processus physico-chimiques à la fois à interpréter les expériences en laboratoire et les données de terrain ainsi que de faire des prédictions à long terme des comportements géochimiques.

Les trois dernières décennies ont vu une explosion du nombre de programmes de simulations qui sont disponibles pour la modélisation. Ce développement est généralement en relation avec les progrès de techniques numériques pour résoudre des problèmes mathématiques complexes ainsi que l'amélioration de la vitesse, de la capacité de calcul, et l'accessibilité générale des ordinateurs.

Les programmes de simulation ont été initialement appliqués à la compréhension de questions fondamentales dans les milieux aquatiques, les problèmes de pollution des eaux de surface, et l'évaluation des processus diagénétiques (impliquant la formation naturelle et l'altération des roches). Cependant durant ces dernières années, ces programmes ont été de plus en plus appliqués à l'analyse des problèmes environnementaux impliquant les eaux souterraines. Prise de conscience croissante des dangers environnementaux potentiels causés par des activités telles que l'exploitation minière, le stockage géologique des déchets, et les déversements chimiques ont engendré un intérêt dans la capacité à anticiper des scénarios de pollution et les stratégies de gestion de la conception pour la minimisation des impacts environnementaux.

Les compétences dans la modélisation géochimique résident souvent dans la capacité à identifier les processus qui sont de première importance et de ceux qu'on peut négliger en testant plusieurs cas et scénarios. Certains des processus qui peuvent jouer un rôle important dans le transport de contaminants sont illustrés dans la figure 22.

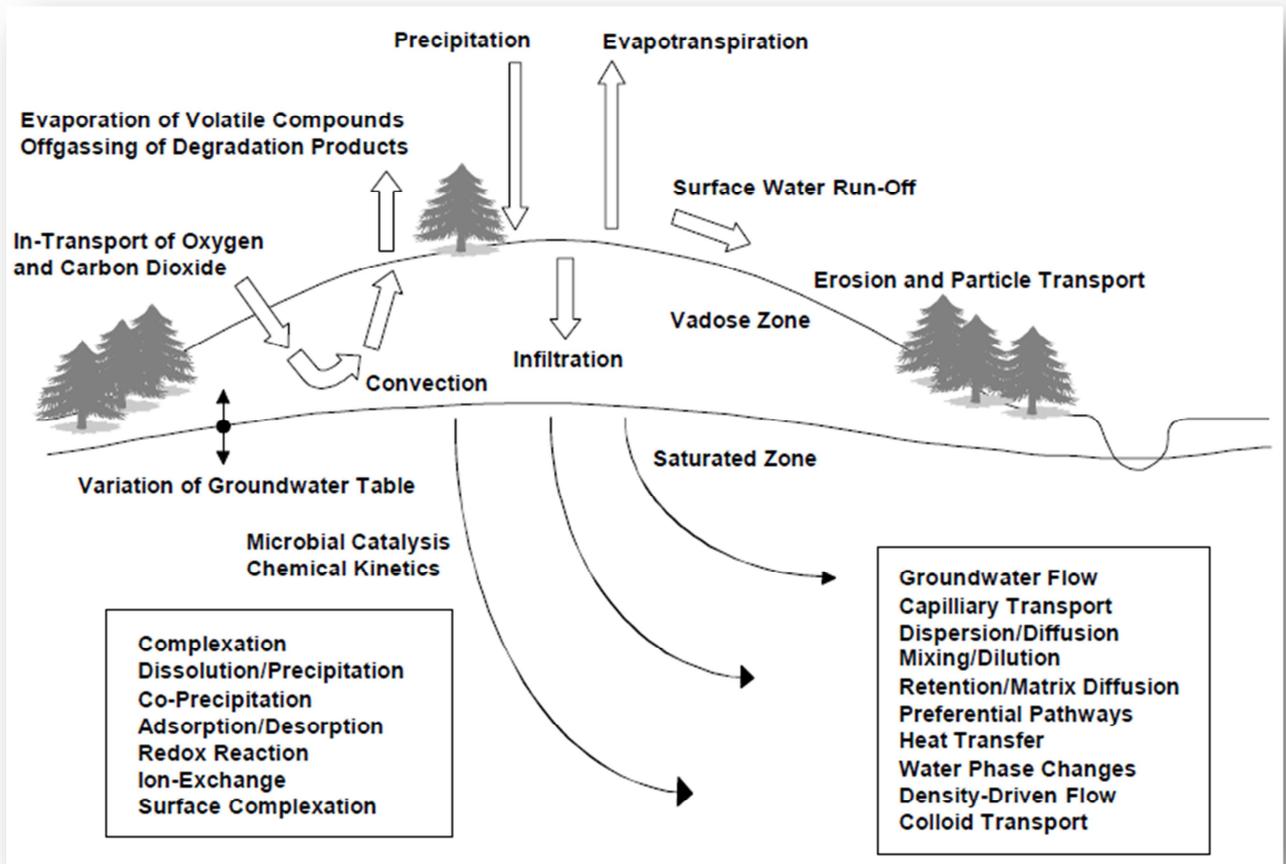


Figure 22 Diagramme conceptuel illustrant les processus qui peuvent être importants dans les problèmes de contamination des eaux souterraines (modifié de Höglund, 1994)

Tous les modèles géochimiques sont basés sur des principes de conservation de la masse. Ces modèles peuvent être généralement classés en deux catégories distinctes.

- ◆ Les modèles qui ne tiennent pas compte du processus de transport et qui sont considérés comme des modèles de réaction géochimique ou modèles de batch simplement.
- ◆ Les modèles qui considèrent à la fois les processus de transport et de réactions géochimiques sont appelés des modèles de transport et de réaction couplés.

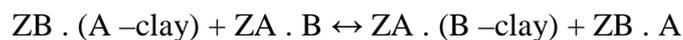
Les deux types de modèles seront considérés au cours de cette études pour modéliser les expériences en batch et les expériences d'infiltrations sous pression tout en tenant compte de l'aspect chimique de rétention de polluants métalliques.

## 2. Les principales réactions dans la modélisation géochimique

Le terme 'adsorption' se réfère à l'adhésion d'un produit chimique à la surface du solide. L'absorption suggère que le produit chimique est repris dans le solide et l'échange implique le remplacement d'un produit chimique par un autre à la surface du solide (Appelo and Postma, 2005). Les aquifères sont de plus en plus exploités et pollués, la qualité de l'eau change, mais cette qualité peut évoluer grâce à l'échange cationique de l'aquifère avec l'eau. En effet, Les surfaces solides peuvent agir comme adsorbants, les phases solides à grande surface spécifique adsorbent beaucoup. La capacité d'adsorption dépend de la taille des grains, et est donc liée à la quantité des argiles ( $< 2\mu\text{m}$ ), à la matière organique (%  $C_{\text{orga}}$ ), et aux oxydes. Cependant, il est parfois difficile de séparer la sorption des autres types de réactions impliquant les solides comme la précipitation et la dissolution (Appelo and Postma, 2005).

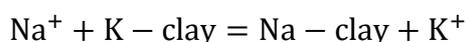
Les minéraux argileux comme les smectites possèdent des cations hydratés dans l'espace interfoliaire qui peuvent circuler librement dans la solution et être échangés par d'autres ions. Par exemple, les montmorillonites ont une charge d'inter feuillet entre 0,3e et 0,6e (e : charge d'un électron) par demi-maille.

Les surfaces des feuillets d'une montmorillonite sodique portent une charge négative permanente résultant de la substitution isomorphe des cations par des cations de faible valence, par exemple un cation divalent (ex:  $\text{Mg}^{2+}$ ) pour un trivalent (ex:  $\text{Al}^{3+}$ ) dans les couches octaédriques. La neutralité de charge est maintenue par la présence de cations en solution dans l'espace interfoliaire, qui peuvent ensuite s'échanger avec les cations en solution. La rétention par échange cationique est caractérisée par une forte dépendance à la concentration d'électrolytes de fond, une dépendance faible sur le pH et une sorption linéaire (Bradbury and Baeyens, 1997).



où B est le cation dans la phase aqueuse et ZB sa valence et A est le cation dans l'espace interfoliaire de l'argile et ZA sa valence.

Par exemple, pour un échange cationique d'un cation  $\text{Na}^+$  par  $\text{K}^+$ , la réaction est la suivante

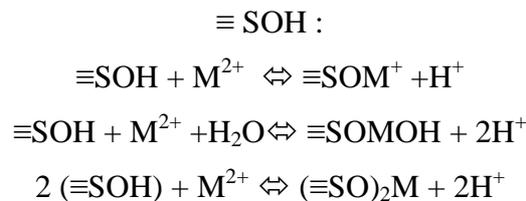


Et le coefficient de partage des espèces est donné par la loi d'action de masse:

$$K_{Na/K} = \frac{[Na - clay][K^+]}{[K - clay][Na^+]}$$

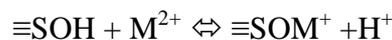
L'adsorption de radionucléides sur les bords des feuillets présente une forte dépendance au pH et une faible dépendance à l'égard de la force ionique, cette adsorption est compatible avec un mécanisme de complexation de surface (Greenland and Mott, 1978; Stumm and Morgan, 1981; Sposito, 1984). Les sites d'adsorption sont des groupements hydroxyles de surface ( $\equiv\text{SOH}$ , S représente les atomes de silicium ou d'aluminium), situés le long des bordures de feuillets d'argile (voir chapitre précédent « état de l'art: les phyllosilicates»). Les sites de surface amphotères peuvent subir une protonation ( $\equiv\text{SOH}_2^+$ ) en milieu acide ou une déprotonation ( $\equiv\text{SO}^-$ ) en milieu basique.

Les mécanismes d'adsorption impliquent une série de phénomènes qui peuvent modifier la répartition des polluants entre les phases constituantes et des interfaces du système sous-sol. Les cations métalliques ( $M^{2+}$ ) peuvent être adsorbés sur les sites de surface disponibles



Les groupes hydroxyles de surface ( $\equiv \text{SOH}$ ) subissent des réactions de protolyse qui génèrent une charge de surface dont la valeur varie avec le pH, mais il existe une valeur maximale égale au nombre de sites de liaisons. Un terme coulombien, fixé par la théorie de la double couche, est utilisé pour modéliser le constant changement de l'acidité apparente de surface en fonction de pH (Bradbury and Baeyens, 1997).

Les équations d'action de masse décrivant la réaction de complexation de surface des espèces cationiques, par exemple pour un cation bivalent  $M^{2+}$ , s'écrivent de la façon suivante

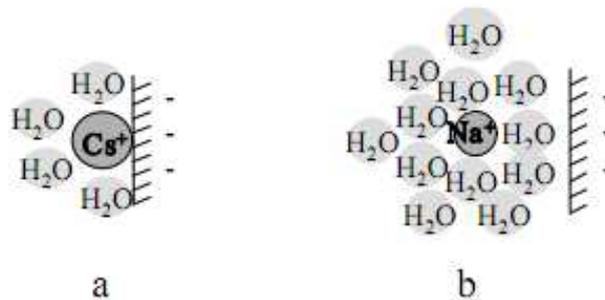


La constante de complexation intrinsèque  $K_{int}(M)$  est définie ainsi:

$$K_{int}(M) = \frac{[\equiv \text{SOM}^+].\{H^+\}}{[\equiv \text{SOH}].\{M^{2+}\}} \exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right)$$

où [...] représente la concentration, {...} les activités et  $\exp\left(\frac{F\Psi}{RT}\right)$  est le terme électrostatique avec la constante de Faraday  $F$  ( $C \text{ mol}^{-1}$ ),  $\Psi$  le potentiel de surface (V),  $R$  la constante molaire des gaz ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), et  $T$  la température (K).

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse (cations métalliques, molécules par exemple) peuvent se classer en deux grandes catégories, de manière analogue aux complexes formés uniquement en solution aqueuse. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (figure 23).



**Figure 23 a: Complexe de sphère interne. b: Complexe de sphère externe.**

Les sphères de complexation internes sont normalement plus importantes que les sphères externes pour les cations métalliques divalents adsorbés par les sites de bordures (Guerra *et al.*, 2008).

Bien que différents modèles aient été proposés au cours des 20 dernières années pour décrire ce processus de complexation de surface, la plupart ont été développés spécifiquement pour les oxydes et tous sont essentiellement basés sur les mêmes concepts fondamentaux. L'un des modèles les plus simples est le modèle de la double couche diffuse (DDL) décrit par Huang and Stumm (1973), qui présente l'avantage d'avoir moins de paramètres réglables que la plupart des modèles comparables. Dans le modèle de DDL, l'interface oxyde-eau est décrite en termes de doubles couches, une couche de surface à laquelle tous les ions adsorbés sont spécifiquement assignés et une couche diffuse comprenant des contre-ions en solution (non spécifique des ions adsorbés) (Baeyens and Bradbury, 1997). La distribution d'ions dans la couche diffuse est décrite par la théorie de Gouy-Chapman qui donne une relation entre la densité de charge de surface et le potentiel de surface:

$$\sigma = 0.1174 \cdot C^{1/2} 2 \sinh(Z\Psi \cdot 19.46)$$

Où  $\sigma$  est la densité de charge de surface ( $C.m^{-2}$ ),  $C$  la concentration de l'électrolyte (M),  $Z$  la valence de l'électrolyte, et  $\Psi$  le potentiel de surface (V). Il convient de noter que même dans les systèmes d'oxydes, la densité de charge de surface  $\sigma$  est souvent mal connue en

raison des incertitudes liées à la valeur de la surface (voir par exemple, Dzombak and Morel, 1990). Pour les minéraux argileux, cette incertitude est beaucoup plus grande.

## **2.1 Description thermodynamique de la complexation de surface selon Sposito (1983)**

Les réactions chimiques entre un solide d'oxyde ou d'hydroxyde en contact avec une solution aqueuse d'électrolyte peuvent être décrites uniquement en terme thermodynamique, si les méthodes expérimentales existent pour déterminer le nombre de moles des réactifs à l'équilibre. Cependant, la description thermodynamique de ces équilibres chimiques est en fait une théorie des mélanges formulée indépendamment de ces mécanismes spécifiques obtenus. En particulier, la nature détaillée des complexes de surface (par exemple, la sphère intérieure ou sphère extérieure) ne joue aucun rôle dans la description thermodynamique.

Les modèles de complexation de surface dans l'interface oxyde-solution aqueuse peuvent être interprétés comme des cas particuliers du modèle van der Waals. Dans ce modèle de complexation de surface, les espèces de surfaces chargées réagissent mutuellement grâce à un champ de force moyen résultant de forces différentes projetées par les forces de Coulomb. Le coefficient de l'activité rationnelle d'une espèce de surface, selon le modèle de van der Waals, diffère de valeur en raison des changements du potentiel total d'énergies provoquées par le remplacement d'un groupement hydroxyle de surface avec un complexe de surface. Le rapport des coefficients d'activité rationnelle qui relie la constante d'équilibre conditionnel avec le constante d'équilibre thermodynamique ainsi dépendra d'un champ électrique moyen créé par l'ensemble des complexes des espèces chargées. C'est cet effet qui provoque la dépendance des constantes d'équilibre conditionnel sur la charge de surface dans les modèles de complexation de surface.

## **2.2 Les mécanismes d'adsorption et les différents sites selon Bradbury and Baeyens (1997)**

Dans de nombreux systèmes argile-métal, on a constaté que l'adsorption varie d'une manière non linéaire avec la concentration à l'équilibre de l'élément adsorbé (Ghayaza *et al.*, 2011). Pour une description des processus d'adsorption non linéaires, il faut prendre en compte que la condition minimale pour la sorption d'une seule espèce exige au minimum deux types de

site avec des propriétés différentes, des affinités différentes ou avec des énergies différentes. Lorsque les surfaces d'oxydes métalliques sont examinées à l'échelle atomique, il y a des preuves spectroscopiques qui mettent en évidence un certain nombre de surfaces différentes avec des groupes hydroxyles présentant des acidités différentes (par exemple, Schindler and Stumm, 1987). Dans la réalité, il peut donc exister tout un spectre de types de sites ayant des propriétés acide/base différentes et des affinités de sorption différentes également. Pour prendre en compte ceci, on considère dans le modèle que la complexation de surface résulte principalement de deux types de groupes hydroxyles de surface ( $\equiv\text{SOH}$ ). Les sites dits «forts» (notés  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$ , avec <sup>S</sup> pour «strong») ont une faible capacité mais une forte affinité d'adsorption. Par exemple, Bradbury and Baeyens (2002) ont montré que l'absorption de l'euporium dans la montmorillonite calcique à de faibles concentrations est réalisée d'abord par les sites forts puis par les sites faibles. La dépendance au pH de l'adsorption sur les sites de bordure de feuillets d'argile est liée à ces sites forts. Le deuxième type de sites, dits «faibles» (notés  $\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}$ , avec <sup>w</sup> pour «weak») ont une plus grande capacité, mais une affinité d'adsorption beaucoup plus faible. Les interprétations basées sur l'hétérogénéité des sites sont généralement plus utilisées dans la littérature et c'est cette approche qui a été choisie pour cette étude.

### 3. L'approche de notre étude

#### 3.1 Explication de la démarche

La modélisation de n'importe quel scénario ne mène pas à une solution unique mais les possibilités sont plus limitées lorsque de nombreuses données de terrain sont acquises. Nordstrom (2004) a récapitulé les avantages et les limites de la modélisation géochimique comme suit :

##### *Avantages*

- Fournir un aperçu des probables conditions futures.
- Déterminer les variables les plus importantes dans la détermination des conditions futures.
- Évaluer les effets d'approches alternatives.
- Évaluer les effets potentiels des paramètres incertains.
- Établir des objectifs et tester les conditions par des études de terrain et de laboratoire.
- Intégrer les informations disponibles.

*Limites*

- Les données en entrée peuvent être insuffisantes.
- La modélisation peut être stimulante mais les résultats peuvent être mal interprétés.
- L'incertitude et la variabilité des résultats.
- La différence entre les conditions modélisées et réelles de terrain.

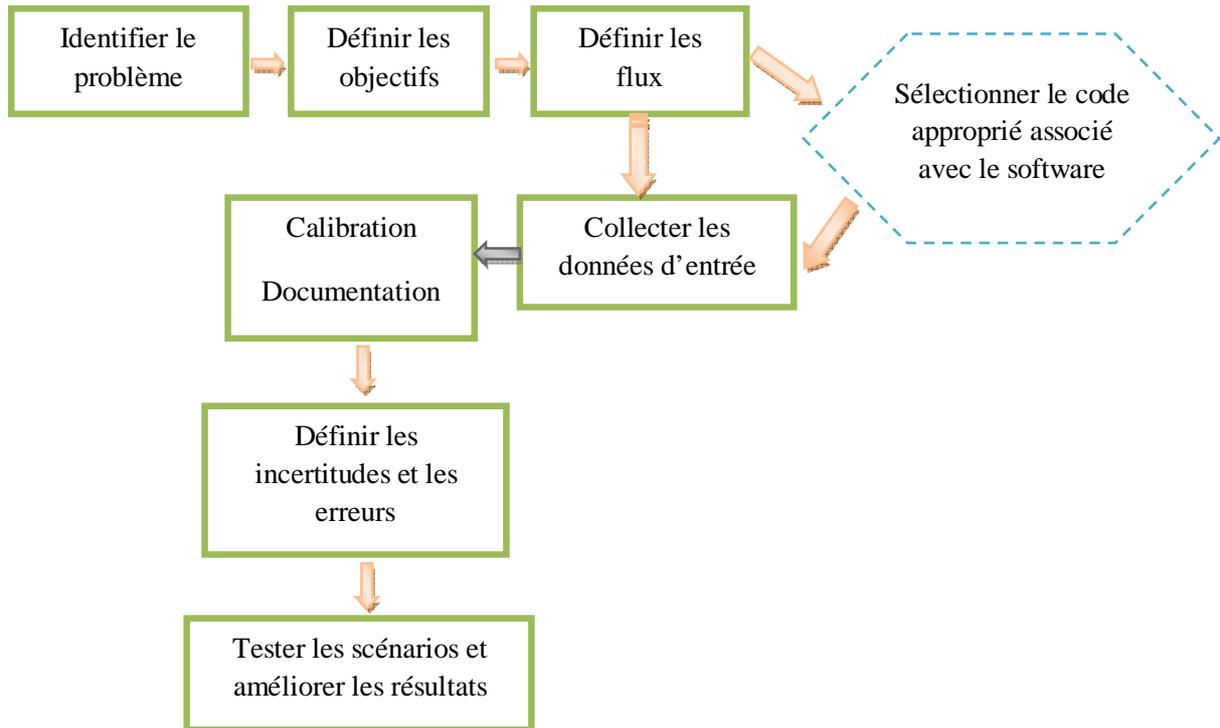


Figure 24 Schéma explicatif des processus de modélisation d'un essai géochimique

La démarche adoptée dans notre étude est schématisée dans la figure 24. Lors d'un essai de modélisation d'un système géochimique, il est important de commencer par clarifier les objectifs et les attentes de cette modélisation. Il est ainsi possible de se concentrer sur les principaux enjeux et de commencer à identifier les processus qui sont susceptibles de contrôler le comportement d'un système géochimique. En outre, les réponses à ces questions peuvent donner des indications sur l'approche de modélisation, qui semble la plus appropriée pour la tâche à accomplir.

Pour cette étude, l'approche consiste de modéliser les expériences d'adsorption et d'infiltration sur les montmorillonites en utilisant un modèle d'adsorption, un code de calcul, des données thermodynamiques adaptées à nos expériences et les réactions chimiques et bien

sûr les résultats obtenus expérimentalement, afin de comparer la simulation et les données expérimentales. Une fois le modèle validé par les données expérimentales, ce dernier nous permettra de définir les mécanismes d'adsorption qui entrent en jeu dans nos conditions expérimentales. Cette modélisation nous permet aussi de simuler le comportement de l'infiltration des polluants métalliques dans une argile compactée à long terme et prédire la durabilité des performances géochimiques et hydrauliques des argiles.

### 3.2 La problématique

La présente étude vise à caractériser leurs propriétés d'adsorption et de les modéliser pour objectif de reproduire les conditions chimiques d'un lixiviat jeune ( $\text{pH} = 5$ ) et intermédiaire ( $\text{pH} = 7$ ) afin de comprendre les mécanismes d'interaction entre les montmorillonites et les polluants métalliques (Pb et Zn) en variant sur quelques paramètres tels que le pH, la concentration du polluant dans le lixiviat, la nature du cation interfoliaire ainsi que la présence de molécules organiques (acide acétique et acétate de sodium).

La modélisation géochimique couplée avec le transport unidirectionnel pour les expériences d'infiltration sous pression nous permettra surtout de prédire à long terme la durabilité des performances hydrauliques et chimiques des barrières argileuses.

### 3.3 Le code de calcul

Le code de calcul utilisé pour notre modélisation géochimique est la version 2 de PHREEQC. Ce code est utilisé pour simuler des réactions chimiques et du transfert dans des eaux naturelles et polluées. PHREEQC est un programme écrit en langage C par Parkhurst and Appelo (1999), il est diffusé par l'US Geological Survey. Les premières versions remontent à 1990 (PHREEQE, Parkhurst *et al.*, 1990). PHREEQC est en constante amélioration. Aujourd'hui, il dispose d'une interface intuitive sous Windows. Son code source est gratuit et disponible sur internet ([http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/)).

Il permet notamment :

- de calculer la spéciation des espèces chimiques dans une solution aqueuse ainsi que les indices de saturation des minéraux ;
- de simuler pour les gaz, les phases solides et aqueuses, à différentes températures, des réactions chimiques (précipitation, dissolution...) en batch ou avec du transport unidirectionnel (convection, dispersion) ;
- de tenir compte de lois cinétiques dans certaines réactions ;

- de simuler des réactions de surface (adsorption et complexation) ;
- d'utiliser également certains isotopes :  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S}$  et  $^{87}\text{Sr}$ .

PHREEQC peut également simuler du transfert unidirectionnel (1D) ou être couplé à un modèle de transfert. Toutes les capacités et la plupart du code de calcul de la version 1 de PHREEQC ont été conservées dans la version 2 mais plusieurs nouvelles capacités ont été ajoutées :

- Cinétique des réactions contrôlées,
- Equilibre solide-solution,
- Equilibre d'un volume fixé en phase gazeuse,
- Variation du nombre de sites d'échange ou sites de complexation de surface dans une proportion d'un minéral
- Diffusion ou dispersion dans un transport 1D,
- Transport 1D couplé avec la diffusion dans les zones stagnantes et dynamiques

Pour toutes ces raisons, on a choisi ce code de calcul qui répond aux exigences de notre modélisation (Parkhurst and Appelo, 1999).

### 3.4 Collecte des données

Différents modèles d'adsorption basés sur l'échange cationique et/ou des mécanismes de complexation de surface ont été développés. Bradbury and Baeyens (1997) ont choisi le modèle de la double couche diffuse (DDL) décrit par Stumm and Morgan (1981) pour développer le modèle de protolyse de deux sites sans terme électrostatique (modèle 2SPNE). Ce modèle empirique 2SPNE, a été construit en ajustant les données de titration et d'adsorption du métal (zinc) dans une montmorillonite sodique (Baeyens and Bradbury, 1997). La capacité totale de sites  $\equiv\text{SOH}$  pour la montmorillonite sodique, déterminée par des expériences de titration, est de 0,08 mole de sites par kilogramme d'argile.

A partir des résultats de titration et de la modélisation 2SPNE, Bradbury and Baeyens (1997) ont déduit les valeurs fixes pour les capacités des sites notées  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$  et  $\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}$  (respectivement pour les sites forts et pour les sites faibles) et les constantes de protolyse pour la montmorillonite Na-SWy2 (tableau 7).

Tableau 7 Résumé des types de sites et de leurs capacités dans une montmorillonite Na-SWy2

Les types de sites	les capacités des sites (moles .kg-1)
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$	0,002
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}$ (total de sites faibles)	0,08
Réactions de complexation de surface	log Kint
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}_2^+$	4,5
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}_2^+$	4,5
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{O}^- + \text{H}^+$	-7,9
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{O}^- + \text{H}^+$	-7,9

Pour la modélisation du transport unidimensionnel, la description des paramètres entrant dans le code de calcul sera faite dans le chapitre 7 sur la modélisation géochimique couplée au transport 1D des expériences d'infiltration sous pression.

### 3.5 Adaptation des données expérimentales

L'approche a consisté à modéliser l'adsorption du plomb ou du zinc dans l'argile Na-SWy2 ou Ca-SWy2 dans les mêmes conditions que nos expériences en batch. Pour cela, la valeur mesurée de la CEC de Na-SWy2 ou de Ca-SWy2 a été incorporée dans le code, ainsi que le fond ionique, la concentration initiale du métal dans la solution, le rapport solide/liquide, et la valeur fixe du pH. Les coefficients de sélectivité des réactions d'échange Zn-Na et Zn-Ca, déterminés par Bradbury and Baeyens (1997, 1999), ont été inclus dans le code pour le modèle d'échange cationique et les réactions de complexation de surface du zinc, respectivement avec les montmorillonites sodique et calcique.

Contrairement au zinc, peu de données thermodynamiques sont disponibles pour le plomb dans la littérature.

### **3.6 Test du modèle**

L'étape suivante consiste à tester le modèle et à comparer la simulation obtenue avec les résultats expérimentaux. Cette étape permet de voir si le modèle reproduit bien les données expérimentales et de détecter les limites de la modélisation. Le fait de tester plusieurs paramètres permet de faire la différence entre les paramètres qui influent vraiment sur les résultats et les paramètres secondaires.

### **3.7 Amélioration de la simulation**

La dernière étape vise à trouver la meilleure corrélation possible pour représenter au mieux les résultats expérimentaux, Pour atteindre cet objectif, on fait varier certains paramètres d'entrée du modèle, Cet ajustement est d'autant plus nécessaire quand certains paramètres thermodynamiques ne figurent pas dans les bases de données de la littérature (exemple des réactions d'interactions entre le plomb et les smectites : voir chapitre 5.

---

# Partie 4 :

# Résultats

---

# Chapitre 5

## Résultats des essais en batch

### 1. Optimisation du protocole expérimental et les erreurs analytiques rencontrées

#### 1.1. Les expériences préliminaires

Les expériences préliminaires étaient fixés à un rapport solide/liquide de 100mg/40mL suivant la démarche adoptée par Auboiron (1998). La concentration de la solution du polluant métallique était de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> correspondant à la concentration maximale de zinc détectée dans les lixiviats ( $1,5 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) selon Christensen *et al.* (2001).

La solution contenant le polluant est une solution tampon saline. Afin d'avoir une solution de force ionique I constante, une solution saline de CaCl<sub>2</sub> ou NaCl est ajoutée en excès. La force ionique est du même ordre de grandeur que la concentration en sel de cette solution, soit  $4 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> mais légèrement supérieure pour mettre les cations Ca<sup>2+</sup> ou Na<sup>+</sup> en excès dans la solution. Le tampon, pour obtenir un pH égal à 5, est composé d'une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium. Ces composés à faible concentration, d'après une étude réalisée par Bradbury *et al.* (2009), n'interagissent pas avec le polluant métallique présent en solution. La composition de la solution tampon est reportée dans le tableau 8.

Tableau 8 Composition de la solution tampon de pH égal à 5

Réactif	Formule	Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	0,01
Acétate de sodium	CH <sub>3</sub> COONa	0,03
Chlorure de calcium	CaCl <sub>2</sub>	0,02
Nitrate de plomb	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,01

Le temps d'agitation était fixé à 2 heures. Il est suffisant car d'après Brigatti *et al.* (1995), la totalité de l'adsorption a lieu dès la première demi-heure. Après agitation puis centrifugation pendant 15 minutes à une force relative de centrifugation de 4500 g, les solutions sont filtrées à l'aide d'un filtre de diamètre 0,22 µm pour éliminer la fraction argileuse puis sont dosées par SAA.

Les résultats des mesures par SAA sont obtenus en ppm (ou  $\text{mg.L}^{-1}$ ). Afin de les exploiter, les concentrations sont converties en  $\text{mol.L}^{-1}$  puis en meq (milliéquivalent). Les concentrations en meq permettent de calculer le taux d'adsorption du métal par l'argile. Les résultats des mesures ainsi que les calculs ont été reportés en annexe.

**Tableau 9 Résultats du zinc adsorbé par différents types d'argiles**

	<b>[Zn] adsorbé en meq</b>	<b>% Zn adsorbé</b>
<b>Na-SWy2</b>	0,027	3,45
<b>Ca-SWy2</b>	0,009	1,21
<b>Na-MMT</b>	0,047	5,94
<b>Ca-MMT</b>	0,010	1,27

Les résultats montrent que le pourcentage du zinc adsorbé dans une argile sodique est plus important que celui adsorbé par une argile calcique, que ce soit pour la montmorillonite naturelle (SWy2) ou de synthèse (MMT) (tableau 9). Ce résultat est en accord avec la littérature (Bradbury and Baeyens, 2002; Gaskova and Bukaty, 2008).

On remarque aussi que l'argile de synthèse échangée sodique a une meilleure rétention du zinc que l'argile sodique naturelle. Pour l'argile calcique, on ne remarque pas de différence significative du taux de zinc adsorbé par les deux types d'argiles.

**Tableau 10 Résultats du plomb adsorbé par différents types d'argiles**

	<b>[Pb] adsorbé en meq</b>	<b>% Pb adsorbé</b>
<b>Na-SWy2</b>	0,036	4,3
<b>Ca-SWy2</b>	0,013	1,5
<b>Na-MMT</b>	0,074	8,9
<b>Ca-MMT</b>	0,054	6,4

Les résultats de l'adsorption du plomb montrent une fois de plus que les smectites sodiques naturelle et de synthèse offrent une meilleure adsorption que les smectites calciques. Comme pour le zinc, la montmorillonite de synthèse sodique a une meilleure capacité d'adsorption que son homologue naturelle.

On remarque aussi que l'argile calcique de synthèse adsorbe mieux (4 fois plus) le plomb que l'argile calcique naturelle alors qu'avec le zinc la différence d'adsorption n'était pas significative.

On ne peut pas avancer des conclusions sans répéter les expériences et voir la reproductibilité des résultats. Pour cela, les mêmes expériences ont été refaites sur SWy-2 dans les mêmes conditions et les résultats sont résumés dans le tableau 11.

**Tableau 11 Résultats du zinc et du plomb adsorbés par Ca-SWy2 et Na-SWy2**

	[Zn] adsorbé en meq	% Zn adsorbé	[Pb] adsorbé en meq	% Pb adsorbé
Na-SWy2	0,06	7,85	0,05	7,46
Ca-SWy2	0,03	4,43	0,04	5,51

Les résultats obtenus ne correspondent pas aux résultats des premières expériences faites (tableaux 9 et 10). Même si on a une cohérence dans les résultats, on a une différence du taux du métal adsorbé qui reste importante.

## 1.2 Détermination expérimentale du rapport solide/liquide

La mauvaise reproductibilité des résultats, obtenue lors des dosages par spectrométrie d'absorption atomique, peut être attribuée au rapport solide / liquide (S/L), qui semblait trop faible, c'est-à-dire qui présentait une trop grande quantité de liquide par rapport à la quantité d'argile. On a donc fait varier les quantités de liquide et de solide afin de déterminer quel rapport S/L donne les meilleurs résultats.

### 1.2.1 Variation du rapport S/L

#### 1.2.1.1 Isothermes d'adsorption

Pour étudier les effets de la variation du rapport S/L sur la fixation des polluants métalliques par les argiles, la montmorillonite naturelle Ca-SWy2 et le plomb ont été choisis. Le rapport S/L peut être modifié de deux façons : (1) en fixant le volume, soit le paramètre L, et en faisant varier la masse d'argiles, soit le paramètre S, ou (2) en fixant le paramètre S et en faisant varier le paramètre L. Les différents rapports utilisés sont reportés dans le tableau 12.

Tableau 12 Différents rapports solide / liquide utilisés pour les manipulations en batch

S = 100 mg et L varie			S = 200 mg et L varie			L = 30 mL et S varie		
L (mL)	S (mg)	S/L	L (mL)	S (mg)	S/L	L (mL)	S (mg)	S/L
10	100	10	20	200	10	30	60	2
20	100	5	30	200	6,66	30	80	2,67
30	100	3,33	40	200	5	30	100	3,33
35	100	2,86	65	200	3,08	30	200	6,7
40	100	2,5	70	200	2,86	30	300	10
						30	400	13,3
						30	500	16,7

Chaque rapport et chaque mesure en spectrométrie d'absorption atomique ont été au minimum dupliqués. Lorsque les mesures en SAA présentaient une mauvaise reproductibilité, les mesures ont été triplées.

Les résultats des mesures ainsi que les calculs ont été reportés en annexe. Une fois ces taux calculés, ils sont reportés dans les graphiques ci-après (figure 25), en fonction du rapport S/L. Ont également été reportés sur ces graphiques les minima et maxima obtenus pour chaque mesure, sous la forme de barres d'erreurs.

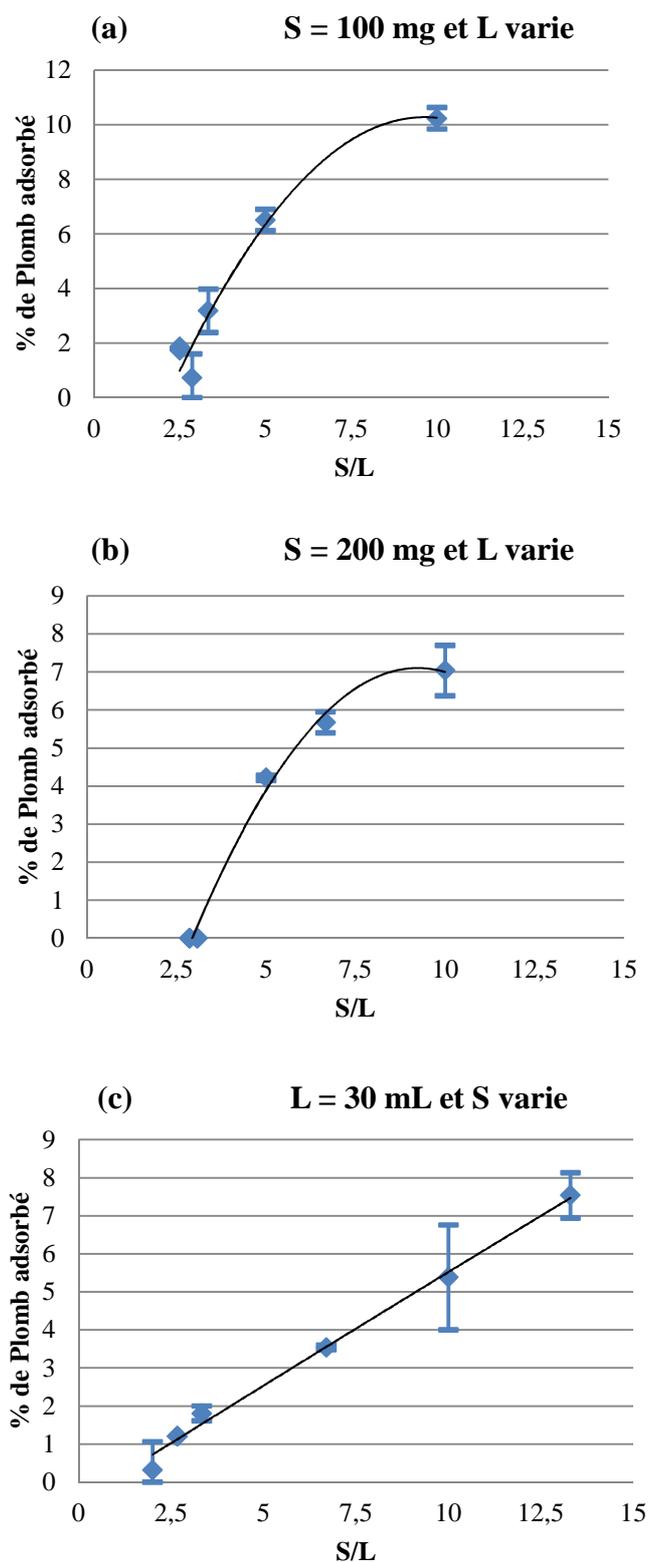


Figure 25 Taux d'adsorption du plomb par l'argile Ca-SWy2, en fonction du rapport S/L, pour S = 100mg et L variable (a), pour S = 200mg et L variable (b), et pour L=30mL et S variable (c).

Dans certains cas la barre d'erreur est négligeable, alors que dans d'autres, comme par exemple pour  $S/L=10 \text{ g.L}^{-1}$  du cas (c), elle représente une variation de plus ou moins 2% de plomb adsorbé, ce qui correspond à un écart considérable de 25,7% par rapport à la valeur moyenne mesurée. Etant donné que les taux d'adsorption sont généralement faibles (inférieurs à 10%), une telle erreur est considérable.

Cependant, les résultats montrent que l'erreur ne dépend pas directement du rapport  $S/L$ , car elle peut différer pour le même rapport, comme par exemple pour  $S/L=10 \text{ g.L}^{-1}$ . Pour ce rapport, la barre d'erreur augmente avec la quantité de liquide et de solide. Pour tous les autres rapports, l'erreur semble aléatoire. De plus, la relation linéaire obtenue dans le cas (c) ne correspond pas aux relations polynomiales des deux autres cas, les résultats ne sont donc pas reproductibles.

### 1.2.1.2 Coefficient de partage

Un autre paramètre permettant de déterminer la fiabilité des rapports  $S/L$  est le coefficient de partage, noté  $K_d$ . Il permet de déterminer l'affinité d'un élément vis-à-vis de la phase liquide ou de la phase solide. Sa variation en fonction du rapport  $S/L$  a été reportée dans la figure 26.

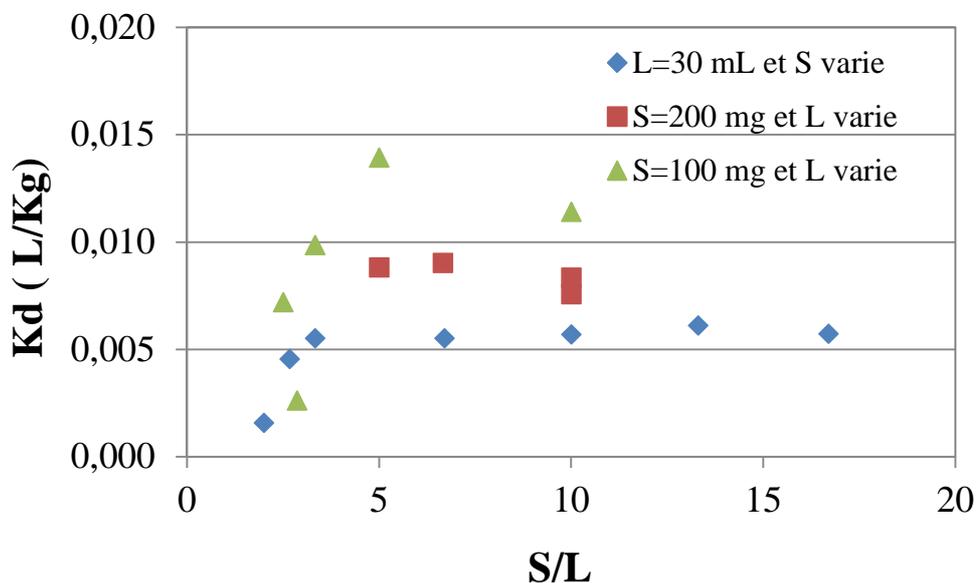


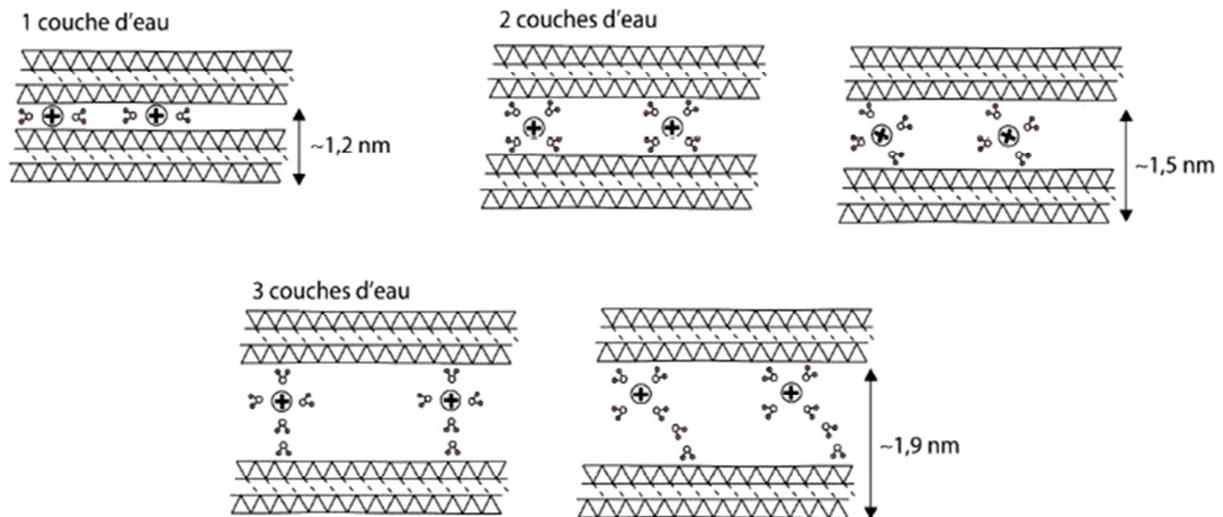
Figure 26 Variation du coefficient  $K_d$  en fonction du rapport  $S/L$

Lorsque  $K_d$  est constant, comme dans le cas de la courbe ( $S = 200 \text{ mg}$  et  $L$  varie) et du début de la courbe ( $L = 30 \text{ mL}$  et  $S$  varie), cela signifie qu'il y a suffisamment d'argile par rapport à la quantité de polluant disponible. Lorsque  $K_d$  augmente avec l'augmentation du rapport  $S/L$  ( $S=100\text{mg}$  et  $L$  varie), cela signifie que les sites d'adsorption de l'argile tendent à saturer.

La fluctuation de la courbe ( $S = 100$  mg et  $L$  varie) est très importante par rapport à celle des deux autres courbes, ce qui signifie que la quantité de solide, donc la proportion de sites d'adsorption disponibles, est trop faible par rapport à la quantité de polluant en solution. La saturation des sites d'échange de l'argile est donc très vite atteinte. Ainsi, lors des expériences en batch ultérieures, le rapport  $S/L$  est choisi sur une portion constante de la courbe, et pour une masse d'argile d'au moins 200 mg.

### 1.2.1.3 Etat d'hydratation interfoliaire en fonction des variations de composition du milieu

La méthode de caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) permet de mesurer la distance basale, notée  $d_{001}$ , des particules argileuses. La valeur de  $d_{001}$  varie entre 1,0 nm (état déshydraté) et 1,9 nm environ, suivant l'état d'hydratation dans lequel se trouvent les argiles (figure 27). Elle permet uniquement, dans ce cas précis, de caractériser la distance interfoliaire, ce qui signifie que la variation de la valeur de  $d_{001}$  dépend seulement du mécanisme d'échange cationique, et non du mécanisme de complexation de surface.



**Figure 27** Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau

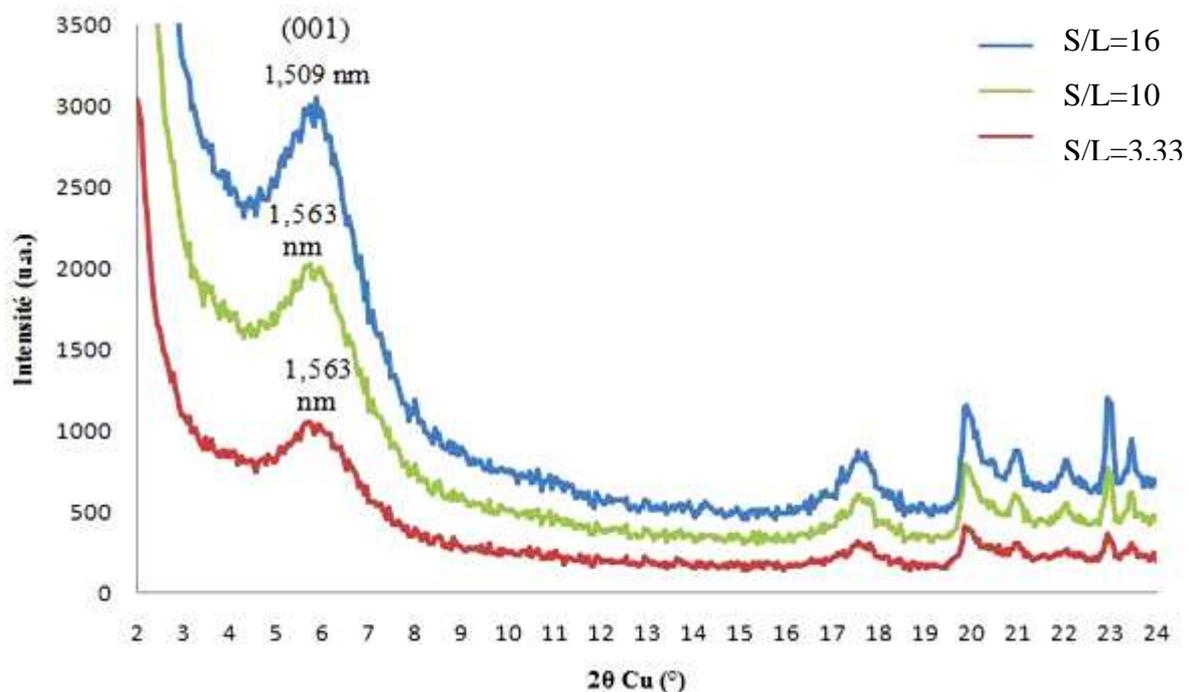
Lors de cette étude, la DRX a donc été utilisée dans le but de caractériser un éventuel effet des variations de composition du milieu sur la distance basale des argiles Ca-SWy2 et Na-SWy2. Par variations de composition du milieu, on entend : les variations du rapport  $S/L$  (pour le plomb) ainsi que les variations de la concentration en polluant métallique (ici le zinc).

Trois rapports S/L ont été choisis pour comparer leurs effets sur la distance basale de l'argile Ca-SWy2 :

- ◆ L = 30 mL, S = 100 mg, S/L=3,33
- ◆ L = 30 mL, S = 300 mg, S/L=10
- ◆ L = 30 mL, S = 500 mg, S/L=16,7

Ces rapports sont choisis sur une portion constante de la courbe  $K_d = f(S/L)$  (figure 26) pour éliminer tout effet de saturation.

Les diffractogrammes correspondant à chacun de ces rapports sont comparés dans le graphique ci-après (figure 28). La valeur de  $d_{001}$  varie très peu en fonction du rapport S/L, voire même de façon négligeable. Cette valeur de 1,51 à 1,56 nm correspond à un état d'hydratation de l'argile à deux couches d'eau.



**Figure 28** Diffractogrammes des rayons X de Ca-SWy2 après interaction avec une solution de  $Pb(NO_3)_2$ , pour différents rapports S/L

Après avoir observé les effets d'une variation du rapport S/L sur la distance  $d_{001}$ , ce sont les effets d'une variation de concentration en polluant métallique qui ont été caractérisés. Les diffractogrammes de l'argile Ca-SWy2 après interaction avec une solution de nitrate de zinc, à des concentrations initiales d'environ  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>, sont reportés dans la figure 29. Aucune différence majeure entre ces deux concentrations n'est observée. La quantité de

polluant disponible par rapport à la quantité de sites d'échange cationique de l'argile n'a donc aucun effet sur l'état d'hydratation de l'argile.

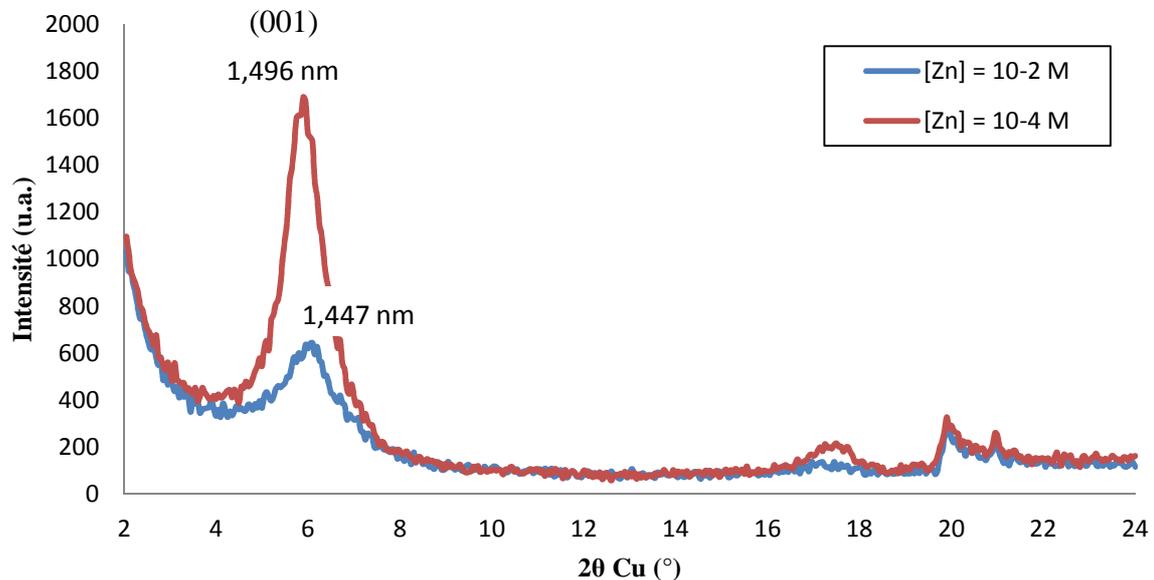


Figure 29 Diffractogrammes des rayons X de Ca-SWy2 après interaction avec  $Zn(NO_3)_2$  à deux concentrations différentes

### 1.3 Mesure de l'erreur du Spectromètre d'Absorption Atomique

Parallèlement aux mesures effectuées dans le cadre de la variation du rapport S/L, l'erreur liée aux mesures par le spectromètre d'absorption atomique a été calculée, afin de déterminer si la mauvaise reproductibilité des résultats est due à l'appareil.

La solution utilisée pour ce calcul est une solution de nitrate de zinc ( $Zn(NO_3)_2$ ) d'une concentration calculée de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . La teneur en Zn de cette solution a été mesurée par SAA. Afin d'obtenir une erreur représentative, 10 mesures ont été effectuées. Lorsque l'on mesure plusieurs fois le même phénomène avec un même appareil, on obtient toujours des résultats plus ou moins significativement différents. L'erreur qui en résulte est appelée dispersion statistique. Elle est la résultante de trois phénomènes perturbateurs :

- (1) l'erreur d'échantillonnage,
- (2) l'erreur de préparation
- (3) la stabilité de l'appareil.

La formule de la dispersion statistique  $\Delta$  est la suivante (loi de Student) :

$$\Delta = k \cdot \sigma$$

où  $k$  est une constante dépendant de l'erreur admissible

$\sigma$  est l'écart type

Pour une erreur admissible de 5%, c'est-à-dire pour un niveau de confiance de 95%, et pour 10 mesures,  $k = 2,23$ . Ainsi, l'erreur obtenue pour le spectromètre d'absorption atomique est de 8,72 % ( $\Delta = 2,23 \times 3,91$ ) à cette concentration de nitrate de zinc ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Auboiroux (1998) avait obtenu des valeurs similaires lors de son calcul d'erreur pour le SAA, et les avait attribuées notamment au fait qu'il faut effectuer un trop grand nombre de dilutions afin d'obtenir des concentrations entrant dans la gamme d'étalonnage de l'appareil. Le cas le plus fréquent des expériences en batch est celui des résultats impliquant des solutions initiales dosées avec dilution et des solutions finales après adsorption dosées sans dilution. Dans ce cas, l'erreur relative sur les quantités échangées dépend des dilutions et a été estimée comme variant entre 5 et 10%.

Si on a des taux d'adsorption inférieurs à 10%, on se situe dans la gamme d'erreurs de la mesure par SAA. Donc, plus la concentration de la solution initiale est élevée, plus le nombre de dilutions augmente ce qui conduit à des barres d'erreurs plus importantes. Elle peut être due à un dysfonctionnement de l'appareil ou à des interactions entre la solution et l'appareil. Un moyen de diminuer ces interactions possibles est de baisser la concentration de polluant, ce qui revient à augmenter le taux d'adsorption des métaux lourds par les argiles.

#### **1.4 Changement du protocole expérimental**

Pour une meilleure reproductibilité des résultats, il faut soit travailler avec des concentrations plus faibles, soit augmenter la masse d'argiles. Cependant, la quantité d'argiles à disposition est limitée, il est donc impossible d'utiliser plus de 200 mg d'argile pour chaque tube préparé.

##### **Le rapport solide / liquide**

Le rapport S/L choisi pour toutes les expériences en batch est fixé à 10, soit 200 mg d'argile pour 20 mL de solution, et ce pour plusieurs raisons :

- Ce rapport a été étudié avec le coefficient  $K_d$  qui demeure constant pour une quantité d'argile constante de 200 mg
- Il permet d'utiliser une quantité suffisante d'argile à la fois pour les interactions avec les métaux lourds et pour les analyses par DRX
- La quantité de liquide récupéré est idéale pour les analyses par SAA

- Il a déjà été utilisé, notamment par Gautier *et al.* (2009), qui ont obtenu de bons résultats.

### **La concentration du métal**

L'étude expérimentale a montré que les concentrations élevées de solutions de polluants métalliques ( $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>) induisent des erreurs importantes. De plus, les concentrations des polluants métalliques (Pb, Zn) les plus fréquentes dans les lixiviats de stockage sont généralement inférieures à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>. Des concentrations de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, comme celles utilisées précédemment, sont beaucoup plus rares, et ne seront donc plus utilisées que dans quelques cas.

Pour avoir une étude complète, on a décidé de travailler avec des concentrations allant de  $10^{-2}$  jusqu'à  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>.

### **La durée d'agitation**

La durée de l'échange a été augmentée, passant de 2 heures à 2x16 heures.

Dans un premier temps, l'argile est mise au contact de 19,5 mL de solution saline pendant une nuit, puis 0,5 mL de solution tampon contenant le polluant est ajouté et l'ensemble est agité à nouveau pendant 16 heures. Le choix de l'augmentation de la durée de contact a pour but de mettre les argiles tout d'abord avec une solution saline (CaCl<sub>2</sub>/NaCl) pendant une nuit pour éviter le départ des cations interfoliaires Ca<sup>2+</sup> ou Na<sup>+</sup> et avoir des argiles plus stables, puis on ajoute à ce mélange la solution de polluant métallique.

### **Centrifugation et filtration**

Après agitation, les tubes sont centrifugés pendant 15 minutes à une force relative de centrifugation de 4500 g. Le surnageant est filtré à l'aide d'un système de support de filtre portant un filtre de 0,22 µm, fixé à une seringue de 5 mL. Le culot est récupéré et placé dans une étuve à 40°C alors que le filtrat est analysé chimiquement afin de doser par SAA la concentration des métaux dans la solution après adsorption. La différence de concentration entre la solution initiale et la solution après interaction (à l'équilibre) nous permet de mesurer la quantité de polluant adsorbé. Le solide récupéré est analysé, si nécessaire, par DRX ou IR après séchage.

## 2. Interactions métaux-argiles à pH 5

### 2.1 Introduction

Cette étude expérimentale en «batch» s'inscrit dans le cadre de l'impact environnemental des lixiviats jeunes qui sont caractérisés par un milieu riche en métaux lourds (Baccini *et al.*, 1987). Il est fondamental de prévoir le comportement de ces métaux dans la barrière argileuse pour éviter la contamination de la nappe phréatique et par conséquent la contamination des êtres vivants.

Les polluants métalliques les plus abondants dans les lixiviats de stockage sont le plomb et le zinc. Dans un lixiviat jeune, le plomb se trouve principalement sous forme d'ions  $Pb^{2+}$  jusqu'à une valeur de pH égale à 6, avec la présence conjointe de l'espèce  $PbNO_3^+$  (moins de 10%) (Srivastava *et al.*, 2005), alors que tout le zinc est sous la forme de  $Zn^{2+}$  à pH 5. De nombreuses études expérimentales ont été menées sur l'interaction entre les argiles et le plomb ou le zinc, en faisant varier les paramètres suivants : pH (Abollino, 2003 ; Gupta and Bhattacharyya, 2005), force ionique (Brigatti *et al.*, 1995; Auboiron *et al.*, 1996), nature de l'adsorbant tel que la kaolinite, l'illite ou la montmorillonite (Helios Rybicka *et al.*, 1995; Srivastava *et al.*, 2005; Gupta and Bhattacharyya, 2005 ; Gu and Evans, 2007). Toutefois, ces polluants métalliques sont en contact avec d'autres composés : matière organique dissoute, macro composants inorganiques (Na, Cl, K), composés organiques xénobiotiques (benzène, toluène, xylène) qui peuvent influencer les interactions des métaux avec l'argile (Christensen *et al.*, 2001). Les premières années qui suivent l'enfouissement des déchets sont caractérisées par une phase acide aérobie dans laquelle les lixiviats sont principalement constitués d'acides carboxyliques et d'acides gras volatils. Harmsen (1983) estime que 95% du carbone organique total mesuré dans les lixiviats jeunes provient de ces acides. Plusieurs procédés, y compris la complexation des ligands organiques (Ayari *et al.*, 2007; Causserand *et al.*, 1997) et inorganiques (Brigatti *et al.*, 1996; Barbier *et al.*, 2000 ; De Pablo, 2011) et la sorption des colloïdes, sont capables de mobiliser les métaux lourds, en augmentant leur concentration dans la phase aqueuse mobile.

Le paragraphe suivant résume les travaux effectués sur l'adsorption des deux polluants métalliques (Pb, Zn), séparément mis en solution, sur la smectite de référence (SWy2) échangée avec les cations  $Ca^{2+}$  ou  $Na^+$ .

## **Adsorption de Pb(II) et Zn (II) dans les montmorillonites calcique (Ca-SWy<sub>2</sub>) et sodique (Na-SWy<sub>2</sub>) en milieu acide (pH5)**

Les résultats présentés ci-après ont fait l'objet d'une publication dans Journal of Colloid and Interface Science:

GHAYAZA M., LE FORESTIER L., MULLER F., TOURNASSAT C., BENY J-M

Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca-montmorillonites in acetic acid /acetate medium: Experimental approach and geochemical modelling.

Journal of Colloid and Interface Science 361 (2011) 238–246

⇒ L'objectif de ce travail est de reproduire les conditions chimiques d'un lixiviat jeune d'une décharge (pH = 5) et de comprendre et modéliser les mécanismes d'interaction entre les polluants métalliques (Pb, Zn) et la smectite avec une force ionique fixée et en présence de molécules organiques (acide acétique / acétate). Ces argiles sont mises en agitation avec des solutions de nitrate de Zn ou Pb à différentes concentrations de  $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  mol/L, tamponnées à pH 5.

Ce travail vise plus particulièrement à étudier les mécanismes d'interactions entre la montmorillonite et les deux métaux (Pb/Zn) en tenant compte des paramètres qui influent l'adsorption tels que la nature du cation interfoliaire de l'adsorbant, la nature du polluant, la concentration du polluant en solution et la concentration du tampon organique.

## **Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca montmorillonites in acetic acid/acetate medium: Experimental approach and geochemical modeling**

Mariem Ghayaza <sup>a</sup>, Lydie Le Forestier <sup>a,b,\*</sup>, Fabrice Muller <sup>a</sup>, Christophe Tournassat <sup>c</sup>, Jean-Michel Beny <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Université d'Orléans, Université François Rabelais – Tours, CNRS/INSU, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans – UMR 6113, Campus Géosciences, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France

<sup>b</sup> Université d'Orléans, Université François Rabelais – Tours, CNRS/INSU, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans – UMR 6113, Polytech'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans cedex 2, France

<sup>c</sup> BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans cedex 2, France

### **Article history:**

Received 9 March 2011

Accepted 6 May 2011

Available online 15 May 2011

### **A b s t r a c t**

Smectites are usually used as a clay barrier at the bottom of subsurface waste landfills due to their low permeability and their capacity to retain pollutants. The Na- and Ca-saturated SWy2 montmorillonites were interacted with initial  $Zn(NO_3)_2$  or  $Pb(NO_3)_2$  concentrations ranging from  $10^{-6}$  to  $10^{-2}$  M with a solid/liquid ratio of  $10 \text{ g L}^{-1}$  and using acetic acid/acetate as buffer at pH 5 in order to reproduce a biodegradable leachate of a young landfill. These experiments revealed that Zn and Pb sorption onto Na-SWy2 is higher than that onto Ca-SWy2 in the whole range of concentrations. Metal retention into both montmorillonites increases with the decrease in acetic acid/acetate concentration. The two-site protolysis model with no electrostatic term (2SPNE model) was used to model these experiments. As the experimental data of Zn sorption were well fitted, this model was validated and has been improved by taking into account the metal–acetate complexation in solution. In order to validate the model for Pb sorption, new selectivity coefficients have been determined, namely  $\log K_c(\text{Pb-Na}) = 0.5$  for Na-montmorillonite and  $\log K_c(\text{Pb-Ca}) = 0.3$  for Ca-montmorillonite.

**Keywords:** Adsorption, Lead, Zinc, Cation exchange, Surface complexation

\* Corresponding author at: Université d'Orléans, Université François Rabelais –Tours, CNRS/INSU, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans – UMR 6113, Campus Géosciences, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France. Fax: +33 2 38 63 64 88.

E-mail address: lydie.leforestier@univ-orleans.fr (L. Le Forestier).

doi:10.1016/j.jcis.2011.05.028

## Introduction

The major potential environmental impacts related to landfill leachate are pollution of groundwater and surface water. European legislation requires the presence of a clay barrier at the bottom of waste landfills to prevent contamination. Smectites are usually used for this purpose because of their low permeability, their expansion ability, and their capacity to retain pollutants. When refuse is buried in a landfill, a complex series of biological and chemical reactions occur as the refuse decomposes. It is generally accepted that landfills undergo five phases of decomposition:

(1) an initial aerobic phase, which lasts only a few days, (2) an anaerobic acid phase, (3) an initial methanogenic phase, (4) a stable methanogenic phase, and (5) an additional aerobic or humic phase of decomposition [1]. Leachate composition mainly depends on the biodegradation phase of the organic matter and hence on the age of the waste disposal. Consequently, three types of leachate have been distinguished [2]: biodegradable for a young landfill (<5 years old), intermediate for a medium landfill (5–10 years), and stabilized for an old landfill (>10 years). The biodegradable leachate is characterized by a decrease in pH ( $4.5 < \text{pH} < 6.5$ ), due to the accumulation of volatile fatty acids, principally carboxylic acids, resulting from bacterial activity. Harmsen [3] estimated that 95% of the total organic carbon comes from these acids. As the pH is acidic, this leachate is chemically aggressive and will increase the solubility of many compounds, in particular of heavy metals (up to  $2 \text{ g L}^{-1}$ ). The organic acids are then progressively converted to methane and carbon dioxide by methanogenic bacteria, leading to an increase in pH. Thus, the intermediate leachate is characterized by a neutral environment ( $6.5 < \text{pH} < 7.5$ ) and a low biodegradability due to a lower content of volatile fatty acids. Finally, the stabilized leachate contains fulvic and humic acids of a high molecular weight, and also low molecular weight compounds, all of which are resistant to biodegradation. The leachate produced by an old landfill is basic with a pH between 7.5 and 9. Consequently, the major potential pollution of surface water and groundwater may be caused by the acidic leachates of young landfills containing high amounts of toxic metals. Two of the most abundant metallic pollutants present in waste landfill leachates are lead and zinc. Pb occurs predominantly as  $\text{Pb}^{2+}$  species up to pH 6, with also the presence of a nitrate species  $\text{PbNO}_3^+$  (less than 10%) [4], whereas all zinc is in the form of  $\text{Zn}^{2+}$  at pH 5. Zinc is known to be essential to plants, humans, and animals, but it can have adverse effects if its availability in soils exceeds a certain threshold value. Acute toxicity

arises from the ingestion of excessive amounts of zinc salts, either accidentally or deliberately after the consumption of more than 500 mg of zinc sulfate. Lead is known to be hazardous even at low concentrations. To avoid the contamination of the water table and consequently the contamination of living beings, it is essential to predict the behavior of these metals in the clay barrier of waste landfills. The mean landfill concentration values are  $5 \text{ mg L}^{-1}$  ( $7.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) for zinc and  $0.09 \text{ mg L}^{-1}$  ( $4.3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ) for lead [5]. It is noticeable that the maximum reported concentrations reach  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) for zinc and  $5 \text{ mg L}^{-1}$  ( $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) for lead. All these values have to be compared to the international standards for drinking water, which are  $3 \text{ mg L}^{-1}$  ( $= 4.6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) for Zn and  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$  ( $= 4.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ) for Pb [6].

Numerous experimental studies were devoted to the interaction between clays and lead or zinc, where factors such as pH [7,8], ionic strength [9,10], clay adsorbent such as kaolinite, illite or montmorillonite [4,8,11-12] affect the extent of adsorption of these metals onto clays. However these metallic pollutants are in contact with another compounds in leachates (dissolved organic matter, inorganic macro components, and xenobiotic organic compounds), which may influence the interactions of metals with clay. Gautier et al. [13] have shown that carboxylic acids may interact with smectite. Besides, Huang et al. [14] have studied the influence of low molar mass acids on the adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by goethite and montmorillonite. But, to our knowledge, no study has been done to experiment and model the adsorption of metals onto smectite in the presence of carboxylic acids.

Both sorption and precipitation are believed to be significant mechanisms for metals immobilization and the subsequent low leachate concentrations. The electrostatically bound cations (interlayer cations) can undergo exchange with the cations in solution in reactions which are fast, stoichiometric and reversible [15-17]. The cation exchange reaction of a metal B (Pb or Zn), of valency  $Z_B$  (2 in this study), exchanging with a cation A (Na or Ca), of valency  $Z_A$  (1 or 2, respectively), in the interlayer of a clay mineral (here the montmorillonite SWy2) can be expressed as:



Sorption by cation exchange is characterised by a strong dependency on background electrolyte concentration, a weak dependency on pH and linear sorption. The second category of reactive sites is perceived as being amphoteric surface hydroxyl groups ( $\equiv\text{SOH}$ ) situated along the edges of the clay platelets [18]. These “edge” or “broken bond” sites, consistent with a surface complexation mechanism, exhibit a strong pH dependence and a weak dependence on ionic strength. They can protonate and deprotonate so the concentrations of

neutral ( $\equiv\text{SOH}$ ), protonated ( $\equiv\text{SOH}_2^+$ ) and de-protonated ( $\equiv\text{SO}^-$ ) edge sites change as a function of pH.

The objective of this work is to reproduce the chemical conditions of an acidic leachate in a young subsurface waste landfill (pH = 5) and to understand and model the mechanisms of interaction between metallic pollutants (Pb, Zn) and smectite with a fixed ionic strength and in the presence of organic molecules like acetic acid/acetate.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Clay material

The clay materials used in this study montmorillonites were prepared from SWy2 montmorillonite, supplied by the Source Clays Repository of The Clay Minerals Society ([http://www.clays.org/SOURCE CLAYS/SCSCavailable.html](http://www.clays.org/SOURCE_CLAYS/SCSCavailable.html)), with the following procedure. In each Nalgene centrifuge tube, 2 g of SWy2 and 50 mL of a 1M NaCl solution were mixed on a SRT1 Stuart Scientific roller mixer for 24h, and the mixture was centrifuged. The supernatant chloride solution was then discarded and the tube was refilled with a 50 mL of 1M NaCl solution. This exchange procedure was repeated five times. The sample was then introduced into dialysis membrane tubing and placed in deionised water to remove excess sodium and chloride. The water was changed daily until chloride was not detected by  $\text{AgNO}_3$  precipitation test. This Na-saturated clay sample was dispersed in deionized water and the fine fraction ( $< 2 \mu\text{m}$ ) isolated by sedimentation, by applying the Stokes' law. The  $< 2 \mu\text{m}$  Na-saturated clay fraction was dried and finely hand ground in an agate mortar. This clay sample is hereafter named Na-SWy2. Part of Na-SWy2 stock was saturated with Ca using the same procedure as above but using 1M  $\text{CaCl}_2$  solution instead of NaCl. This sample is hereafter named Ca-SWy2. BET specific surface area of Na-SWy2 sample is equal to  $45.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [19]. Cation exchange capacity (CEC) determined using the triethylenetetramino copper II complex method [20] is  $0.850 \pm 0.027 \text{ mol}_c/\text{kg}$  for Na-SWy2 [21] and  $0.851 \pm 0.001 \text{ mol}_c/\text{kg}$  for Ca-SWy2.

### 2.2. Solutions preparation

All solutions were prepared from analytical grade products with Millipore Milli-Q 18 M $\Omega$  water. Pb and Zn stock solutions were prepared from  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (Prolabo R.P. Normapur) and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo Rectapur) salts, respectively. The initial concentrations of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ranged from  $10^{-6}$  to  $10^{-2}$  M in these stock solutions. 0.04 M NaCl and 0.02 M  $\text{CaCl}_2$  background electrolyte solutions were prepared at pH 5 using an acetic acid/acetate pH buffer ( $\text{pK}_a = 4.76$ ) at two different concentrations (0.01 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and 0.03 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , or 0.001 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and 0.003 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , respectively named high and low concentration).

### 2.3. Batch sorption experiments

Two hundred milligrams of Na-SWy2 or Ca-SWy2 samples were pre-equilibrated with 19.5 mL aliquots of the pH buffered NaCl and  $\text{CaCl}_2$  stock solutions in centrifuge tubes. The tubes were rotated on a SRT1 Stuart Scientific roller mixer for 16 hours. To reach a solid to liquid ratio ( $r_{S/L}$ ) of  $10 \text{ g L}^{-1}$ , 0.5 mL of Zn or Pb stock solutions was then added. After 16 hours, the tubes were centrifuged at a relative centrifugal field of 4500 g for 15 min. Supernatant solutions were filtered through a Millipore filter ( $0.2 \mu\text{m}$  nitrocellulose membrane) and analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS) using a Hitachi Z-8100 spectrophotometer. Flame spectrometer was used to measure Pb concentrations ranging from  $5 \cdot 10^{-6}$  to  $10^{-3}$  M and Zn concentrations ranging from  $1.5 \cdot 10^{-6}$  to  $6 \cdot 10^{-5}$  M. Graphite atomizer enabled the measurements of Pb concentrations from  $7 \cdot 10^{-8}$  to  $4 \cdot 10^{-6}$  M. From measurements of the pollutant concentration in solution before and after interaction with smectite, the amount of metal adsorbed on this clay was quantified. Concentrations of sorbed Zn and Pb onto clay ( $[\text{Zn}]_{\text{sorbed}}$  and  $[\text{Pb}]_{\text{sorbed}}$  in  $\text{mol kg}^{-1}$ ) were calculated according to:

$$[\text{Zn}]_{\text{sorbed}} = \frac{[\text{Zn}]_{\text{tot}} - [\text{Zn}]_{\text{eq}}}{r_{S/L}}$$

$$[\text{Pb}]_{\text{sorbed}} = \frac{[\text{Pb}]_{\text{tot}} - [\text{Pb}]_{\text{eq}}}{r_{S/L}}$$

Where  $[i]_{\text{tot}}$  stands for the total concentration of metal  $i$  measured in the initial solution and  $[i]_{\text{eq}}$  stands for the concentration at equilibrium.

Error bands have been calculated according to Danzer [21]. The extended combined uncertainty  $U([i])$  represents an interval that contains a large part of the values of series of measurements:

$$U([i]) = k \times u([i])$$

Where the coverage factor  $k$  is chosen equal to 2, to cover an interval in which 95.5% of the values are found.

$$\text{Where } u([i]_{\text{eq}}) = 2\% [i]_{\text{eq}} ; u([i]_{\text{tot}}) = 2\% [i]_{\text{tot}}$$

And

$$u([i]_{sorbed}) = \sqrt{(u([i]_{eq})^2 + u([i]_{tot})^2)}$$

Since the results are presented as  $\log [i]_{sorbed}$  versus  $\log [i]_{eq}$ , the error bands become:

$$U^+ = \log ([i] + 2 u([i])) - \log([i])$$

$$U^- = \log ([i] - 2 u([i])) - \log([i])$$

#### 2.4. Infrared spectroscopy

Fourier-transform infrared (FTIR) spectra were recorded in transmission mode using a NICOLET Magna-IR 760 Fourier transform spectrometer and a NICOLET Nic-Plan microscope. Powder sample was directly deposited on the NaCl window of the microscope stage without further preparation to avoid  $K^+$ -clay cation exchange within the sample during analysis [22] and to prohibit contributing absorbed water from KBr pellets in the stretching O-H range. Prior and during measurement, spectrometer and microscope chambers were purged with a dry compressed air to remove most of the atmospheric  $H_2O$  and  $CO_2$ . The sample area analysed was a 100  $\mu m$  diameter circle selected under the microscope 15 X Cassegrainian objective. Operating conditions were 128 scans with 2  $cm^{-1}$  resolution without  $CO_2$ - $H_2O$  corrections. The studied wave number ranged from 650 to 4000  $cm^{-1}$  according to the spectrometer beamsplitter and the microscope detector (Nicolet MCT-A).

Table 1 Experimental conditions for sorption and FTIR experiments

	Clay	Salt solutions	Buffer (pH=5)		Metallic pollutants
			High concentration	Low concentration	
Batch experiments	Na-SWy2	0.04 M NaCl	0.01 M CH <sub>3</sub> COOH	0.001 M CH <sub>3</sub> COOH	10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-2</sup> M Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Ca-SWy2	0.02 M CaCl <sub>2</sub>	0.03 M CH <sub>3</sub> COONa	0.003 M CH <sub>3</sub> COONa	and Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
FTIR systems	a Ca-SWy2	-	-	-	-
	b Ca-SWy2	0.02 M CaCl <sub>2</sub>	+	-	-
	c Ca-SWy2	+	-	+	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> M
	d Ca-SWy2	+	+	-	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> M
	e Ca-SWy2	+	+	-	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-4</sup> M

## 2.5. Modelling

Various thermodynamic sorption models based on the cation exchange and/or surface complexation mechanisms have been developed [23-27]. Bradbury and Baeyens [23] have chosen the diffuse double layer (DDL) model described by Stumm and Morgan [28] to develop the two site protolysis model with no electrostatic term (2SPNE model). This empirical 2SPNE model, developed by fitting together titration and metal sorption data on Na-montmorillonite, was used in this study. The total  $\equiv\text{SOH}$  site capacity for Na-montmorillonite, determined by titration experiments [29], is equal to 0.08 mol sites kg<sup>-1</sup>. The non-linearity of the sorption processes indicated that at least two type sites with different affinities are involved in the overall sorption on Na-montmorillonite [23]. The so-called "strong" sites ( $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$ ) have a low capacity and a high sorption affinity whereas the "weak" sites ( $\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}$ ) have a considerably larger capacity but a much lower sorption affinity. From

the 2SPNE modelling of the titration results, Bradbury and Baeyens [23] have deduced fixed values for  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$  and  $\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}$  site capacities and protolysis constants, which are reported in Table 2.

**Table 2 Summary of site types, site capacities, and protolysis constants on Na-SWy2 and Ca-SWy2, based on the Bradbury and Baeyens model [23].**

Site types	Site capacities (moles kg <sup>-1</sup> )
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$ (strong sites)	0.002
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}$ (total weak sites)	0.08
Surface complexation reaction	log K <sub>int</sub>
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}_2^+$	4.5
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}_2^+$	4.5
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{O}^- + \text{H}^+$	-7.9
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{O}^- + \text{H}^+$	-7.9

The geochemical PHREEQC2 code [30] was used in all of the fitting / modelling work described further in this study. The thermodynamic data base of Minteq.v4 was used throughout. The approach was to model the sorption of lead or zinc on the Na- or Ca-SWy2 clay in the same conditions as in batch experiments. For this, the CEC value measured for Na- and Ca-SWy2 was incorporated in the code, as well as the background electrolyte concentration, the concentration of the initial metal solution, the fixed solid/liquid ratio and the fixed pH value. Selectivity coefficients for Zn-Na and Zn-Ca exchange reactions (Table 3), determined by Bradbury and Baeyens [23,31], were included in the code to model cation exchange and surface complexation reactions of zinc with Na- and Ca-montmorillonites. Instead of zinc, only few thermodynamic data are available for lead in the literature. The procedure was to model Pb adsorption isotherms by using Zn thermodynamic coefficients and then to find the best fit which reproduces our experimental data. The objective was to

determine new thermodynamic data for Pb sorption onto montmorillonite after validating the model.

**Table 3 Summary of reactions (cation exchange and surface complexation) and selectivity coefficients for Zn-Na and Pb-Na equilibria on Na-SWy2, and Zn-Ca and Pb-Ca equilibria on Ca-SWy2.**

	Na-SWy2	Ca-SWy2
Cation exchange	log K <sub>c</sub>	
$2\text{Na-Clay} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn-Clay} + 2\text{Na}^+$	0.59 <sup>a</sup>	
$\text{Ca-Clay} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn-Clay} + \text{Ca}^{2+}$		0 <sup>b</sup>
$2\text{Na-Clay} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb-Clay} + 2\text{Na}^+$	0.5	
$\text{Ca-Clay} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb-Clay} + \text{Ca}^{2+}$		0.3
Surface complexation reaction	log K <sub>int</sub>	
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OZn}^+ + \text{H}^+$	1.6 <sup>a</sup>	1.2 <sup>b</sup>
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OZn}^+ + \text{H}^+$	-2.7 <sup>a</sup>	-2.9 <sup>b</sup>
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OPb}^+ + \text{H}^+$	1.5	1.2
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OPb}^+ + \text{H}^+$	-0.5	-0.5

<sup>a</sup> From Bradbury and Baeyens [23].

<sup>b</sup> From Bradbury and Baeyens [31].

### 3. Results

#### 3.1. Influence of ionic background and metal concentration on the adsorption of metals onto montmorillonite

The experimental results at fixed ionic strength (I = 0.04 M) and high buffer concentration (0.01 M CH<sub>3</sub>COOH and 0.03 M CH<sub>3</sub>COONa) show that the sorbed metal concentration increases with the increase of the equilibrium metal concentration (Fig. 1).

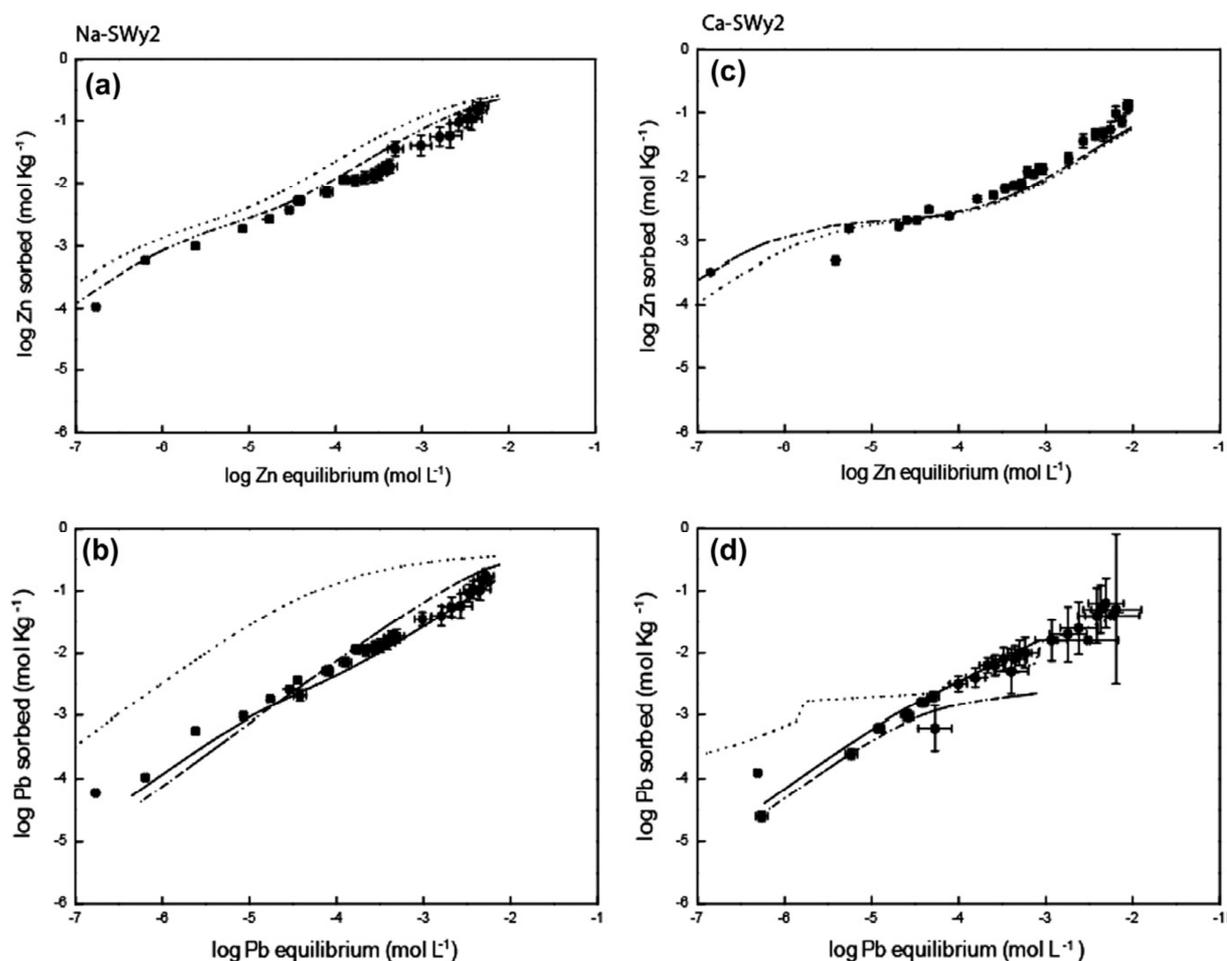


Fig. 1. Metal adsorption isotherms onto montmorillonite at pH = 5, fixed ionic strength ( $I = 0.04$  M), and high buffer concentration ( $0.01$  M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and  $0.03$  M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).  $r_{S/L} = 10$  g  $\text{L}^{-1}$ . ■: experimental data. (a and b) The dotted line is obtained using the Bradbury and Baeyens model [23] with the fixed parameters:  $\log K_c(\text{Zn-Na}) = 0.59$ ,  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1.6$ , and  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2.7$ . (c and d) The dotted line is obtained using the Bradbury and Baeyens model [31] with the fixed parameters:  $\log K_c(\text{Zn-Ca}) = 0$ ,  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1.2$ , and  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2.9$ .

The sorption of zinc on Na-SWy2 was better than Ca-SWy2, for an equilibrium concentration between  $10^{-5}$  and  $10^{-2}$  M (Fig. 1a and 1c). Same results were obtained for lead (Fig. 1b and 1d). These results are in agreement with Bradbury and Baeyens [32] who determined for Eu sorption a weaker intrinsic surface complexation constant in the case of Ca-montmorillonite compared to the Na-clay and confirmed that the same trend was also true for Zn. Indeed, the binding constants of Na-montmorillonite system are greater than those of Ca-montmorillonite. Alvarez-Ayuso and Garcia-Sanchez [33] also highlighted a lower sorption capacity of Ca-bentonite than Na-bentonite for all the studied metal cations ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), which seems related to the higher charge of  $\text{Ca}^{2+}$  and its lower  $\text{H}^+$  adsorption capacity. The

replacement of low-charge (e.g.  $\text{Na}^+$ ) by high-charge (e.g.  $\text{Zn}^{2+}$ ) cations is favored relative to the exchange of same-charge cations (e.g.  $\text{Ca}^{2+}$  by  $\text{Zn}^{2+}$ ).

The comparison of metal adsorption onto the same clay shows that lead is slightly less adsorbed than zinc onto Na-SWy2. Even if  $\text{Pb}^{2+}$  has the same valence as  $\text{Zn}^{2+}$ , this cation is characterised by a larger ionic radius so its introduction in interlayers and complexation with surface sites is limited by steric hindrance and lower electrostatic attraction [7]. On the contrary, Stefan et al. [34] found a greater affinity of  $\text{Pb}^{2+}$  compared to  $\text{Zn}^{2+}$  for Na-montmorillonite. For Ca-SWy2 the difference between lead and zinc is no significant, since the same amounts of Pb and Zn were adsorbed on this smectite. This result is in agreement with Helios Rybicka et al. [11] and Auboiroux et al. [10] who showed that for trace metal concentrations, no significant difference appeared between lead and zinc fixation.

### **3.2. Influence of acetic acid/acetate concentration on the adsorption of metals onto montmorillonite**

The adsorption of zinc and lead onto smectite in the presence of acetic acid/acetate was evaluated. For this, batch experiments were performed under the same conditions by changing only the buffer concentration. A low buffer concentration is then fixed ten times lower (0.001 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.003 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) than the high buffer concentration (Table 1). Either zinc or lead, metal adsorption on Na-SWy2 significantly increases with the decrease of acetic acid/acetate concentration (Figs. 1 and 2). This difference is more pronounced for Zn with a higher adsorption of a logarithmic unit in the case of low buffer concentrations (Fig. 1a and 2a). Baeyens and Bradbury [29] asserted that the presence of acetic acid/acetate had no influence on the sorption of Ni and Zn on Na-montmorillonite, but this was demonstrated only in the case of low buffer concentration (0.001 M). The same trend was observed for Pb sorption onto Na-SWy2 (Fig. 1b and 2b), the difference is more significant for low equilibrium Pb concentrations ( $<10^{-6}$  M).

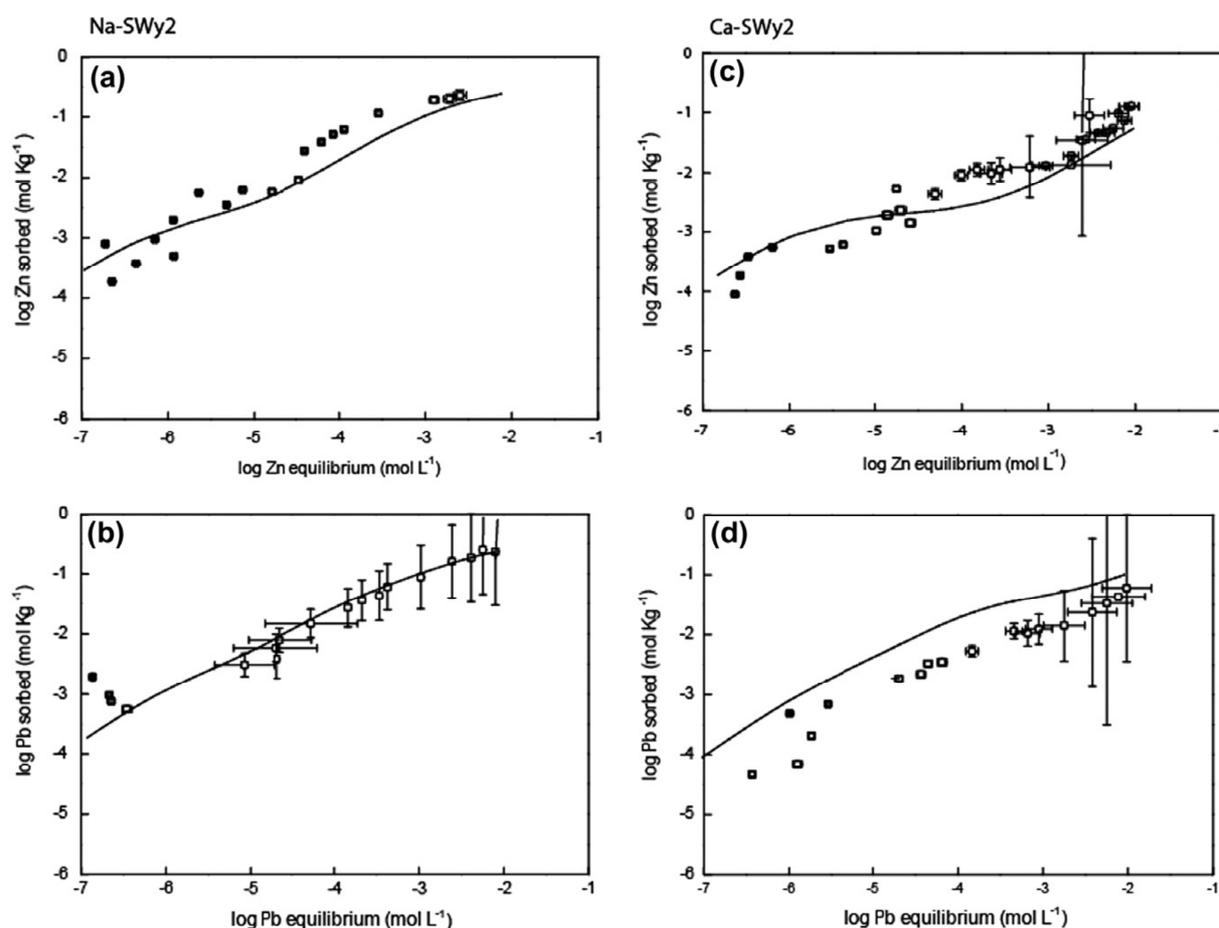
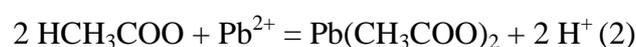


Fig. 2. Metal adsorption isotherms onto montmorillonite at pH = 5, fixed ionic strength ( $I = 0.04$  M), and low buffer concentration (0.001 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  and 0.003 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ).

$r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ .  $\square$ : experimental data. The continuous lines correspond to the fit with the selectivity coefficients for Zn-Na and Pb-Na equilibria on Na-SWy2, and Zn-Ca and Pb-Ca equilibria on Ca-SWy2 (Table 3).

The influence of acetic acid / acetate concentration of Zn and Pb adsorption onto Ca-SWy2 is less pronounced than onto Na-SWy2 (Fig. 1c-d and 2 c-d). Huang et al. [16] confirmed that the increase of acetic acid concentration in solution leads to the decrease of  $\text{Pb}^{2+}$  adsorption by goethite and Ca-montmorillonite. At low acid concentrations, the organic anions adsorb onto the mineral particles so that the negative surface charges increased. This weakens the ability of the acetic acid molecules to complex with  $\text{Pb}^{2+}$  ions in solution and promotes the adsorption of  $\text{Pb}^{2+}$ . At high acetic acid concentrations, however, the concentration of Pb or Zn remaining in solution increased with increasing acid concentration and promoted the complexation of  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  by acid and reduced the quantity of metal ion adsorbed:



### 3.3. FTIR results

A sample of Ca-SWy2 clay powder was analyzed under microscope to have the clay spectrum as reference (Fig. 3a). The band at  $1640\text{ cm}^{-1}$  is identified as water vibration. With the addition of the buffer, peaks appear at  $1552$ ,  $1460$  and  $1420\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 3b, 3c). The  $1420$  and  $1552\text{ cm}^{-1}$  peaks correspond respectively to symmetric and anti-symmetric stretching of  $[\text{COO}]^-$  species, characteristic of acetate. The band at  $1460\text{ cm}^{-1}$  represents asymmetric  $\text{CH}_3$  bending modes of acetate. When zinc ( $10^{-4}\text{ M}$ ) is added to the system, another band appears near  $1700\text{ cm}^{-1}$  in addition to those described above (Fig. 3d). The same results are observed for lead onto Ca-SWy2 (Fig. 3e), and also for Zn and Pb onto Na-SWy2 (not presented). This band is attributed to the stretching of the  $\text{HO-C=O}$  bond [35], which reveals the adsorption of acetic acid onto the clay, instead of the metals.

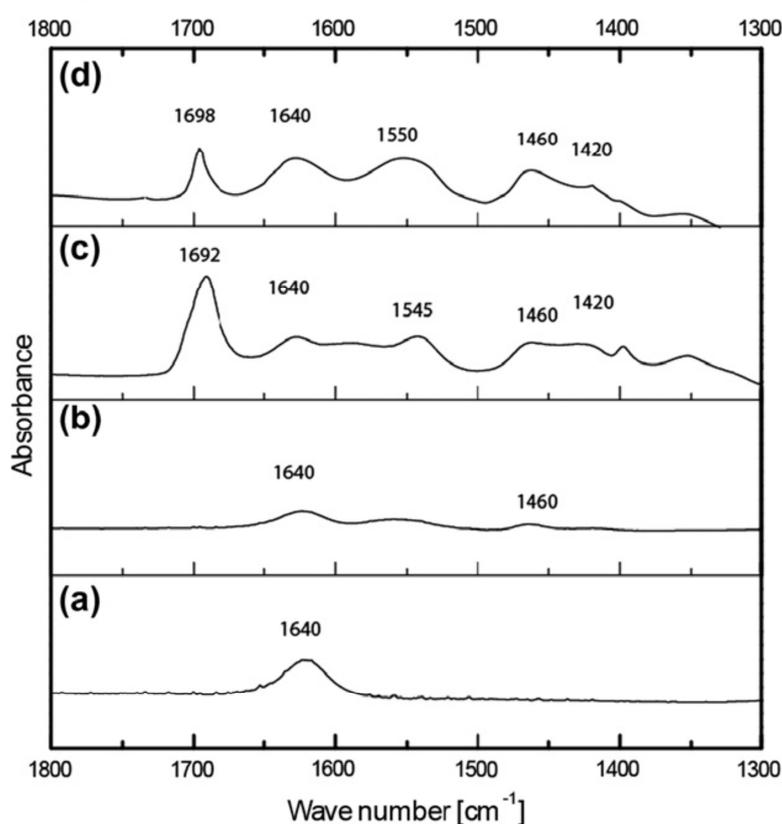
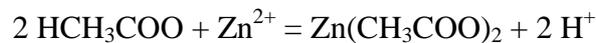


Fig. 3. FTIR spectra of Ca-SWy2 in interaction with different solutions. (a) Ca-SWy2 in powder used as reference, (b) Ca-SWy2 in interaction with buffer solution at high concentration ( $0.01\text{ M CH}_3\text{COOH}$  and  $0.03\text{ M CH}_3\text{COONa}$ ), (c) Ca-SWy2 in interaction with buffer solution at high concentration and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  at  $10^{-4}\text{ M}$ , and (d) Ca-SWy2 in interaction with buffer solution at high concentration and  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  at  $10^{-4}\text{ M}$ .

## 4. Modelling and discussion

### 4.1. Modelling Zn sorption onto montmorillonite surfaces

Since all the parameters describing Zn sorption on conditioned Na-montmorillonite are fixed (Tables 2 and 3), a first test for the model was to compare the Zn sorption isotherm calculated at pH = 5 with the experimental measurements (Fig. 1a). The modeled curve reproduces well the general trend of the experimental data but could be improved. As previously shown by infrared spectroscopy, the acetic acid/acetate concentrations have a significant effect on the adsorption of zinc onto the clay. Then the equation of Zn acetate formation was added in the model, as well as its thermodynamic constant (PHREEQC2 database)



$$\text{With } \log K(\text{Zn-acetate}) = -6.5$$

Fig. 1a clearly appeared that the overall correspondence of between calculated and measured data is better in the new simulation, which validates the model. Thermodynamic data of this simulation were applied to simulate the adsorption of zinc in Na-SWy2 with a low buffer concentration; the result is shown with the continuous line in Fig. 2a. This simulation reflects, once again, the experimental data, which confirms this model. As a consequence, the mechanisms of zinc adsorption on clay can be understood as a function of Zn concentration in solution (Fig. 4). For low equilibrium zinc concentration, 90% of adsorbed zinc is fixed by surface complexation in the strong sites  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$ . The remaining 10 % are adsorbed by cation exchange, while the influence of the weak sites is negligible. From  $10^{-6}$  M of  $\text{Zn}_{\text{eq}}$ , adsorption by cationic exchange increases rapidly while the surface complexation onto the strong sites  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$  decreases. For high equilibrium zinc concentration ( $> 10^{-4}$  M), all zinc is retained in smectite by cation exchange. The same approach was adopted to model the Zn sorption data on Ca-SWy2. The first test was done by choosing the selectivity coefficient for Zn-Ca exchange in Ca-montmorillonite,  $\log K_c(\text{Zn-Ca}) = 0$ , as previously determined by Bradbury and Baeyens [31] (Table 3).

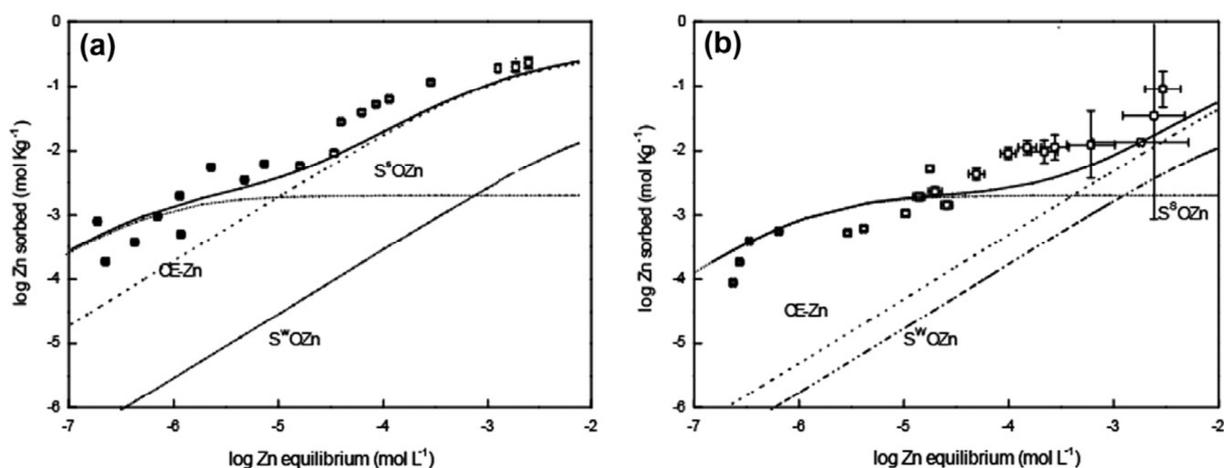


Fig. 4. Zn sorption isotherm and contribution of the different surface species for Zn sorption onto Na-SWy2 and Ca-SWy2 at pH = 5 in 0.04 M NaCl or 0.02 M CaCl<sub>2</sub>, respectively, and with low buffer concentration (0.001 M CH<sub>3</sub>COOH and 0.003 M CH<sub>3</sub>COONa).  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ .

(a) Zn sorption onto Na-SWy2. □: experimental data. The continuous line is calculated using the Bradbury and Baeyens model [23] with the fixed parameters ( $\log K_c(\text{Zn-Na}) = 0.59$ ,  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1.6$ , and  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2.7$ ), and by adding the potential formation of Zn acetate ( $\log K_c(\text{Zn-acetate}) = -6.5$ ). Dotted line: cation exchange (CE-Zn); fine-dotted line: complexation in the strong sites ( $\equiv \text{S}^{\text{S}}\text{OZn}^+$ ); dash dotted line: complexation in the weak sites ( $\equiv \text{S}^{\text{W}}\text{OZn}^+$ ).

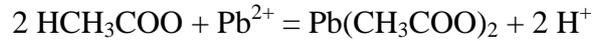
(b) Zn sorption isotherm onto Ca-SWy2. □: experimental data. The continuous line is calculated using the Bradbury and Baeyens model [31] with the fixed parameters ( $\log K_c(\text{ZnACa}) = 0$ ,  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1.2$ , and  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2.9$ ), and by adding the potential formation of Zn acetate ( $\log K_c(\text{ZnAcetate}) = -6.5$ ). Dotted line: cation exchange (CE-Zn); fine-dotted line: complexation in the strong sites ( $\equiv \text{S}^{\text{S}}\text{OZn}^+$ ); dash dotted line: complexation in the weak sites ( $\equiv \text{S}^{\text{W}}\text{OZn}^+$ ).

The modeled curve represents the same shape as the experimental data but slightly shifted downward in the range of high Zn concentrations (Fig. 1c). The addition of the effect of Zn-acetate formation leads to a better fit of the experimental data in the range of low Zn equilibrium concentrations. Modeling the mechanisms of zinc adsorption on Ca-SWy2 shows the same trends as for Na-SWy2 (Fig. 5). Surface complexation by the strong sites  $\equiv \text{S}^{\text{S}}\text{OH}$  is the main mechanism involved for low equilibrium zinc concentration, whereas zinc is mostly retained by cation exchange beyond  $10^{-4}$  M. It is noticeable that around 10% of zinc is adsorbed in the weak sites  $\equiv \text{S}^{\text{W}}\text{OH}$  in the case of  $10^{-2}$  M  $[\text{Zn}_{\text{eq}}]$ , and the contribution of the strong sites  $\equiv \text{S}^{\text{S}}\text{OH}$  is almost negligible due to their saturation.

#### 4.2. Modelling Pb sorption onto montmorillonite surfaces

Opposite to zinc, little thermodynamic data of lead adsorption onto clays are available in the literature. The approach was as follows: at first, the thermodynamic parameter of zinc for Na-

SWy ( $\log K_c = 0.59$ ) [23] was introduced in the model, and the first simulation was compared to the experimental data of lead adsorption on Na-SWy2 (Fig. 1b, dotted line). The overall shape of the curve is incorrectly predicted. The second step was, as the other simulations, to add the effect of lead acetate in the model:



With  $\log K(\text{Pb-acetate}) = -5.5$  (PHREEQC2 database)

This second simulation is shifted downward compared to the first reflecting a part of lead is complexed with acetate in solution (Fig. 1b, dash dotted line). It better reproduces the shape of the experimental data, but this result remains unsatisfactory, so the thermodynamic data cannot be the same for zinc and lead. This was followed by an optimization procedure in which the selectivity coefficient of Pb to Na in Na-SWy2,  $K_c(\text{Pb-Na})$ , was varied to yield a best fit to the experimental data (Fig. 1b, continuous line). The good correspondence between calculated and measured values was obtained for  $\log K_c(\text{Pb-Na}) = 0.5$  (Table 3). This value was used to model the experiment of adsorption of lead with a low buffer concentration in Fig. 2b. The fit corresponds very well with experimental data. Ferrel et al. [36] have applied a geochemical transport model to predict lead retention by clay liners, but they only considered cationic exchange and not complexation mechanisms in the edges. Moreover, to model the cation exchange between Pb and clay, they used the database of PHREEQC with  $\log K_c$  equal to 1.05, without experimental data to confirm this selectivity constant.

The calculated sorption isotherm of Pb on Na-SWy2 can exhibit three distinct regions depending on Pb equilibrium concentration (Fig. 5a). At low Pb equilibrium concentrations ( $< 5 \cdot 10^{-6}$  M), sorption is mainly occurring on the strong sites, with a maximum of 80% of Pb retained in the  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$  sites for  $[\text{Pb}_{\text{eq}}] = 10^{-7}$  M. From  $[\text{Pb}_{\text{eq}}] = 5 \cdot 10^{-6}$  M, the strong sites are saturated, so the retention of lead on the weak sites and by cation exchange increases. Pb adsorption in the  $\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH}$  sites reaches a maximum of 60% of the total adsorbed amount for  $[\text{Pb}_{\text{eq}}] = 10^{-4}$  M then decreases rapidly. The contribution of Pb uptake by cation exchange is dominant for the highest Pb equilibrium concentrations ( $> 10^{-3}$  M), with nearly 80% of lead retained by cation exchange at  $[\text{Pb}_{\text{eq}}] = 10^{-2}$  M.

The same approach was considered to model the adsorption of lead onto Ca-SWy2. Firstly, the model of Bradbury and Baeyens [33] was applied with  $\log K_c = 0$ , corresponding to Ca-SWy2 in interaction with Zn (Table 3), then the effect of acetic acid/acetate was taken into account by adding the equation of lead acetate formation,  $\log K(\text{Pb-acetate}) = -5.5$  (Fig. 1d, little dotted line and dash dotted line, respectively).

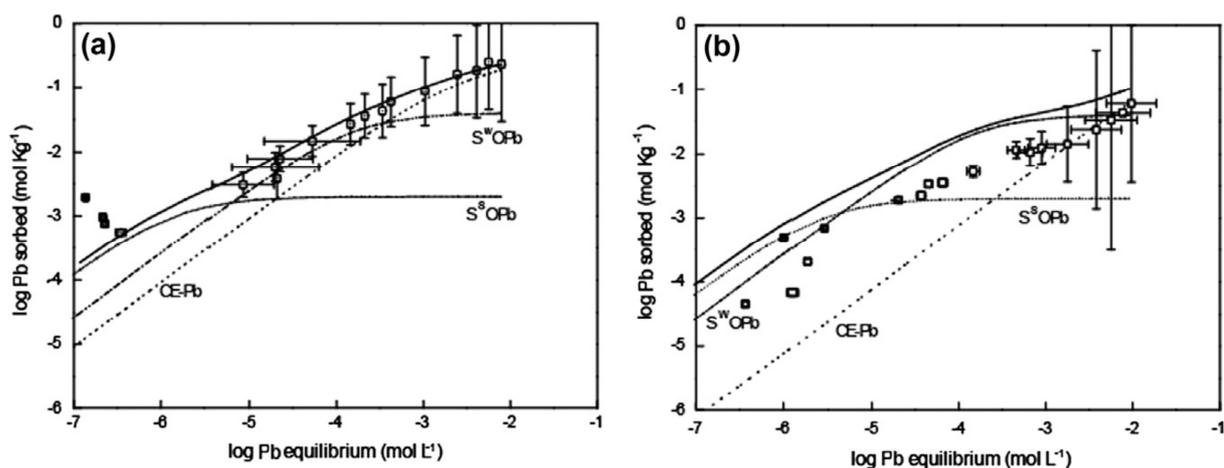


Fig. 5. Pb sorption isotherm and contribution of the different surface species for Pb sorption onto Na-SWy2 and Ca-SWy2 at pH = 5 in 0.04 M NaCl or 0.02 M CaCl<sub>2</sub>, respectively, and low buffer concentration (0.001 M CH<sub>3</sub>COOH and 0.003 M CH<sub>3</sub>COONa).  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ .

(a) Pb sorption isotherm onto Na-SWy2. □: experimental data. The continuous line is the best fit to the data obtained by using the Bradbury and Baeyens model [23] and the contribution of Pb acetate ( $\log K_c(\text{Pb-acetate}) = -5.5$ ). Fit parameters:  $\log K_c(\text{Pb-Na}) = 0.5$ ,  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Pb}) = 1.5$ , and  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Pb}) = -0.5$ . Dotted line: cation exchange (CE-Pb); fine-dotted line: complexation in the strong sites ( $\equiv S^S \text{OPb}^+$ ); dash dotted line: complexation in the weak sites ( $\equiv S^W \text{OPb}^+$ ).

(b) Pb sorption isotherm onto Ca-SWy2. □: experimental data. The continuous line is the best fit to the data obtained by using the Bradbury and Baeyens model [31] and the contribution of Pb acetate ( $\log K_c(\text{Pb-acetate}) = -5.5$ ). Fit parameters:  $\log K_c(\text{Pb-Ca}) = 0.3$ ,  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Pb}) = 1.2$ , and  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Pb}) = -0.5$ . Dotted line: cation exchange (CE-Pb); fine-dotted line: complexation in the strong sites ( $\equiv S^S \text{OPb}^+$ ); dash dotted line: complexation in the weak sites ( $\equiv S^W \text{OPb}^+$ ).

Finally, the selectivity constant of lead for Ca-SWy2 has been modified until the best agreement with the experimental data (Fig. 1d, continuous line). The best fit was found for  $\log K_c(\text{Pb-Ca})$  equal to 0.3 (Table 3). The calculated sorption isotherm of Pb on Ca-SWy2 reveals that lead is differently adsorbed onto the calcic clay compared to the sodic one (Fig. 5b). Here the contribution of the weak sites is more visible on all the range of Pb equilibrium concentrations. For low Pb equilibrium concentrations ( $< 10^{-6} \text{ M}$ ), 70% of lead uptake is located in the  $\equiv S^S \text{OH}$  sites, 30% in the  $\equiv S^W \text{OH}$  sites and the cation exchange is not involved in this concentration range. From  $10^{-5} \text{ M}$  to  $10^{-4.5} \text{ M}$   $[\text{Pb}_{\text{eq}}]$ , the contribution of strong sites decreases and conversely the adsorption by the weak sites increases for a maximum of 85% lead adsorbed by the weak sites. For  $[\text{Pb}_{\text{eq}}] > 10^{-4.5} \text{ M}$ , the proportion of lead adsorbed by complexation mechanisms in the edges decreases rapidly, and is replaced by the cation exchange mechanism. For the highest equilibrium Pb concentration ( $10^{-2} \text{ M}$ ), 60% of the adsorbed lead is retained by Ca-Pb exchange mechanism, while the weak

sites contribute for 40% and the adsorption by the strong sites, already saturated, is insignificant.

The general form for hydrolysed species of a metal Me with a valency  $Z_{Me}$  can be written as  $Me(OH)_x^{Z_{Me}-x}$  where x is an integer greater or equal to unity. Consequently, the general form of the surface complex can be expressed as



For example, for  $x = 2$ , the hydrolysed form of Zn is  $Zn(OH)_2$  and its surface complex is  $\equiv S^S OZn(OH)$ . It is well established that relationships can be found between the free energies of formation of metal complexes and thermodynamic properties of the metal ions or ligands. Such dependencies are commonly termed linear free energy relationships (LFER). Bradbury and Baeyens [39] have determined a linear correlation between the logarithms of surface complexation constants of some metals adsorbed on the strong sites ( $\log {}^S K_{x-1}$ ) of montmorillonite and their hydrolysis constants ( $\log {}^{OH} K_x$ ):

$$\log {}^S K_{x-1} = 8.1 \pm 0.3 \pm (0.90 \pm 0.02) \log {}^{OH} K_x$$

Consequently, our thermodynamic data obtained for lead adsorption onto the strong sites of Na-SWy2 and Ca-SWy2 (black circles) were plotted in Fig. 6.

They are positioned very well on this correlation line. This indicates that the chemical bonding mechanisms of metal cations with the surface hydroxyl groups of montmorillonite and aqueous hydrolysis are similar. The same approach can be applied for the weak adsorption sites. Fig. 7 shows the linear correlation between surface complexation constants of species adsorbed on the weak sites of montmorillonite exchanged with various cations and the corresponding hydrolysis constants [37]:

$$\log {}^w K_{x-1} = 6.2 \pm 0.8 \pm (0.98 \pm 0.09) \log {}^{OH} K_x$$

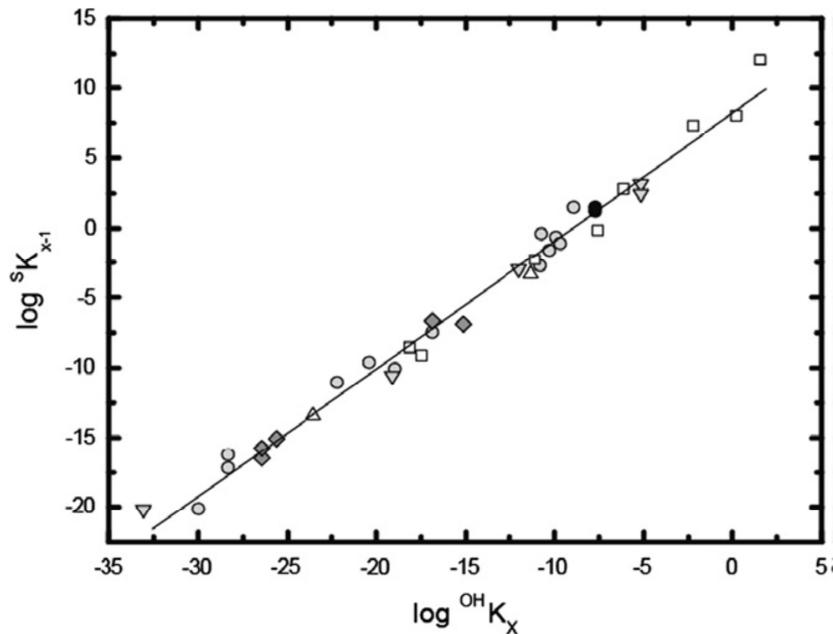


Fig. 6. Correlation of surface complexation constants of species sorbing on the strong sites of montmorillonite with the corresponding hydrolysis constants. Gray circles: Mn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II); gray diamonds: Eu(III), Am(III); gray squares: (Sn(IV), Th(IV)); light gray triangles: Np(V); gray inverted triangles: U(VI) (from Bradbury and Baeyens [37]). Black circles: Pb(II) on Na-SWy2 and on Ca-SWy2 (this study).

Similarly, the thermodynamic data obtained in this study for lead adsorption onto the weak sites of Na-SWy2 and Ca-SWy2 (black circles) were plotted in Fig. 7.

These two points established for lead are superimposed and do not fit so well with the correlation line. As explained by Bradbury and Baeyens [37], the pool of data suitable for determining weak site surface complexation constants is much smaller, and thus, the confidence in the correlation in LFERs between the surface complexation constants and hydrolysis constants is not as high as in the case of the strong sites.

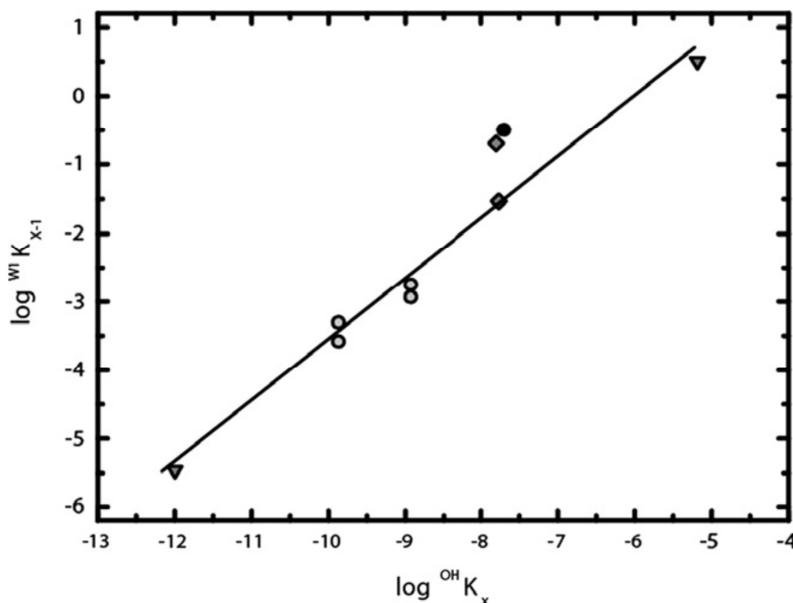


Fig. 7. Correlation of surface complexation constants of species sorbing on the weak sites of montmorillonite with the corresponding hydrolysis constants. Gray circles: Ni(II), Zn(II); gray diamonds: Eu(III); and gray inverted triangles: U(VI) (from Bradbury and Baeyens [37]). Black circles: Pb(II) on Na-SWy2 and on Ca-SWy2 (this study).

## 5. Conclusion

Zn(II) and Pb(II) adsorptions onto Na- and Ca-saturated Wyoming montmorillonites were separately investigated in acidic conditions with a fixed pH value of 5. For a given metallic cation ( $Zn^{2+}$  or  $Pb^{2+}$ ), the adsorption onto the sodic smectite is more important than onto the calcic one, in the whole range of investigated metal concentrations ( $10^{-6}$  to  $10^{-2}$  M). Besides, zinc has a slightly better affinity for Na-SWy2 than lead, whereas no significant difference appears between both metals in the case of Ca-SWy2. The amount of adsorbed metal (either zinc or lead) onto both montmorillonites has increased with the decrease of acetic acid/acetate concentration, due to the probable formation of zinc and lead acetate complexes in solution. In addition to batch experiments, the two site protolysis model with no electrostatic term (2SPNE model) was used to fit the experimental data. For the case of zinc, the selectivity coefficients characterizing cation exchange and surface complexation reactions with Na- [23] or Ca-saturated montmorillonite [31] were incorporated in the code, as well as the thermodynamic constant of Zn-acetate formation. As the experimental data of Zn sorption were well fitted, this model was validated and used afterwards for lead. New selectivity coefficients have been determined for Pb adsorption onto Na-montmorillonite: on the one hand for cation exchange with  $\log K_c(\text{Pb-Na}) = 1.5$ , and on the other hand for surface complexation into the strong sites with  $\log {}^S K_{\text{int}} = 1.5$ , and into the weak sites with  $\log {}^W K_{\text{int}} = -0.5$ . Concerning the modelling of Pb(II) adsorption onto Ca-montmorillonite, the best fit was

found for  $\log K_c(\text{Pb-Ca})$  equal to 0.3. The surface complexation constants of Pb sorbing on the strong sites of Na- and Ca-saturated montmorillonites are well correlated with the corresponding hydrolysis constants, as Pb data verified the Linear Free Energy Relationship previously established by Bradbury and Baeyens [37].

For both Na- and Ca-saturated montmorillonites, zinc is mostly retained by cation exchange for high equilibrium zinc concentration, whereas surface complexation by the strong sites  $\equiv\text{S}^{\text{SOH}}$  is the main mechanism involved below  $10^{-4}$  M, which corresponds to zinc concentrations of the most biodegradable leachates in subsurface waste landfill. The main mechanisms involved in lead adsorption differ from Na- to Ca-saturated montmorillonites, and depend also on Pb equilibrium concentrations. In the range of the mean Pb concentrations in leachates ( $10^{-7}$  to  $10^{-6}$  M), sorption is mainly occurring on the strong sites. However, the retention of lead on the weak sites is dominant in the case of the maximum Pb concentration reported in leachates ( $2.4 \cdot 10^{-5}$  M), then cation exchange takes over for the highest Pb equilibrium concentrations ( $10^{-2}$  M). This study shows that the calcic montmorillonite and especially the sodic one have a good capacity to retain zinc as well as lead, which ensures the durability of the retention performances of the clayey barriers. However, leachates of waste landfill also contain organic molecules such as acetic acid and acetate which may inhibit the adsorption of heavy metals. It should be realised that the biodegradable and acidic leachates produced during the first phase of waste decomposition may contribute to the main potential risk of pollution.

### Acknowledgements

The authors are grateful to Fabien Veillon for technical assistance. The two anonymous reviewers are gratefully acknowledged for their useful comments. The authors also express their gratitude to the French National Agency for Research (ANR) for the financial support. This publication is a contribution to the ANR-07-JCJC-0013-01 (Metalclay) project allocated to L. Le Forestier.

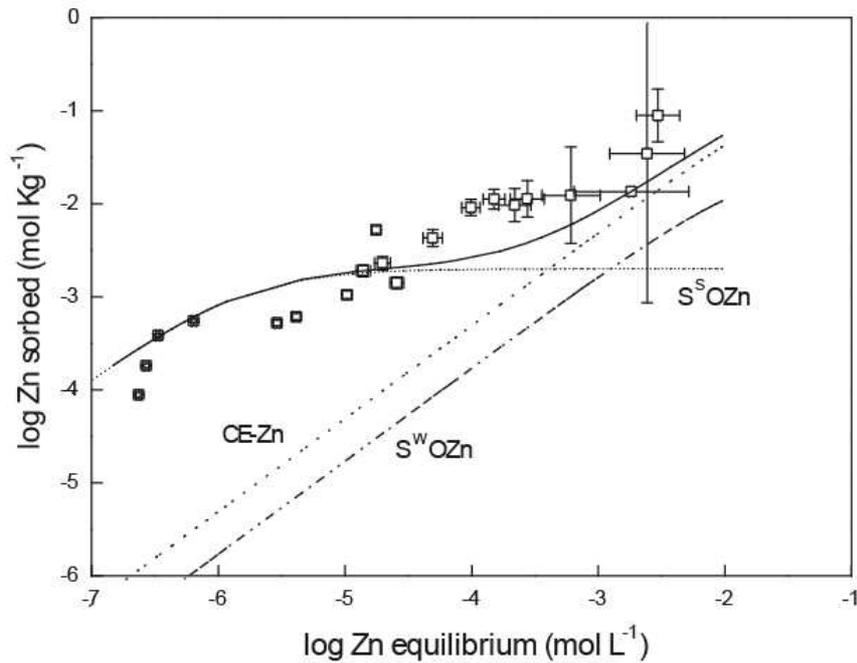
### References

- [1] P. Kjeldsen, M.A. Barlaz, A.P. Rooker, A. Baun, A. Ledin, T.H. Christensen, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32 (2002) 297.
- [2] A. Amokrane, C. Comel, J. Véron, *Water Res.* 31 (1997) 2775.
- [3] J. Harmsen, *Water Res.* 17 (1983) 669.
- [4] P. Srivastava, B. Singh, M. Angove, *J. Colloid Interface Sci.* 290 (2005) 28.
- [5] T.H. Christensen, P. Kjeldsen, P.L. Bjerg, D.L. Jensen, J.B. Christensen, A. Baun, H.J. Albrechtsen, G. Heron, *Appl. Geochem.* 16 (2001) 659.

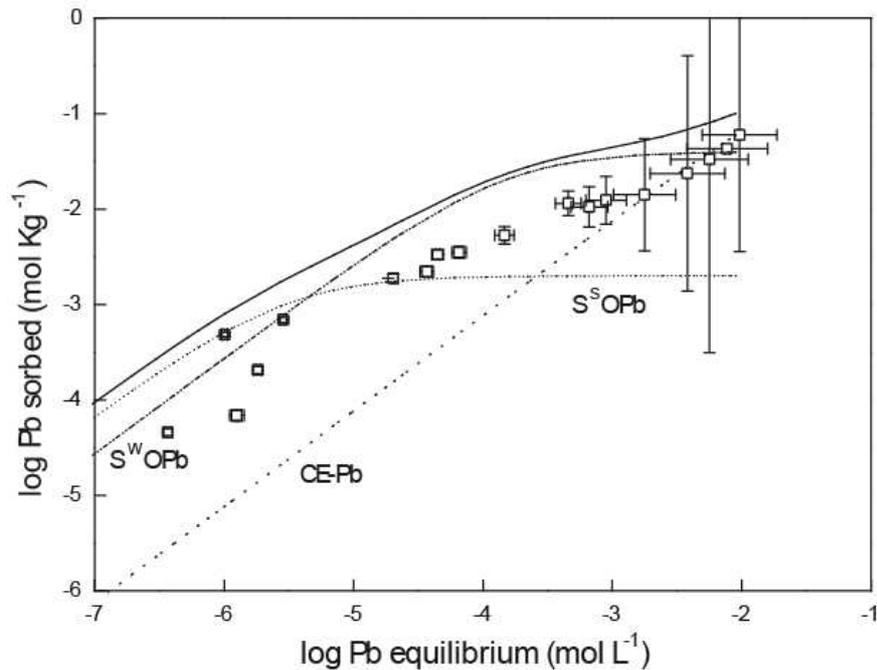
- [6] World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, third edition incorporating the first and second addenda, Vol. 1, Geneva, 2008.
- [7] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, C. Sarzanini, E. Mentasti, *Water Res.* 37 (2003) 1619.
- [8] S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, *Appl. Clay Sci.* 30 (2005) 199.
- [9] M.F. Brigatti, F. Corradini, G.C. Franchini, S. Mazzoni, L. Medici, L. Poppi, *Appl. Clay Sci.* 9 (1995) 383.
- [10] M. Auboiroux, P. Baillif, J.C. Touray, F. Bergaya, *Appl. Clay Sci.* 11 (1996) 117.
- [11] E. Helios Rybicka, W. Calmano, A. Breeger, *Appl. Clay Sci.* 9 (1995) 369.
- [12] X. Gu, L.J. Evans, *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 317.
- [13] M. Gautier, F. Muller, J.M. Bény, L. Le Forestier, P. Albéric, P. Baillif, *Clay Miner.* 44 (2009) 207.
- [14] L. Huang, H. Hu, X. Li, L.Y. Li, *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 281.
- [15] G.I. Gaines, H.C. Thomas, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 714.
- [16] H. Van Olphen, *An introduction to clay colloid chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1963.
- [17] G.H. Bolt, Thermodynamics of cation exchange, in: G.H. Bolt (Ed.), *Soil chemistry B. Physico-chemical models*, Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 27-46.
- [18] G. Sposito, *The surface chemistry of soils*, Oxford University Press, New York, 1984.
- [19] L. Le Forestier, F. Muller, F. Villiéras, M. Pelletier, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 18.
- [20] L. Ammann, F. Bergaya, G. Lagaly, *Clay Miner.* 40 (1995) 441.
- [21] K. Danzer, *Analytical chemistry, Theoretical and metrological fundamentals*, Springer, Heidelberg, 2007.
- [22] M. Pelletier, L.J. Michot, O. Barrès, B. Humbert, S. Petit, J.L. Robert, *Clay Miner.* 34 (1999) 439.
- [23] M.H. Bradbury, B. Baeyens, *J. Contam. Hydrol.* 27 (1997) 223.
- [24] B.R. Bickmore, K.M. Rosso, R.T. Nagy, R.T. Cygan, C.J. Tadanier, *Clays Clay Miner.* 51 (2003) 359.
- [25] C. Tournassat, E. Ferrage, C. Poinsignon, L. Charlet, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (2004) 234.
- [26] E. Tertre, S. Castet, G. Berger, M. Loubet, E. Giffaut, *Geochim. Cosmochim. Acta* 70 (2006) 4579.
- [27] I.C. Bourg, G. Sposito, A.C.M. Bourg, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2007) 297.
- [28] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1981.

- [29] B. Baeyens, M.H. Bradbury, J. Contam. Hydrol. 27 (1997) 199.
- [30] D.L. Parkhurst, C.A.J. Appelo, User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water Resources Investigations, US Geological Survey, Denver, Colorado (Report 99-4259), 1999.
- [31] M.H. Bradbury, B. Baeyens, Geochim. Cosmochim. Acta 63 (1999) 325.
- [32] M.H. Bradbury, B. Baeyens, Geochim. Cosmochim. Acta 66 (2002) 2325.
- [33] E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, Clays Clay Miner. 51 (2003) 475.
- [34] M. Stefan, D.S. Stefan, I.A. Marinescu, M. Belcu, D.I. Vaireanu, Rev. Roum. Chim. 53 (2008) 965.
- [35] J.D. Kubicki, Geochim. Cosmochim. Acta 63 (1999) 2709.
- [36] R.E. Ferrell, P. Aagaard, J. Forsman, L. Greenwood, Z. Zheng, Appl. Clay Sci. 21 (2002) 59.
- [37] M.H. Bradbury, B. Baeyens, Geochim. Cosmochim. Acta 69 (2005) 875.

## Annexes



**Figure: Zn sorption isotherm and contribution of the different surface species for Zn sorption onto Ca-SWy2 at pH = 5 in 0.02 M CaCl<sub>2</sub> and with low buffer concentration (0.001 M CH<sub>3</sub>COOH and 0.003 M CH<sub>3</sub>COONa).  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ .  $\square$ : experimental data. The continuous line is calculated using the Bradbury and Baeyens (1999) model with the fixed parameters ( $\log K_c(\text{Zn-Ca}) = 0.$ ,  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1.2$  and  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2.9$ ), and by adding the potential formation of Zn acetate ( $\log K(\text{Zn-acetate}) = -6.5$ ). Dotted line: cation exchange (CE-Zn); short dotted line: complexation in the strong sites ( $\equiv \text{S}^S \text{OZn}^+$ ); dash dotted line: complexation in the weak sites ( $\equiv \text{S}^W \text{OZn}^+$ ).**



**Pb sorption isotherm and contribution of the different surface species for Pb sorption onto Ca-SWy2 at pH = 5 in 0.02 M CaCl<sub>2</sub> and low buffer concentration (0.001 M CH<sub>3</sub>COOH and 0.003 M CH<sub>3</sub>COONa).  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ . □: experimental data. The continuous line is the best fit to the data obtained by using the Bradbury and Baeyens (1999) model and the contribution of Pb acetate ( $\log K(\text{Pb-acetate}) = -5.5$ ). Fit parameters:  $\log K_c(\text{Pb-Ca}) = 0.3$ ,  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Pb}) = 1.2$  and  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Pb}) = -0.5$ . Dotted line: cation exchange (CE-Pb); short dotted line: complexation in the strong sites ( $\equiv \text{S}^S \text{OPb}^+$ ); dash dotted line: complexation in the weak sites ( $\equiv \text{S}^W \text{OPb}^+$ ).**

## 2.2 Résumé des résultats de l'adsorption du Zn et du Pb à pH 5

L'adsorption du Zn (II) et Pb (II) sur des montmorillonites du Wyoming échangées calcique et sodique a été réalisée dans des conditions acides avec un pH fixe de 5. Après interaction, les concentrations en Zn et Pb dans la solution sont mesurées par spectrométrie d'absorption atomique. Les isothermes d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre en solution montrent que (i) l'argile sodique adsorbe plus le zinc et le plomb que son homologue calcique dans toute la gamme des concentrations de métaux étudiés ( $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>), (ii) le zinc a une affinité légèrement supérieure pour Na-SWy2 que le plomb, alors qu'aucune différence significative entre les deux métaux n'a été observée dans le cas de Ca-SWy2, (iii) la quantité de métal adsorbé (zinc ou plomb) sur les deux montmorillonites augmente avec la diminution des concentrations en acide acétique / acétate, en raison de la formation probable de complexes et d'acétate de zinc et de plomb en solution, mis en évidence par spectroscopie infra-rouge.

Ces résultats expérimentaux ont pu être modélisés à l'aide de PHREEQC en utilisant le modèle 2SPNE (two site protolysis model with no electrostatic term) pour ajuster les données expérimentales. Le modèle géochimique choisi est celui de Bradbury and Baeyens (1997, 1999), qui a été particulièrement développé pour décrire les processus d'adsorption de métaux sur des montmorillonites. Ce modèle est basé sur les mécanismes d'échange cationique et de complexation sur la surface et les bords des feuillets des argiles. Les paramètres thermodynamiques étaient déduits de la titration et des isothermes avec la montmorillonite Na-SWy1.

Pour l'adsorption du zinc, les coefficients de sélectivité, d'échange cationique et des réactions de complexation de surface avec Na- ou Ca-montmorillonite ont été incorporés dans le code, ainsi que la constante thermodynamique de formation de l'acétate de zinc.

Pour le zinc, les prédictions du modèle sont en très bon accord avec les données expérimentales si la complexation du Zn en solution par l'acétate est prise en compte.

Ainsi, ce modèle a été validé et utilisé ensuite pour le plomb. En effet, pour le plomb, les résultats de cette étude ont permis d'établir de nouvelles constantes d'échange et de complexation de surface qui n'existaient pas avant dans la littérature. Ces résultats sont résumés dans le tableau 13.

**Tableau 13 Résumé des constantes d'échanges cationiques et de complexation de surface dans Na-SWy2 et Ca-SWy2 pour le plomb à pH 5**

	Na-SWy2	Ca-SWy2
Echange cationique	Log K <sub>c</sub>	
$2\text{Na-Clay} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb-Clay} + 2\text{Na}^+$	0,5	
$\text{Ca-Clay} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb-Clay} + \text{Ca}^{2+}$		0,3
Réactions de complexation de surface	Log K <sub>int</sub>	
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OPb}^+ + \text{H}^+$	1,5	1,2
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OPb}^+ + \text{H}^+$	-0,5	-0,5

Les constantes de complexation de surface de l'adsorption du Pb sur les sites forts des montmorillonites sodique et calcique sont bien corrélées avec les constantes d'hydrolyse correspondantes. En effet, les données trouvées pour Pb vérifient la relation linéaire d'énergie libre, établi préalablement par Bradbury and Baeyens.

$$\log {}^{\text{S}}K_{x-1} = 8,1 \pm 0,3 \pm (0,90 \pm 0,02) \log {}^{\text{OH}}K_x = 1,5$$

Pour les deux montmorillonites Na-SWy2 et Ca-SWy2, le zinc est surtout retenu par échange cationique pour de fortes concentrations de zinc à l'équilibre, tandis que la complexation sur les sites forts des bordures de feuillets,  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$ , est le principal mécanisme impliqué pour des concentrations inférieures à  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . Il est important de noter que ces valeurs correspondent à des concentrations de zinc de la majorité des lixiviats biodégradables produits dans les centres de stockage des déchets ménagers.

Les principaux mécanismes impliqués dans l'adsorption de plomb diffèrent selon la nature de l'argile, calcique ou sodique, et dépendent aussi des concentrations à l'équilibre de Pb. Dans la gamme des concentrations en Pb trouvées dans les lixiviats ( $10^{-7}$  à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ), l'adsorption est principalement générée par les sites forts. Toutefois, la rétention du plomb sur les sites faibles est dominante dans le cas de la concentration en plomb maximale signalée dans les lixiviats ( $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ), puis l'échange cationique prend le relais pour les plus fortes concentrations de Pb à l'équilibre ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Cette étude montre que la montmorillonite calcique et en particulier la montmorillonite sodique offrent une bonne capacité à retenir le zinc et le plomb, ce qui assure la pérennité des performances de rétention des barrières argileuses. Toutefois, les lixiviats de stockage de déchets contiennent aussi des molécules organiques comme l'acide acétique et l'acétate qui peuvent inhiber l'adsorption des

métaux lourds par la barrière argileuse. Donc on doit noter que les lixiviats biodégradables et les produits acides produits durant la première phase de la décomposition des déchets peuvent créer un risque potentiel de pollution.

### 3. Interactions argiles-métaux en milieu neutre à pH=7

#### 3.1 Contexte

Dans le chapitre précédent, on s'est intéressé aux interactions entre polluants métalliques en solution et smectites à pH fixe égal à 5, pour représenter les lixiviats jeunes qui sont caractérisés par un environnement acide riche en métaux lourds.

Dans ce chapitre on va s'intéresser aux lixiviats intermédiaires, caractérisés par un âge compris entre 5 et 10 ans, représentant une phase transitoire entre des lixiviats jeunes acides et des lixiviats matures stabilisés.

Cette phase intermédiaire se caractérise essentiellement par une augmentation du pH, jusque 7 en moyenne. Cette remontée du pH peut entraîner la précipitation d'éléments inorganiques. La concentration en matière organique contenue dans les lixiviats diminue, ce qui se traduit par une diminution de la DBO<sub>5</sub> et de la DCO (Baccini *et al.*, 1987 ; Amokrane *et al.*, 1997). Le tableau 14 résume les principaux paramètres d'un lixiviat intermédiaire.

**Tableau 14 Composition chimique moyenne d'un lixiviat intermédiaire d'après Amokrane *et al.* (1997) et Kurniawan *et al.* (2006)**

	<b>Lixiviats intermédiaires</b>
<b>Age du centre de stockage</b>	5 à 10
<b>pH</b>	≈ 7
<b>DCO (g/L)</b>	< 10
<b>DCO/COT</b>	2,0 – 2,7
<b>Biodégradabilité (DBO<sub>5</sub>/DCO)</b>	0,1 – 0,5
<b>Concentration en acides organiques</b>	20 à 30 % du COD
<b>Acides Gras Volatils (% COT)</b>	5-30
<b>Concentration en métaux lourds (mg/L)</b>	< 2

⇒ L'objectif de ce travail est de reproduire les conditions chimiques d'un lixiviat intermédiaire (pH = 7) afin d'étudier les mécanismes d'interaction entre les polluants

métalliques (Pb, Zn) et la smectite en milieu neutre. Ces expériences ont été menées dans les mêmes conditions que pour les expériences en batch à pH 5 (concentrations des polluants, rapport solide/liquide, concentration du fond ionique), excepté le tampon organique pour fixer le pH. Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'augmentation du pH sur l'adsorption des métaux lourds et pouvoir comparer l'adsorption des métaux dans l'argile entre un milieu acide et un milieu neutre.

### 3.2 Protocole expérimental

Il s'agit de mettre en interaction, dans un premier temps, l'argile Na-SWy2 ou Ca-SWy2 avec 19,5 mL de solution saline (NaCl et CaCl<sub>2</sub> respectivement) en excès, tamponnée à pH égal à 7 durant 16 heures. Le tampon choisi est le tampon organique MOPS ou acide 3-(N-morpholino)-propane sulfonique.

Avec une valeur de pKa de 7,2, le MOPS est un excellent tampon pour de nombreux systèmes biologiques évoluant en milieu neutre.

L'étude précédente menée sur l'effet du tampon acide acétique/acétate sur l'adsorption a montré qu'à forte concentration le tampon inhibe l'adsorption du polluant métallique par les argiles. La concentration choisie du tampon

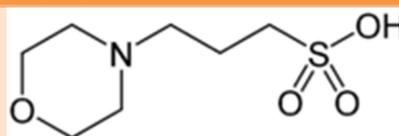
MOPS est donc plus faible, d'une valeur de 10<sup>-3</sup> M, comme celle utilisée par Baeyens and Bradbury (1997).

Une solution de soude (NaOH à 5.10<sup>-4</sup> M) a été ajoutée à ce tampon pour ajuster la valeur du pH à 7,1.

Après ce premier mélange, un volume de 0,5 mL de solution contenant le polluant est ajouté à chaque tube, et un nouvel échange de 16 heures a lieu. Les solutions de polluants métalliques sont concentrées de façon à avoir après mélange des concentrations finales allant de 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Le fait de préparer les solutions de polluants métalliques et la solution tampon séparément évite la précipitation des métaux à pH 7 avant de les mettre en interaction avec les argiles et limite les erreurs expérimentales.

Après agitation, les tubes sont centrifugés à 7000 tour/min soit une force relative centrifuge de 4500 g pendant 15 min. Le surnageant et le culot sont séparés par filtration et récupérés pour analyses.

#### MOPS



#### Noms

**3-morpholinopropane-1-sulfonique**  
**3 - (N-morpholino) propane sulfonique**

#### Propriétés

**Formule moléculaire** C<sub>7</sub> H<sub>15</sub> NO<sub>4</sub> S

**La masse molaire** 209,26 g.mol<sup>-1</sup>

### 3.3 Résultats

#### 3.3.1 Adsorption du zinc

Les expériences en batch à pH 7 à faible concentration du tampon et à force ionique fixe ( $I = 0,04 \text{ M}$ ), confirment les résultats obtenus à pH 5. En effet, le taux d'adsorption du zinc augmente avec la diminution de la concentration de zinc à l'équilibre (figure 30). Ce résultat est également vérifié pour le plomb.

Comme à pH 5, les expériences montrent que le zinc est mieux adsorbé dans une argile sodique que dans une argile calcique entre des concentration de  $Zn_{eq}$  allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-2} \text{ M}$ . Pour des concentrations de Zn à l'équilibre inférieures à  $10^{-5} \text{ M}$ , la différence n'est pas vraiment significative (figure 30).

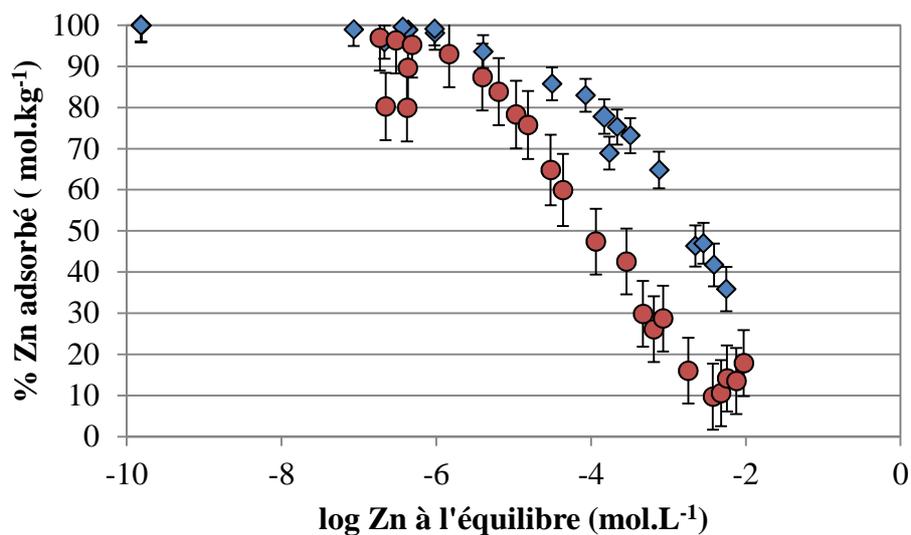


Figure 30 . Isothermes d'adsorption du zinc dans une montmorillonite calcique ou sodique en milieu tamponné à pH égal à 7 (MOPS de  $10^{-3} \text{ M}$ ) avec une force ionique  $I$  de  $0,04 \text{ M}$ , et un rapport solide/liquide  $r_{S/L}$  de  $10 \text{ g L}^{-1}$ .  $\blacklozenge$  : % du Zn adsorbé dans Na-SWy2 et  $\bullet$  : % du Zn adsorbé dans Ca-SWy2

Les isothermes d'adsorption du zinc obtenues respectivement à pH 5 et pH 7 sont présentées dans la figure 31 pour le cas de la montmorillonite sodique et dans la figure 32 pour la montmorillonite calcique. Les autres paramètres sont égaux par ailleurs: même force ionique ( $I = 0,04 \text{ M}$ ), même concentration de tampon de  $10^{-3} \text{ M}$  que ce soit pour le MOPS ou le couple acide acétique/acétate et même rapport solide/liquide  $r_{S/L}$  de  $10 \text{ g.L}^{-1}$ . Les figures 31 et 32 montrent que l'adsorption du zinc dans une montmorillonite est meilleure dans des

conditions neutres (pH 7) que dans des conditions acides (pH 5). Ce résultat a été vérifié pour Na-SWy2 et Ca-SWy2.

On remarque également, pour les deux argiles, qu'à pH 7 (figure 30), on obtient rapidement des pourcentages d'adsorption très élevés, en effet on atteint un pourcentage de Zn adsorbé supérieur à 50% pour  $[Zn_{eq}]$  inférieure à  $10^{-4}M$ . Donc on peut dire que l'adsorption du zinc augmente avec l'augmentation du pH, quelque soit la montmorillonite et la concentration du zinc à l'équilibre. Ces résultats étaient attendus car en milieu acide (pH 5), les groupements silanol et aluminol sont plus protonés (Si-OH et Al-OH). Par conséquent, ils sont moins disponibles pour retenir les métaux en solution. Les mêmes conclusions ont été obtenues sur une montmorillonite sodique en présence de Cu, Pb et Cd (Abollino *et al.*, 2003) et de Ni (Song *et al.*, 2009). Song *et al.* (2009) ont montré que l'adsorption du nickel dans une montmorillonite sodique est très dépendante du pH, liée aussi au changement des groupements de surface de la montmorillonite en milieu aqueux. En milieu basique, les groupements hydroxyles de surface peuvent se déprotoner selon  $\equiv SOH_2^+ \Leftrightarrow \equiv SO^- + 2H^+$ . Avec l'augmentation du pH, le nombre de sites  $\equiv SO^-$  augmente. De plus, l'échange d'ions entre  $Ni^{2+}$  et  $H^+/Na^+$  sur la surface de la montmorillonite peut aussi mener à l'adsorption du Ni(II) sur la montmorillonite.

En général, l'effet de la variation du pH sur l'adsorption du métal dans une argile est la combinaison de la déprotonation des groupements silanol et aluminol qui deviennent plus disponibles à l'adsorption, et aux variations de formes des sites de surface.

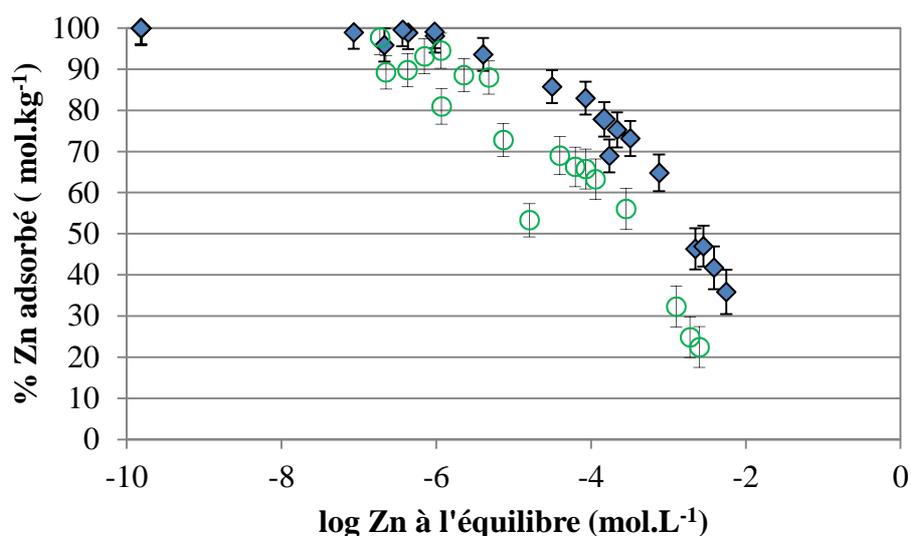


Figure 31 Isothermes d'adsorption du zinc dans la montmorillonite sodique en milieu tamponné, respectivement à pH égal à 5 et 7, avec une force ionique  $I$  de 0,04 M, et un rapport  $r_{S/L}$  de  $10 \text{ g L}^{-1}$ .

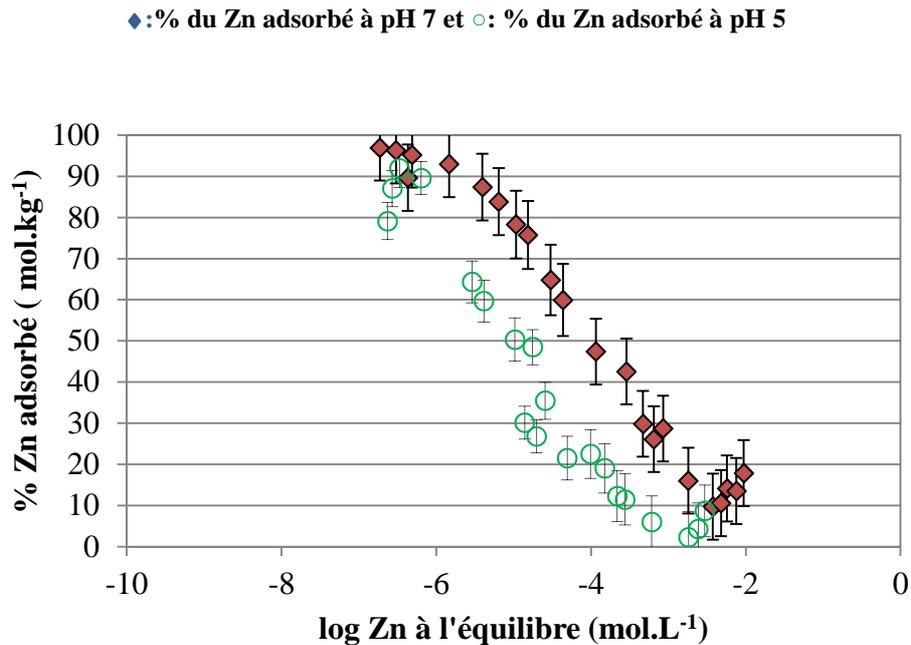


Figure 32 Isothermes d'adsorption du zinc dans une montmorillonite calcique en milieu tamponné, respectivement à pH égal à 5 et 7, avec une force ionique  $I$  de 0,04 M, et un rapport  $r_{S/L}$  de 10 g L<sup>-1</sup>.

◆ : % du Zn adsorbé à pH 7 et ○ : % du Zn adsorbé à pH 5

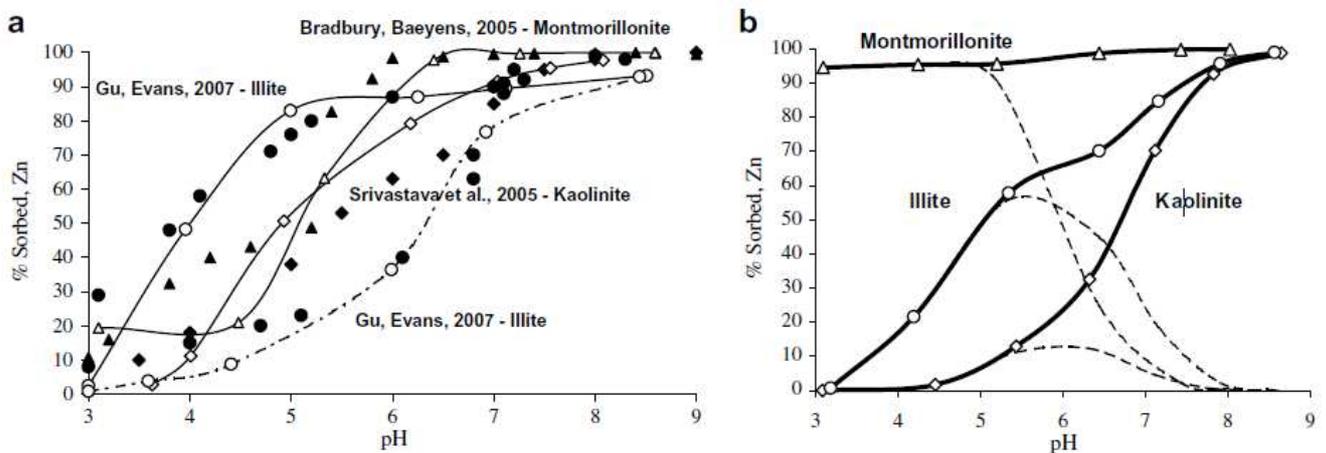


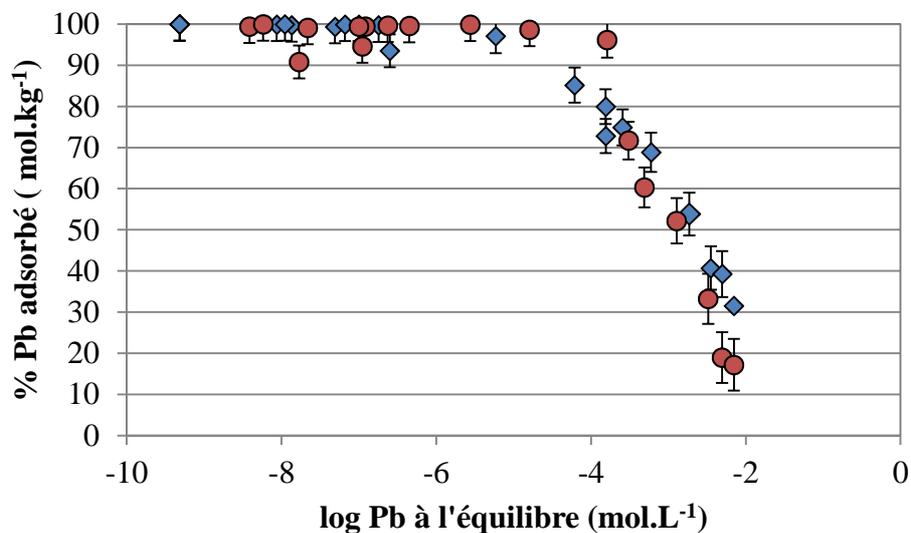
Figure 33 Adsorption du Zn(II) en fonction du pH dans l'illite (cercles), la montmorillonite (triangles) et la kaolinite (losanges). (a) Les points représentent les données expérimentales et les courbes continues sont les meilleurs ajustements aux données obtenues en utilisant les paramètres du modèle. Un résumé des conditions expérimentales: illite 3 g/L dans 0,01 M (trait plein) et 0,1 M NaClO<sub>4</sub> (ligne de chaîne), 4,88 10<sup>-5</sup> M de métal; montmorillonite 1,2 g/L dans 0,1 M NaClO<sub>4</sub>, 10<sup>-6</sup> M de Zn; kaolinite 6,69 g/L dans 0,01 M NaClO<sub>4</sub>, 1,33 10<sup>-4</sup> M de métal. (b) modèle d'adsorption de 10<sup>-6</sup> M Zn dans 1 g/L d'argiles et une solution de 0,01 M de NaClO<sub>4</sub>. Les courbes continues correspondent à l'adsorption totale, les lignes pointillées sont la fraction des X<sub>2</sub>Zn échangeables.

Gaskova and Bukaty (2008) présentent un modèle d'adsorption du zinc dans différentes argiles : montmorillonite, illite et kaolinite, en fonction du pH (figure 33). Leurs résultats

montrent que l'adsorption du Zn(II) dépend fortement de la nature de l'argile, et du pH et de la force ionique. L'adsorption du zinc augmente généralement avec l'augmentation du pH.

### 3.3.2 Adsorption du plomb

Contrairement au zinc, aucune différence significative n'est observée entre l'adsorption du plomb à pH 7 dans une argile calcique et dans une argile sodique (figure 34) sauf pour les fortes concentrations de Pb à l'équilibre allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  M. Pour les faibles concentrations, on atteint rapidement le seuil d'adsorption et on atteint des taux d'adsorption de 100% à partir de  $[Pb_{\text{éq}}] = 10^{-5}$  M.



**Figure 34** Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite, calcique et sodique, à pH égal à 7 avec une force ionique I de 0,04 M, une concentration de tampon de 0,001 M MOPS et un rapport  $r_{S/L}$  égal à  $10 \text{ g L}^{-1}$ . ◆ : % du Pb adsorbé dans Na-SWy2 et ● : % du Pb adsorbé dans Ca-SWy2

Le plomb est plus adsorbé à pH 7 qu'à pH 5 dans la montmorillonite sodique pour des concentrations en Pb à l'équilibre supérieures à  $10^{-6}$  M (figure 35). Pour des concentrations inférieures à  $10^{-6}$  M, tout le plomb a été adsorbé par Na-SWy2, aussi bien en milieu neutre qu'acide.

Dans le cas de la montmorillonite calcique (figure 36), le plomb est nettement plus adsorbé à pH 7 qu'à pH 5. Par exemple, pour une concentration en Pb à l'équilibre de  $10^{-5}$  M, seulement 50% du Pb est adsorbé à pH 5, contrairement à pH 7 où tout le plomb est adsorbé.

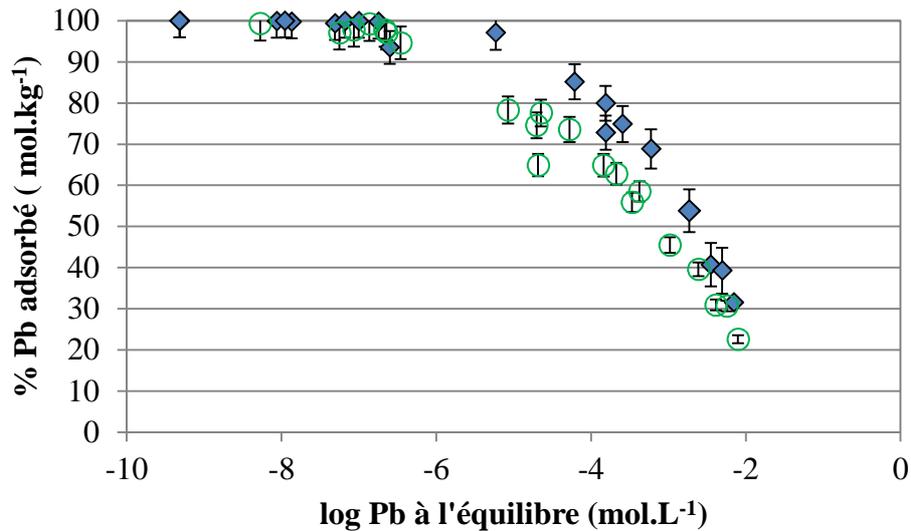


Figure 35 Isotherme d'adsorption du plomb dans la montmorillonite sodique Na-SWy2, respectivement à pH 5 (tampon d'acide acétique / acétate de sodium) et pH 7 (tampon MOPS à  $10^{-3}$  M) avec  $I = 0,04$  M, et  $r_{S/L} = 10$  g L<sup>-1</sup>. ◆ : % du Pb adsorbé à pH 7 et ○ : % du Pb adsorbé à pH 5

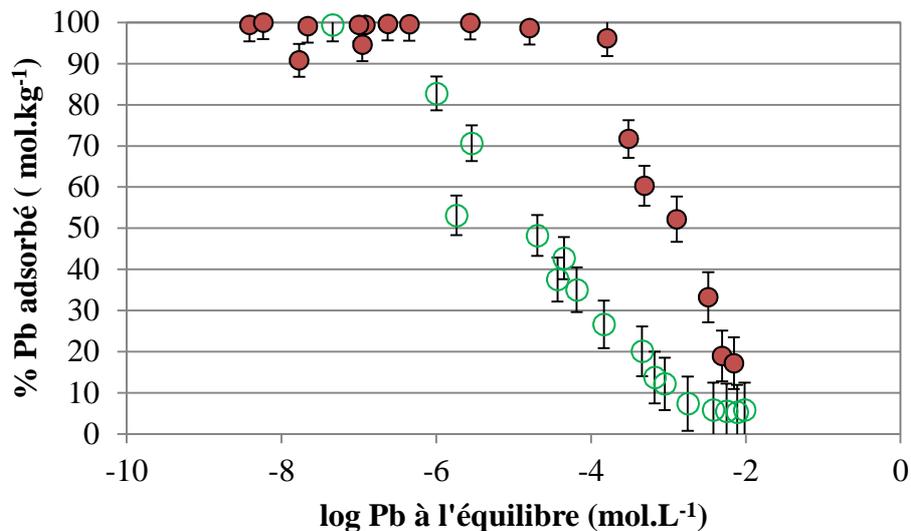


Figure 36 Isotherme d'adsorption du plomb dans la montmorillonite calcique Ca-SWy2, respectivement à pH 5 (tampon d'acide acétique / acétate de sodium) et pH 7 (tampon MOPS à  $10^{-3}$  M) avec  $I = 0,04$  M, et  $r_{S/L} = 10$  g L<sup>-1</sup>. ● : % du Pb adsorbé à pH 7 et ○ : % du Pb adsorbé à pH 5

### 3.3.3 Influence du tampon

Des mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur deux échantillons d'argiles Ca-SWy2 et Na-SWy2 séchés à 40°C, récupérés après interaction à pH 7 avec une solution de  $10^{-4}$  M de  $Pb(NO_3)_2$ . Le but de ces mesures est de détecter la présence éventuelle du tampon dans

l'argile. Comme le MOPS et la soude NaOH sont utilisés pour fabriquer le tampon de pH égal à 7, on a voulu s'assurer que ce tampon n'interagit pas avec l'argile. En effet, le sodium présent dans NaOH pourrait s'échanger avec Ca-SWy2 et ainsi changer la nature du cation interfoliaire. De même le MOPS pourrait s'adsorber sur les particules d'argiles.

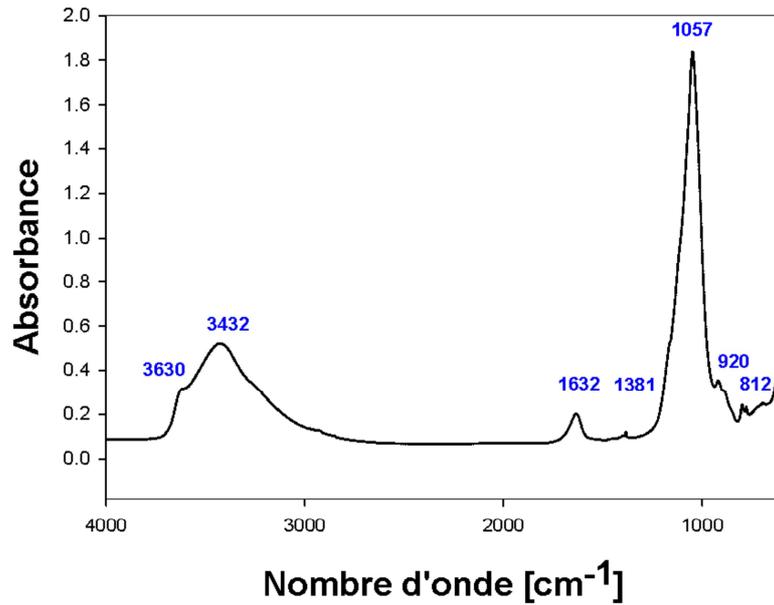


Figure 37 Spectre infrarouge de l'argile Na-SWy2 après interaction avec  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à  $10^{-4}$  M à pH 7

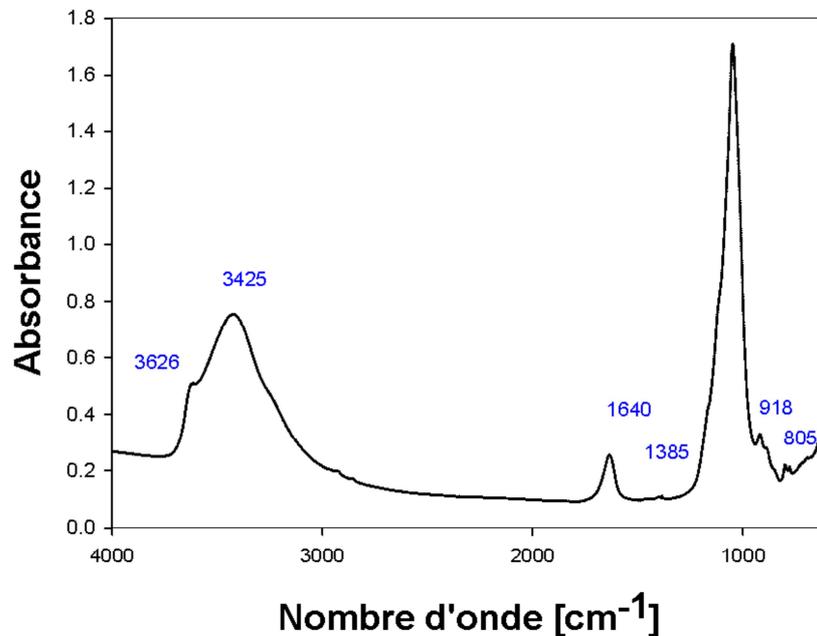


Figure 38 Spectre infrarouge de l'argile Ca-SWy2 après interaction avec  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à  $10^{-4}$  M à pH 7

Le spectre infrarouge de l'argile Na-SWy2 après interaction avec  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à pH 7 (figure 37) présente une bande à  $3630 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à la région des élongations (stretching) des liaisons OH de la couche octaédrique. Cette bande est présente à  $3626 \text{ cm}^{-1}$  pour Ca-SWy2 (figure 38). Une large bande, respectivement à  $3432 \text{ cm}^{-1}$  pour Na-SWy2 et  $3425 \text{ cm}^{-1}$  pour Ca-SWy2, est due aux élongations symétrique et asymétrique des OH de l'eau. La bande de déformation (bending) dans le plan liée à l'eau est observable à  $1632$  et  $1640 \text{ cm}^{-1}$  respectivement pour Na- et Ca-SWy2. Ces bandes sont générées par la méthode d'analyse des échantillons d'argiles car il est très difficile de contrôler les humidités de l'argile et du KBr en pastille. Les mêmes bandes de déformation étaient observées par Gautier (2008) dans des échantillons d'argile SWy2 échangée avec de l'ammonium.

Malgré la purification de l'argile, il reste toujours du quartz caractérisé par un doublet vers  $800\text{-}780 \text{ cm}^{-1}$ . En plus de ce doublet qui le caractérise, le quartz a également une absorption intense à  $1057 \text{ cm}^{-1}$  dans les deux échantillons liés aux élongations des liaisons Si-O. Dans les deux spectres, on remarque l'apparition d'une faible bande vers  $1385 \text{ cm}^{-1}$  témoignant de la présence de nitrate.

Finalement, on peut dire que les deux spectres ne montrent aucune trace de la présence de NaOH dans l'argile ce qui élimine l'hypothèse de l'interaction entre l'argile et le tampon. Aucune bande qui pourrait être attribuée au MOPS n'est également visible. De plus, la concentration très faible du tampon, de l'ordre de  $10^{-3} \text{ M}$ , contribue à éviter l'effet de l'influence du tampon dans l'adsorption du métal par la montmorillonite à pH 7.

### 3.3.4 Modélisation géochimique

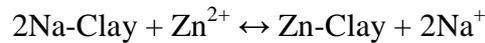
La modélisation géochimique des expériences en batch a été basée sur le modèle développé par Bradbury and Baeyens (1997, 1999), en utilisant leurs données thermodynamiques, ainsi que celles que nous avons déterminés pour le plomb à pH 5 (cf chapitre précédent).

#### 3.3.4.1 Adsorption du zinc à pH 7

##### Cas de la montmorillonite sodique

Pour modéliser l'adsorption du zinc dans la montmorillonite sodique Na-SWy2 à pH égal à 7, le modèle de Bradbury and Baeyens (1997) a été utilisé ainsi que les constantes thermodynamiques d'échange et de complexation de surface. Par rapport à la modélisation à pH 5, seuls le pH, la nature du tampon et sa concentration ont été changés dans ce modèle. La première simulation, en pointillés sur la figure 39, montre que la courbe modélisée représente bien les points expérimentaux mais peut encore être améliorée. Dans la deuxième simulation,

on a essayé de mieux corréliser la courbe modélisée en faisant varier les paramètres thermodynamiques comme la constante d'échange cationique entre l'argile Na-SWy2 et le Zn.



La meilleure corrélation a été obtenue pour une constante  $\log K_c(\text{Na-Zn}) = 0,2$  (figure 39).

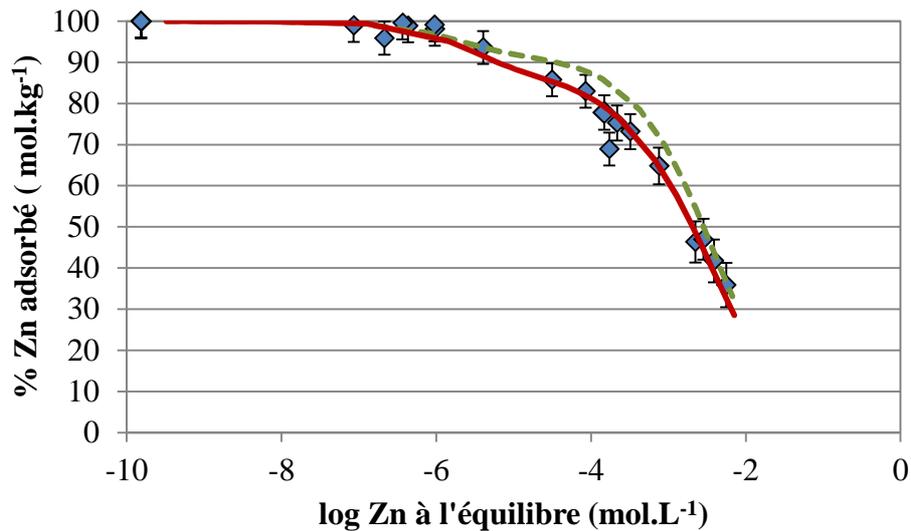


Figure 39. Isotherme d'adsorption du zinc dans une montmorillonite sodique à pH 7 (MOPS à  $10^{-3}$  M) et  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ . ♦ : points expérimentaux ; courbe verte en trait interrompu obtenue en utilisant le modèle et les constantes de Bradbury and Baeyens (1997) ; courbe rouge en trait continu: meilleure corrélation obtenue pour  $\log K_c(\text{Na-Zn}) = 0,2$

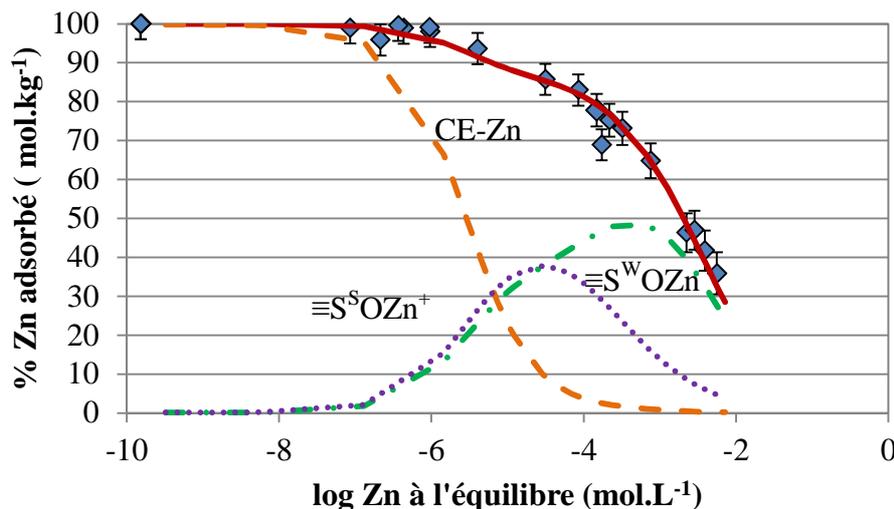


Figure 40. Isotherme d'adsorption du zinc dans une montmorillonite sodique à pH 7 et contribution des différents sites d'échange de surface. ♦ : données expérimentales. La courbe rouge en trait continu représente la courbe modélisée avec les paramètres suivants:  $\log K_c(\text{Zn-Na}) = 0,2$  ;  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1,6$  et  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2,7$ . Courbe verte: échange cationique (CE-Zn); courbe orange avec trait interrompu :

**complexation sur les sites forts ( $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OZn}^+$ ); courbe violette en pointillés: complexation sur les sites faibles ( $\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OZn}^+$ ).**

Une fois le modèle validé, ce dernier nous permet de tracer les mécanismes d'adsorption en fonction de la concentration du zinc à l'équilibre (figure 40). Les résultats montrent que les mécanismes d'adsorption du zinc changent en fonction de la concentration. En effet, pour des  $[\text{Zn}_{\text{eq}}] < 10^{-7}$  M, le zinc est entièrement adsorbé par des sites forts de bordure des feuillets. Entre  $10^{-7}$  et  $10^{-4}$  M, les sites forts commencent à saturer et ce sont les sites faibles de bordure et les sites d'échange cationique qui prennent la relève. Par exemple, pour une concentration de zinc à l'équilibre de  $5 \cdot 10^{-4}$  M, 10% du zinc est adsorbé par les sites forts, 40% par les sites faibles et 40% par échange cationique. Au-delà de  $10^{-4}$  M, c'est le mécanisme d'échange cationique qui prédomine.

#### Cas de la montmorillonite calcique

Pour la modélisation de l'adsorption du zinc dans l'argile Ca-SWy2 à pH égal à 7, on s'est basé sur les constantes d'échange et de complexation de surface déterminées par Bradbury and Baeyens (1999) pour une montmorillonite calcique à pH 5. Cette première simulation représentée sur la figure 41 en trait interrompu vert, représente bien les données expérimentales pour les faibles concentrations de zinc à l'équilibre, mais un décalage croissant apparaît en se déplaçant vers les fortes concentrations. La seconde simulation, représentée en trait bleu continu, correspond à la meilleure corrélation obtenue, avec une constante d'échange cationique entre Zn et Ca-SWy2,  $\log K_c(\text{Ca-Zn})$ , d'une valeur de -0,7 au lieu de 0. Les données thermodynamiques utilisées pour la modélisation de l'adsorption du zinc à pH 7 sont résumées dans le tableau 15.

**Tableau 15 Résumé des réactions (d'échange cationique et de complexation de surface) et des coefficients de sélectivité pour les équilibres Zn-Na dans Na-SWy2 et Zn-Ca dans Ca-SWy2 à pH 7.**

	Na-SWy2	Ca-SWy2
Echange cationique		
	log K <sub>c</sub>	
$2\text{Na-Clay} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn-Clay} + 2\text{Na}^+$	0,2	
$\text{Ca-Clay} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn-Clay} + \text{Ca}^{2+}$	-0,7	
Réaction de complexation de surface		
	log K <sub>int</sub>	
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OZn}^+ + \text{H}^+$	1,6	1,2
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OZn}^+ + \text{H}^+$	-2,7	-2,9

La contribution des mécanismes d'adsorption du zinc à pH égal à 7 obtenue pour la montmorillonite calcique (figure 41) ressemble à celle observée pour son équivalente sodique, sauf que le mécanisme d'échange cationique n'intervient pas. On observe surtout le rôle des mécanismes de complexation de surface en milieu neutre ; pour des  $[\text{Zn}_{\text{eq}}] < 10^{-7}$  M, comme dans le cas de l'argile sodique, tout le zinc est adsorbé par des sites forts. En augmentant la concentration entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5}$  M, le taux du Zn adsorbé par les sites forts diminue et ce sont les sites faibles qui prennent la relève. A  $\text{Zn}_{\text{eq}}$  égal à  $10^{-3}$  M, le taux du Zn adsorbé par les sites forts atteint son maximum (>90%) et ce sont les sites faibles qui interviennent pour les fortes concentrations, le rôle des sites forts diminue et la contribution de l'échange cationique reste négligeable.

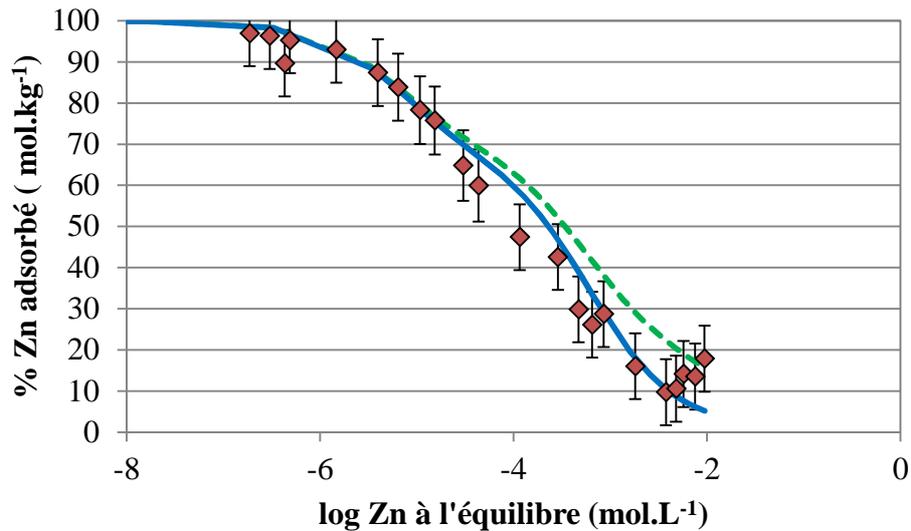


Figure 41 Isotherme d'adsorption du zinc dans une montmorillonite calcique à pH 7 (MOPS à  $10^{-3}$  M) et  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ .  $\blacklozenge$  : points expérimentaux ; courbe verte en trait interrompu obtenue en utilisant le modèle et les constantes de Bradbury and Baeyens (1999) ; courbe bleue en trait continu : meilleure corrélation obtenue pour  $\log K_c(\text{Ca-Zn}) = -0,7$

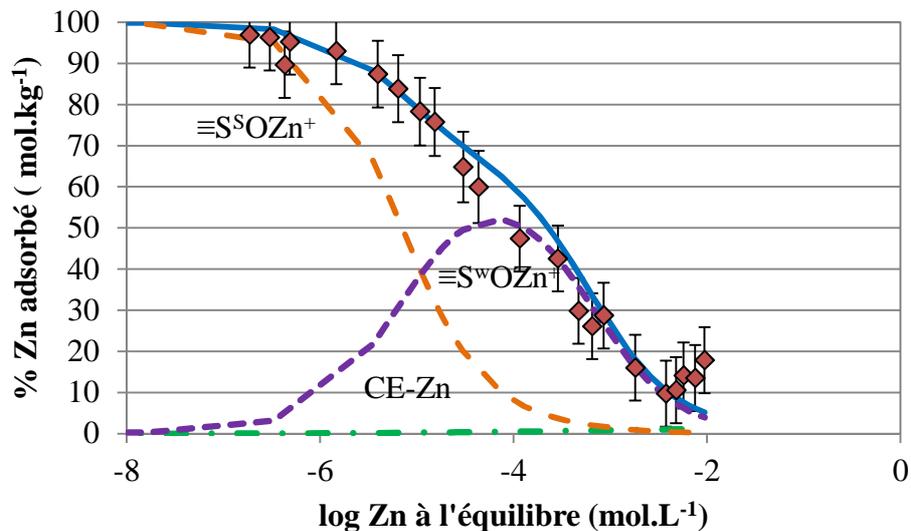


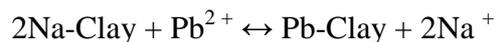
Figure 42 Isotherme d'adsorption du zinc dans une montmorillonite calcique à pH 7 et contribution des différents sites d'échange de surface.  $\blacklozenge$  : données expérimentales. La courbe bleue en trait continu représente la courbe modélisée avec les paramètres suivants:  $\log K_c(\text{Zn-Ca}) = -0,7$  ;  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1,2$  et  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2,9$ . Courbe verte: échange cationique (CE-Zn) ; courbe orange avec trait interrompu : complexation sur les sites forts ( $\equiv S^S \text{OZn}^+$ ) ; courbe violette en pointillés: complexation sur les sites faibles ( $\equiv S^W \text{OZn}^+$ ).

### 3.3.4.2 Adsorption du plomb à pH 7

Pour la modélisation des expériences en batch de l'adsorption du plomb à pH égal à 7, nos données thermodynamiques préalablement déterminées pour la modélisation à pH 5 ont été utilisées.

#### Cas de la montmorillonite sodique

La figure 43 montre en trait vert interrompu la première simulation avec les données thermodynamiques du plomb à pH 5. Cette simulation représente relativement bien les données expérimentales et confirme les constantes thermodynamiques déjà obtenues pour le plomb. On pourrait se contenter de cette simulation mais on a essayé d'améliorer la courbe modélisée en jouant sur les données thermodynamiques d'échange cationique et de complexation de surface. Le trait rouge continu (figure 43) correspond à la meilleure corrélation obtenue en faisant varier la constante d'échange cationique entre Na-SWy2 et le Pb :



et dans ce cas  $\log K_c(\text{Na-Pb})$  a une valeur de 0,8.

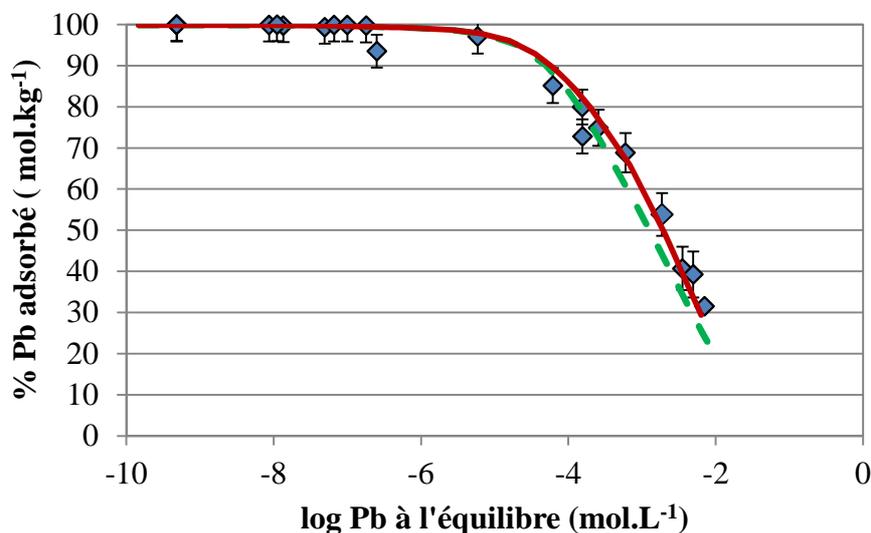


Figure 43 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite sodique à pH 7 (MOPS à  $10^{-3}$  M) et  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ . ♦ : points expérimentaux ; courbe verte en trait interrompu obtenue en utilisant le modèle et nos données thermodynamiques déterminées à pH 5 (Ghayaza *et al.*, 2011) ; courbe rouge en trait continu : meilleure corrélation obtenue pour  $\log K_c(\text{Na-Pb}) = 0,8$

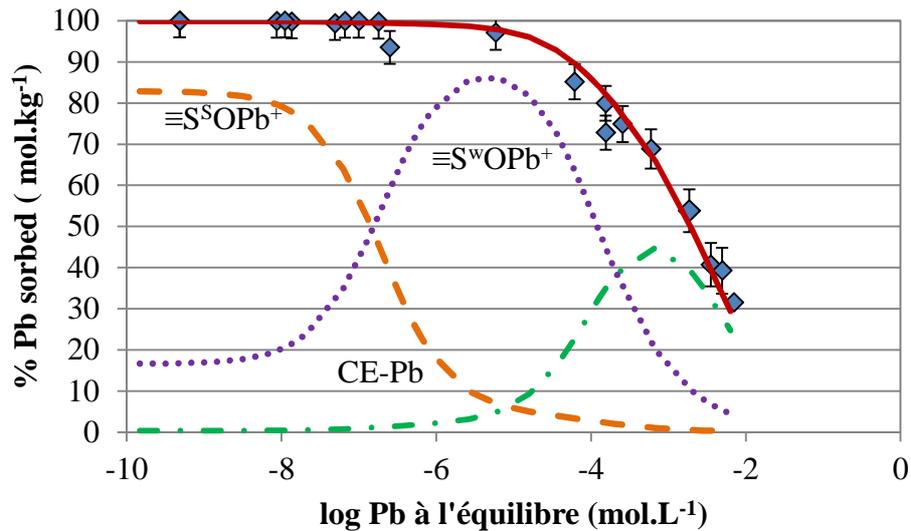


Figure 44 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite sodique à pH 7 et contribution des différents sites d'échange de surface. ♦: données expérimentales. La courbe rouge en trait continu représente la courbe modélisée avec les paramètres suivants:  $\log K_c(\text{Pb-Na}) = -0,7$  ;  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Pb}) = 1,5$  et  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Pb}) = -0,5$ . Courbe verte: échange cationique (CE-Pb) ; courbe orange avec trait interrompu : complexation sur les sites forts ( $\equiv S^S \text{OPb}^+$ ) ; courbe violette en pointillés: complexation sur les sites faibles ( $\equiv S^W \text{OPb}^+$ ).

La figure 44 montre la contribution des mécanismes d'adsorption du plomb selon trois zones de concentration du plomb à l'équilibre :

- $\text{Pb}_{\text{eq}} < 10^{-8} \text{ M}$  : le mécanisme de complexation de surface est le mécanisme dominant pour l'adsorption du plomb, généré essentiellement par les sites forts (80% du Pb adsorbé). Pour les sites faibles, il y a 20% d'absorption seulement, tandis que l'échange cationique n'intervient pas.
- $10^{-8} < \text{Pb}_{\text{eq}} < 10^{-5} \text{ M}$  : les sites forts sont moins nombreux et commencent à saturer, et ce sont les sites faibles qui participent essentiellement à l'adsorption du plomb, à hauteur de 90%, le reste du Pb adsorbé est partagé entre les sites forts et les sites d'échange cationique.
- $\text{Pb}_{\text{eq}} > 10^{-5} \text{ M}$  : l'adsorption par les sites faibles diminue également et c'est le mécanisme d'échange cationique qui l'emporte sur le mécanisme de complexation de surface. Pour des concentrations de Pb à l'équilibre supérieures à  $10^{-2} \text{ M}$ , le taux du plomb adsorbé par les sites d'échange cationique représente 85% du plomb total adsorbé, le reste étant essentiellement retenu par les sites faibles.

## Cas de la montmorillonite calcique

La première simulation en trait vert interrompu sur la courbe (figure 45) a été obtenue à partir du modèle de Bradbury and Baeyens (1997, 1999) et avec nos données thermodynamiques (Ghayaza *et al.*, 2011) déterminées pour le plomb et résumées dans le tableau 16.

**Tableau 16 Résumé des réactions (d'échange cationique et de complexation de surface) et des coefficients de sélectivité pour les équilibres Pb-Ca dans Ca-SWy2.**

Ca-SWy2	
Echange cationique	
$\text{Ca-Clay} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb-Clay} + \text{Ca}^{2+}$	0,3
Réactions de complexation de surface	
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OPb}^+ + \text{H}^+$	1,2
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OPb}^+ + \text{H}^+$	-0,5

La deuxième courbe modélisée, figurant en trait bleu continu sur la figure 45, est la meilleure corrélation obtenue en faisant varier la constante d'échange cationique entre Ca-SWy2 et le Pb. Elle est obtenue avec une valeur de  $\log K_c(\text{Ca-Pb})$  égale à 1.

On constate que la simulation reproduit très bien nos données expérimentales.

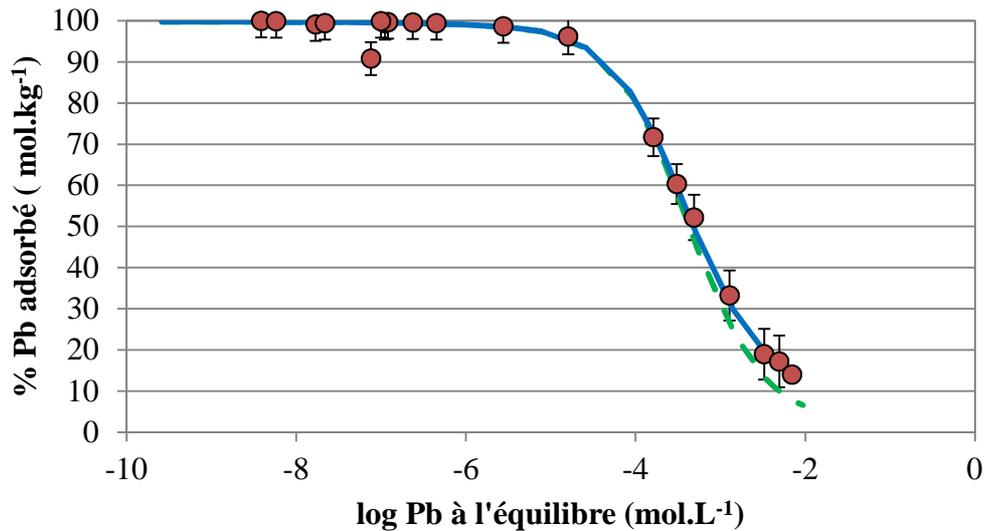


Figure 45 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite calcique à pH 7 (MOPS à  $10^{-3}$  M) et  $r_{SL} = 10 \text{ g L}^{-1}$ . • : points expérimentaux ; courbe verte en trait interrompu obtenue en utilisant le modèle de Bradbury and Baeyens (1999) et nos données thermodynamiques déterminées à pH 5 (Ghayaza *et al.*, 2011) ; courbe bleue en trait continu : meilleure corrélation obtenue pour  $\log K_c(\text{Ca-Pb})=1$

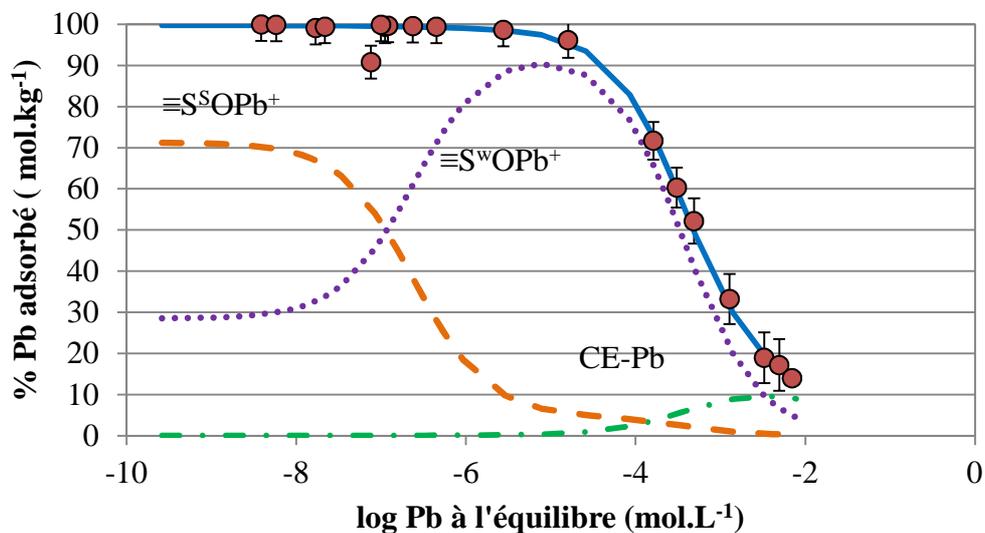


Figure 46 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite calcique à pH 7 et contribution des différents sites d'échange de surface. • : données expérimentales. La courbe bleue en trait continu représente la courbe modélisée avec les paramètres suivants:  $\log K_c(\text{Pb-Ca}) = 1$  ;  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Pb}) = 1,2$  et  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Pb}) = -0,5$ . Courbe verte: échange cationique (CE-Pb) ; courbe orange avec trait interrompu : complexation sur les sites forts ( $\equiv S^S \text{OPb}^+$ ) ; courbe violette en pointillés: complexation sur les sites faibles ( $\equiv S^W \text{OPb}^+$ ).

Comme pour l'argile sodique, on remarque que le plomb est adsorbé différemment selon la concentration à l'équilibre (figure 46), et trois zones peuvent être décrites:

- $Pb_{eq} < 10^{-8} M$  : le plomb est adsorbé uniquement par le mécanisme de complexation de surface, où plus de 70% du Pb est retenu par les sites forts et 30% par les sites faibles.
- $10^{-8} < Pb_{eq} < 10^{-5} M$  : ce sont les sites faibles qui participent essentiellement à l'adsorption du plomb (> 90% du Pb adsorbé pour  $Pb_{eq}$  égal à  $10^{-5} M$ ). Le taux du Pb adsorbé par les sites forts diminue jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 10%, l'intervention des sites d'échange cationique étant insignifiante.
- $Pb_{eq} > 10^{-5} M$  : le taux de Pb adsorbé par les sites faibles diminue continuellement, la participation des sites forts est peu significative, et c'est le mécanisme d'échange cationique qui intervient. Par exemple, pour  $Pb_{eq}=10^{-3} M$ , le taux du plomb adsorbé par les sites d'échange cationique représente 68% du plomb total adsorbé, le reste est fixé par les sites faibles.

### 3.4 Conclusion

Les expériences en batch de l'adsorption du plomb et du zinc montrent généralement que l'adsorption est supérieure en milieu neutre (pH =7) qu'en milieu acide (pH = 5).

- Zinc

L'adsorption du zinc croît avec l'augmentation du pH, quelque soit la nature de l'argile et la concentration du zinc à l'équilibre.

- Plomb

Il n'y a pas de grande différence entre l'adsorption du plomb dans une argile calcique et une argile sodique en milieu neutre pour les faibles concentrations, le seuil d'adsorption est rapidement atteint à partir d'une concentration de Pb à l'équilibre de  $10^{-5} M$ . La différence ne peut être significative que pour les fortes concentrations de Pb à l'équilibre allant de  $10^{-4} M$  à  $10^{-2} M$ .

Pour l'argile calcique, la différence du taux du plomb adsorbé entre pH 5 et 7 est plus importante. En effet, à pH 7, on obtient rapidement des pourcentages de Pb adsorbé très élevés.

La modélisation géochimique de ces expériences en batch a montré une fois de plus la validité du modèle de Bradbury and Baeyens (1997, 1999) et nous a permis de trouver de nouveaux coefficients de sélectivités pour l'échange cationique entre les métaux Pb et Zn avec

respectivement les montmorillonites sodique et calcique. Toutes les données thermodynamiques utilisées pour la modélisation à pH 7 sont résumées dans le tableau 17.

**Tableau 17 Résumé des réactions (échange cationique et complexation de surface) et des coefficients de sélectivité pour les équilibres Zn-Na et Pb-Na dans Na-SWy2 et les équilibres Zn-Ca et Pb-Ca dans Ca-SWy2.**

	Na-SWy2	Ca-SWy2
Echange cationique	log K <sub>c</sub>	
$2\text{Na-Clay} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn-Clay} + 2\text{Na}^+$	0,2	
$\text{Ca-Clay} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn-Clay} + \text{Ca}^{2+}$		-0,7
$2\text{Na-Clay} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb-Clay} + 2\text{Na}^+$	0,8	
$\text{Ca-Clay} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb-Clay} + \text{Ca}^{2+}$		1
Réactions de complexation de surface	log K <sub>int</sub>	
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OZn}^+ + \text{H}^+$	1,6	1,2
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OZn}^+ + \text{H}^+$	-2,7	-2,9
$\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OPb}^+ + \text{H}^+$	1,5	1,2
$\equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{S}^{\text{W}}\text{OPb}^+ + \text{H}^+$	-0,5	-0,5

Les mécanismes d'adsorption observés à pH 7 pour le plomb et le zinc mettent en évidence le rôle des sites faibles dans ces conditions. En effet, que ce soit pour le zinc ou pour le plomb, on observe que les sites forts sont rapidement saturés dès les faibles concentrations de Zn ou Pb à l'équilibre, et ce sont ensuite les sites faibles qui interviennent. Ce phénomène a été observé pour l'adsorption du plomb dès les très faibles concentrations ( $10^{-7}\text{M}$ ), et pour des concentrations plus élevées pour le zinc ( $10^{-5}\text{M}$ ).

Ceci peut être expliqué du fait que la spéciation du plomb est la plus sensible aux variations de pH et de concentrations. En effet, à pH égal à 7, à faible concentration (de l'ordre de  $10^{-5}\text{M}$ ), une partie du plomb s'hydrolyse et les espèces  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbOH}^+$  et  $\text{PbOH}_2$  dominent.

En revanche, pour la même concentration, le zinc s'hydrolyse pour des valeurs de pH plus élevées et on trouve l'espèce  $\text{Zn}^{2+}$  majoritairement présente dans ces conditions

expérimentales (Auboiroux, 1998). La spéciation du plomb a pour effet de mobiliser les sites de complexation de surface, d'abord les sites forts qui ont une affinité importante d'adsorption, mais ces sites, peu nombreux, sont vite saturés et ce sont ensuite les sites faibles qui s'activent pour se complexer avec le métal.

Les mécanismes d'adsorption obtenus à pH 5 et pH 7, en fonction des concentrations des métaux (Zn ou Pb) à l'équilibre, sont résumés dans les figures 47 et 48, respectivement pour Na-SWy<sub>2</sub> et Ca-SWy<sub>2</sub>.

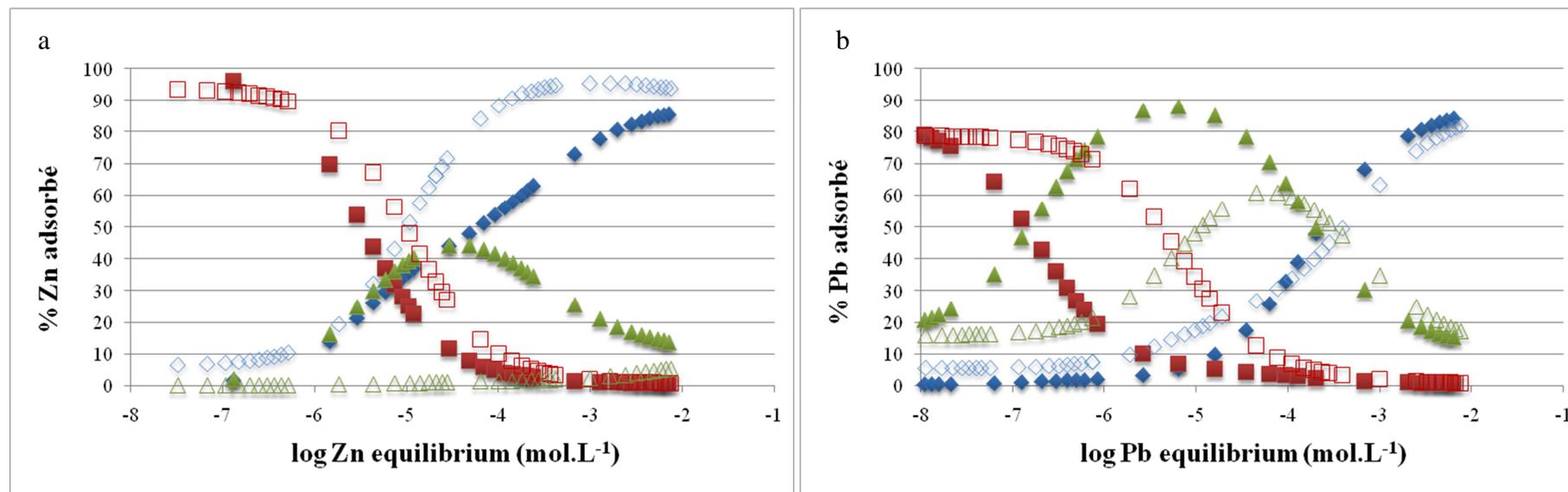


Figure 47 Comparaison des mécanismes d'adsorption du zinc et du plomb dans Na-SWy2 à pH 7 et à pH 5 en fonction de la concentration en équilibre du métal : a) adsorption du zinc, b) adsorption du plomb

□ : %du métal adsorbé par les sites forts à pH5; ■ : %du métal adsorbé par les sites forts à pH7; △ %du métal adsorbé par les sites faibles à pH5; ▽ %du métal adsorbé par les sites faibles à pH7; ◇ : % du métal adsorbé par échange cationique à pH5; ◆ : % du métal adsorbé par échange cationique à pH7

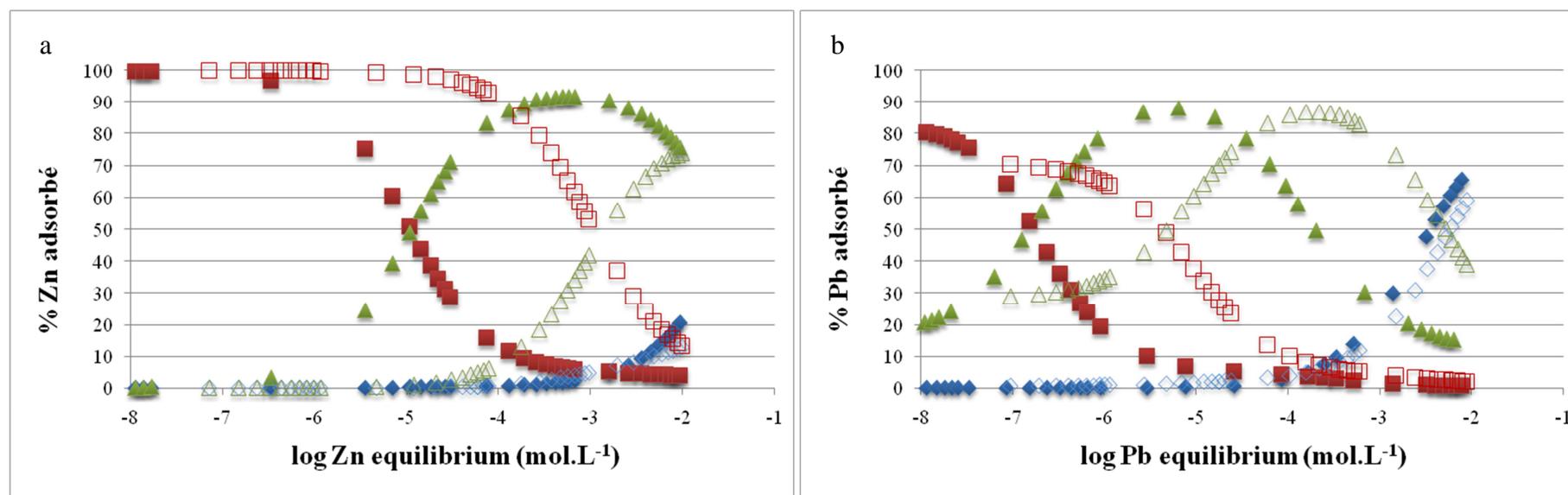


Figure 48 Comparaison des mécanismes d'adsorption du zinc et du plomb dans Ca-SWy2 à pH 7 et à pH 5 en fonction de la concentration en équilibre du métal : a) adsorption du zinc, b) adsorption du plomb

□ : %du métal adsorbé par les sites forts à pH5; ■ : %du métal adsorbé par les sites forts à pH7; △ %du métal adsorbé par les sites faibles à pH5; ▲%du métal adsorbé par les sites faibles à pH7; ◇ : % du métal adsorbé par échange cationique à pH5; ◆ : % du métal adsorbé par échange cationique à pH7

## 4. Interactions argiles-métaux à différents pH

### 4.1 Introduction

Après avoir étudié les interactions entre les montmorillonites calcique et sodique et des solutions de plomb ou de zinc, d'une part à pH 5 pour représenter un lixiviat jeune, et d'autre part à pH 7 pour un lixiviat intermédiaire, l'objectif suivant était d'appréhender ces mêmes interactions argiles-métaux à pH 9 pour représenter un lixiviat mature. Or dans ces conditions basiques, le zinc et le plomb précipitent dans les solutions initiales. En effet, à pH égal à 9 et à force ionique constante, pour une concentration initiale de Zn égale à  $10^{-2}$  M, les espèces présentes dans la solution sont  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{Zn(OH)}_3^-$  et surtout  $\text{Zn(OH)}_2$  aqueux. Dans les mêmes conditions, concernant le plomb, on peut trouver les espèces  $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$  et majoritairement l'espèce aqueuse  $\text{Pb(OH)}_2$ .

La précipitation de ces espèces empêche l'étude de l'adsorption des métaux dans l'argile car génère des erreurs dans les analyses et les calculs. L'idée initiale de travailler à pH 9 avec différentes concentrations de nitrate de plomb ou de zinc a donc été abandonnée. On a décidé de travailler avec une seule concentration de polluant métallique inférieure à  $10^{-2}$  M pour éviter les problèmes de précipitation, et de faire varier le pH de 1 à 12. La concentration choisie de  $\text{Pb(NO}_3)_2$  et de  $\text{Zn(NO}_3)_2$  est de l'ordre de  $10^{-4}$  M pour se situer à la moyenne des concentrations étudiées.

### 4.2 Protocole expérimental

Le mode opératoire choisi est le même que celui des expériences en batch réalisées précédemment. Il s'agit de mettre en interaction l'argile Na-SWy2 avec la solution initiale de sel NaCl à 0,04M, à pH contrôlé, puis d'ajouter la solution de polluant métallique.

Le pH a été fixé en ajoutant respectivement une solution de HCl pour les suspensions en milieu acide et une solution de NaOH pour les suspensions basiques (tableau 18). Les solutions de  $\text{Pb(NO}_3)_2$  et de  $\text{Zn(NO}_3)_2$  ont été préparées séparément et suffisamment concentrées de façon à avoir une concentration de  $10^{-4}$  M dans les suspensions finales.

Pour modéliser l'adsorption du plomb et du zinc dans la montmorillonite en variant le pH, le même modèle que celui utilisé pour modéliser l'adsorption à pH 5 et 7 (Bradbury and Baeyens, 1997) a été utilisé dans un premier temps. Les seules différences concernent la

concentration de la solution de polluant métallique ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) que l'on fixe à  $10^{-4}$  M et le pH que l'on fait varier. Pour ce faire, on fixe le pH de départ à 2 puis on augmente la basicité de la solution en ajoutant progressivement de la soude NaOH. Une fois que le modèle a été validé pour les expériences avec la montmorillonite sodique Na-SWy2, la modélisation peut se faire pour Ca-SWy2 en changeant la nature du cation interfoliaire dans notre modèle qui donnera, par la suite, les mécanismes d'adsorption du Pb et du Zn dans Ca-SWy2 en fonction du pH.

Tableau 18 : Liste des solutions utilisées et leur pH correspondant

Solutions utilisées	pH	Concentrations en mol.L <sup>-1</sup>
<b>HCl</b>	1	$10^{-1}$
	2	$10^{-2}$
	3	$10^{-3}$
	4	$10^{-4}$
	5	$10^{-5}$
	6	$10^{-6}$
<b>NaOH</b>	7	$10^{-7}$
	8	$10^{-6}$
	9	$10^{-5}$
	10	$10^{-4}$
	11	$10^{-3}$
	12	$10^{-2}$
<b>NaCl</b>		$4.10^{-2}$
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>		$4.10^{-2}$

### 4.3 Résultats expérimentaux de l'adsorption en fonction du pH

#### 4.3.1 Adsorption dans l'argile Na-SWy2

Les deux courbes d'adsorption du Pb et du Zn dans la montmorillonite sodique Na-SWy2 en fonction du pH présentent la même allure (figure 49). Le taux du métal adsorbé est presque nul en milieu très acide (pH=1) puis augmente régulièrement avec le pH jusqu'à atteindre un seuil d'adsorption de 95% à partir de pH égal à 8. Cependant, en milieu acide (pH<6), on remarque que le zinc est mieux adsorbé que le plomb par l'argile Na-SWy2.

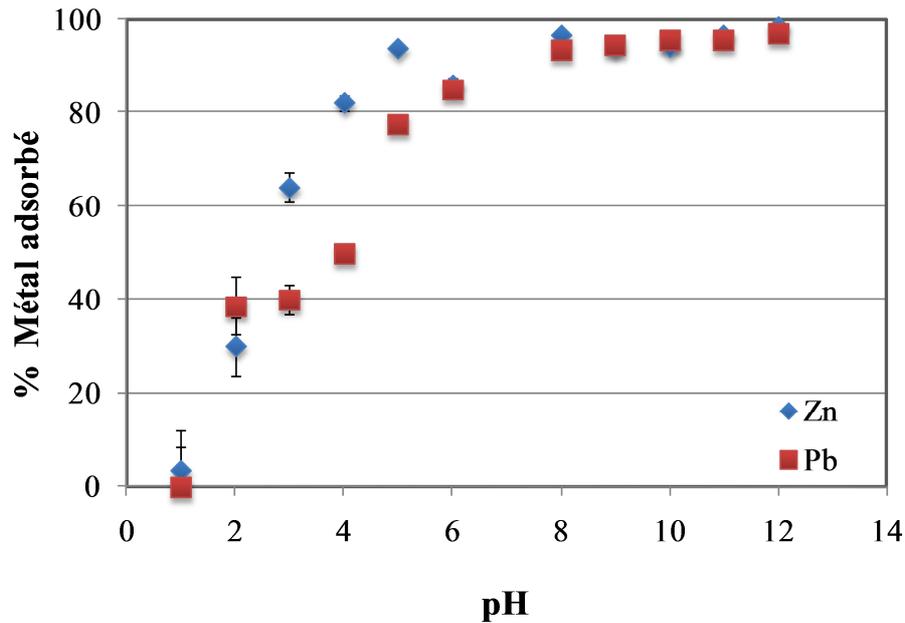


Figure 49 Adsorption du Pb et du Zn en fonction du pH dans la montmorillonite Na-SWy2

Ce résultat est en cohérence avec les expériences en batch à pH 5 où on a trouvé que l'argile a une meilleure affinité pour le zinc par rapport au plomb en milieu acide. Abollino *et al.* (2003) ont étudié l'influence du pH sur l'adsorption des métaux lourds en balayant une gamme de pH allant de 2,5 à 8 (figure 50) et pour la même concentration initiale de métal ( $10^{-4}$  M). Leurs résultats montrent également que l'adsorption des métaux lourds diminue avec la diminution du pH à cause de la protonation des groupements aluminol et silanol, qui sont par conséquent moins disponibles pour retenir les polluants. Cet effet est nettement mis en évidence pour Cu, Pb et Cd et moins observable chez les autres métaux. Ceci peut être expliqué par le fait que les réactions de complexation de surface sont influencées aussi par l'attraction électrostatique entre la charge de surface et les ions dissous. Etant donné que le plomb possède un rayon ionique plus grand (0,12 nm) que le zinc (0,074 nm), il a une densité de charge plus faible et par conséquent il est plus affecté par la protonation des groupements de surface qui déterminent la diminution du nombre de sites d'adsorption dans les argiles.

Dans la figure 51, on compare nos résultats avec les résultats d'Abollino *et al.*, 2003. Cette figure montre que les valeurs obtenues entre pH 2,5 et 8 pour le % de zinc et de plomb adsorbés en fonction du pH sont comparables.

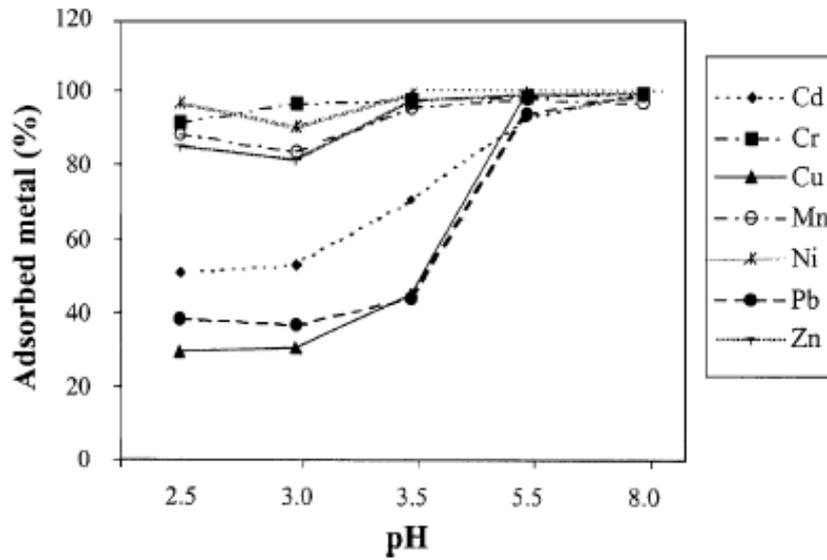


Figure 50 Adsorption du Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn dans Na-montmorillonite en fonction du pH (concentration initiale des métaux de  $10^{-4}$  M) d'après Abollino *et al.* (2003).

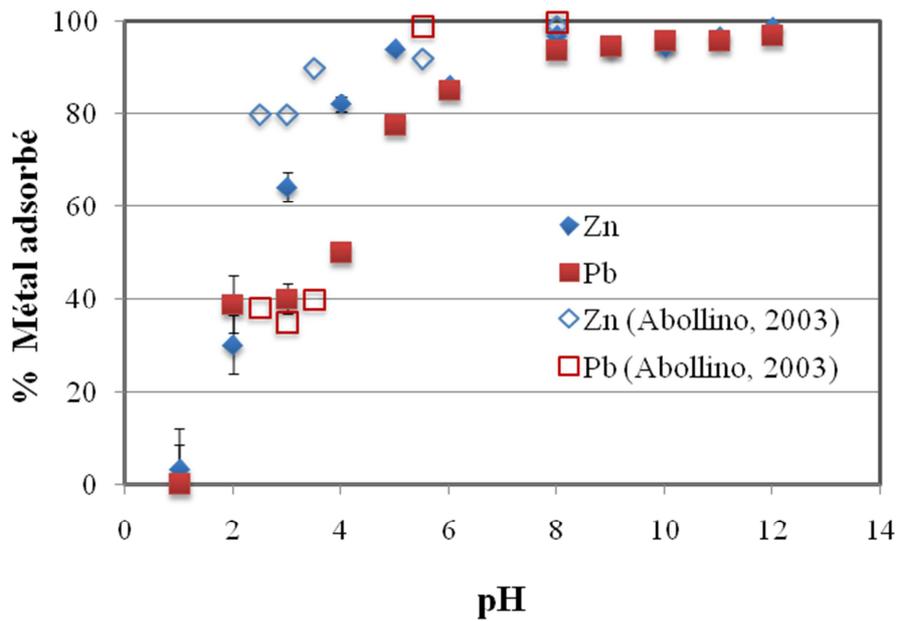


Figure 51 Comparaison entre nos données expérimentales et les données d'Abollino *et al.* (2003) sur l'adsorption du zinc et du plomb en fonction du pH

## 4.4 Résultats de la modélisation de l'adsorption du zinc en fonction du pH

### 4.4.1 Na-SWy2

La courbe obtenue par modélisation de l'adsorption du zinc en fonction du pH dans Na-SWy2 (figure 52) ne reproduit pas du tout les données expérimentales, excepté entre pH 4 et 9. A partir de pH 8, le taux de Zn adsorbé, calculé à partir du modèle, diminue rapidement jusqu'à atteindre seulement 20% d'adsorption à pH 10,5. Ce résultat est plus logique que les résultats obtenus expérimentalement parce qu'en milieu basique, le zinc s'hydrolyse et précipite dans la solution sous forme de  $Zn(OH)_2$  et ne sera pas adsorbé par l'argile. Donc l'écart obtenu entre les deux données expérimentales et la courbe obtenue par le modèle peut être expliqué par les erreurs engendrées expérimentalement et les moyens de mesures utilisés (Spectrométrie d'Absorption Atomique). En effet, si le zinc précipite dans la suspension, après filtration des solutions, il devient impossible de détecter la présence du zinc dans la solution finale. Puisqu'on mesure le zinc par la méthode du reste, l'appareil nous donne des valeurs quasi-nulles de Zn dans le filtrat ce qui engendre des taux d'adsorption très élevés proches de 100.

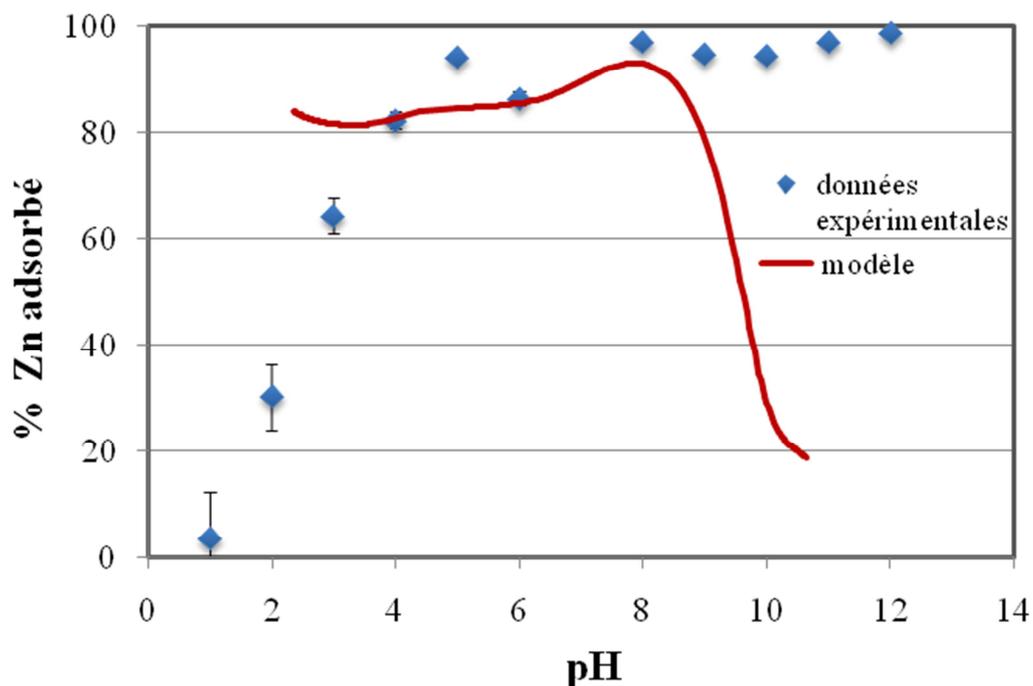


Figure 52 : % du zinc adsorbé dans Na-SWy2 en fonction du pH. ♦ : Données expérimentales. Trait rouge continu : le modèle

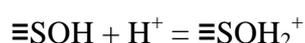
Le modèle montre la présence de plusieurs espèces de zinc dans le mélange en milieu basique. Par exemple, à pH=10,5 (la valeur la plus élevée donnée par le modèle), les espèces de zinc présentes sont résumées dans le tableau 19, parmi lesquelles on peut trouver des espèces aqueuses.

Tableau 19: les espèces de zinc présentes dans le mélange selon notre simulation à pH=10,5

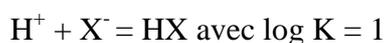
Les espèces présentes	Concentrations en mol.L <sup>-1</sup>
HZnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6,9e-05
ZnO	8,0e-06
ZnOH <sup>+</sup>	2,6e-06
ZnO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	9,8e-07
ZnCl <sup>+</sup>	2,6e-10
ZnCl <sub>2</sub>	1,0e-11
ZnCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,9e-13

Afin de simuler correctement les données expérimentales au début (pH < 4) et en fin (pH > 9) de la courbe, nous avons modifié le modèle. On a pensé à introduire dans le modèle l'effet du pH sur l'argile, notamment en milieu acide, ainsi que la complexation du zinc en milieu basique pour remédier à l'écart entre la simulation et l'expérimentation. En effet, dans ce modèle, la chimie-sorption de molécules d'eau à la surface des argiles, puis leur dissociation, amènent à la formation de groupes hydroxylés de type ≡SOH, où ≡S représente un cation de la surface des argiles.

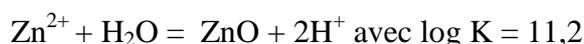
Ces groupes présentent un caractère amphotère suivant les réactions :



La protonation des argiles a été ajoutée au modèle lors d'une deuxième simulation. Dans ce cas, l'argile fixe un proton H<sup>+</sup> selon la réaction :



Cette donnée supplémentaire va avoir un rôle important pour les valeurs de pH inférieures à 4. Pour améliorer la simulation à pH supérieur à 9, la formation de zincite a été ajoutée au modèle selon la réaction :



Le résultat de cette second simulation est présenté figure 53.

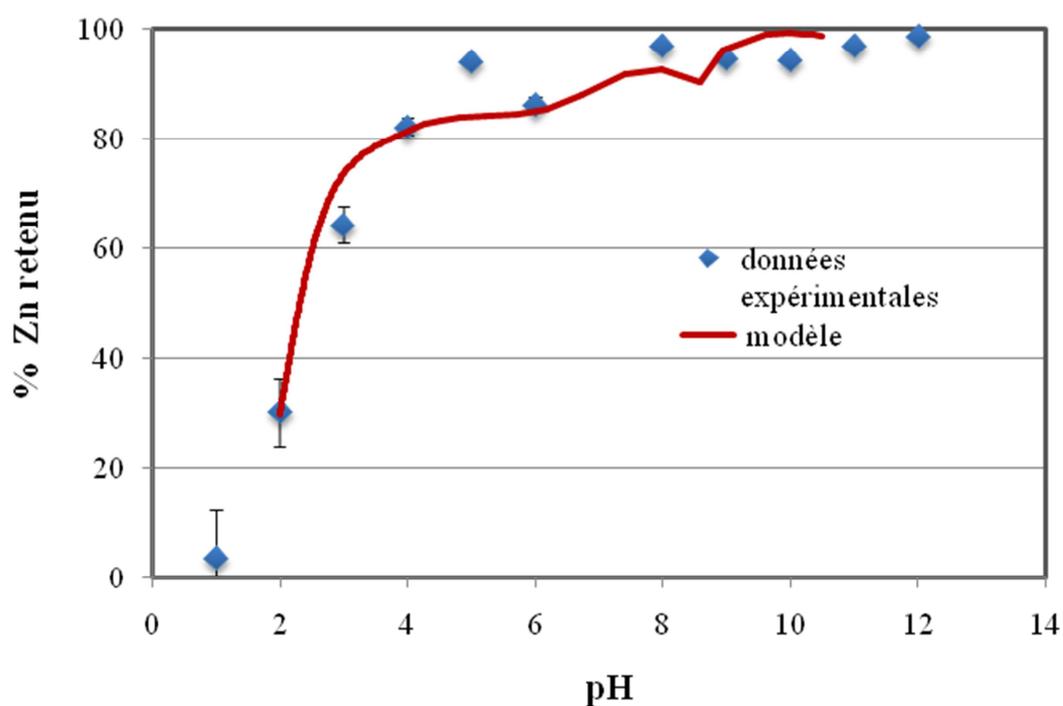


Figure 53 : % du zinc adsorbé dans Na-SWy2 en fonction du pH.  $\blacklozenge$  : Données expérimentales. Trait rouge continu : le modèle corrigé

La deuxième simulation représente beaucoup mieux les données expérimentales. Pour obtenir une simulation réellement satisfaisante, il faudrait introduire dans le modèle tous les composés formés par précipitation avec leur concentration respective.

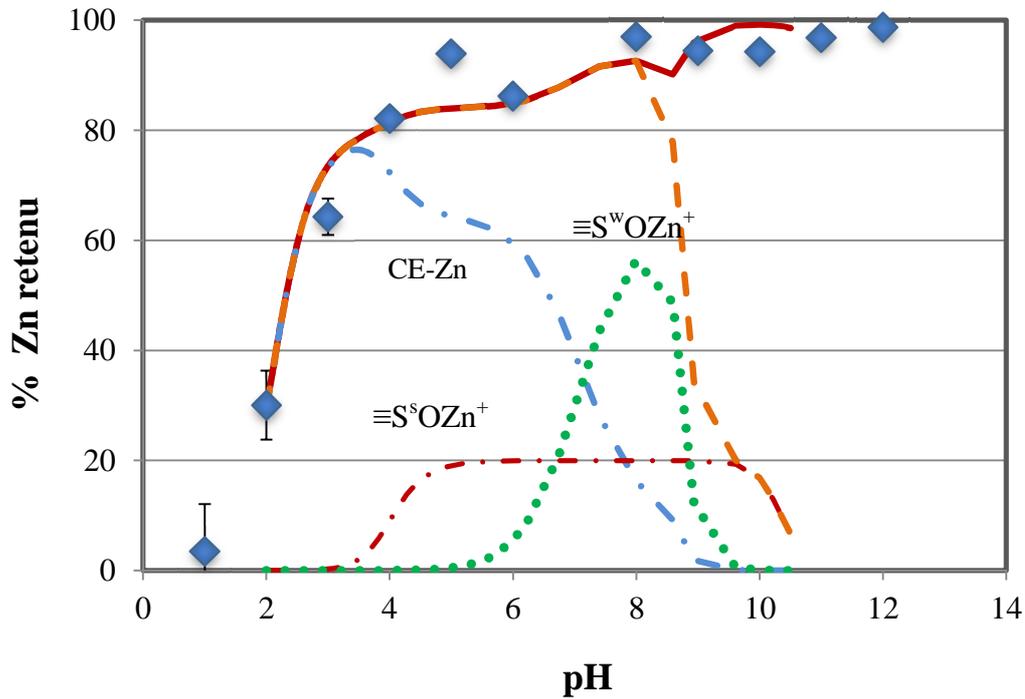


Figure 54 % du zinc retenu dans Na-SWy2 en fonction du pH.  $\blacklozenge$  : Données expérimentales. Trait rouge continu : le modèle corrigé présentant le % de Zn retenu ; trait orange interrompu : % Zn adsorbé dans l'argile ; trait bleu interrompu : % du Zn adsorbé par échange cationique (CE-Zn) ; trait vert pointillé : % du Zn adsorbé par les sites faibles ( $\equiv S^wOZn^+$ ) ; trait rouge interrompu : % du Zn adsorbé par les sites forts ( $\equiv S^sOZn^+$ )

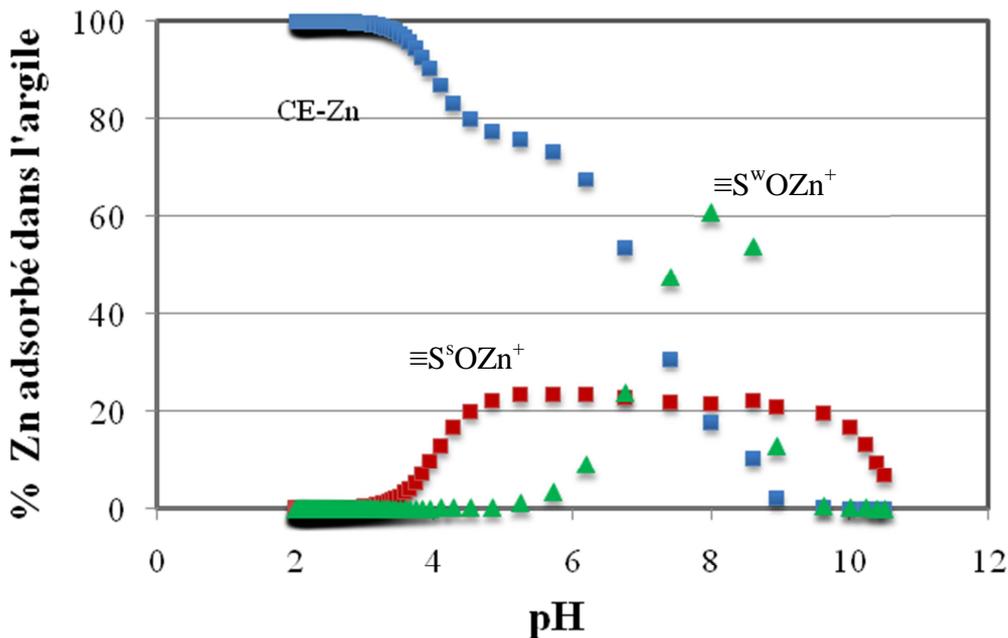
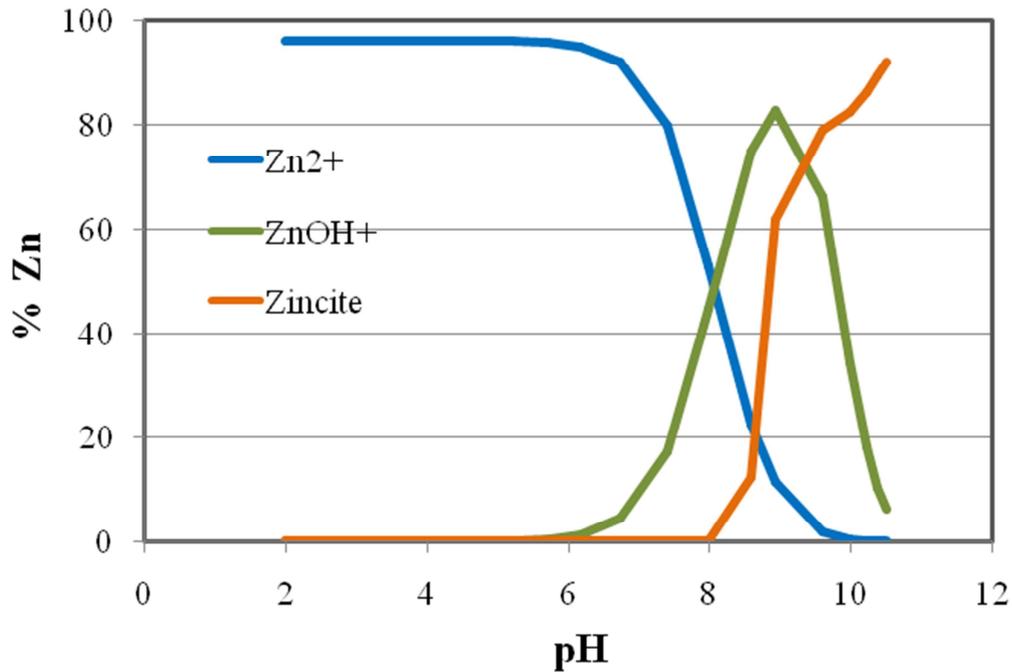


Figure 55 Contribution des différents mécanismes d'adsorption du zinc en fonction du pH dans la montmorillonite Na-SWy2 ;  $\blacksquare$  : % du Zn adsorbé par échange cationique (CE-Zn),  $\blacktriangle$  % du Zn adsorbé par les sites faibles ( $\equiv S^wOZn^+$ ) ;  $\blacksquare$  : % du Zn adsorbé par les sites forts ( $\equiv S^sOZn^+$ );

La contribution des différents mécanismes pour l'adsorption du zinc donnée par le modèle (figures 54 et 55) est très sensible à la variation du pH. En milieu acide, pour des valeurs de pH inférieures à 4, le zinc est adsorbé seulement par les sites d'échange cationique. En augmentant le pH ( $4 < \text{pH} < 6$ ), les sites d'échange cationique diminuent et ce sont les sites forts de complexation de surface qui entrent en jeu en contribuant à l'adsorption de 23% du zinc. A partir de pH 6, les sites faibles interviennent et le pourcentage de Zn adsorbé par ces sites augmente rapidement tandis que le mécanisme d'adsorption par échange cationique diminue. A pH 8, la majorité du zinc adsorbé (60%) est fixée par les sites faibles qui deviennent saturés et leur rôle dans l'adsorption diminue au delà de ce pH.

Ces résultats sont en cohérence avec les résultats de Bradbury and Baeyens (1997) sur l'influence du fond ionique et du pH sur l'adsorption du zinc dans une montmorillonite sodique. Leurs résultats montrent que le mécanisme dominant dans l'adsorption du zinc pour les faibles concentrations ( $< 10^{-4}$  M) est très sensible à la chimie de la solution aqueuse. Un milieu très acide et une faible force ionique ont tendance à favoriser l'échange cationique, tandis que l'inverse est vrai pour la complexation de surface. Pour les valeurs de pH supérieures à 8,5, avec l'hydrolyse du zinc, l'adsorption diminue pour les deux mécanismes d'échange cationique et de complexation de surface (Bradbury and Baeyens, 1997, PartII).

Cependant dans notre modèle, pour des valeurs de pH supérieures à 8,5, uniquement 20% du zinc est adsorbé par les sites forts; les autres mécanismes n'interviennent pratiquement pas. Si l'argile ne participe qu'à hauteur de 20% du zinc, quels autres mécanismes interviennent pour la rétention du zinc ?



**Figure 56 Spéciation du zinc en fonction du pH obtenue par le modèle en simulant les conditions expérimentales suivies pour les interactions entre Zn et Na-SWy2**

La figure 56 montre que la spéciation du zinc est très sensible aux variations du pH. En effet, pour des valeurs de pH inférieures à 6, l'espèce dominante est  $Zn^{2+}$  qui représente plus de 95% du zinc. Pour des valeurs de pH supérieures à 6, la proportion de  $Zn^{2+}$  diminue, tandis qu'apparaissent d'autres espèces telles que  $ZnOH^+$  et la zincite  $ZnO$ . On remarque qu'à partir de pH 8,5, l'espèce dominante dans le mélange est la zincite, qui représente même plus de 90% à pH 11. Donc le zinc n'est pas adsorbé par l'argile mais il est présent sous forme précipitée dans le mélange. Ce précipité peut engendrer des erreurs sur le calcul de la quantité du zinc adsorbé dans la solution filtrée. En effet, l'oxyde de zinc sous forme précipitée ne passe pas à travers les filtres au moment de la filtration après les interactions argile-solution, il reste dans le culot. Par conséquent, lors de l'analyse du filtrat, le spectromètre d'absorption atomique ne détecte pas de zinc dans le filtrat ce qui engendre un taux très faible de zinc à l'équilibre et un taux très important de zinc adsorbé calculé par la méthode des restes.

Ces résultats montrent que la méthode de calcul utilisée dans cette étude pour mesurer les taux de métaux adsorbés peut montrer des défaillances et il faut garder un œil critique vis-à-vis des mesures obtenues par l'appareil.

#### 4.4.2 Ca-SWy2

Pour simuler l'adsorption du zinc dans Ca-SWy2 en fonction du pH, on utilise le modèle élaboré en utilisant les constantes thermodynamiques pour Ca-SWy2 de Ghayaza *et al.* (2011). La modélisation géochimique de l'adsorption du zinc dans Ca-SWy2 en fonction du pH (figure 57) permet de mettre en évidence une contribution différente des mécanismes d'adsorption en faisant varier le pH..

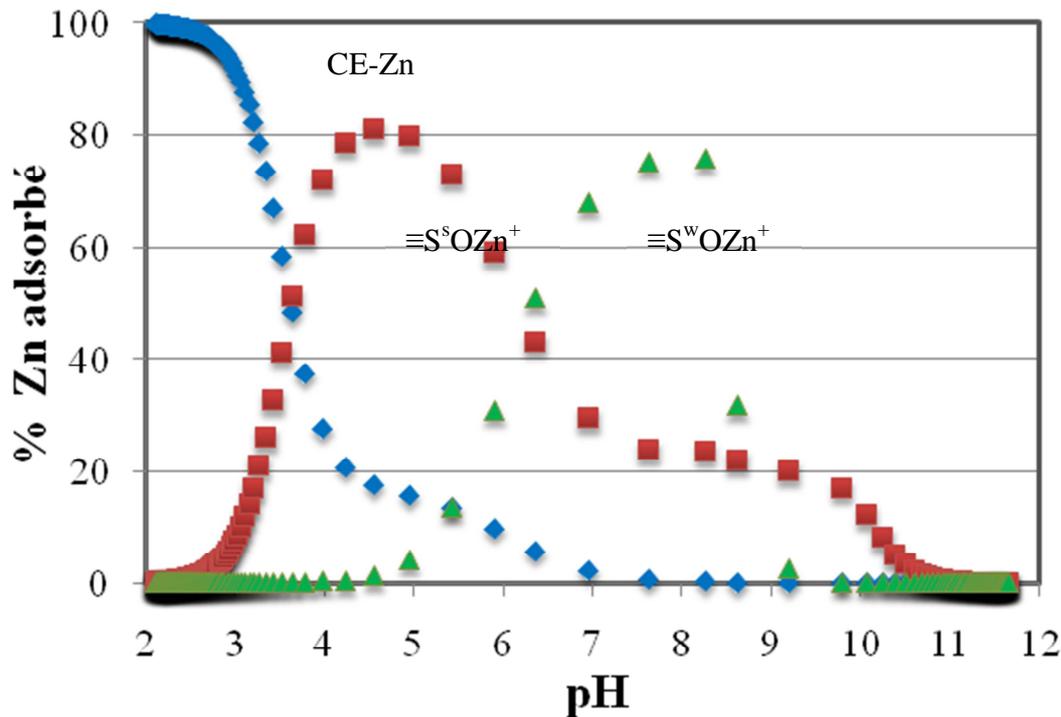


Figure 57 Contribution des différents mécanismes d'adsorption du zinc en fonction du pH dans la montmorillonite Ca-SWy2 ;  $\diamond$  : % du Zn adsorbé par échange cationique (CE-Zn),  $\blacktriangle$  % du Zn adsorbé par les sites faibles ( $\equiv S^wOZn^+$ ) ;  $\blacksquare$  : % du Zn adsorbé par les sites forts ( $\equiv S^sOZn^+$ )

Comme pour l'argile sodique, le zinc est adsorbé principalement par échange cationique en milieu acide et par complexation de surface en milieu basique.

- Pour des valeurs de pH inférieures à 3,5, le zinc est uniquement retenu par échange cationique.
- Pour des pH compris entre 4 et 6, les sites d'échange cationique diminuent rapidement et ce sont les sites forts de complexation de surface qui entrent en jeu, les sites faibles n'intervenant pas encore.
- Pour des pH compris entre 6 et 9, les sites forts de complexation de surface sont occupés et les sites faibles entrent en jeu tandis que le mécanisme d'adsorption par échange cationique continue à diminuer jusqu'à devenir négligeable.

La domination des mécanismes de complexation de surface est liée aux sites  $\text{SO}^-$  qui captent les protons  $\text{H}^+$  de la solution pour de venir  $\text{SOH}$  en milieu neutre à basique.

- A partir de pH 9, le rôle des sites faibles et forts de complexation sur les bords diminue. Un autre phénomène apparaît avec la précipitation du zinc sous forme de zincite ( $\text{ZnO}$ ) comme le montre la figure 58.

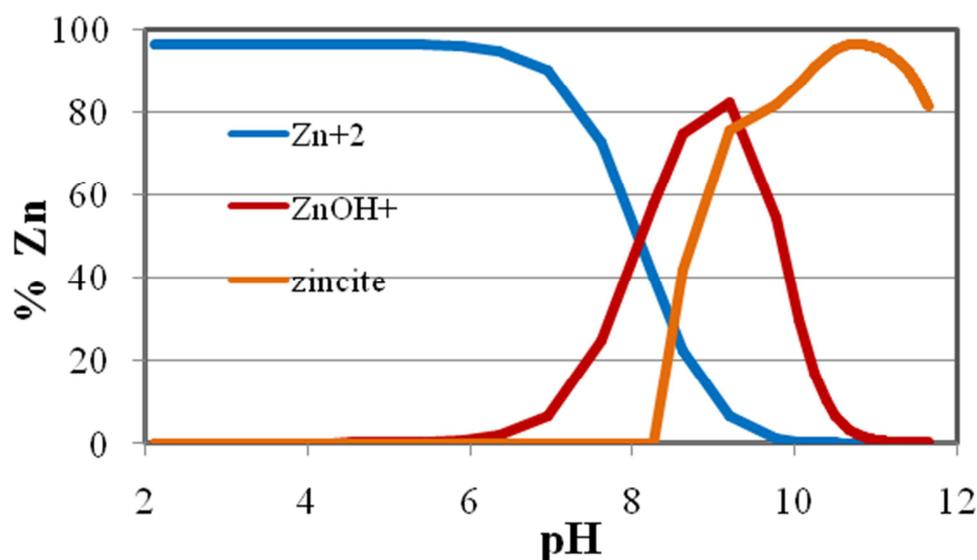


Figure 58 Spéciation du zinc en fonction du pH obtenue par le modèle en simulant les conditions expérimentales suivies pour les interactions entre Zn et Ca-SWy2

## 4.5 Résultats de la modélisation de l'adsorption du plomb en fonction du pH

### 4.5.1 Na-SWy2

La modélisation géochimique de l'adsorption du plomb en fonction du pH dans Na-SWy2 a été réalisée en utilisant le modèle de Bradbury and Baeyens (1997) et les données thermodynamiques du plomb déterminées précédemment dans notre étude.

La courbe modélisée de l'adsorption du plomb en fonction du pH dans Na-SWy2 ne suit pas les valeurs expérimentales sur toutes les valeurs de pH, comme c'était le cas aussi pour le zinc (figure 59). En milieu très acide ( $\text{pH} < 3$ ), le modèle n'est pas capable de donner le taux d'adsorption du plomb. Pour la gamme de pH comprise entre 4 et 10, la courbe modélisée corrèle de façon satisfaisante les points expérimentaux.

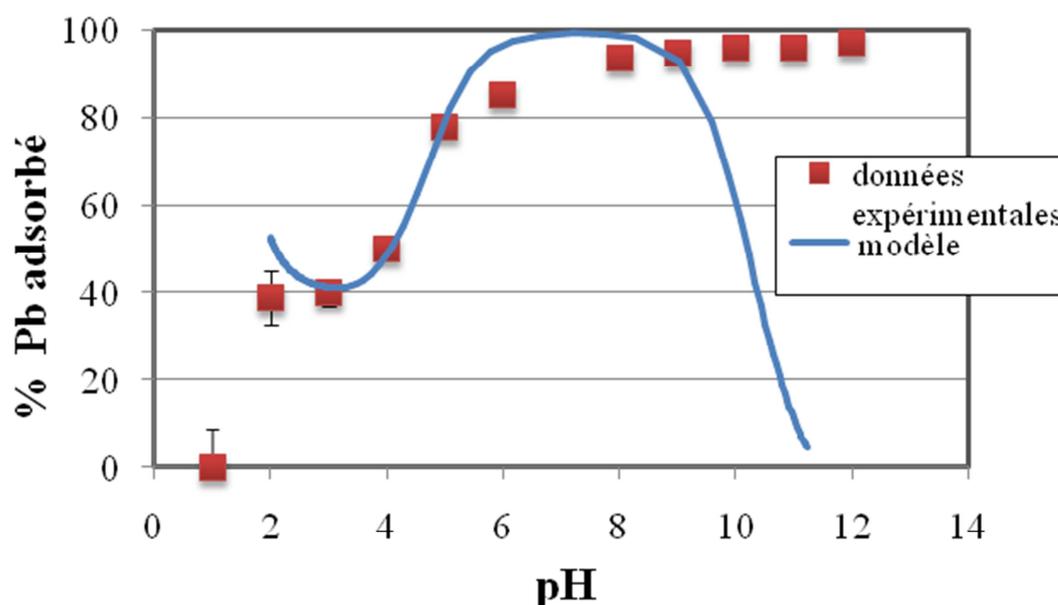


Figure 59 : % du plomb adsorbé dans Na-SWy2 en fonction du pH. ■ : Données expérimentales. Trait bleu continu : le modèle

En revanche, en milieu très basique ( $\text{pH} > 9$ ), le modèle prédit une diminution drastique du plomb adsorbé, tandis que les données expérimentales ont mis en évidence des taux d'adsorption très élevés. Cette différence d'adsorption du plomb entre simulation et expérimentation peut s'expliquer de la même façon que pour le zinc: l'écart est dû à la spéciation différente du plomb à pH élevé ainsi qu'à la méthode des restes utilisée. En effet, le plomb, comme le zinc, est divalent et très sensible au pH en milieu très basique. Dans notre cas, le modèle montre qu'à pH égal à 10,5, plusieurs espèces de plomb sont présentes dans la solution à l'équilibre (tableau 20).

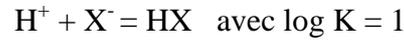
Tableau 20 Les espèces présentes de plomb dans le mélange selon le modèle à  $\text{pH}=10,5$

Les espèces présentes	Concentrations M
$\text{PbOH}^+$	$3,7 \cdot 10^{-5}$
$\text{PbO}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$
$\text{HPbO}^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Pb}^{2+}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$
$\text{PbCl}^+$	$1,7 \cdot 10^{-9}$
$\text{PbCl}_2$	$2,1 \cdot 10^{-10}$
$\text{PbCl}^{3-}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
$\text{PbCl}_4^{2-}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$

Donc il est indispensable d'ajouter l'effet du pH sur l'argile notamment en milieu acide ainsi que la précipitation du plomb en milieu basique pour améliorer le modèle comme ce qui a été déjà fait pour la modélisation de l'adsorption du zinc en fonction du pH.

Deux réactions ont été ajoutées au modèle précédent :

1-la fixation des ions  $H^+$  selon la réaction :



2- la formation de l'hydrocerussite selon la réaction

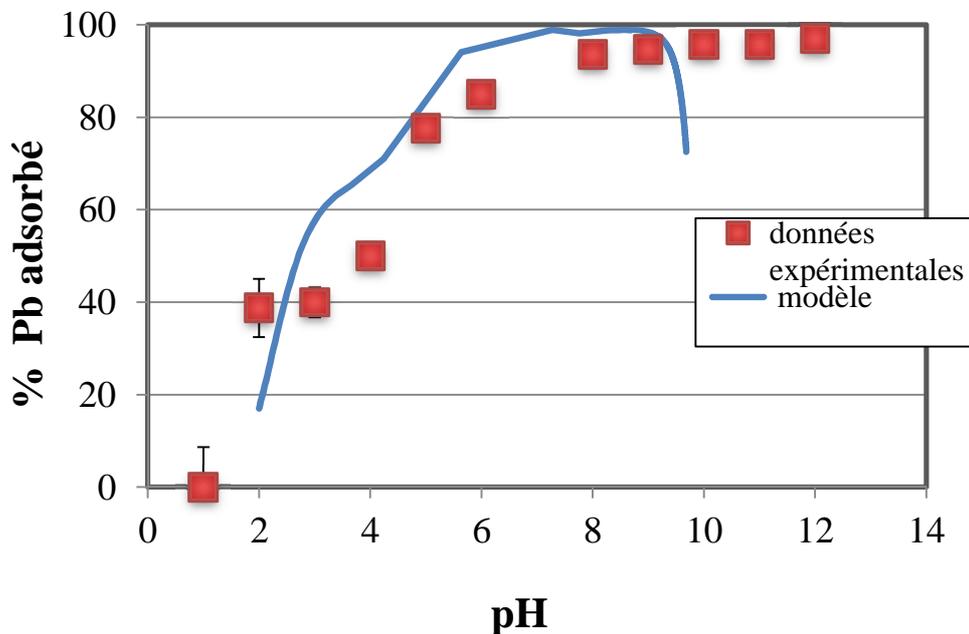
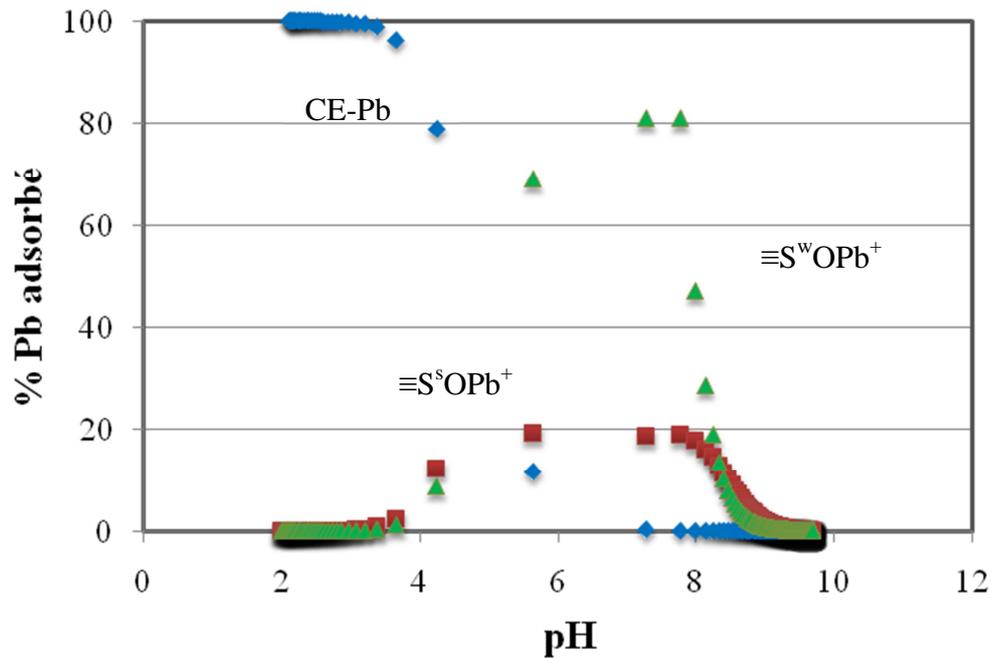


Figure 60: % du plomb adsorbé dans Na-SWy2 en fonction du pH. ■: Données expérimentales. Trait bleu continu : le modèle corrigé

La courbe de modélisation (en bleu) est en bon accord avec les données expérimentales pour la gamme de pH entre 2 et 9 (figure 60). A partir de pH 9, le modèle estime que la quantité de plomb adsorbé chute rapidement, contrairement à ce qui a été mesuré. Ceci peut être expliqué par la précipitation du plomb à pH élevé, ce qui induit des erreurs de calculs de la quantité de plomb adsorbé. Le même résultat a été trouvé précédemment avec l'expérience de l'adsorption du zinc à pH élevé.



**Figure 61 Contribution des différents mécanismes d'adsorption du plomb en fonction du pH dans la montmorillonite Na-SWy2. ♦ : % du Pb adsorbé par échange cationique (CE-Pb) ; ▲ % du Pb adsorbé par les sites faibles (S<sup>w</sup>OPb<sup>+</sup>); ■ : % du Pb adsorbé par les sites forts (S<sup>s</sup>OPb<sup>+</sup>)**

La figure 61 présentant les mécanismes d'adsorption du plomb en fonction du pH donnés par le modèle montre les mêmes résultats obtenus que pour le zinc. L'échange cationique domine en milieu acide, tandis qu'en milieu neutre à basique, le mécanisme d'adsorption majoritaire est la complexation de surface.

- Pour des valeurs de pH inférieures à 4, le plomb est uniquement adsorbé par les sites d'échange cationique.
- Pour des pH compris entre 4 et 8,5, la proportion de Pb adsorbé par échange cationique diminue jusqu'à devenir négligeable et ce sont les sites de complexation de surface qui interviennent. Le plomb est majoritairement adsorbé par les sites faibles, jusqu'à atteindre 80% à pH 7, les autres 20% de Pb sont adsorbés par les sites forts, tandis que l'échange cationique n'intervient pas.
- A partir de pH 9, les sites faibles et les sites forts de complexation de surface sont saturés. Il semble qu'à partir de cette valeur de pH les mécanismes d'adsorption n'interviennent plus.

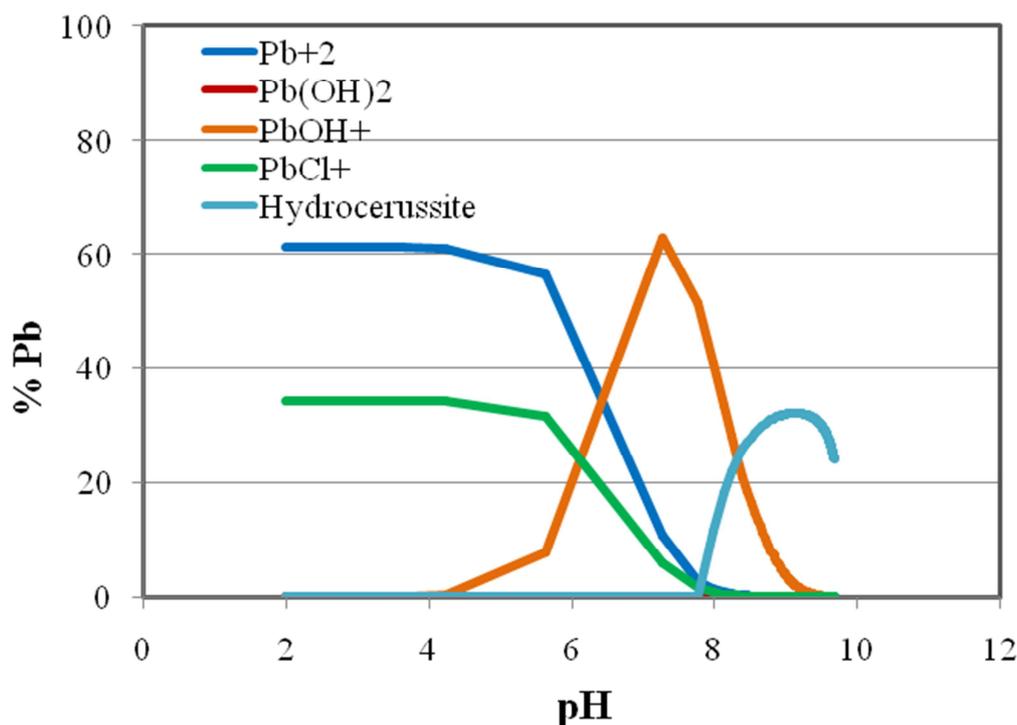
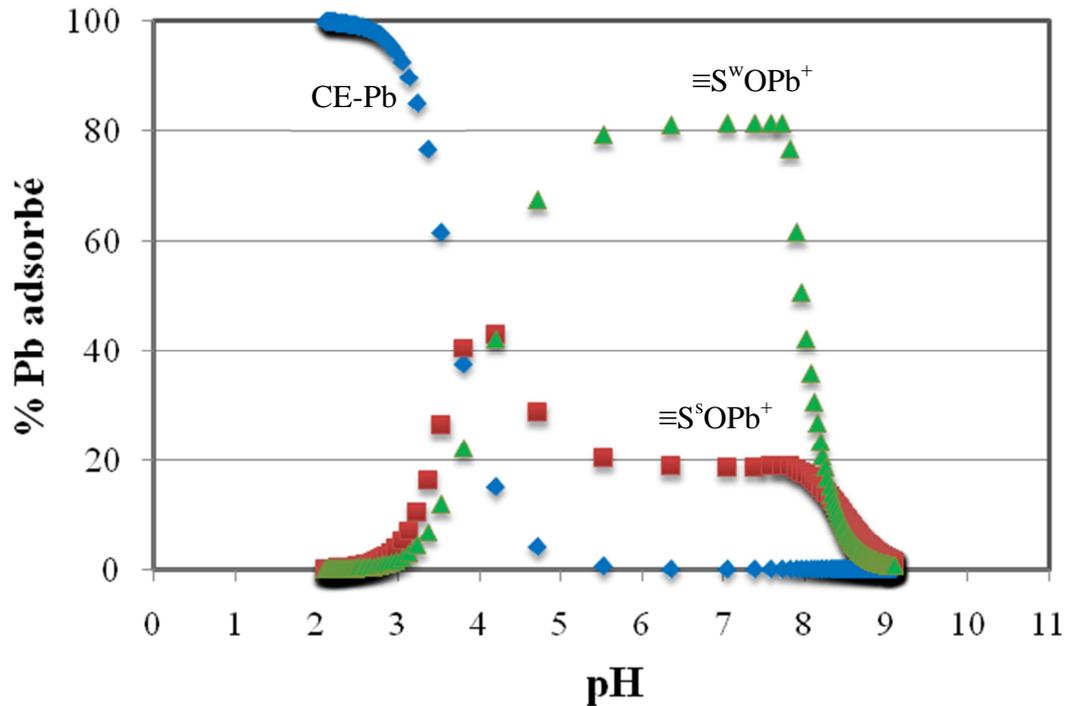


Figure 62 Spéciation du plomb en fonction du pH obtenue par le modèle en simulant les conditions expérimentales suivies pour les interactions entre Pb et Na-SWy2

La figure 62 présente l'évolution de la spéciation du plomb en fonction du pH. Pour une concentration initiale de Pb de  $10^{-4}$  M et un pH inférieur à 5, 62% du Pb est sous forme de  $Pb^{2+}$ , 35% sous forme de  $PbCl^+$ . L'espèce  $PbCl^+$  peut être formée à partir du sel NaCl ajouté comme fond ionique dans cette expérience. Pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 8, la proportion de ces espèces diminue, le plomb s'hydrolyse et l'espèce  $PbOH^+$  domine. A partir de pH 8 apparaît l'hydrocerussite de formule  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$  (Yamaguchi *et al.*, 1980). Cette précipitation est due à l'interaction du  $Pb^{2+}$  avec le  $CO_2$  de l'air qui se trouve dans les tubes au moment de l'agitation entre Na-SWy2 avec les solutions de nitrate de plomb.

#### 4.5.2 Ca-SWy2

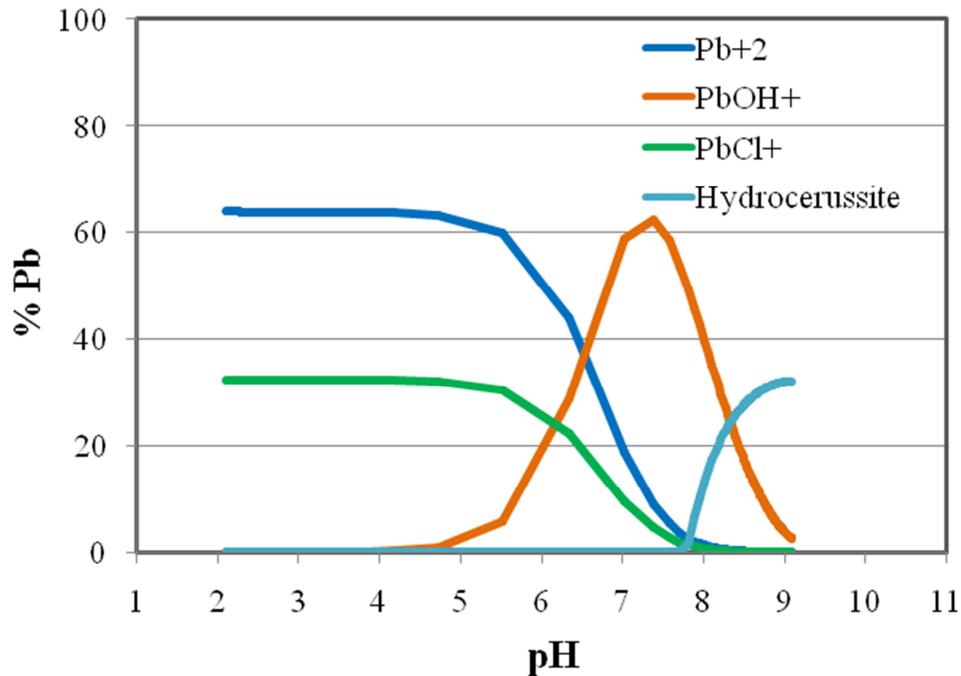
La modélisation des mécanismes d'adsorption du plomb dans l'argile calcique Ca-SWy2 est donnée dans la figure 63.



**Figure 63** Contribution des différents mécanismes d'adsorption du plomb en fonction du pH dans la montmorillonite Ca-SWy2;  $\blacklozenge$ : % du Pb adsorbé par échange cationique (CE-Pb) ;  $\blacktriangle$ : % du Pb adsorbé par les sites faibles ( $\equiv S^wOPb^+$ );  $\blacksquare$ : % du Pb adsorbé par les sites forts ( $\equiv S^sOPb^+$ ).

Les mécanismes d'adsorption du plomb en fonction du pH dans une argile calcique donnés par le modèle montrent les mêmes résultats obtenus pour une argile sodique.

- Pour des valeurs de pH inférieures à 3, le plomb adsorbé est entièrement retenu par échange cationique.
- Pour  $3 < \text{pH} < 5$ , la proportion du Pb adsorbé par échange cationique diminue et ce sont les sites de complexation de surface qui interviennent. A pH 4, 20% du Pb est adsorbé par échange cationique, et les autres 80% sont partagés équitablement entre les sites faibles et les sites forts de complexation de surface.
- Pour  $5 < \text{pH} < 8$ , le % du Pb adsorbé par les sites forts diminue tandis que le % du Pb adsorbé par les sites faibles augmente rapidement jusqu'à atteindre 80%. Les 20% de Pb restant sont adsorbés par les sites forts, le mécanisme d'adsorption par échange cationique n'intervenant plus.
- A partir de pH 8, la contribution de tous les mécanismes d'adsorption diminue jusqu'à s'annuler à partir de pH 9, laissant place au phénomène de précipitation du plomb tel qu'il est montré dans la figure de la spéciation du plomb (figure 64). En effet, à partir de cette valeur de pH 8, le plomb commence à précipiter sous forme d'hydrocerussite.



**Figure 64 Spéciation du plomb en fonction du pH obtenue par le modèle en simulant les conditions expérimentales suivies pour les interactions entre Pb et Ca-SWy2**

**Remarque :**

Cette étude a montré que l'adsorption des métaux dépend fortement du pH. On a remarqué qu'avec l'augmentation du pH, l'adsorption du zinc et du plomb augmente également dans la montmorillonite. On a remarqué aussi qu'avec l'augmentation du pH, les zinc et le plomb s'hydrolysent et précipitent. Cependant, ces précipités ne sont pas à l'abri d'une dissolution suite aux changements des conditions du milieu récepteur tel que le passage d'un milieu basique à un milieu acide. Dans le cas des centres de stockage de déchets, le pH du lixiviat peut subir plusieurs variations locales qui peuvent être dues à la nature des déchets apportés et la fréquence des précipitations...

Tous les mécanismes d'adsorption obtenus en fonction du pH sont résumés dans la figure 65.

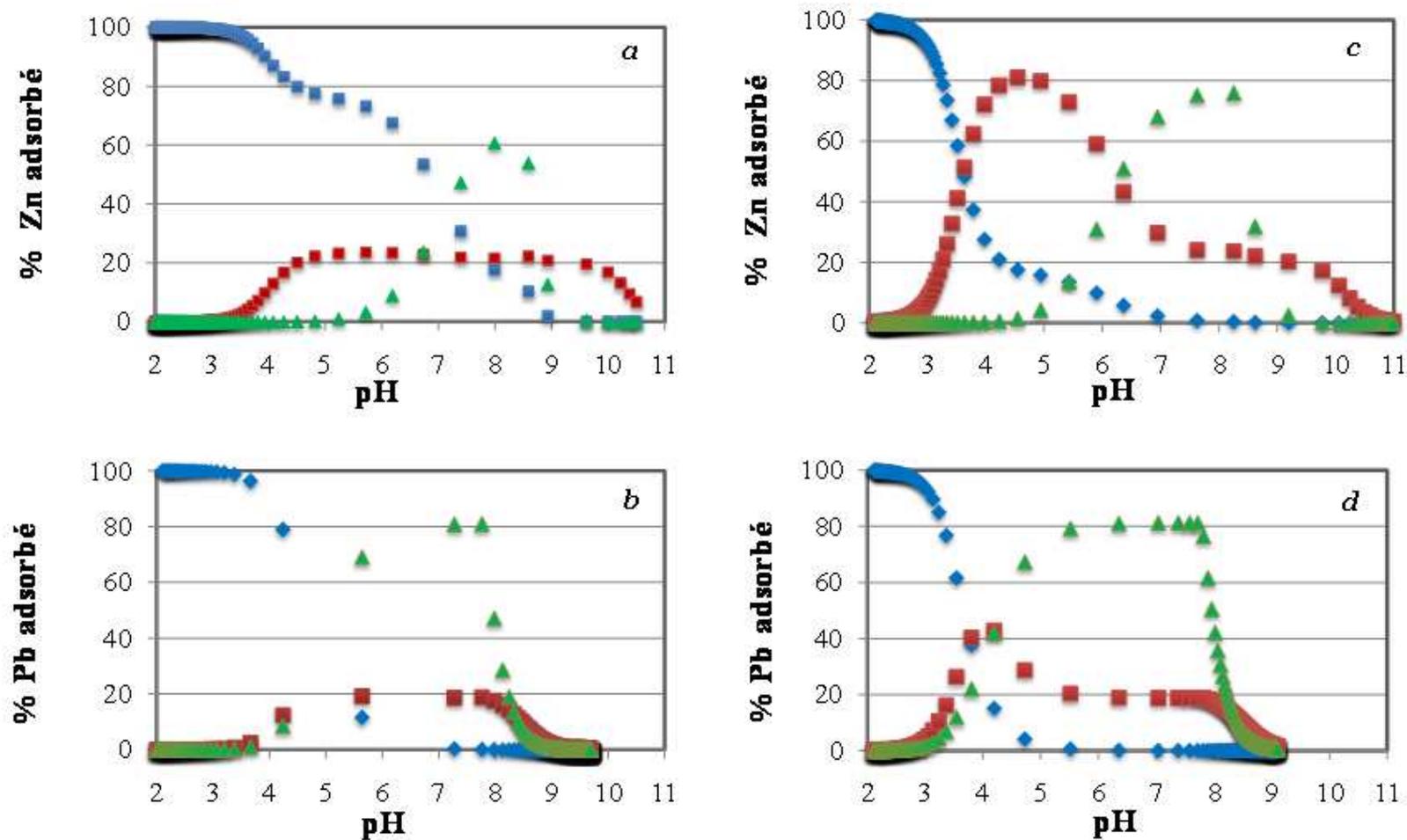


Figure 65 Comparaison des mécanismes d'adsorption du zinc et du plomb dans Na-SWy2 (a et b) et Ca-SWy2 (c et d) en fonction du pH. ■ : % du métal adsorbé par les sites forts; ▲ : % du métal adsorbé par les sites faibles; ◆ : % du métal adsorbé par échange cationique

## 5. Essais de lixiviation sur des mélanges en batch

Le phénomène de lixiviation désigne le processus au cours duquel l'eau s'infiltré et percole dans un sol pollué (ex : friche industrielle, sol agricole pollué par des pesticides ou nitrates, ou au travers d'un site de stockage) et se charge de matières dangereuses comme les métaux lourds, certains métalloïdes toxiques (arsenic par exemple).

Dans notre cas d'étude, l'eau de ruissellement peut s'infiltrer dans le centre de stockage de déchets ménagers et assimilés (figure 66). Les barrières argileuses mises en place au fond doivent retenir les polluants et assurer l'étanchéité de l'alvéole. Si cette barrière n'assure pas son rôle de rétention, l'eau peut atteindre la nappe phréatique, ou un cours d'eau ou une nappe superficielle par ruissellement. Les éléments toxiques peuvent alors être biodisponibles pour les racines des arbres, les champignons, certains animaux qui peuvent les bio-accumuler, et contribuer à leur concentration dans la chaîne alimentaire et la contamination de l'être humain.

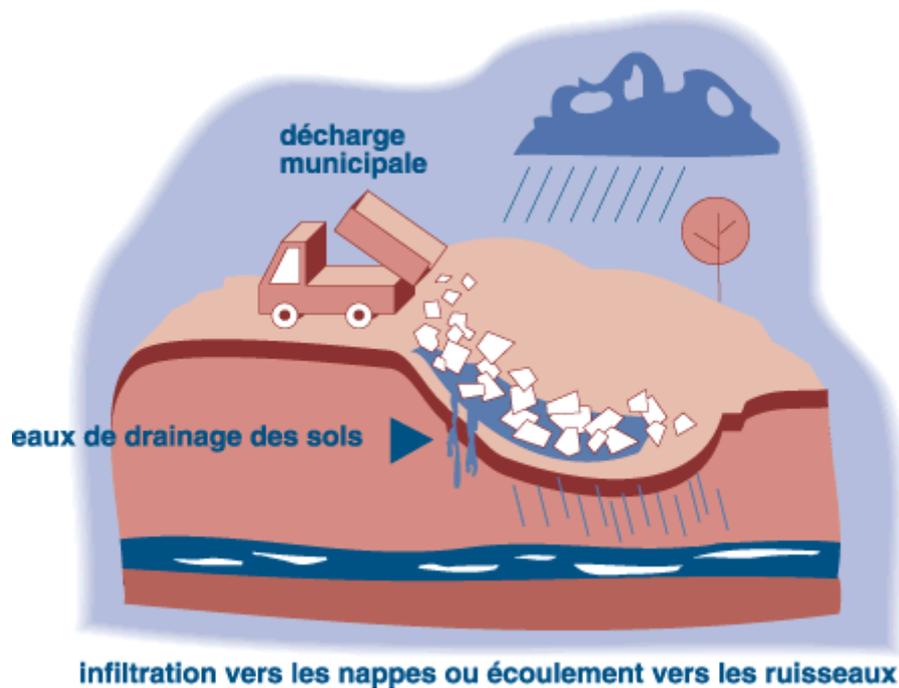


Figure 66 Infiltration des lixiviats vers les nappes phréatiques

(Source: <http://www.eau-rhin-meuse.fr/patrimoine/pollu/pol092.htm>)

Dans les chapitres précédents, les expériences en batch ont démontré l'efficacité de notre montmorillonite SWy2 échangée calcique ou sodique pour retenir les polluants métalliques en milieu acide et neutre. La question qui se pose est de savoir si cette rétention est réversible ou

pas. En d'autres termes, est-ce que cette argile, en contact avec l'eau de ruissellement, pourrait relâcher les métaux lourds préalablement adsorbés ?

Pour apporter un début de réponse à cette question, on a décidé de mener des essais de lixiviation sur des argiles ayant déjà adsorbé des métaux lourds dans les mêmes conditions des expériences en batch.

Les essais choisis sont des essais de « conformité », qui permettent de vérifier que le déchet respecte des seuils de référence imposés par une filière d'utilisation ou d'élimination (ex. : seuils d'admission des déchets dans les décharges). Ces essais volontairement « simplifiés » utilisent un nombre limité de facteurs agissant sur le comportement à la lixiviation. Ces facteurs sont toutefois suffisamment sévères et peu représentatifs de certaines conditions d'exposition, notamment pour les scénarios routiers (fragmentation, rapport liquide/solide fixe et élevé, agitation), pour générer des relargages importants qui ne peuvent être obtenus que sur du long terme. Parmi ces essais, on peut citer l'essai dit de « lixiviation » initialement normalisé en France sous la référence NF XP 31-210 et dont le principe a été transposé au niveau européen sous la référence EN 12457-2.

## 5.1 Protocole expérimental

Le principe est de mettre en contact sous agitation permanente l'échantillon d'argile contaminée avec une solution aqueuse puis d'analyser le lixiviat (=filtrat). L'ensemble du protocole est schématisé dans la figure 67.

Pour ce faire, on a choisi de travailler avec les deux types d'argiles Na-SWy2 et Ca-SWy2 en contact avec des solutions de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , à deux pH différents (5 et 7). Les concentrations initiales des solutions choisies sont  $10^{-4}$  M et  $5 \cdot 10^{-5}$  M afin de se placer dans les concentrations moyennes de la gamme des concentrations étudiées et qui sont représentatives des teneurs mesurées dans les lixiviats des centres de stockage.

Après avoir mis en contact les argiles durant 2 jours avec les solutions de polluants métalliques en respectant le même protocole des expériences en batch, les suspensions sont centrifugées afin de séparer la phase liquide de la phase solide. Les filtrats sont analysés par SAA pour connaître le taux de métal adsorbé. Le culot d'argile est conservé dans le tube pour ensuite effectuer le test de lixiviation.

L'échantillon d'argile est mis en contact avec de l'eau déminéralisée ultra pure (résistivité  $> 0,2 \text{ M } \Omega \cdot \text{Cm}$ ). La norme NF XP 31-210 exige un rapport liquide/déchet de 1L/100g, ce qui correspond à 10 mL pour 1g d'argile. Dans notre cas, étant donné que la montmorillonite SWy2 a de grandes propriétés d'adsorption, cette condition ne peut être respectée car les

argiles adsorbent toute la solution aqueuse et donc la solution finale ne peut être analysée. On a ainsi décidé de se mettre dans les mêmes conditions des interactions en batch et de respecter notre rapport liquide/solide de 20 mL/200 mg.

Ces suspensions « argiles polluées – eau » sont mises en agitation à 60 tours/min pendant 24 heures à température ambiante. Après agitation, les suspensions sont soumises à une filtration sous vide sur un filtre de diamètre moyen de 0,22  $\mu\text{m}$ . Dans notre cas, on a eu recours à une centrifugation à 7000 tours pendant 15 minutes avant filtration.

Après filtration, les solutions finales sont analysées par SAA pour mesurer le taux des polluants métalliques relargués après adsorption.

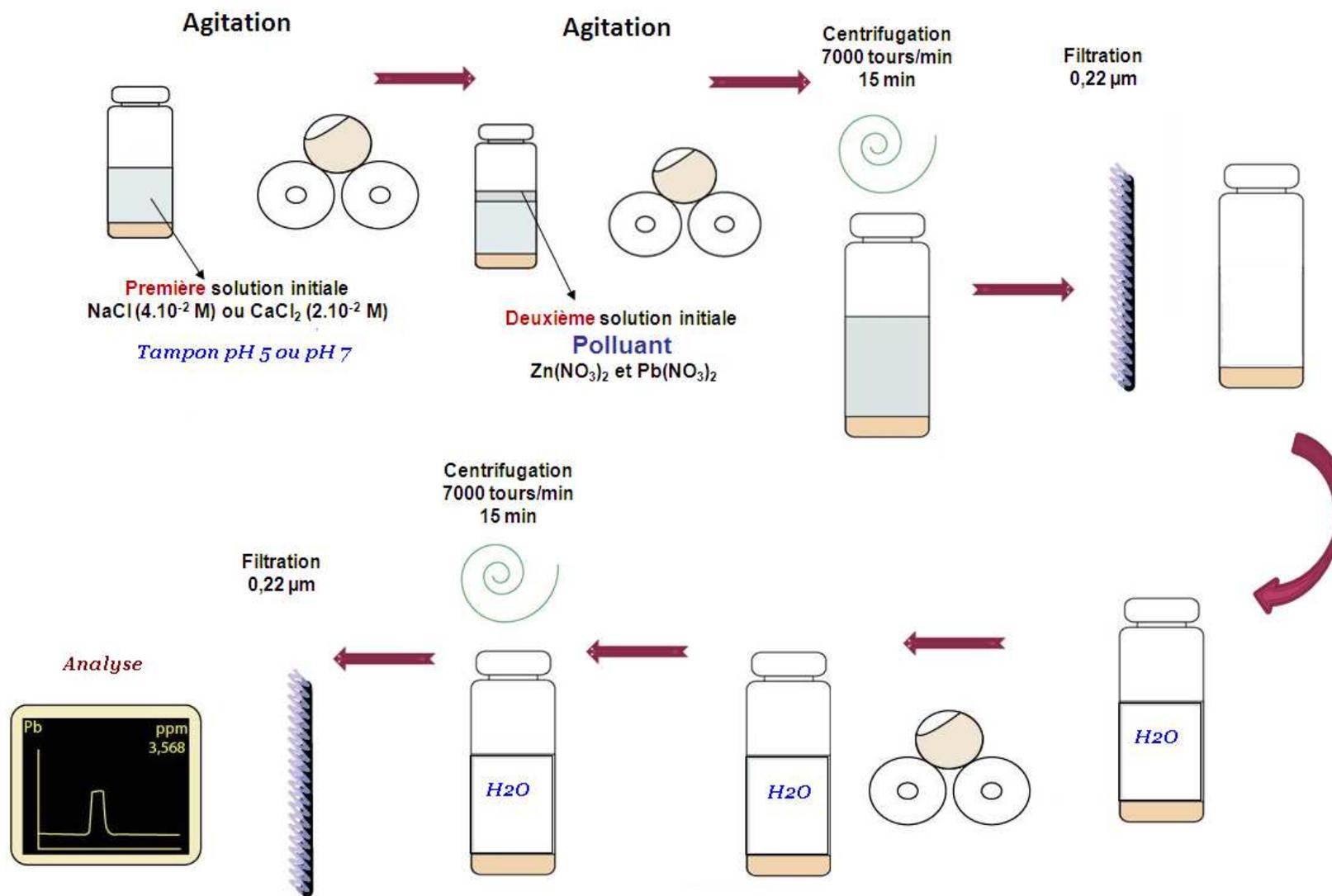


Figure 67 Schéma explicatif du protocole expérimental des expériences de lixiviation

## 5.2 Résultats

L'analyse du filtrat après le test de lixiviation à l'eau déminéralisée montre que le taux de métal relargué par la montmorillonite Na-SWy2 est inférieur à 3% pour les deux polluants, zinc et plomb, et également pour les deux pH, 5 et 7 (figure 68). Le même résultat a été observé pour l'argile calcique Ca-SWy2 (figure 69). Le faible pourcentage de métal trouvé dans le filtrat peut provenir de la méthode de lixiviation. En effet, après le premier contact de l'argile avec la solution de polluant métallique, cette solution a été séparée de l'argile par centrifugation. Cette méthode peut laisser un peu de solution surnageant dans les tubes. Le reste de solution de polluant métallique peut passer ensuite dans la solution d'eau déminéralisée et provoquer des erreurs de calcul. Finalement on peut dire que tout le zinc et le plomb adsorbés par l'argile n'ont pas été lessivés au contact de l'eau.

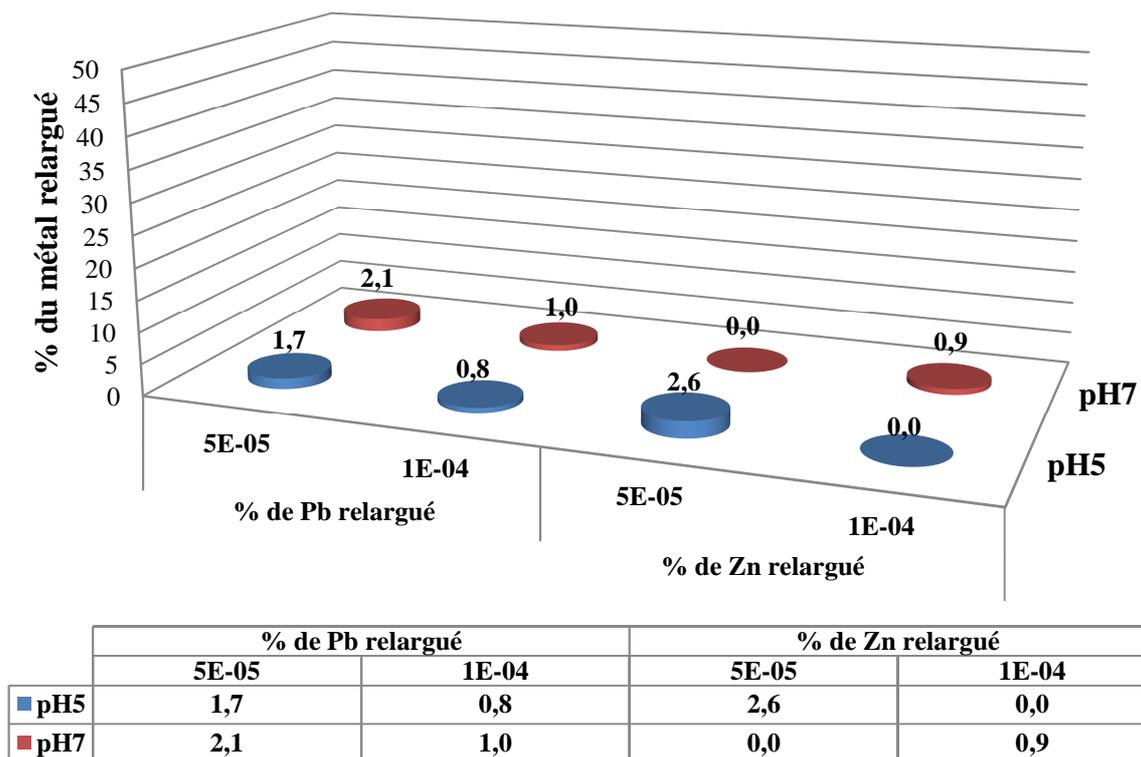


Figure 68 Proportion du métal libéré par la montmorillonite Na-SWy2 après lixiviation à l'eau déminéralisée

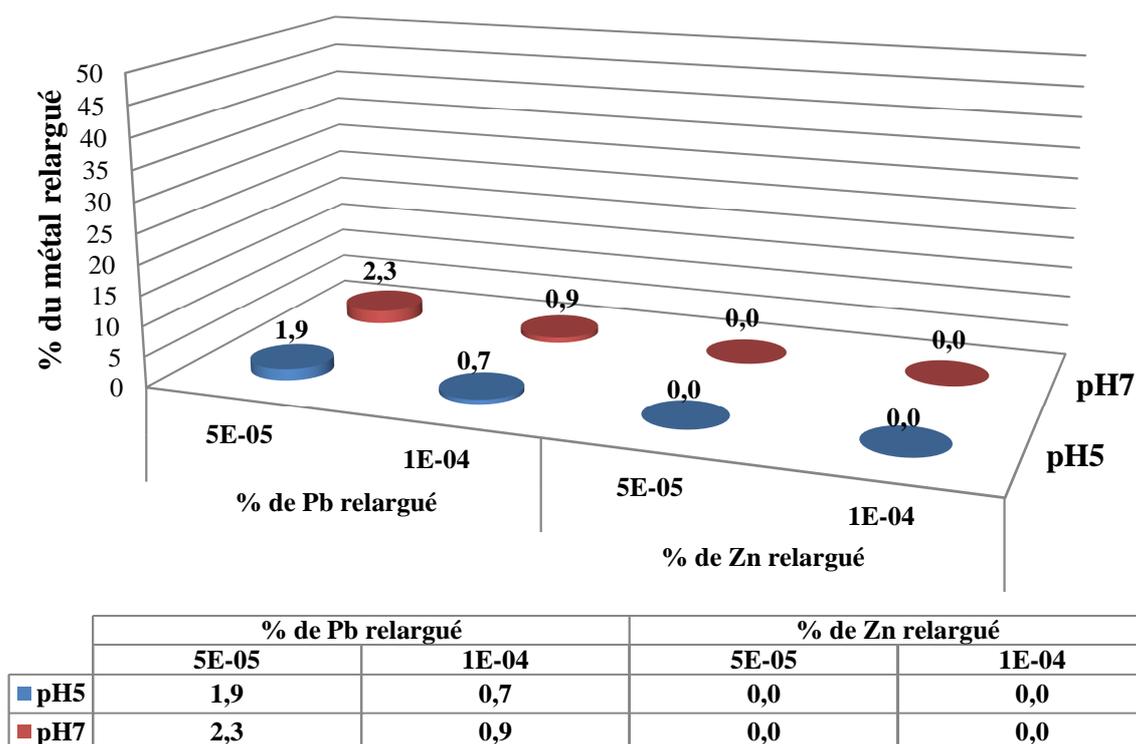


Figure 69 Proportion du métal libéré par la montmorillonite calcique Ca-SWy2 après lixiviation à l'eau déminéralisée

Le taux de sodium libéré par Na-SWy2 après adsorption est de l'ordre de  $5.10^{-3}$  M soit 115 mg/L (tableau 21). Il n'y a pas de différence notable entre la concentration du Na relargué à pH 5 ou 7. Pour Ca-SWy2, le taux de calcium libéré est de l'ordre de  $1,6.10^{-2}$  M soit 650 mg/L (tableau 22). On remarque que le taux de calcium relargué est plus important que le sodium, ceci laisse la possibilité de dire que l'argile sodique a une meilleure capacité à retenir les cations après lixiviation. Ces valeurs restent très faibles pour le milieu récepteur. Ces concentrations peuvent être comparées avec la composition chimique en cations (Ca/Na) des eaux minérales (tableau 23).

Tableau 21 : Taux du sodium relargué après lixiviation d'une montmorillonite Na-SWy2

	Concentration de la solution initiale (mol/L)	Concentration de Na relargué			
		pH 5		pH 7	
		mol/L	mg/L	mol/L	mg/L
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5E-05	6,0E-03	138	5,9E-03	136
	1E-04	7,5E-03	174	4,9E-03	114
Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5E-05	4,6E-03	108	6,9E-03	160
	1E-04	3,8E-03	88	6,3E-03	146

Tableau 22 : Taux du calcium relargué après lixiviation d'une montmorillonite Ca-SWy2

	Concentration de la solution initiale	Concentration de Ca relargué			
		pH 5		pH 7	
	(mol/L)	mol/L	mg/L	mol/L	mg/L
<b>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	5E-05	1,6E-02	654	1,6E-02	652
	1E-04	1,6E-02	658	1,6E-02	650
<b>Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	5E-05	1,6E-02	652	1,6E-02	650
	1E-04	1,6E-02	654	1,6E-02	670

Tableau 23 : Composition chimique de quelques eaux minérales (source:<http://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours.qge/du-8.htm>)

exemples	N°	cations (mg/L)				
		Ca	Mg	Na	K	
eaux minérales	Vichy	1	78	9	1744	115
	Badoit	2	272	102	180	-
	Contrexéville	3	467	84	7	3
	Vittel	4	202	36	3	-
	Evian	5	78	24	5	1
	Volvic	6	10,4	6	8	5,4

### 5.3 Conclusion

Les essais de lixiviations réalisés sur des mélanges argiles-polluants métalliques à pH 5 et 7 montrent une bonne rétention des polluants métallique par les argiles même après lixiviation à l'eau déminéralisée ce qui montre que cette rétention est irréversible dans les conditions étudiées. Cependant les conditions de lixiviations de la norme utilisée restent des conditions douces étant donné qu'elle se fait à l'eau déminéralisée et pendant quelques heures uniquement.

Il serait souhaitable d'effectuer des lixiviations avec des solutions plus agressives (avec une solution plus acide pour simuler les pluies acides, ou en présence de matière organique.) pour mieux représenter le milieu naturel, et vérifier que cette rétention des métaux par l'argile reste encore irréversible et durable.

# Chapitre 6

## Résultats des essais d'infiltration sous pression

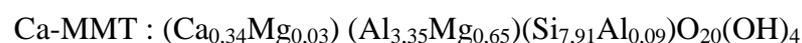
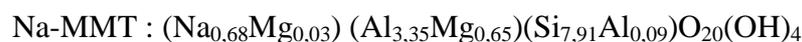
Les expériences en batch nous ont permis d'étudier plusieurs paramètres qui régissent l'interaction argiles-polluants métalliques tels que : la concentration des polluants métalliques, le pH, le rapport S/L, la concentration de la solution tampon... Ces expériences sont relativement faciles à réaliser et sont de courte durée. Cependant elles ne représentent pas le cas réel de l'interaction argiles-polluants métalliques au fond des alvéoles des centres de stockage des déchets. En effet, les sites de stockage des déchets sont des milieux fermés où la barrière argileuse en fond de site est soumise à de grandes pressions sous l'effet du poids des déchets principalement.

L'objectif de ce travail est de simuler au laboratoire les mêmes conditions des barrières argileuses des centres de stockages afin de comprendre les phénomènes chimiques et hydromécaniques des interactions argiles-métaux lourds. Dans cette optique, des cellules œdométriques munies d'un système d'injection sous pression contrôlée ont été utilisées.

### 1. Essais d'infiltration sous pression à pH non contrôlé

#### 1.1 Comparaison entre une montmorillonite naturelle et une montmorillonite de synthèse

Après une synthèse hydrothermale à température et pression constantes (350°C et 120 MPa) durant 28 jours, on obtient une argile synthétique pure, soit sodique (Na-MMT), soit calcique (Ca-MMT), selon la composition du gel initial. Ces argiles de synthèse ont les formules structurales suivantes déterminées à partir d'analyses ponctuelles à la microsonde électronique couplées à des analyses chimiques par ICP-ES :



### 1.1.1 Caractérisation de la montmorillonite de synthèse Na-MMT (Le Forestier *et al.*, 2010)

La diffraction des rayons X a révélé que la smectite est la seule phase cristalline existant dans l'échantillon Na-MMT (figure 70). Cette phase a été clairement identifiée par les réflexions (001) à  $2\theta$  Co =  $8,16^\circ$  (1,57 nm),  $23^\circ$  (0,447 nm),  $33,42^\circ$  (0,31 nm), et les bandes (02,11), (20,13), (06,33) avec un maximum à  $23^\circ$  (0,447 nm),  $41,10^\circ$  (0,255 nm),  $73,76^\circ$  (0,149 nm), respectivement.

La position de la réflexion (06.33) à 0,149 nm confirme la prédominance des domaines dioctaédriques dans les feuilles octaédriques de la smectite Na-MMT de synthèse qui est similaire à la smectite naturelle Na-SWy2. L'échantillon Na-MMT présente les caractéristiques minéralogiques d'une montmorillonite. La comparaison des diffractogrammes de Na-SWy2 et Na-MMT sur la figure 70 montre les mêmes positions des réflexions (02,11), (20,13) et (004). La seule différence est la présence du quartz et du pyroxène dans l'échantillon Na-SWy2. Cette argile naturelle contient toujours des phases annexes malgré la purification. Par contre la smectite de synthèse Na-MMT présente l'intérêt d'être monophasée, sans phase accessoire. Le Forestier *et al.* (2010) ont démontré que cette synthèse est reproductible, et ont mis en évidence les similitudes entre cette montmorillonite synthétique et son analogue naturel, la montmorillonite échangée sodique Na-SWy2.

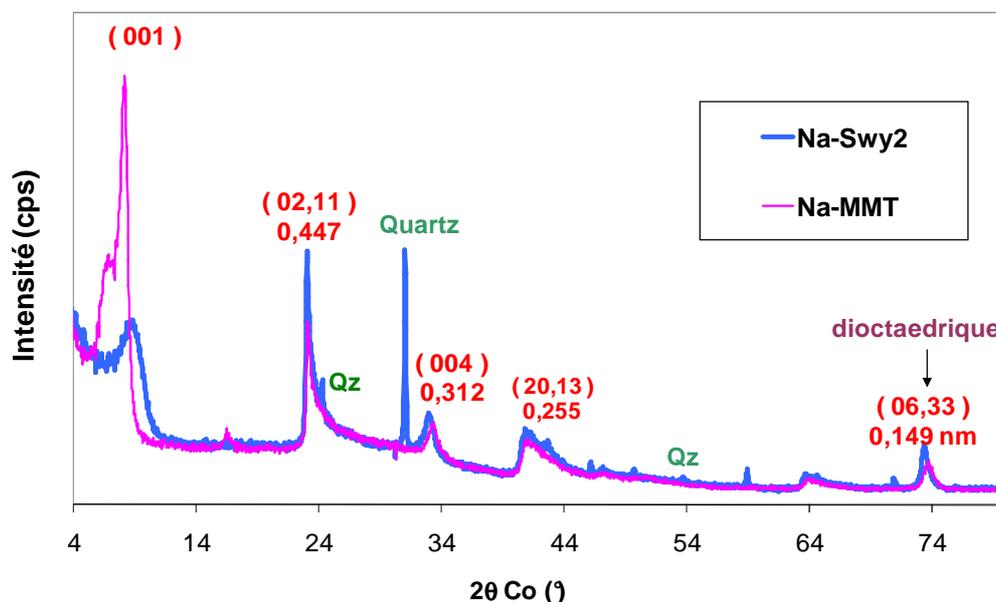


Figure 70 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de synthèse Na-MMT et naturel Na-SWy2

La valeur de la CEC obtenue pour l'échantillon Na-MMT est de 83 meq/100g (Le Forestier *et*

*al.*, 2010). Cette valeur est comparable à la valeur obtenue pour une argile naturelle sodique qui est de 85 meq/100 g. Ceci montre que l'argile de synthèse offre également une forte capacité de rétention.

### **1.1.2 Expériences d'infiltration sous pression à l'eau déminéralisée**

La faible quantité d'argile synthétique obtenue à la fin de chaque synthèse (350 mg par capsule) ne permettait pas de réaliser des expériences d'infiltration sous pression dans les œdomètres ordinaires qui nécessitent une quantité moyenne de 8 grammes d'échantillon. De ce fait, on a eu recours à un mini-œdomètre muni d'un mini-injecteur à pression contrôlée, conçu dans le cadre de l'ANR Metalclay porté par Lydie Le Forestier (figure 71). La cellule du mini-œdomètre a un diamètre interne de 10 mm et nécessite uniquement 0,4 g d'échantillon en poudre. L'injection de la solution s'effectue au moyen d'une seringue tout en contrôlant et en régulant la pression d'injection. Sur le boîtier, l'indicateur de pression nous permet de suivre la pression en continu. Cet appareil est muni d'un compteur qui nous indique le volume infiltré en  $\mu\text{L}$ , offrant une précision de mesure qu'on ne peut pas atteindre dans le commerce.

Ce mini-injecteur à pression contrôlée a été conçu, mis au point et réalisé conjointement à l'ISTO par Didier Bellenoue (ingénieur d'études) pour la partie électronique et par Patrick Lecomte pour la partie mécanique (technicien en mécanique).

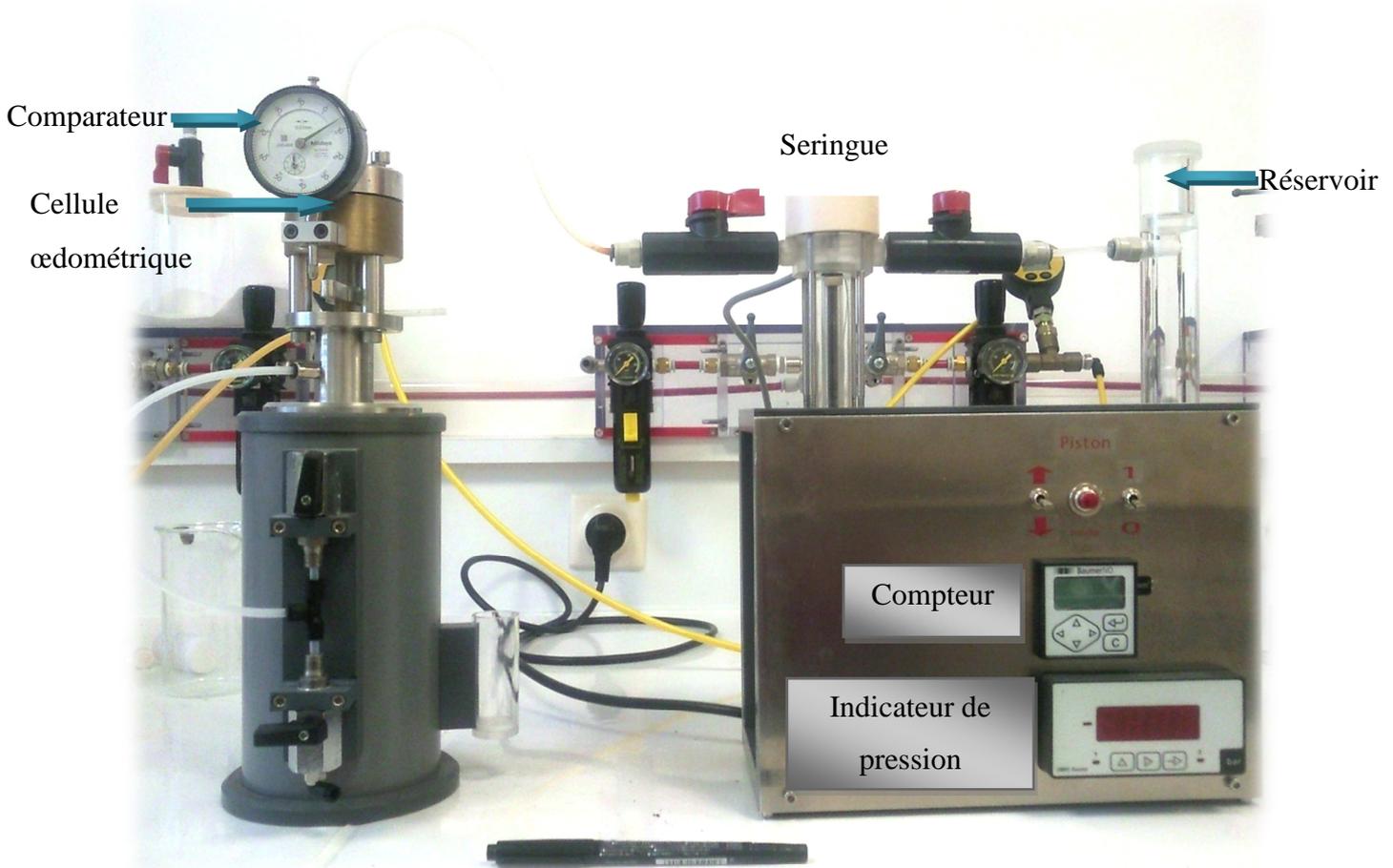


Figure 71 Photo d'un mini-œdomètre muni d'un injecteur à pression contrôlée

Des expériences d'infiltration d'eau déminéralisée à travers des argiles naturelles bien caractérisées, Foca (Jullien *et al.*, 2002) puis Na-SWy2, ont été réalisées afin de valider l'appareil. Ces expériences visaient, premièrement, à vérifier que la vitesse d'infiltration, donnée par le déplacement de la seringue est bien constante. Cette vitesse est donnée par la pression d'infiltration de 0,3 MPa. Deuxièmement, la conductivité hydraulique a été mesurée en calculant le débit de la solution infiltrée donné par le compteur. Cette mesure a été vérifiée en comparant les valeurs de conductivité hydraulique obtenue par le mini œdomètre avec les mesures obtenues avec les grands œdomètres.

Une fois que ce mini œdomètre a été validé, la première expérience a consisté en l'infiltration pendant 55 jours d'eau déminéralisée à une pression constante de 0,3 MPa à travers une argile synthétique Na-MMT préalablement compactée à 0,5 MPa. Le volume infiltré en fonction du temps est représenté sur la figure 72. La courbe montre la présence de deux régimes hydrauliques. Le régime transitoire dure environ les deux premiers jours, et est suivi par un

régime permanent, caractérisé par un débit constant (partie linéaire de la courbe), qui se poursuit jusque la fin de l'expérience.

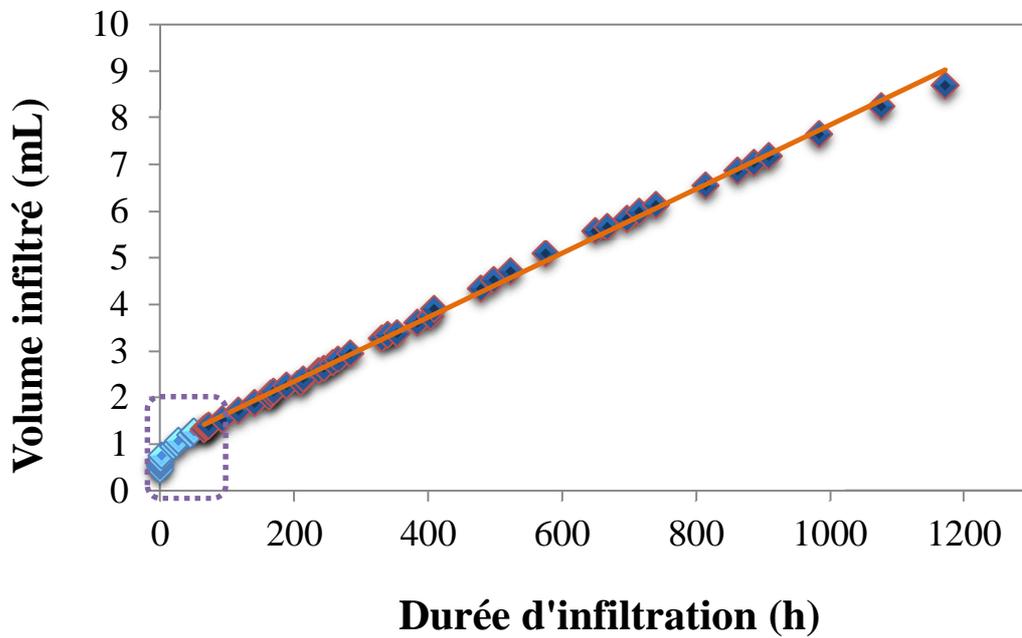


Figure 72 Volume d'eau infiltrée en fonction du temps dans la montmorillonite de synthèse Na-MMT

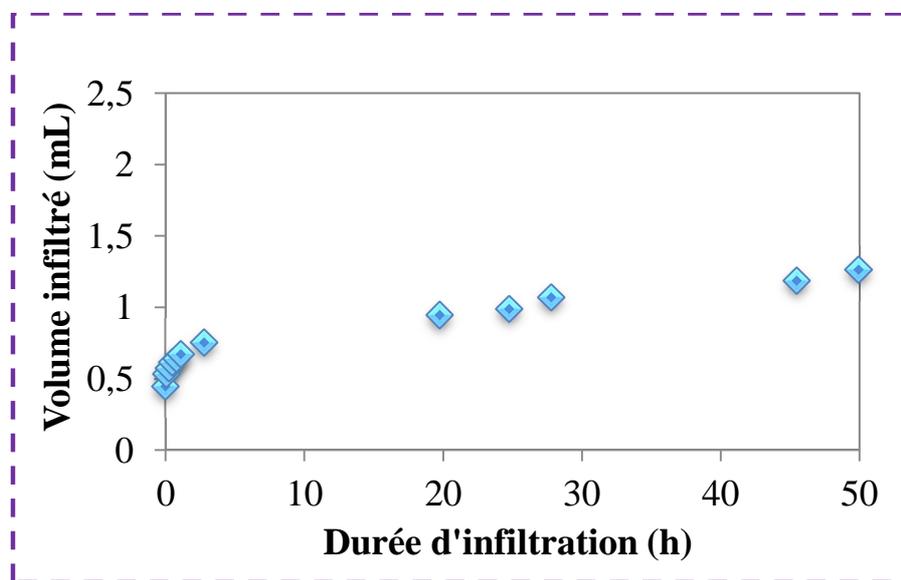


Figure 73 Volume d'eau infiltrée en fonction du temps dans la montmorillonite de synthèse Na-MMT: zoom sur le régime transitoire

### Gonflement macroscopique

La déformation axiale de l'échantillon d'argile, noté  $\varepsilon_1$ , peut être déduite de la mesure du déplacement vertical du piston. En effet le comparateur donne la valeur de la hauteur de la galette en mm, et à partir de la hauteur initiale de la galette on peut en déduire le gonflement au cours du temps.

$$\varepsilon = \frac{(H - H_i) \times 100}{H_i}$$

Avec H hauteur de la galette lue sur le comparateur après infiltration en mm, et  $H_i$  hauteur initiale de la galette en mm.

Cette déformation axiale est représentée sur la figure 74 en fonction du temps pour les deux expériences de percolation à l'eau, réalisées respectivement avec les smectites naturelle Na-SWy2 et de synthèse Na-MMT. Le diamètre interne de la cellule œdométrique reste constant lors de l'injection sous pression donc aucune déformation n'est possible dans le plan horizontal. Ainsi, le gonflement macroscopique de l'échantillon d'argile est directement donné par la déformation axiale.

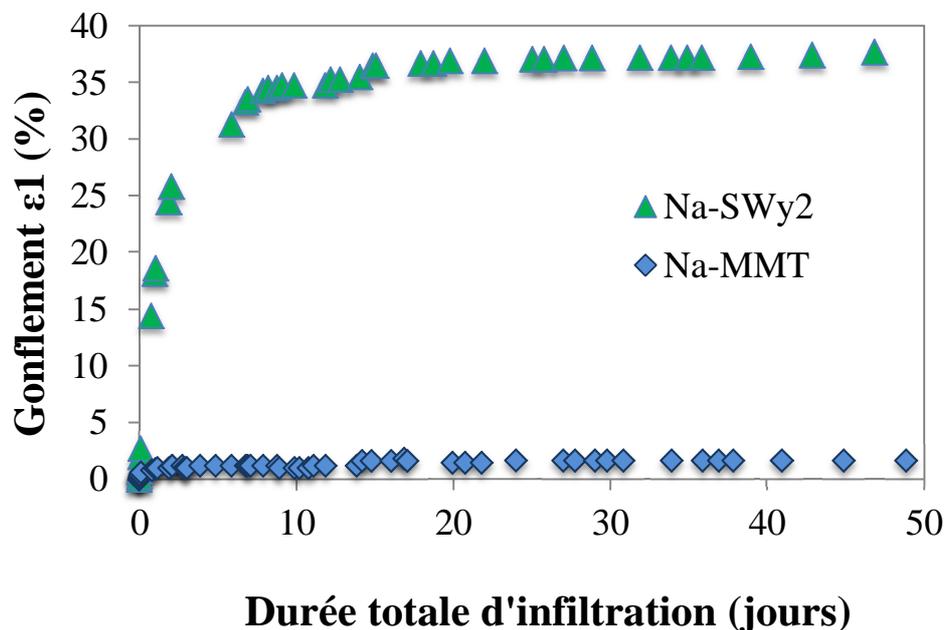


Figure 74 Evolution de la déformation axiale durant des expériences de percolation à l'eau, respectivement dans Na-MMT et Na-SWy2

La figure 74 montre que pour l'échantillon Na-SWy2, le gonflement se poursuit sur plusieurs jours, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 37% au bout de 10 jours de percolation.

D'après Anderson *et al.* (2010), la montmorillonite du Wyoming peut former des complexes de sphère internes et externes, les ions  $\text{Na}^+$  sont dans ce cas complètement hydratés et occupent un volume important (figure 75). Par contre, l'échantillon synthétique Na-MMT montre un gonflement macroscopique très faible qui ne dépasse pas 1,6%.

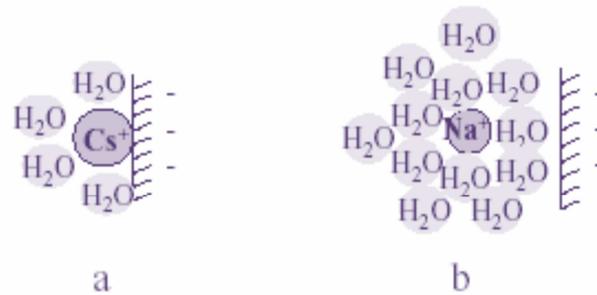


Figure 75 Un schéma illustrant une sphère interne(a) et une sphère externe (b)

Sposito *et al.* (1999) ont étudié l'intercalation des cations  $\text{Na}^+$  et des molécules d'eau dans une montmorillonite du Wyoming et propose un modèle d'intercalation basée sur une simulation obtenue par le modèle de Monte Carlo (MC) illustré dans la figure 76.

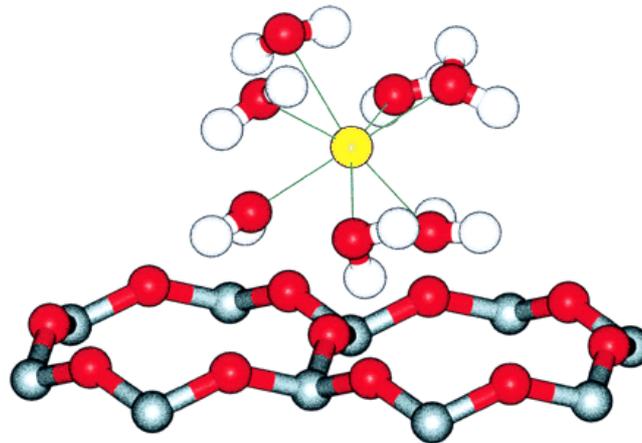


Figure 76 Visualisation de  $\text{Na}^+$  lié à un complexe de sphère externe dans l'espace intercalaire d'une montmorillonite Wyoming, basée sur la simulation de MC. Une partie de la structure de la surface de siloxane est également représentée (d'après Sposito *et al.*, 1999)

La figure 76 montre que  $\text{Na}^+$  forme un complexe de sphère externe lié aux sites de la couche octaédrique du feuillet de la smectite. Cette forme d'intercalation permet une augmentation du volume de l'espace interfoliaire des argiles.

Bien que l'espace interfoliaire de Na-MMT soit principalement occupé par des cations de sodium, les travaux de Le Forestier *et al.* (2010) ont montré que le faible gonflement macroscopique de la montmorillonite synthétique Na-MMT peut être attribué à la position

interfoliaire de certains cations de magnésium qui empêcheraient la délamination des couches en présence d'eau. La différence des tailles des particules de Na-SWy2 et Na-MMT ainsi que les conditions de synthèse peuvent avoir aussi un rôle sur le gonflement macroscopique.

### La conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique  $K$  des expériences de percolation a été calculée en utilisant la loi de Darcy.

$$K = \frac{Q}{iS}$$

où  $Q$  est le débit (L/s) calculé à partir de la pente de la courbe du volume infiltré en fonction du temps pendant le régime permanent,

$S$  est la section de la cellule œdométrique ( $m^2$ ),

$i$  est le gradient hydraulique, obtenu par

$$i = \frac{h}{e}$$

avec  $h$  la hauteur d'eau (30 m qui correspond à 0,3MPa de pression d'infiltration), et  $e$  l'épaisseur finale de la galette d'argile en m.

**Tableau 24** Calcul de la conductivité hydraulique pour Na-MMT infiltrée à l'eau déminéralisée

<b>débit</b>	<b>Q</b>	<b>mL/h</b>	<b>6.9</b>
<b>débit</b>	Q	L/s	$1,917 \cdot 10^{-9}$
<b>section</b>	S	$m^2$	$7,854 \cdot 10^{-5}$
<b>hauteur d'eau</b>	H	m	30
<b>épaisseur galette</b>	e	m	$5,03 \cdot 10^{-3}$
<b>gradient hydraulique</b>	i		5964
<b>conductivité hydraulique</b>	K	m/s	$4 \cdot 10^{-12}$

Pour le cas d'une montmorillonite Na-MMT infiltrée à l'eau déminéralisée, on a obtenu une conductivité hydraulique de  $4 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$  (tableau 24). Cette valeur est certes supérieure à la valeur calculée avec Na-SWy2 ( $0,9 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ ) mais reste dans le même ordre de grandeur,  $10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ , qui reflète une très faible perméabilité des deux smectites. Cette légère différence de conductivité hydraulique peut être liée à la différence de gonflement macroscopique.

## 1.2 Comparaison entre une montmorillonite naturelle et une montmorillonite naturelle échangée : rôle du cation interfoliaire

Trois expériences similaires d'infiltration à l'eau ont été réalisées, en faisant varier uniquement la nature du cation interfoliaire. La première expérience a été effectuée avec l'argile SWy2 brute, la seconde avec l'argile échangée sodique Na-SWy2 et la troisième avec l'argile échangée calcique Ca-SWy2. Les expériences de percolation avec SWy2 et Ca-SWy2 ont été réalisées dans les œdomètres de diamètre 40 mm. Cependant, l'expérience de percolation avec Na-SWy2 a été réalisée avec le mini-œdomètre de diamètre 10 mm (Le Forestier *et al.*, 2010).

Les expériences de percolation dans Ca-SWy2 et SWy2 (figure 77) montrent que l'infiltration d'eau dans Ca-SWy2 est légèrement plus rapide que dans SWy2. Effectivement, la conductivité hydraulique calculée pour Ca-SWy2 est de  $6,6 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ , supérieure à celle de SWy2 qui est de  $2,9 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ . On peut dire que l'argile calcique est deux fois moins imperméable l'argile naturelle non échangée mais ces valeurs de conductivité hydraulique restent très faibles, entre  $10^{-12}$  et  $10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ . On peut en déduire que l'échange cationique joue un rôle sur la conductivité hydraulique.

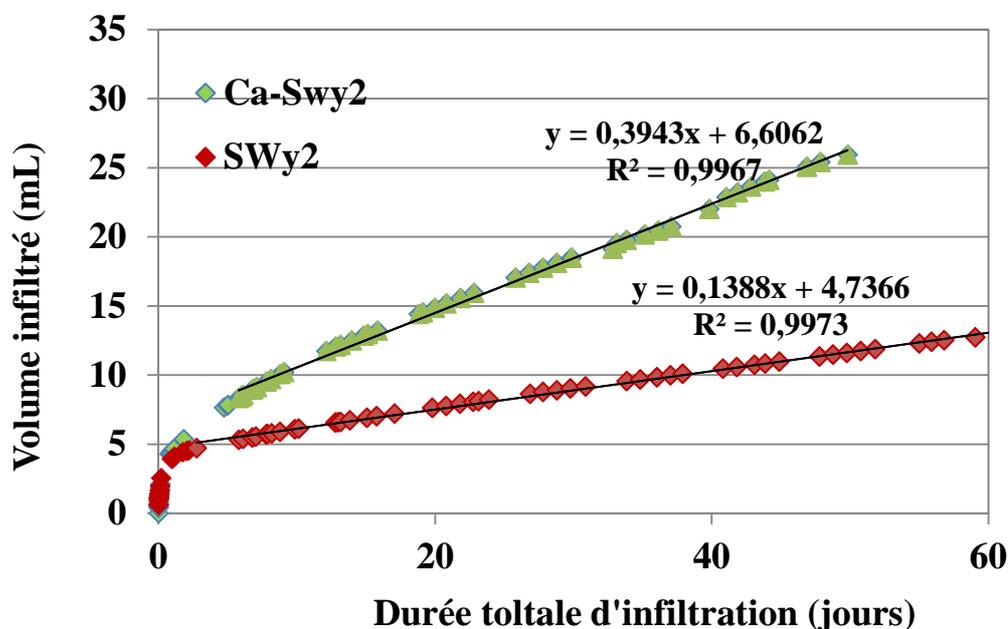


Figure 77 Comparaison de l'infiltration d'eau déminéralisée dans une argile brute non échangée SWy2 et une argile échangée calcique Ca-SWy2 en fonction du temps

La figure 78 de la déformation axiale en fonction du temps des trois argiles SWy2, Ca-SWy2 et Na-SWy2 infiltrées par l'eau déminéralisée, montre que l'argile naturelle SWy2 non échangée gonfle modérément (10% au maximum), l'argile sodique Na-SWy2 enregistre un gonflement important de 37% tandis que l'argile calcique ne gonfle pas. On peut voir directement le rôle du cation interfoliaire sur le gonflement macroscopique. En effet, la nature des cations échangeables adsorbés dans les feuillets des smectites a une influence directe sur le gonflement de la smectite. Les smectites fortement saturées par les cations monovalents (par exemple,  $\text{Na}^+$ ) gonflent facilement, comme c'est le cas de Na-SWy2. L'argile naturelle SWy2 a un comportement intermédiaire entre les argiles échangées calcique et sodique. Ce résultat est cohérent car l'argile brute SWy2 est naturellement riche à la fois en cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ . En effet l'analyse chimique par ICP-ES de la montmorillonite SWy2 a révélé une teneur de 1,22% en Ca et seulement 0,46 % en Na. Cette composition variée en cations interfoliaires influence le gonflement macroscopique.

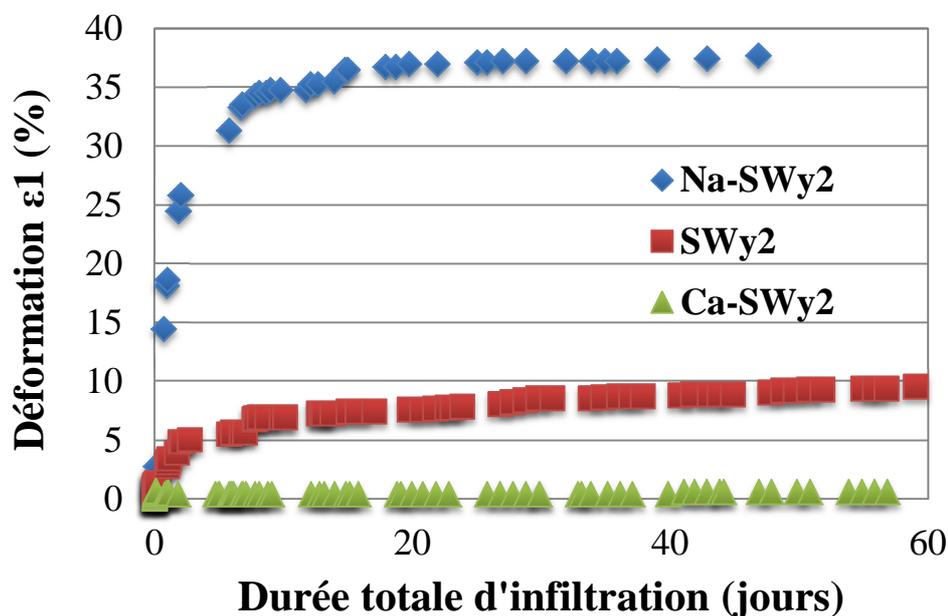
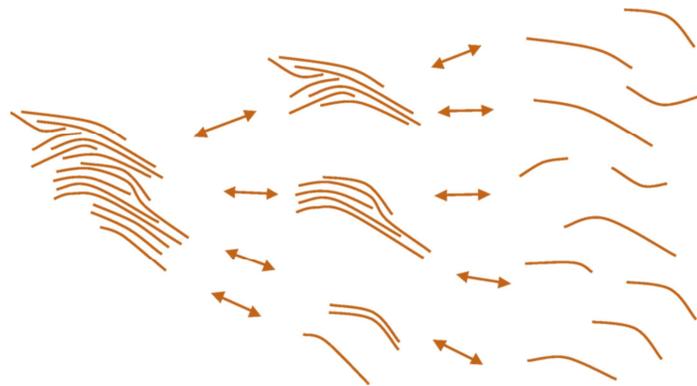


Figure 78 Comparaison de la déformation axiale des trois argiles SWy2, Na-SWy2 et Ca-SWy2 en fonction du temps

Laird (2006) a étudié l'influence du cation interfoliaire sur le gonflement des smectites et explique que lorsque ces argiles sont placées dans l'eau distillée ou dans une solution d'électrolyte diluée, la plupart des quasi-cristaux des Na-smectites de faible charge sont

spontanément cassés étant donné que les doubles couches diffuses se forment et séparent les feuillets individuels de la smectite. Notons que les quasi-cristaux selon Aylmore and Quirk (1971) (ou particules) sont des ensembles de feuillets de phyllosilicates 2:1 orientés selon des axes c parallèles et sont aléatoirement orientés selon les axes a et b. Chaque quasi cristal consiste entre deux à des milliers de couches individuelles empilées ensemble.

En revanche, quand une smectite saturée en calcium, comme dans le cas de Ca-SWy<sub>2</sub>, est en contact avec l'eau distillée, les quasi-cristaux ne sont pas spontanément délamérés (figure 79). L'agitation de la suspension peut provoquer la rupture de quelques grands quasi-cristaux formant une suspension de petits quasi-cristaux de Ca-smectite. Cependant la plupart des Ca-smectites ne peuvent pas être délamérées même après une agitation importante.



**Figure 79** Schéma illustrant la formation et la rupture des quasi-cristaux. A gauche, les feuillets sont groupés ensemble dans un seul quasi-cristal. Au milieu, les mêmes feuillets sont séparés en quatre quasi-cristaux. A droite, les feuillets sont complètement délamérés. D'après Laird (2006)

L'argile SWy<sub>2</sub> est non échangée, et contient naturellement des cations Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup> dans l'espace interfoliaire. Les cations Na<sup>+</sup> et Ca<sup>2+</sup> se trouvent en compétition. Lorsque l'argile est mélangée avec l'eau, les quasi-cristaux se brisent au niveau des feuillets riches en sodium (figure 80). Laird a défini ce phénomène comme étant le phénomène de démixtion.

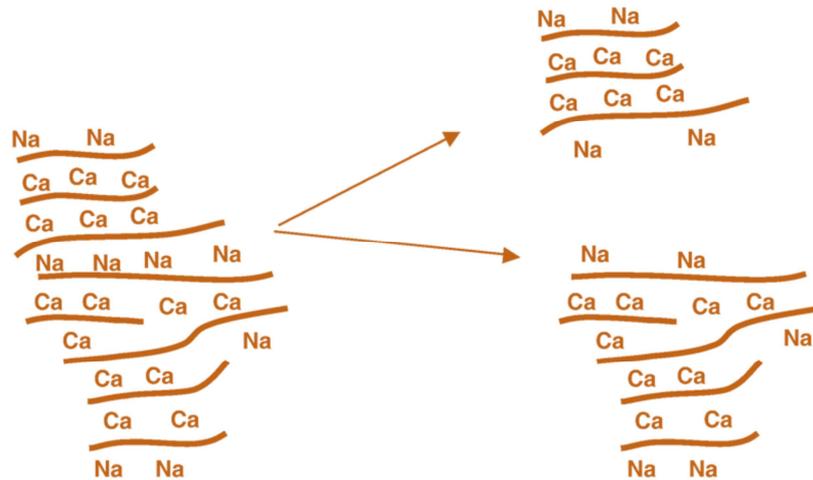


Figure 80 Schéma illustrant la démixtion du calcium et du sodium et la rupture préférentielle des quasi-cristaux au niveau des espaces interfoliaires occupés majoritairement par le sodium. D'après Laird (2006).

### 1.3 Infiltration des métaux lourds à pH non fixé

#### 1.3.1 Infiltration du plomb et du zinc dans une montmorillonite de synthèse Na-MMT à pH non fixé

Les expériences préliminaires de percolation des métaux lourds dans les argiles ont été faites en laissant évoluer le pH librement. Dans la première expérience, une solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de concentration  $2 \cdot 10^{-3}$  M a été infiltrée dans l'argile de synthèse Na-MMT. Lors de la seconde expérience, seule la nature du polluant a changé, avec l'infiltration de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

##### Conductivité hydraulique

La figure 81 présente l'évolution des volumes infiltrés en fonction du temps. On peut constater que le régime hydraulique permanent est atteint après 12 à 15 jours pour les deux expériences. À partir de la valeur de la pente de chaque droite de tendance, on a calculé la perméabilité de chaque argile. Pour l'argile de synthèse infiltrée avec la solution de zinc, la conductivité hydraulique de la galette est de  $1,6 \cdot 10^{-12}$   $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  alors que pour le plomb elle est de  $1,4 \cdot 10^{-12}$   $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . On peut en déduire qu'il n'y a pas une grande différence entre l'infiltration des deux métaux dans une même argile synthétique. Les valeurs obtenues de conductivité hydraulique montrent la bonne étanchéité qu'offre notre argile de synthèse.

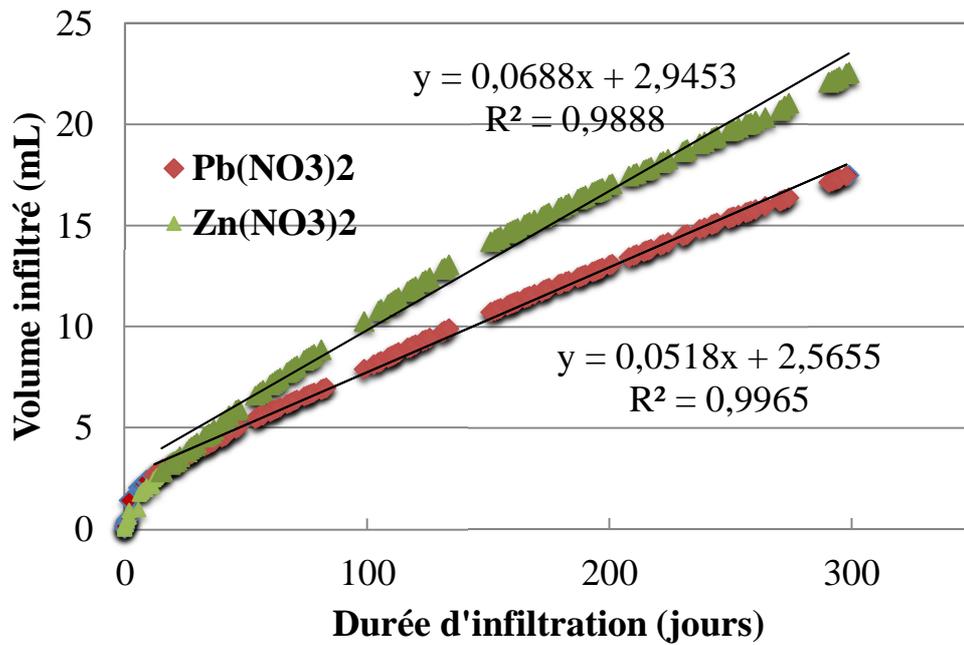


Figure 81 Courbes des volumes infiltrés (mL) des solutions  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dans Na-MMT en fonction de la durée d'infiltrations (jours)

### Gonflement macroscopique

La figure 82 de la déformation axiale en fonction du temps montre une légère différence de comportement de l'argile synthétique Na-MMT face aux solutions de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

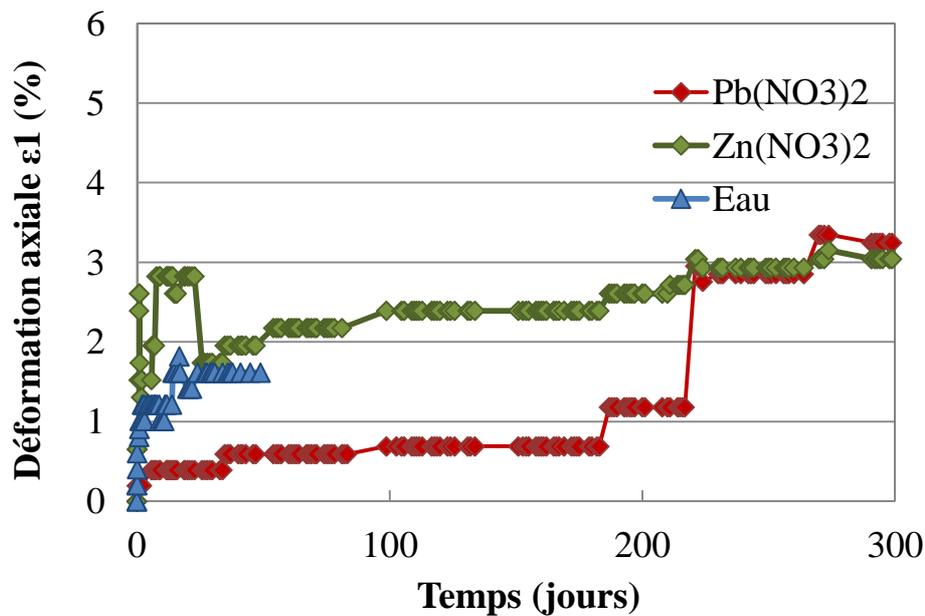


Figure 82 Evolution de la déformation axiale en fonction du temps lors de l'infiltration d'eau, de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dans Na-MMT

Durant les vingt premières heures d'infiltration, la première galette infiltrée de solution de zinc subit un gonflement croissant jusqu'à plus de 2,5% avant de chuter, et remonter légèrement par la suite. Ici, la déformation axiale de la galette reste variable, et ne devient constant qu'après plus de 1200 heures (50 jours) d'infiltration, avec un gonflement faible de 2%.

Pour la galette infiltrée par une solution de plomb, le gonflement est également très faible, et varie très peu. La galette conserve presque sa forme initiale car la déformation atteint à peine 1% au bout de 200 jours. L'augmentation brusque de la déformation axiale observée à 5300 heures (220 jours) est liée à l'arrêt de l'expérience pour maintenance du compresseur.

Le taux de gonflement de l'argile de synthèse reste très faible que ce soit avec l'eau, les solutions de plomb ou de zinc. Les quelques variations de gonflement observées lors des infiltrations (de 0,5% à 3%) sont sans doute liées à l'appareillage et aux problèmes de frottements. Notons que ces mini-œdomètres constituaient des prototypes et qu'ils venaient juste d'être mis en service ; d'autre part, le système d'injection a été amélioré depuis nos expériences.

#### Analyse des lixiviats

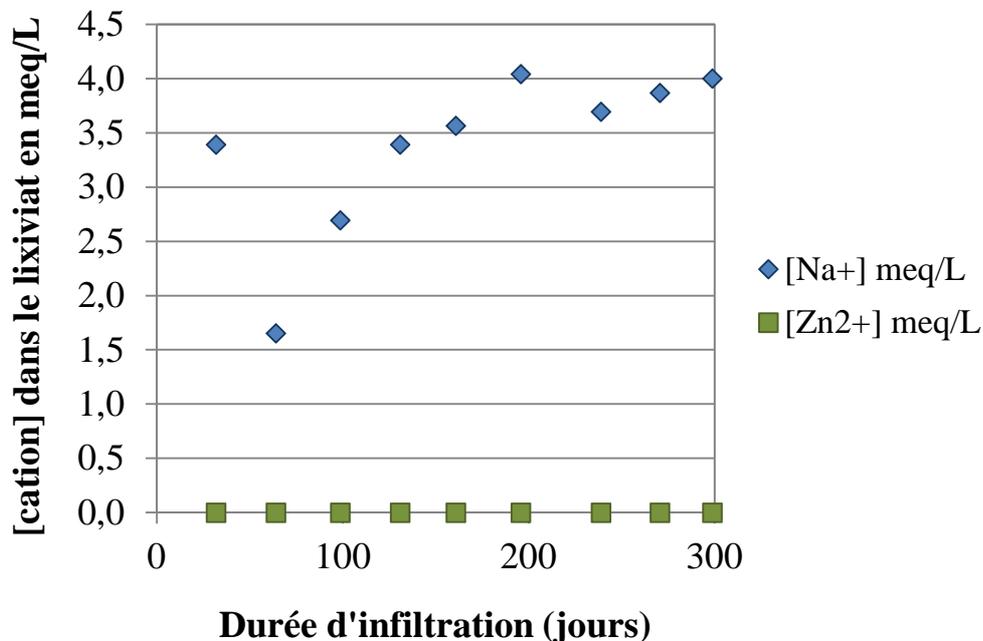
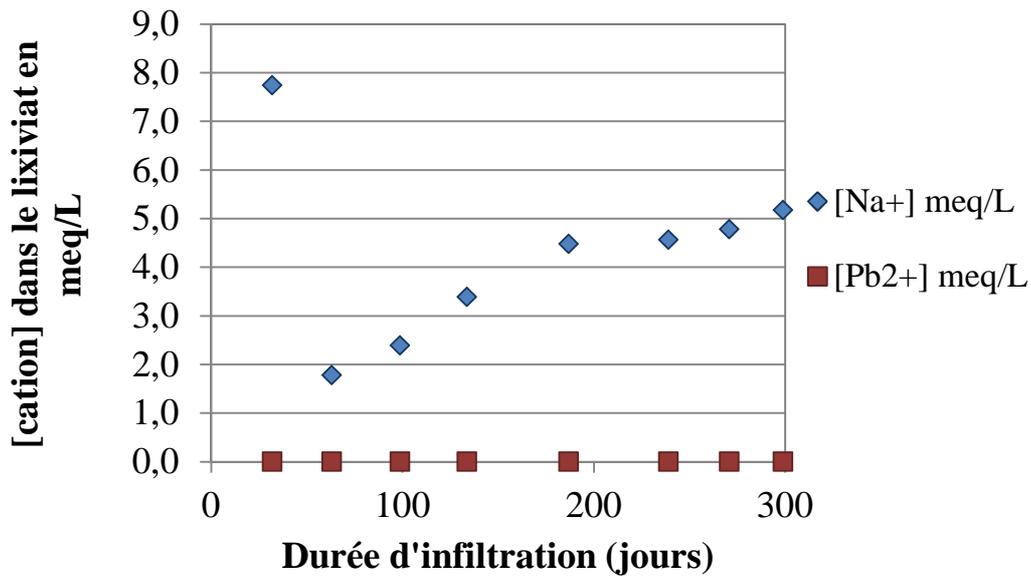


Figure 83 Evolution de la concentration (meq/L) des cations Zn et Na dans le lixiviat en fonction de la durée d'infiltration (jours)



**Figure 84 Evolution de la concentration (meq/L) des cations Pb et Na dans le lixiviat en fonction de la durée d'infiltration (jours)**

Les analyses des cations dans les tubes de lixiviats montrent que pour les deux expériences d'infiltration du zinc et du plomb dans Na-MMT, aucun polluant métallique n'a été détecté en sortie après 7200 heures ce qui correspond à 300 jours d'infiltration (figures 83 et 84). Notons que ces analyses ont été faites avec le spectromètre d'absorption atomique en mode flamme qui a une limite de détection pour le plomb et le zinc de 10 ppb et aucune concentration n'a été détectée au-delà de cette valeur dans les tubes de lixiviats. Pour le sodium, la plus forte concentration en sortie est enregistrée dans les premières gouttes de lixiviat récoltées. Elle correspond à 7,7 meq/L pour l'expérience en plomb et 3,4 meq/L pour l'expérience avec le zinc. Ces deux valeurs de sodium mesurées correspondent au lessivage de l'argile Na-MMT au début de l'infiltration. Ensuite, la concentration du sodium diminue rapidement dès le deuxième tube prélevé puis croît progressivement au cours du temps pour les deux expériences de percolation. Le départ de  $\text{Na}^+$  de l'argile peut être expliqué par la fixation des cations  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans les feuillets de Na-MMT. La quantité de plomb adsorbée par l'argile est obtenue en calculant la différence entre la quantité de plomb en entrée (infiltrée) et la quantité en sortie (dans les tubes de lixiviat). A la fin de l'expérience, on additionne la quantité trouvée de plomb adsorbée (en meq) pour chaque tube à la quantité trouvée dans le tube qui le précède, on obtient une quantité en meq cumulé. La quantité de plomb adsorbée par l'argile ainsi calculée est de 0,064 meq cumulé, à comparer à 0,045 meq cumulé de sodium relargué (figure 85). Ceci suggère un échange cationique entre le sodium et le plomb dans Na-MMT. Rappelons que l'argile Na-MMT a une CEC de 83 meq/100g ce qui revient à

une CEC de 0,332 meq pour la galette Na-MMT dans l'œdomètre. La petite différence entre la quantité de sodium relargué et la quantité de plomb retenu est négligeable devant la CEC totale de la galette.

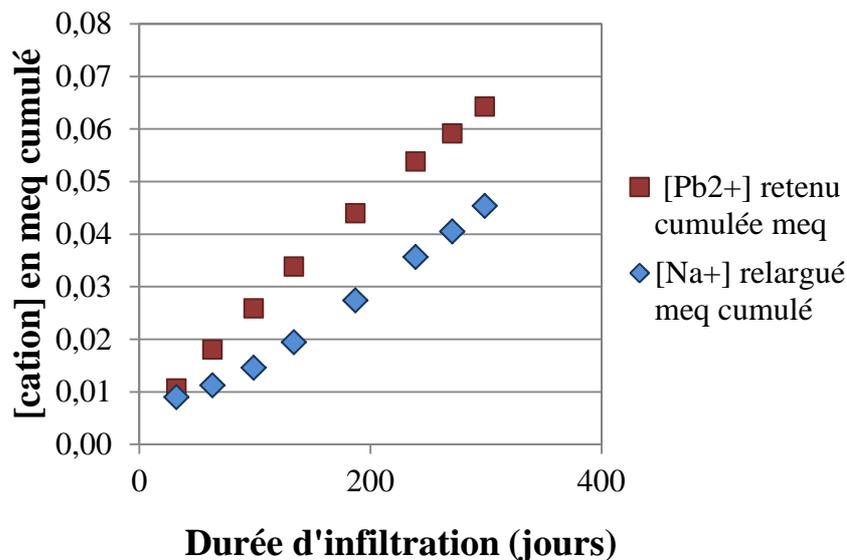


Figure 85 Evolution de la quantité de plomb retenu dans Na-MMT et la quantité de Na relargué (meq cumulé ) en fonction de la durée d'infiltration (jours)

#### Analyse de la galette d'argile

A la fin de l'expérience de percolation, la galette d'argile est sortie avec précaution de la cellule œdométrique puis est séchée à l'étuve à 40°C. Après séchage, on prélève une partie de la poudre se trouvant en haut de la galette et une partie du bas de la galette en respectant le sens de la percolation. Chaque poudre a été broyée et analysée par DRX à 30°C et 50% d'humidité relative pour voir si une différence entre le haut et le bas de la galette apparaît (figure 86).

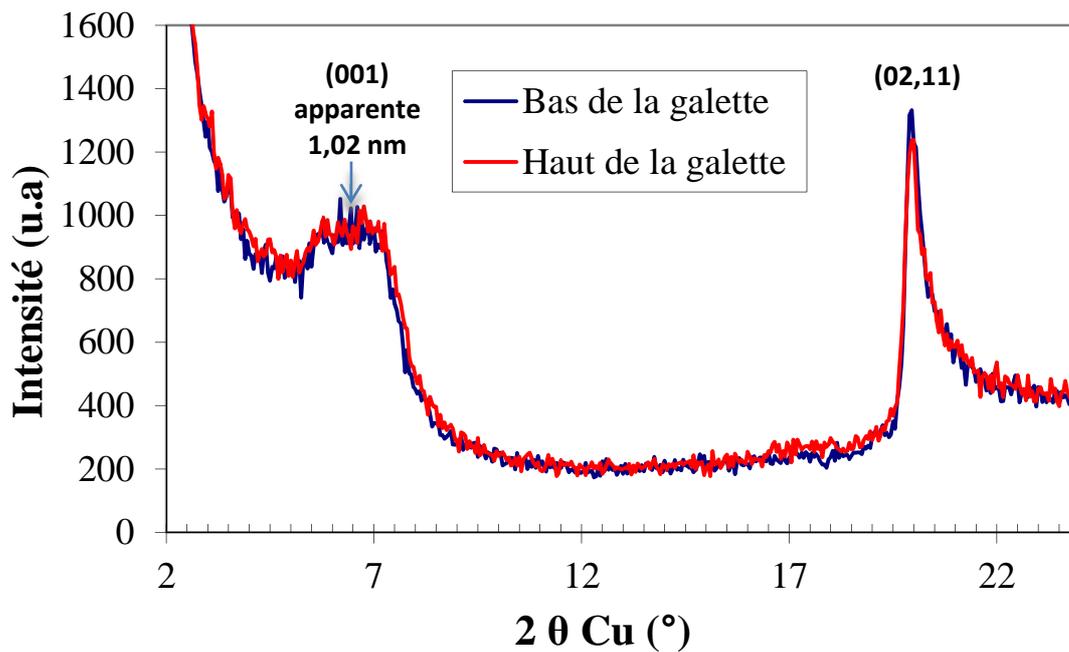


Figure 86 Diffractogrammes des échantillons du bas et du haut de la galette Na-MMT après infiltration avec une solution de  $Zn(NO_3)_2$

La position et la largeur à mi-hauteur des réflexions 001 sont identiques pour les deux échantillons (haut et bas de la galette) infiltrés avec une solution de  $Zn(NO_3)_2$ . Il n'y a donc aucune modification de l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire de l'argile sur la hauteur de la galette. Les mêmes résultats ont été observés pour la galette Na-MMT infiltrée par le nitrate de plomb.

### 1.3.2 Infiltration du plomb dans une montmorillonite naturelle échangée calcique Ca-SWy2 à pH non fixé

Après avoir étudié la montmorillonite de synthèse, nous avons étudié l'infiltration du plomb en laissant évoluer librement le pH à travers une argile naturelle, afin de comparer les deux argiles. Le choix de l'argile calcique était de se placer dans des conditions naturelles, puisque le cation prédominant est souvent le calcium dans les sols et que les bentonites sont souvent calciques (Calarge *et al.*, 2007). De plus, d'après les expériences préliminaires, on a constaté que les expériences d'infiltration réalisées avec l'argile sodique dure longtemps à cause de sa faible perméabilité, d'où le choix de l'argile calcique.

### Conductivité hydraulique

Les expériences d'infiltration présentées dans ce paragraphe ont été réalisées dans les grands œdomètres (diamètre interne de la cellule de 40 mm). L'argile Ca-SWy2 a été au départ infiltrée à l'eau déminéralisée pendant 60 jours pour saturer la galette d'argile en eau puis elle a été infiltrée au nitrate de plomb à  $10^{-2}$  M.

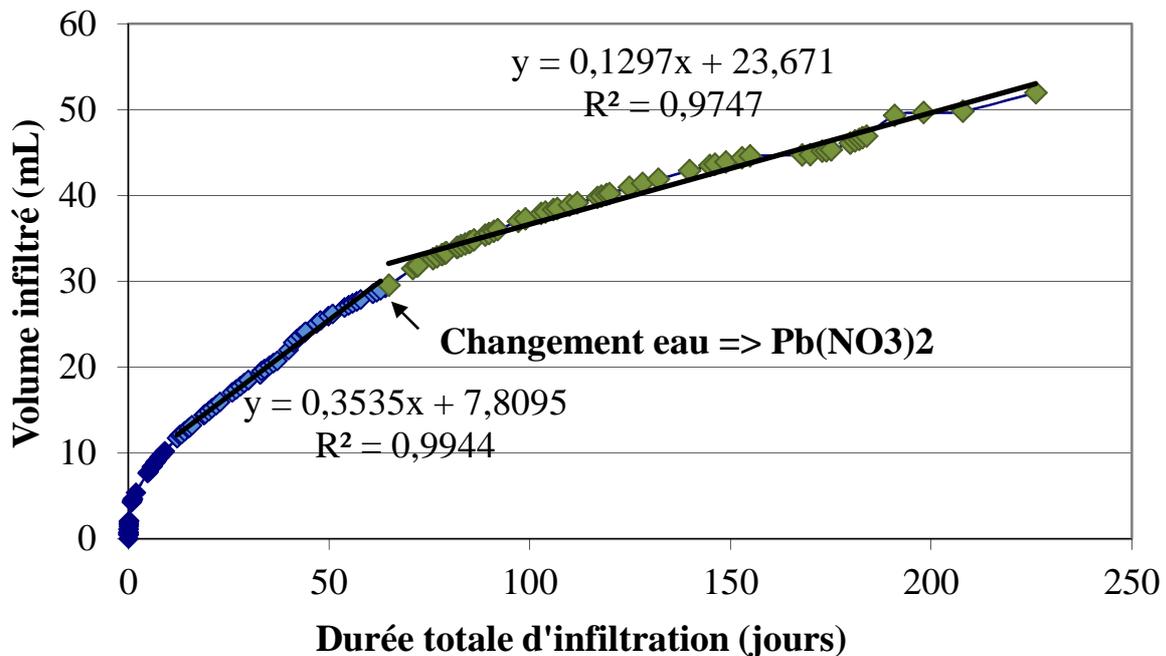


Figure 87 Courbes des volumes infiltrés (mL) de l'eau puis de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dans Ca-SWy2 en fonction de la durée d'infiltration (jours)

La conductivité hydraulique calculée pour l'infiltration à l'eau déminéralisée est de  $5,9 \cdot 10^{-13}$  m/s. Cette valeur témoigne de l'excellente étanchéité de cette argile calcique. Rappelons que la valeur exigée par la réglementation française est de  $10^{-9}$  m/s sur un mètre d'argile. En changeant la solution d'infiltration, la vitesse d'infiltration diminue encore et la conductivité hydraulique devient  $2,2 \cdot 10^{-13}$  m/s, valeur qui reste malgré tout du même ordre de grandeur. Jozja *et al.* (2003) a étudié l'infiltration de la même solution de plomb à une concentration plus élevée de  $10^{-2}$  M dans une bentonite naturelle avec Mg et Ca comme cations interfoliaires compensateurs (respectivement environ 80% et 20%). Ils ont obtenu une valeur de conductivité hydraulique de  $7,26 \cdot 10^{-10}$  m.s<sup>-1</sup> après 800 heures d'infiltration. Cette valeur est plus importante que la valeur de notre expérience, cela peut être dû à la nature des cations compensateurs dans l'argile, mais aussi à la présence de minéraux argileux autres que de la

smectite. Les variations de la perméabilité mesurées montrent bien qu'il existe une étroite corrélation entre échange cationique et perméabilité.

La courbe de la déformation axiale en fonction du temps (figure 88) montre que l'argile calcique infiltrée au plomb ne gonfle pas. Le gonflement macroscopique augmente avec l'infiltration de l'eau déminéralisée jusqu'à 0,6% puis diminue à 0,4% avec l'infiltration du plomb. Ces variations restent négligeables et peuvent être dues à la recharge de la seringue en changeant la solution infiltrée.

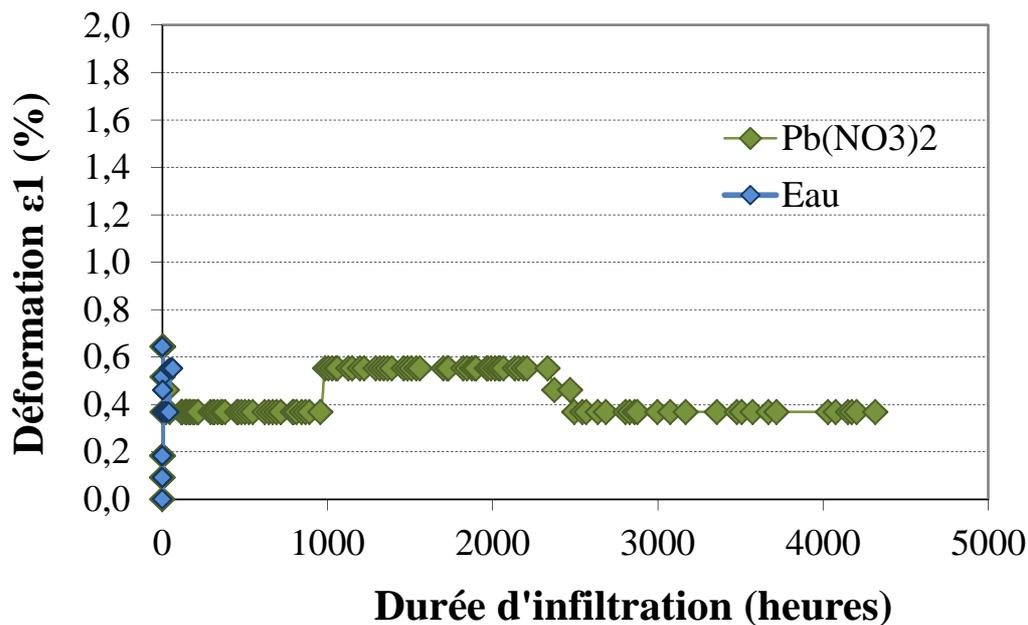


Figure 88 Evolution de la déformation axiale en fonction du temps lors de l'infiltration de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  dans Ca-SWy2

### Analyses chimiques

Au début de l'infiltration avec l'eau déminéralisée, le taux de calcium relargué diminue au cours du temps (figure 89). En effet, les quatre premiers points de la courbe correspondent à un lessivage rapide de phases solubles contenues minoritairement dans l'argile (Jozja *et al.*, 2003). Ensuite, avec l'infiltration de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  en sortie se stabilise. L'analyse du lixiviat par SAA montre qu'au bout de 166 jours d'infiltration de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , il n'y a toujours pas de plomb dans le lixiviat, ce qui n'est pas le cas pour le calcium en sortie. La courbe de l'évolution de la concentration de plomb retenu dans la galette et la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  relargué (meq cumulé) en fonction du temps (jours) montre que la quantité de plomb retenu est quasiment égale à la quantité de calcium relargué (figure 90). On peut en conclure que pendant l'infiltration à l'eau déminéralisée l'argile subit un lessivage et donc un départ des ions calcium et ceci peut être attribué au fait que les argiles n'étaient pas préalablement

stabilisées avec  $\text{CaCl}_2$ . Pendant l'infiltration du  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , le plomb est totalement adsorbé par l'argile grâce au mécanisme d'échange cationique avec le calcium. Notons que au bout de 226 jours d'infiltration, tout le plomb a été adsorbé ce qui correspond 0,45 meq cumulé dans l'argile. Cette quantité ne représente à peine 7% de la CEC de la galette Ca-SWy2.

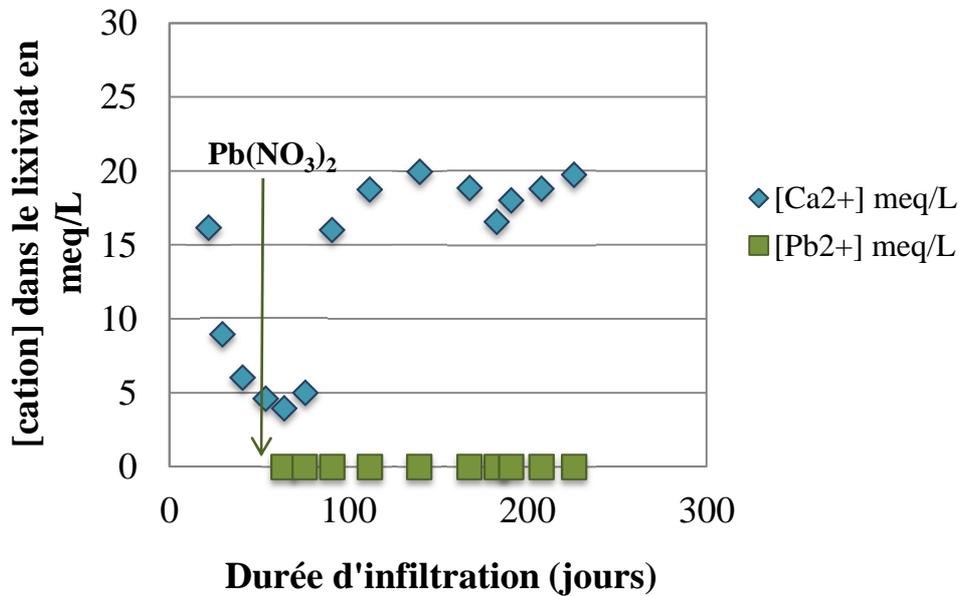


Figure 89 Evolution de la concentration (meq/L) des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  dans le lixiviat en fonction de la durée d'infiltration (jours)

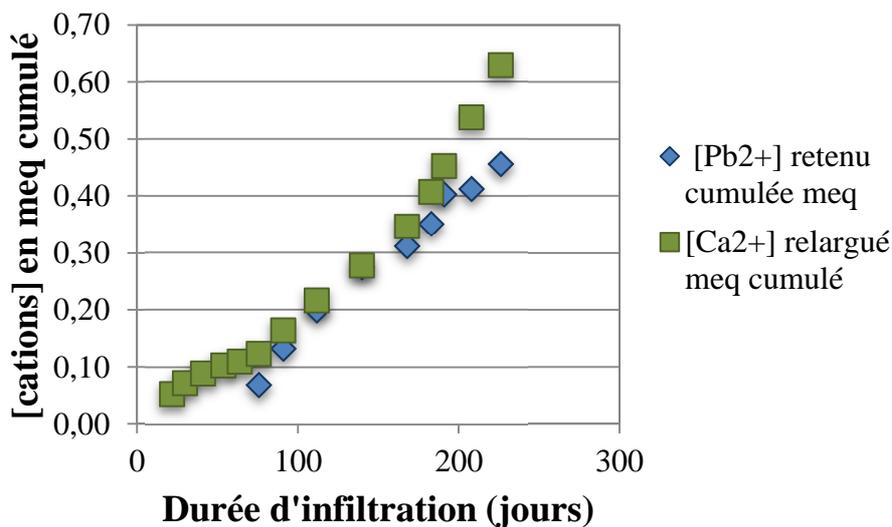
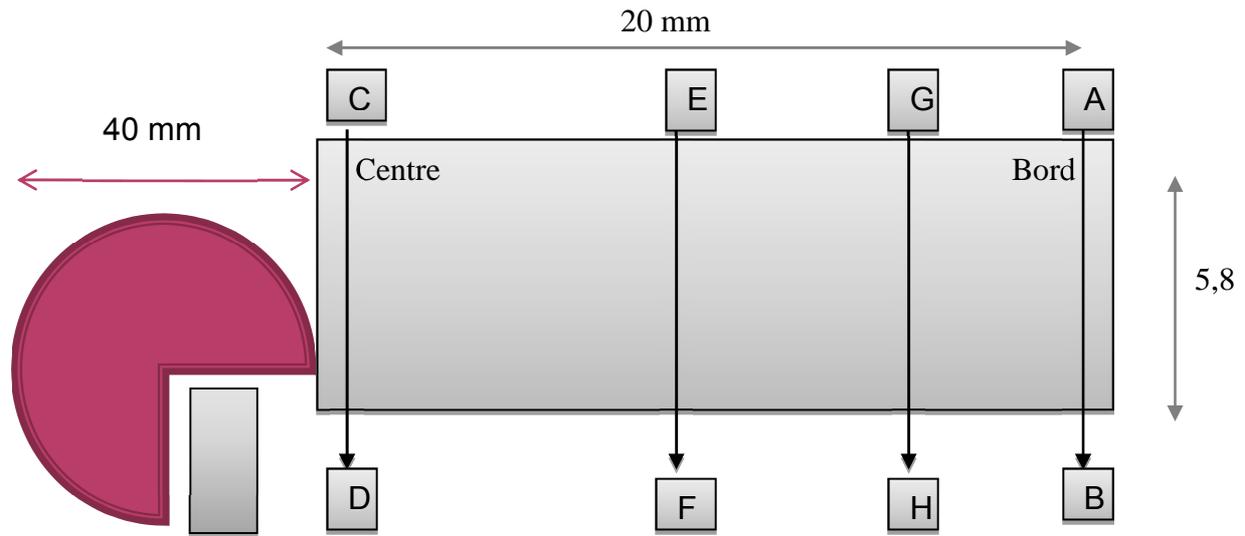


Figure 90 Evolution de la concentration de Pb retenu dans la galette et la quantité de Ca relargué (meq cumulé) en fonction de la durée d'infiltration (jours)

### ***Analyses de la galette***

Afin d'étudier la morphologie de la galette d'argile à la sortie de la cellule œdométrique, des observations ont été réalisées sur le solide par microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 91). Lors des observations MEB, l'échantillon est soumis à un vide très poussé pendant quelques heures.

Les clichés MEB sont réalisés à chaque fois en mode électrons secondaires et en mode électrons rétrodiffusés, la distance interfocale est de 8 mm, et la tension est de 20 kV.



**Figure 91** Schéma de la partie de la galette à analyser

Les premiers clichés (figure 92) réalisés avec un grossissement de x25 montrent un aspect global fissuré de la galette. Ces fissures semblent connectées entre elles. A première vue, on peut différencier deux familles de fissures : une famille de fissures horizontales qui se prolongent sur tout le long de la galette et qui sont assez larges et une famille de fissures verticales qui sont moins nombreuses et qui se concentrent sur les bords de l'échantillon. Ces fissures verticales (figure 93) sont des artefacts qui peuvent être expliqués par le mode de préparation de l'échantillon. En effet, elles suivent le sens de la spatule pour couper l'échantillon. Donc pour bien analyser la morphologie de la galette, il faut se concentrer sur le centre et éviter les bords.

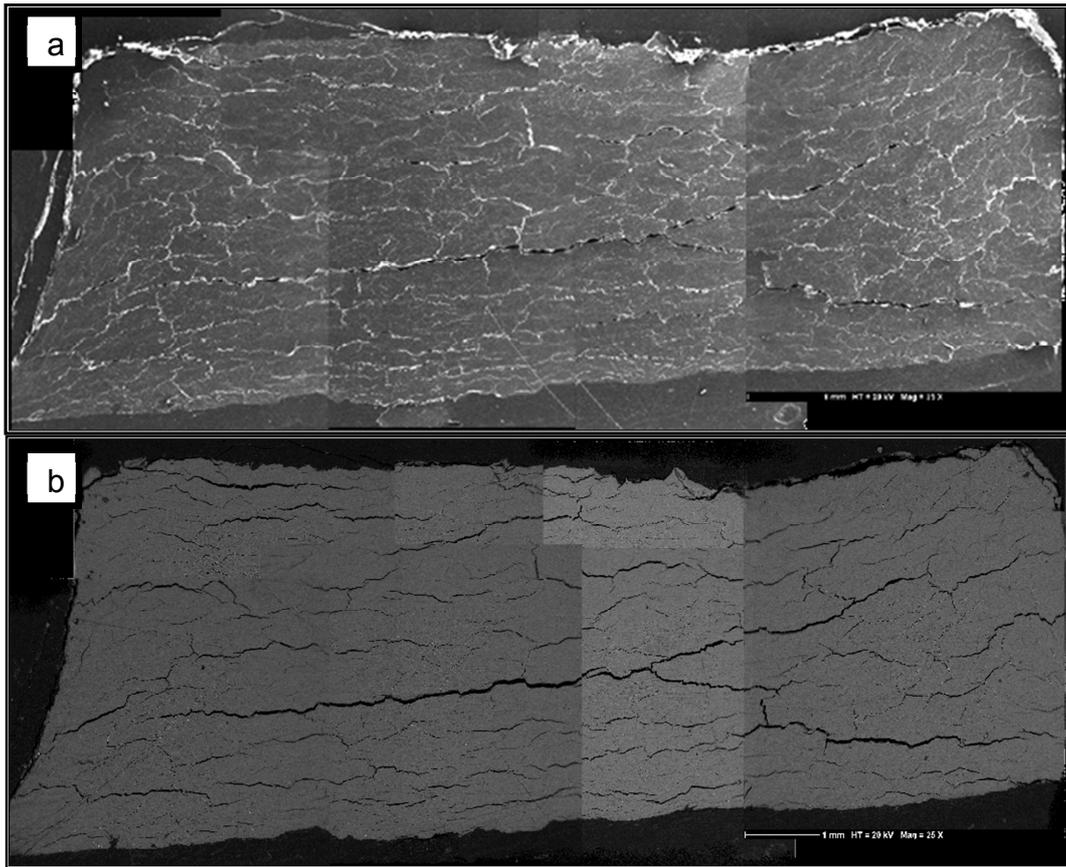


Figure 92 Clichés MEB d'un échantillon Ca-SWy2 percolé avec  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  réalisés à une tension de 20 kV ; (a) mode électrons secondaires et (b) mode électrons rétrodiffusés

La figure 94 montre deux clichés pris du centre de l'échantillon, le premier à un grossissement de  $\times 100$  et le deuxième à  $\times 200$ . Cette figure montre une large fissure au milieu et des petites fissures horizontales. La différence de taille de ces fissures laisse à penser qu'elles peuvent avoir deux origines différentes. La large fissure peut être la conséquence d'une réponse mécanique à la déformation verticale de compaction. En effet, la galette d'argile a été compactée à 0,3 MPa durant l'infiltration puis à la fin de l'expérience, la pression a été mise à zéro ; ainsi la galette après sa sortie de la cellule œdométrique va se « décompacter » dans le sens inverse de la compression verticale et créer des fentes horizontales.

Les microfissures horizontales peuvent avoir une origine chimique expliquée par la modification des tailles de particules de l'argile et l'ordre des empilements des feuillets. Jozja *et al.* (2003) ont trouvé les mêmes résultats avec une bentonite calcique infiltrée par une solution de plomb de  $10^{-2}$  M : ils ont mis en évidence l'apparition de chemins d'écoulement créés dans la bentonite compactée, à l'échelle microscopique, par la formation de microfissures connectées ainsi qu'une diminution du paramètre de désordre démontré par

diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX). Ce paramètre de désordre caractérise la répartition plus ou moins ordonnée des distances entre feuillets.

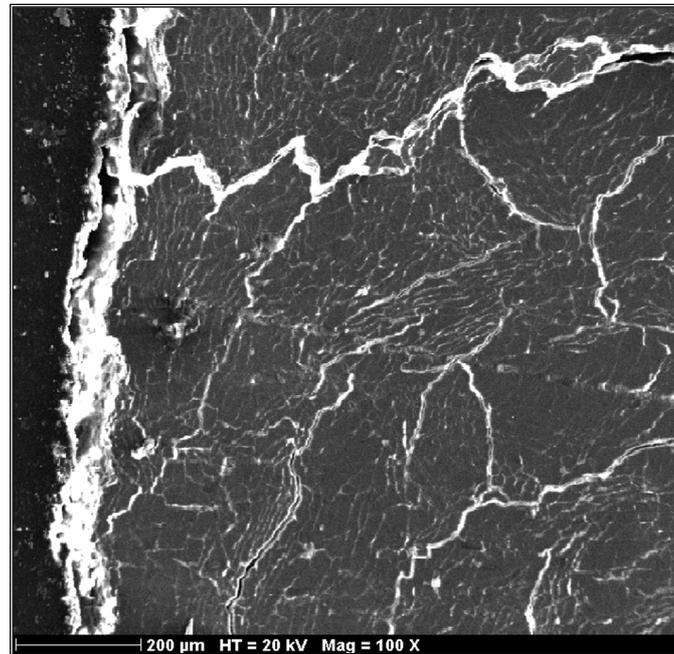


Figure 93 Cliché MEB du bord de l'échantillon Ca-SWy2 percolé avec  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  réalisé à une tension de 20 kV et un grossissement x100 en mode électrons secondaires

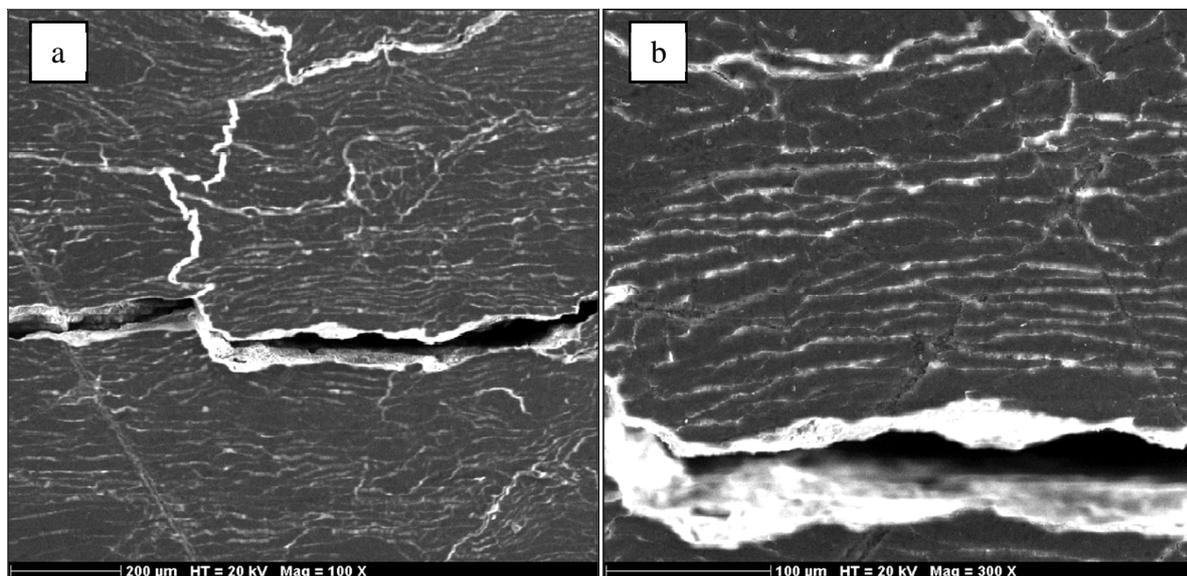


Figure 94 Clichés MEB du centre de l'échantillon Ca-SWy2 percolé avec  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  réalisés à une tension de 20 kV en mode électrons secondaires, a) grossissement x100 et b) grossissement x200.

En complément des observations au MEB, des analyses ponctuelles par microsonde électronique ont été réalisées sur l'échantillon de la galette en effectuant quatre profils de haut en bas dans différents endroits de la galette (figure 95). Le profil AB est à droite de l'échantillon, le profil CD à gauche, le profil EF au centre et le profil GH entre le centre et le bord droit (figure 91). Sur chaque profil, vingt points ont été analysés en respectant toujours la même distance entre deux points successifs. Le but de ces analyses est de tracer une carte de la concentration du plomb fixé dans la galette Ca-SWy2 et de voir s'il est possible de détecter un gradient de concentration du plomb fixé du haut vers le bas de la galette.

La figure 95 montre qu'il n'y a pas de différence significative de la concentration du plomb entre les différents profils. La concentration moyenne du plomb fixé est de 0,015 mol/kg (0,003 mg/kg) avec un écart type de 0,005. Cependant ces profils suivent la même allure où la fixation du plomb semble homogène tout au long de la galette. Le calcul de la concentration de plomb fixé dans la galette donnée par SAA donne une valeur de 0,0284 mol/kg alors que les analyses par microsonde électronique ont donné une moyenne de 0,015 mol/kg. En effet les concentrations de plomb sont très faibles et entrent dans les limites de détection de la microsonde. Cette technique montre ses limites pour donner une valeur exacte de la concentration du plomb fixé. Il faut donc songer à utiliser une autre méthode plus précise telle que l'EXAFS par exemple. Ces analyses par microsonde restent qualitatives pour avoir une idée sur la répartition du plomb fixé tout au long de la galette.

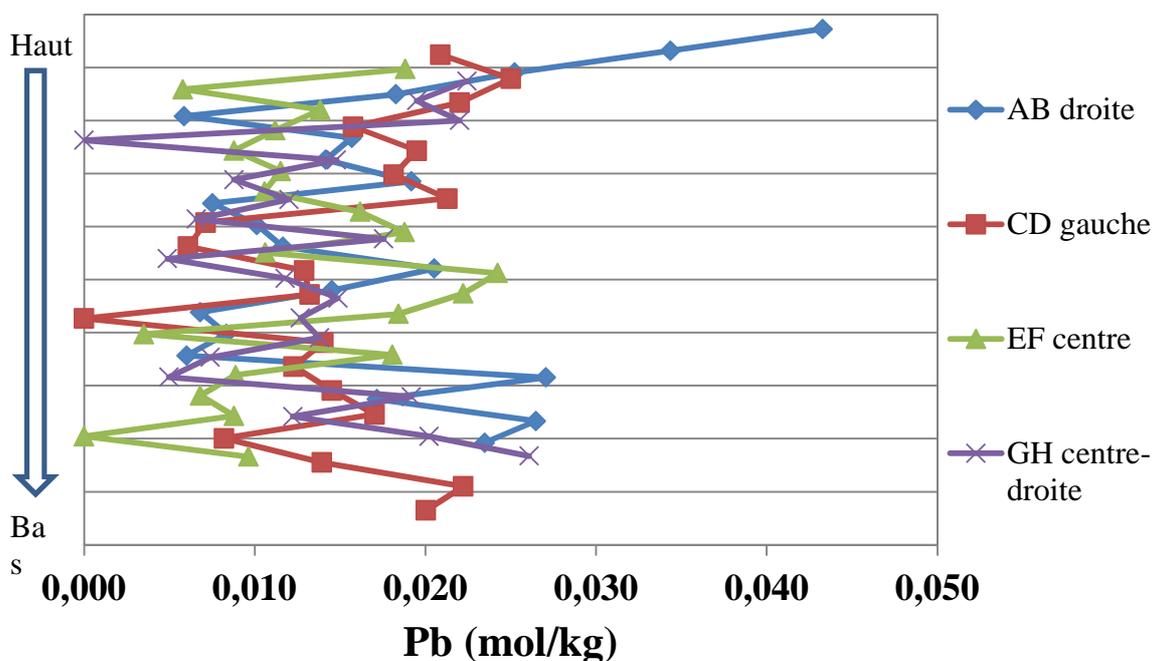


Figure 95 Profils de la concentration du plomb du haut vers le bas de la galette Ca-SWy2

Pour étudier la relation entre la fixation du plomb et la déformation de la galette, des analyses de cartographie élémentaire par microsonde électronique ont été réalisées sur le centre de la galette. Cette cartographie donne une analyse qualitative sur les cations fixés dans l'argile. Le choix du centre de la galette (figure 96) a été fait pour éviter les fissures sur les bords qui peuvent être dues au mode de préparation de l'échantillon. Les cations analysés sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . Les couleurs qui apparaissent à la droite de la carte donnent une idée sur le nombre de coups nécessaires pour l'analyse de l'élément en allant du rose (en bas) vers le rouge (haut). Le nombre de coups nécessaire pour l'analyse dépend de la concentration de l'élément dans l'échantillon. Par exemple, le nombre de coups est de 100 pour l'analyse du calcium, il est de 10 pour le sodium, le plomb et le zinc.

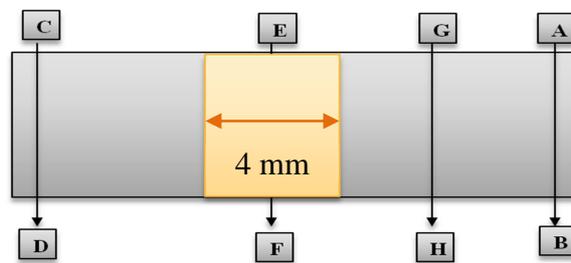


Figure 96 Schéma de la partie de la galette Ca-SWy2 à analyser par cartographie élémentaire à la microsonde électronique

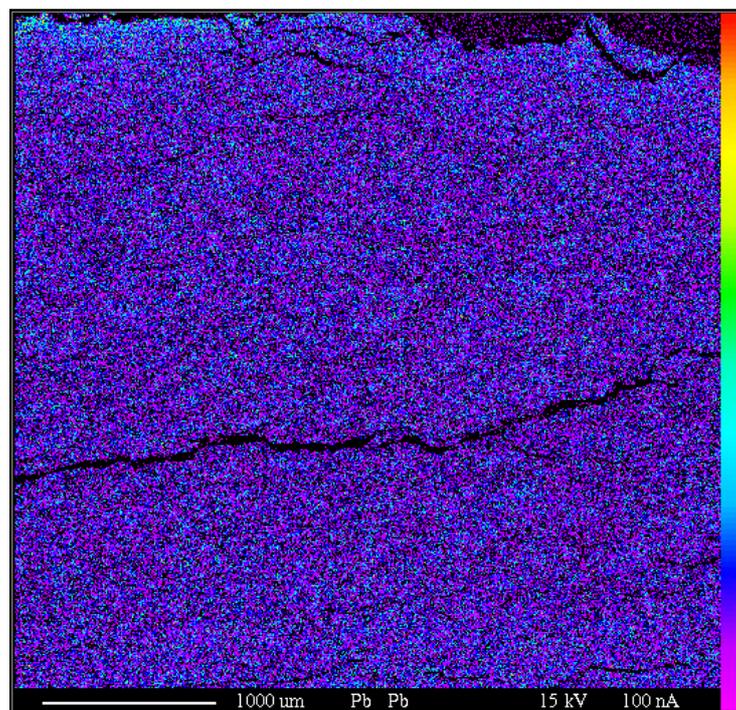


Figure 97 Cartographie du plomb dans l'échantillon du centre de la galette Ca-SWy2, obtenue par microsonde électronique

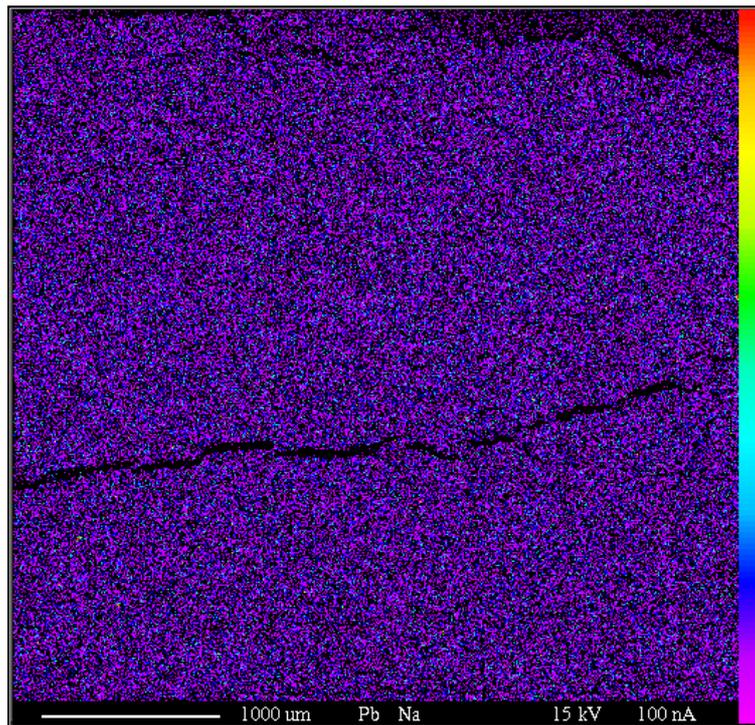


Figure 98 Cartographie du sodium dans l'échantillon du centre de la galette Ca-SWy2, obtenue par microsonde électronique

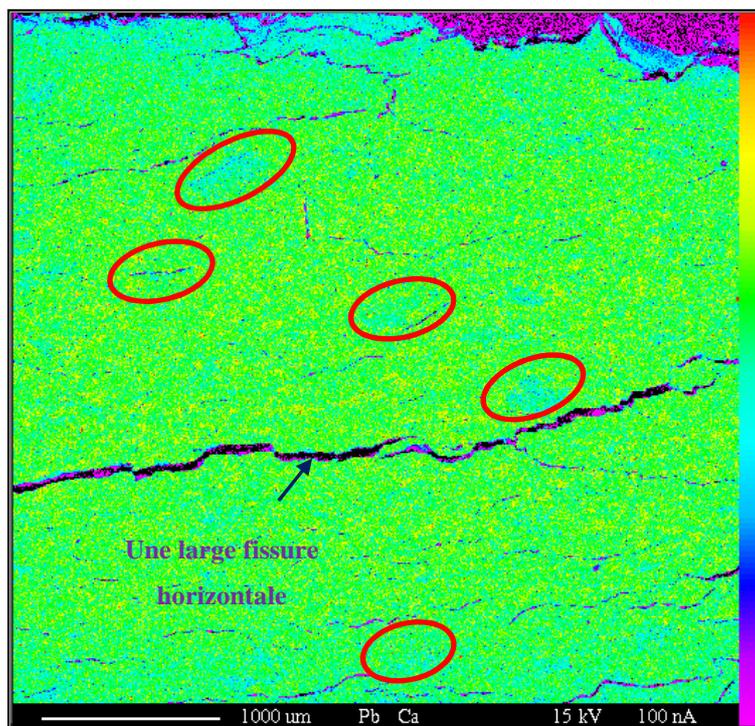


Figure 99 Cartographie du calcium dans l'échantillon du centre de la galette Ca-SWy2, obtenue par microsonde électronique

La cartographie du plomb au centre de la galette Ca-SWy2 montre que le plomb est généralement fixé de façon homogène tout au long de la galette (figure 97). Les traits noirs témoignent de l'absence du plomb au milieu de la galette à cause des fissures horizontales.

La cartographie du sodium au centre de la galette Ca-SWy2 révèle une concentration homogène et très faible du sodium dans l'échantillon. Cette concentration peut être considérée comme un bruit de fond de la microsonde électronique sachant que notre argile est calcique et que la solution infiltrée ne contient pas de sodium.

La cartographie du calcium dans la galette, au contraire des autres cations, met en évidence des différences significatives des quantités de calcium présentes dans l'échantillon (figure 99). En effet, on peut voir que le calcium est moins présent en haut de la galette comme si les premières couches d'argiles avaient été lessivées. On peut remarquer également qu'autour des fissures, la concentration du Ca est plus faible (montré par des ellipses rouges sur la figure), et qu'elle est maximale dans les zones éloignées des fissures (teinte jaune sur la figure).

⇒ Les fissures tout au long de la galette créent ainsi des chemins préférentiels pour la solution infiltrée. La conséquence d'un tel schéma est le passage répétitif de la solution dans les mêmes endroits qui a comme conséquence le lessivage des cations  $\text{Ca}^{2+}$  de la galette, surtout au moment de la préhydratation de la galette avec l'eau déminéralisée.

En changeant la solution infiltrée par du nitrate de plomb, le plomb prend place dans les sites d'adsorption de l'argile mais la faible concentration de la solution infiltrée ne permet pas de détecter une différence dans la cartographie.

## 2. Infiltration des métaux lourds à pH fixé

### 2.1 Infiltration du plomb et du zinc dans Ca-SWy2 à pH fixé à 5 : simulation d'un lixiviat jeune

#### 2.1.1 Conductivité hydraulique

Après avoir étudié la percolation des solutions métalliques à pH non contrôlé, nous avons décidé de travailler en milieu tamponné à pH 5, afin de se rapprocher, d'une part des conditions réelles des lixiviats de stockage jeune (0-5 ans), et d'autre part des expériences en batch déjà réalisées.

La galette d'argile Ca-SWy2 est d'abord infiltrée par la même solution tampon utilisée pour les expériences en batch à pH 5 : cette solution contient de l'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  à 0,01 M), de l'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  à 0,03 M) et du sel  $\text{CaCl}_2$  à 0,02 M. Après quelques jours d'infiltration, on ajoute la solution de nitrate de zinc avec la même concentration utilisée précédemment dans les expériences d'infiltration à pH non contrôlé, soit  $2 \cdot 10^{-3}$  M.

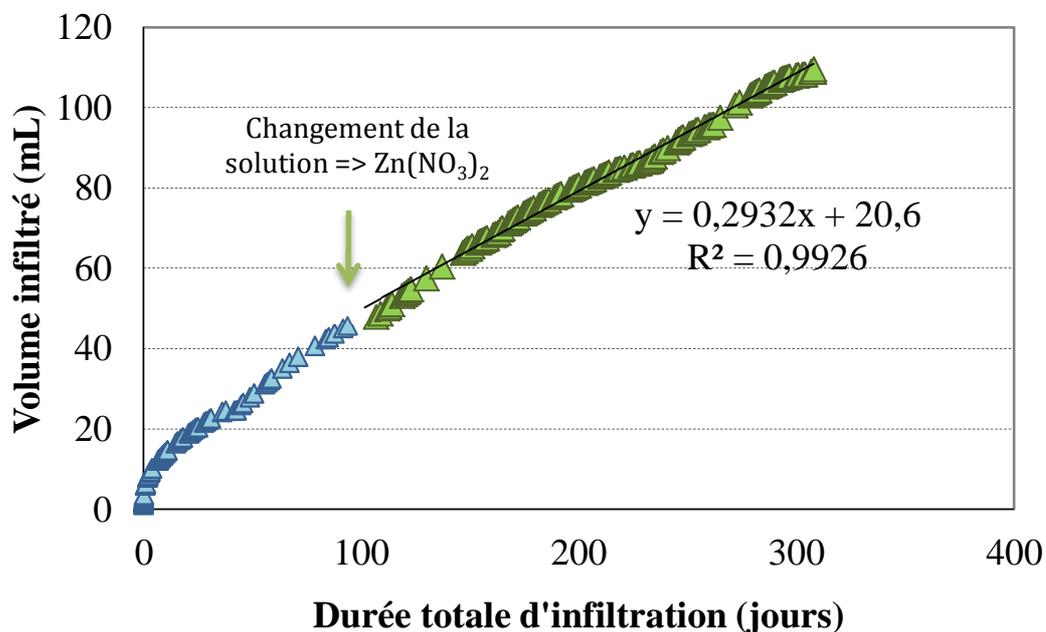
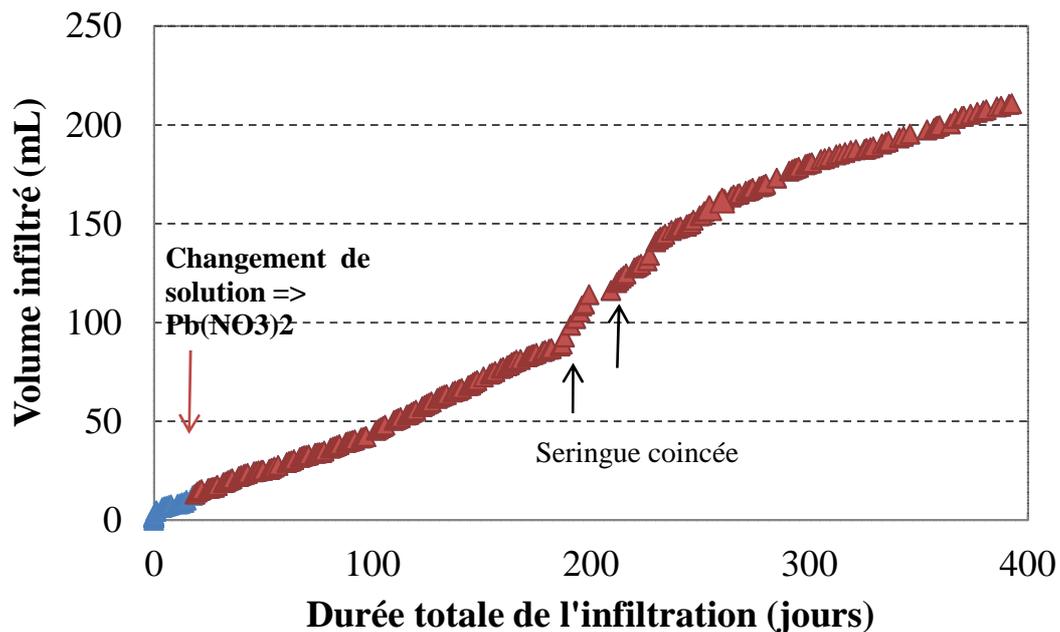


Figure 100 Volume infiltré (mL) en fonction du temps (jours) dans l'argile compactée Ca-SWy2 ; triangles bleus : percolation avec la solution tampon à pH 5 ; triangles verts : percolation avec la solution de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à  $2 \cdot 10^{-3}$  M et tamponnée à pH 5

La solution tampon a été tout d'abord infiltrée seule pendant une durée de 100 jours, afin de préhydrater la galette d'argile Ca-SWy2 et la saturer avec la solution tampon. On considère

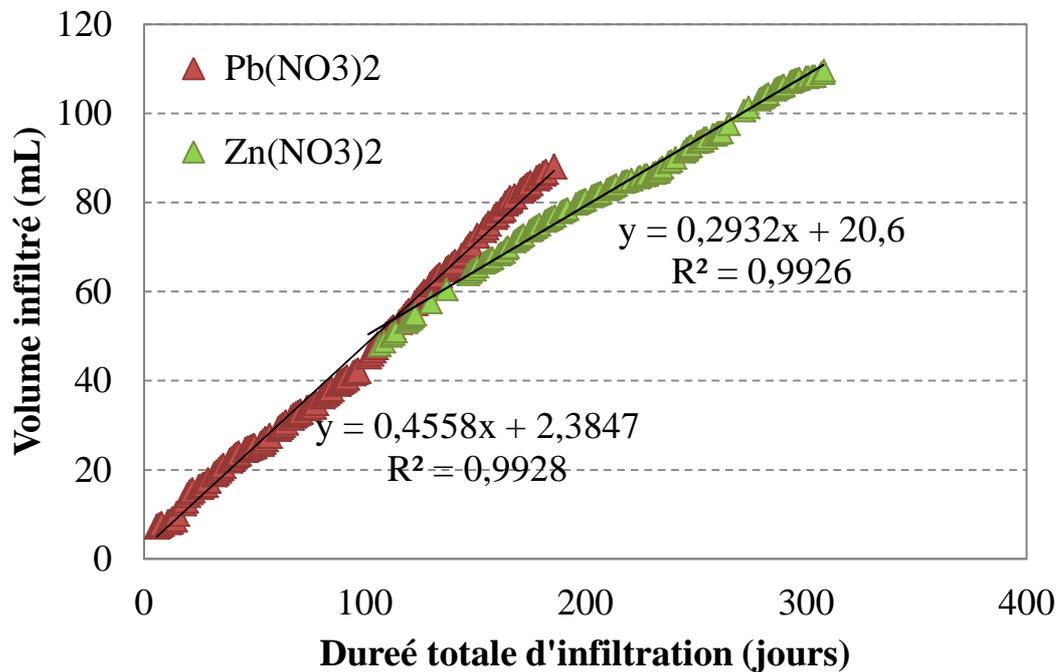
que la saturation est atteinte quand du lixiviat apparaît en sortie dans le tube, et que le régime hydraulique permanent est atteint. Puis du nitrate de zinc tamponnée à pH 5 a été ajouté et cette percolation avec le polluant a duré plus que 350 jours. La courbe (figure 100) ne montre pas de différence de vitesse d'infiltration entre les deux solutions : le régime permanent hydraulique est identique. La conductivité hydraulique, calculée à partir de la pente de la courbe verte de la solution de nitrate de zinc et de la loi de Darcy, a une valeur de  $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ .



**Figure 101** Volume infiltré (mL) en fonction du temps (jours) dans l'argile compactée Ca-SWy2 ; triangles bleus : percolation avec la solution tampon à pH 5 ; triangles rouges : percolation avec la solution de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et tamponnée à pH 5

Pour l'expérience de percolation avec la solution de nitrate de plomb, la durée d'infiltration avec la solution tampon seule était plus courte (30 jours) car cette durée est suffisante pour atteindre la saturation de l'argile avec la solution tampon (apparition du lixiviat en sortie et régime permanent atteint). Cela a permis d'augmenter le temps de contact avec la solution de polluant métallique et de récolter ainsi plus de lixiviats. Du nitrate de plomb à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  tamponné à pH 5 a été ensuite ajouté. Cette expérience a duré plus d'un an. Malheureusement, durant cette expérience de percolation, quelques problèmes techniques sont survenus avec la seringue de la cellule œdométrique, à partir de 200 jours d'infiltration : la seringue se bloquait lorsque le piston arrivait en bout de course ; la seringue a dû être plusieurs fois décoincée d'où les sauts sur la courbe du volume infiltré en fonction du temps (figure 101). Par conséquent, pour éviter les erreurs engendrées sur la vitesse d'infiltration, le calcul de la conductivité

hydraulique ne prend pas en compte les valeurs mesurées au-delà de 200 jours. On obtient ainsi une conductivité hydraulique égale à  $7,7 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ .



**Figure 102** Volume infiltré (mL) en fonction du temps (jours) dans l'argile compactée Ca-SWy2 ; triangles verts : percolation avec la solution de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à  $2 \cdot 10^{-3}$  M et tamponnée à pH 5 ; triangles rouges : percolation avec la solution de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à  $2 \cdot 10^{-3}$  M et tamponnée à pH 5

Sur la figure 102 sont comparés les volumes infiltrés des solutions Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en fonction de la durée totale de la percolation, sans prendre en compte l'infiltration initiale avec la solution tampon seule. On remarque que la vitesse d'infiltration diffère légèrement en changeant le polluant métallique : la vitesse augmente significativement avec la solution de nitrate de plomb. Effectivement, la conductivité hydraulique est de  $7,7 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$  avec Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> contre  $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$  avec Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Il faut cependant noter que ces valeurs restent dans le même ordre de grandeur ( $10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ ), ce qui correspond à des valeurs très faibles : la smectite calcique Ca-SWy2 reste très étanche, même après 200 jours d'infiltration avec un polluant métallique.

### 2.1.2 Analyses chimiques

- **zinc**

Pour l'expérience d'infiltration de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tamponné à pH 5 dans Ca-SWy2, les cations Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup> ont été dosés dans la solution initiale infiltrée en entrée et dans les lixiviats collectés en sortie. Nous avons choisi de doser également le sodium car la solution tampon en

contient ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  à 0,03 M). Les résultats des analyses par SAA sont présentés dans la figure 103. Le zinc n'a pas été infiltré dès le début de l'expérience car l'argile a été d'abord percolée par la solution tampon. Après la percolation de la solution de zinc pendant plus de 300 jours, la concentration en zinc mesurée en sortie reste très faible (0,03 meq cumulé). La figure 104 montre que plus de 85% de zinc a été adsorbé par l'argile Ca-SWy2. Cette quantité adsorbée ne représente que 2% de la capacité totale d'échange cationique de l'argile (83 meq/100g) ce qui correspond à 0,1 meq. Effectivement, le zinc n'est pas le seul cation adsorbé dans l'argile, le sodium et le calcium sont aussi piégés.

La courbe de la concentration en sodium en fonction du temps (figure 103) montre que la quantité de Na en entrée est supérieure à la quantité de Na en sortie donc le sodium a aussi été adsorbé dans la galette d'argile et la concentration en sodium retenu est de 4,7 meq cumulé à la fin de l'expérience.

La courbe de la concentration du calcium en fonction du temps (figure 103) ne montre pas de différence entre la concentration du Ca en entrée et à la sortie de la galette. Rappelons dans les expériences à pH libre, l'argile Ca-SWy2 a été percolée avec l'eau déminéralisée. Dans ce cas, on a observé un départ important des cations  $\text{Ca}^{2+}$  dès les premières heures d'infiltration. Dans le cas des expériences en milieu tamponné à pH 5, on ajoute entre autres une solution de  $\text{CaCl}_2$  à  $2.10^{-2}\text{M}$ . L'ajout de ce fond ionique  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{NaCl}$ , comme il a été expliqué précédemment, a pour but de stabiliser l'argile et éviter le départ des cations interfoliaires. Dans cette expérience, on peut dire que la quantité de calcium en sortie est presque la même que celle en entrée donc le calcium n'a été ni adsorbé dans la galette Ca-SWy2 ni relargué dans la solution. Les sites d'adsorption de l'argile Ca-SWy2 dans ce cas sont saturés majoritairement par le sodium tout au long de l'infiltration. Après 300 jours d'infiltration, nos résultats montrent que 70% de la CEC est occupé par le sodium, 10% par le calcium et uniquement 2% occupé par le zinc (figure 105). Ce résultat confirme la série de sélectivité d'adsorption des cations dans la smectite où l'argile SWy2 a plus d'affinité pour le sodium que le calcium (Ghayaza *et al.*, 2011) ce qui fait que le sodium est majoritairement adsorbé par Ca-SWy2 par échange cationique avec le calcium.

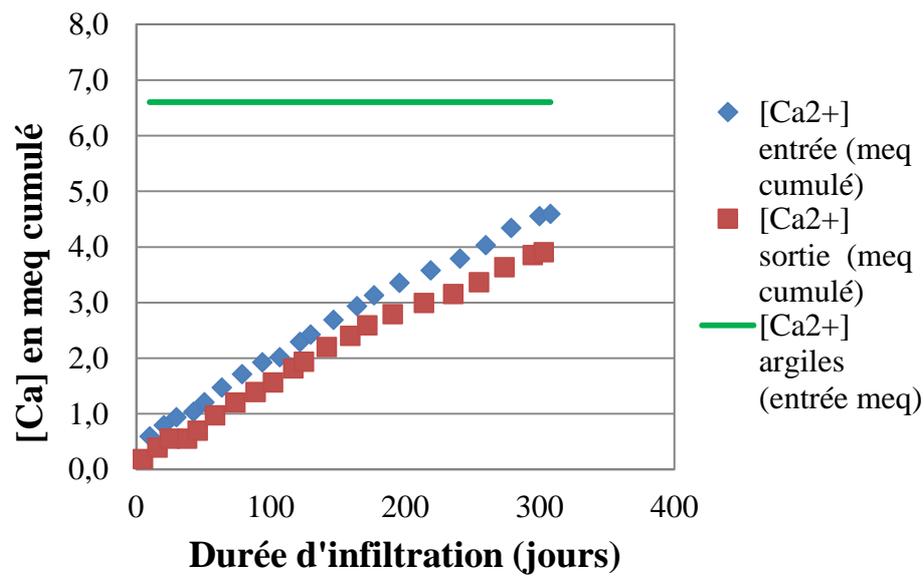
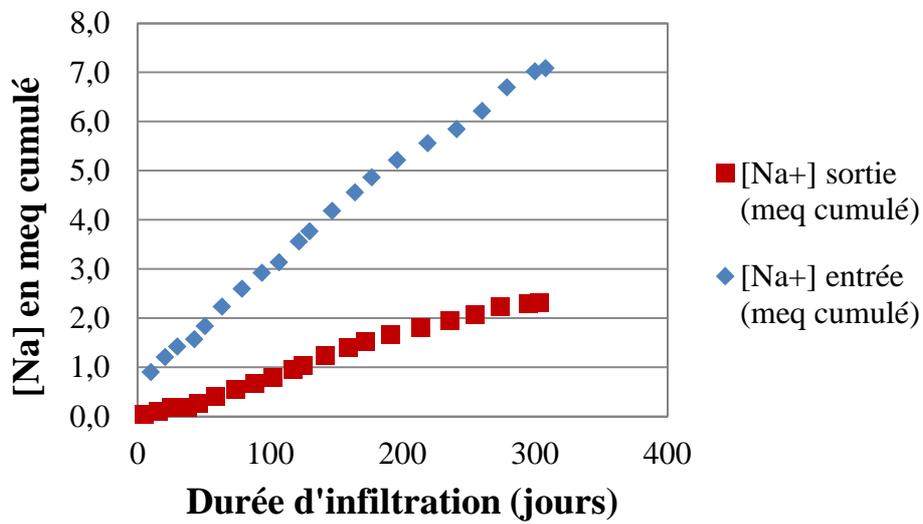
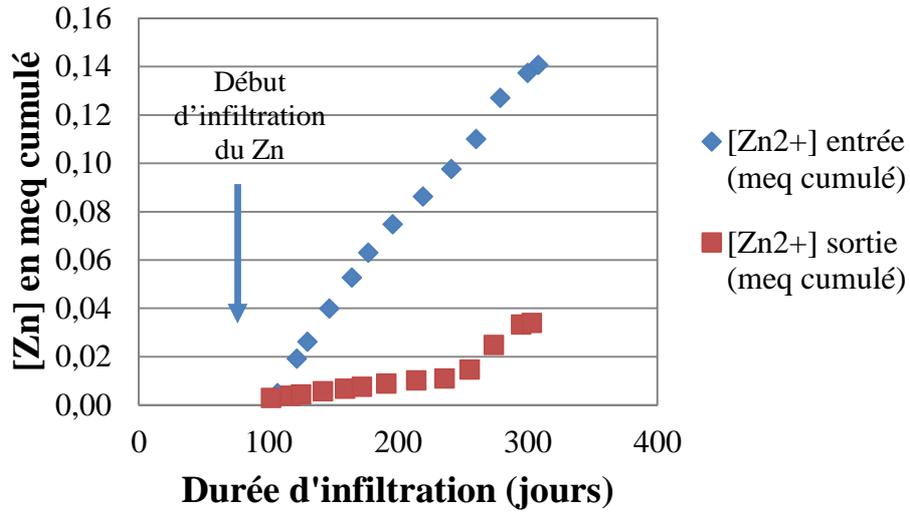


Figure 103 : Concentrations des cations  $Zn^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  dosés en solution (en meq cumulé) en entrée et à la sortie des cellules œdométriques. Le trait vert continu correspond à la quantité initiale de Ca dans la galette d'argile

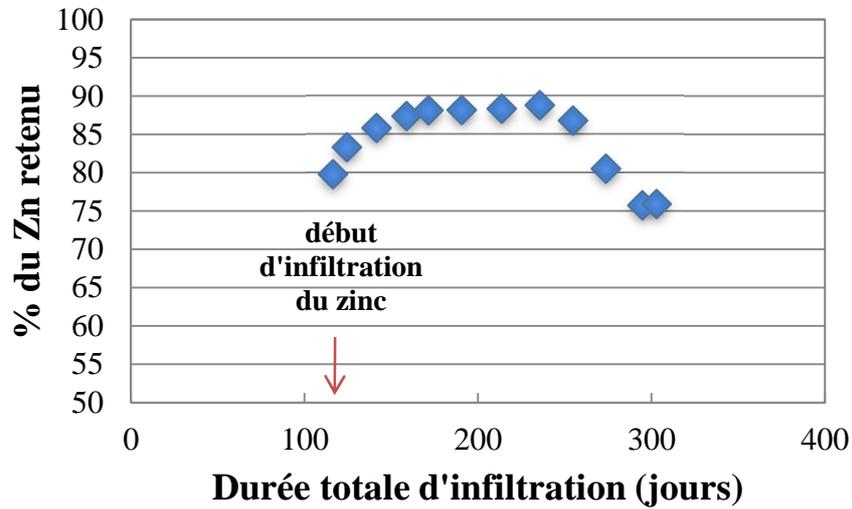


Figure 104 : Proportion (%) du zinc retenu dans la galette Ca-SWy2 en fonction de la durée totale d'infiltration

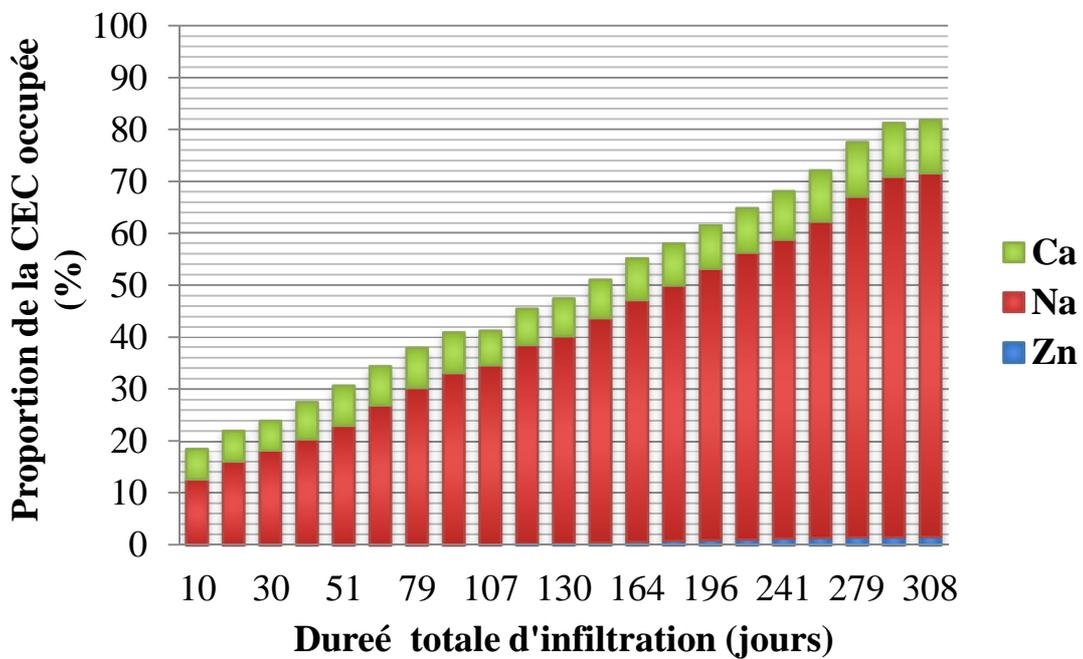
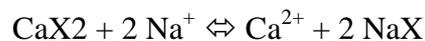


Figure 105 : Proportion (%) de la CEC occupée par les cations  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $Zn^{2+}$  en fonction de la durée totale d'infiltration

- **plomb**

Les mêmes analyses ont été réalisées sur les lixiviats de l'expérience de percolation avec le nitrate de plomb tamponné à pH 5. La quantité en sortie du plomb est inférieure à la quantité en entrée donc le plomb a été en partie adsorbé au cours de la percolation de la solution (figure 106). Pour quantifier cette adsorption, la proportion de plomb retenu a été calculée en fonction de la durée d'infiltration (figure 107). Durant la première centaine de jours d'infiltration, tout le plomb a été adsorbé. Après 100 jours d'infiltration, le taux de plomb adsorbé diminue pour se stabiliser à 70% et reste constant jusqu'à 260 jours d'infiltration. Après cette durée, le taux du plomb adsorbé diminue fortement jusqu'à atteindre 30% vers la fin de l'expérience (figure 107). A la fin de l'expérience (350 jours), uniquement 4% de la CEC de la galette est occupée par le plomb.

La courbe de la concentration du sodium en fonction de la durée d'infiltration montre que le sodium a été adsorbé durant la percolation de la solution (figure 106). A la fin de l'expérience, la quantité de sodium cumulée est de 2,6 meq ce qui correspond à la rétention de 61% de sa quantité injectée. Par contre pour le calcium, la quantité en sortie est supérieure à la quantité en entrée ce qui montre que le calcium a été partiellement libéré de la galette d'argile vers le filtrat. Sachant que la concentration de départ en  $\text{CaCl}_2$  est de 0,02M et la concentration en  $\text{CH}_3\text{COONa}$  de 0,03 M, ces deux concentrations sont du même ordre de grandeur : 0,04 équivalent/L pour  $\text{Ca}^{2+}$  et 0,03 équivalent/L pour  $\text{Na}^+$ . Les deux cations  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  entrent en compétition pour se fixer sur l'argile. La réaction d'échange cationique entre l'argile calcique et le sodium s'écrit :



Et l'équation d'équilibre pour l'échange Na-Ca peut être exprimée selon:

$$K_{\text{eq}}^{\text{Ca} \rightarrow \text{Na}} = \frac{(\text{NaX})^2 (\text{Ca}^{2+})}{(\text{CaX}_2)(\text{Na}^+)^2}$$

Tournassat *et al.* (2011) ont étudié l'influence de la taille de l'empilement des particules d'argiles sur les réactions d'échange cationique Na-Ca. L'organisation spatiale des particules d'argiles en suspension dépend de la composition chimique (ici, Na versus Ca). En effet, les feuillets peuvent être bien dispersés avec des surfaces entièrement en contact avec la solution externe (ex : argile sodique), ou bien empilés en particules (tactoïdes). Tournassat *et al.* (2011) ont montré que différents échantillons de montmorillonite se comportent différemment

en ce qui concerne l'échange Na-Ca allant du comportement idéal au comportement non-idéal d'échange. En pratique, les réactions d'échange cationique sont évaluées par le calcul de coefficients de sélectivité ou les constantes d'échange conditionnel. Le comportement idéal est défini par un coefficient de Vanselow constant d'échange au cours de l'expérience. Les données de l'échange peuvent être reproduites par un modèle couplant la taille d'empilement des particules aux affinités relatives Na/Ca des surfaces externes et interfoliaires des argiles. Selon ce modèle, les argiles auraient une faible affinité pour Ca sur leurs surfaces externes. Ce résultat pose le problème de la pertinence des coefficients de sélectivité déterminés expérimentalement dans des suspensions d'argile (expériences en batch où les particules sont dispersées) qui sont ensuite utilisées pour la prédiction des propriétés d'argiles compactées : l'effet de tassement des particules devrait être pris en compte dans le cas de nos galettes d'argiles.

Donc on peut conclure que le comportement chimique des argiles dans une colonne est différent de l'argile en suspension et dépend de la position de l'argile dans la colonne (en haut ou au milieu de la cellule).

La figure 108 de la proportion (%) de la CEC occupée par les cations en fonction de la durée totale d'infiltration montre que l'argile est occupée majoritairement par le sodium (60%) et uniquement 4% des sites d'échanges sont occupés par le plomb.

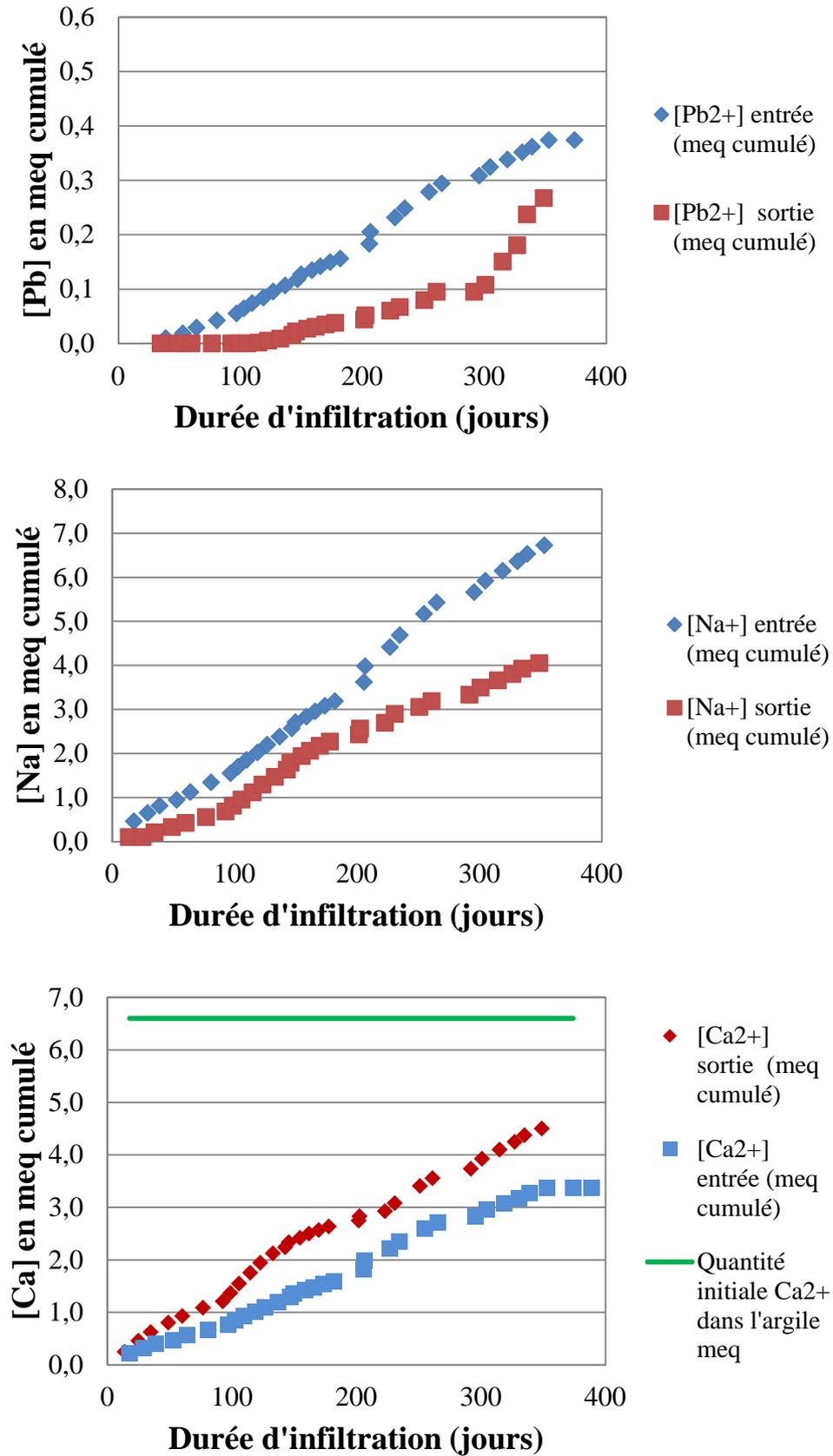


Figure 106 Concentrations des cations  $Pb^{2+}$ ,  $Na^{+}$  et  $Ca^{2+}$  dosés en solution (en meq cumulé) en entrée et à la sortie des cellules œdométriques Le trait vert continu correspond à la quantité initiale de Ca dans la galette d'argile

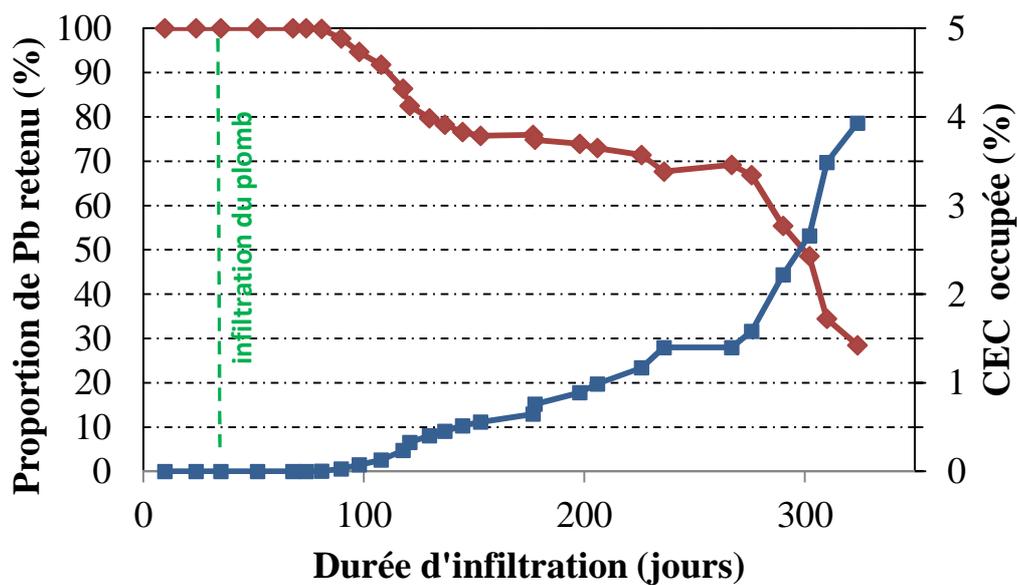


Figure 107 : Proportion (%) du Pb retenu (losanges rouges) et de la CEC occupée par le Pb (carrés bleus) en fonction de la durée totale d'infiltration

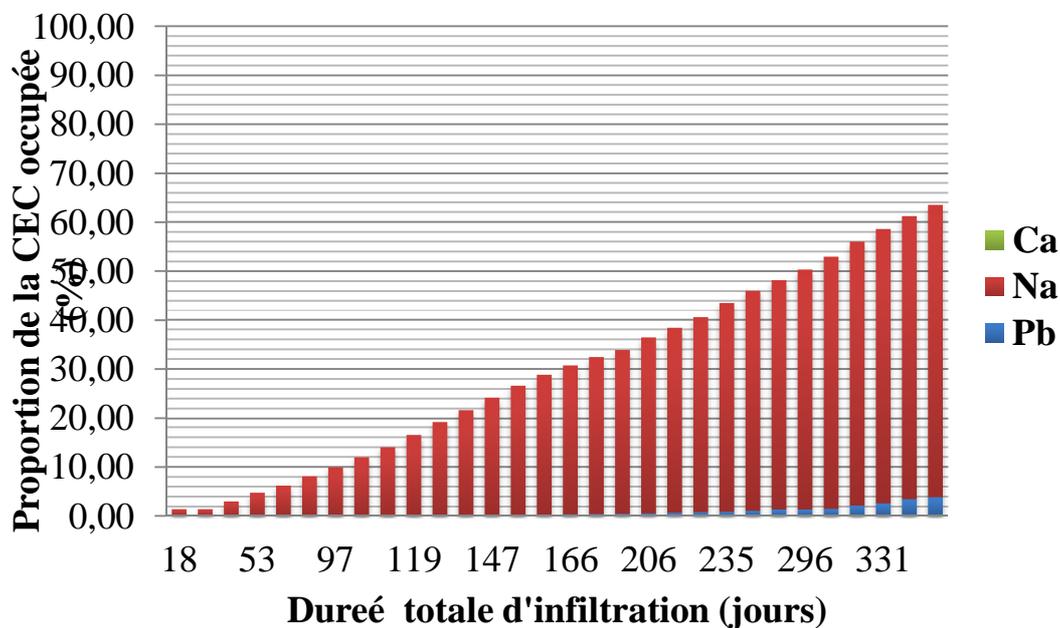


Figure 108 : Proportion (%) de la CEC occupée par les cations  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $Pb^{2+}$  en fonction de la durée totale d'infiltration

### 2.1.3 Analyse du solide par imagerie MEB

Les analyses par imagerie MEB des galettes Ca-SWy2 après infiltration par des solutions tamponnées à pH 5 contenant  $Zn(NO_3)_2$  ou  $Pb(NO_3)_2$ , respectivement, sont illustrées dans les figures 109 et 110. Ces figures montrent des clichés réalisés à une tension de 20 kV, un grossissement de x25 et en mode électrons secondaires. Les images font apparaître un aspect fissuré des galettes après infiltration. Les images MEB peuvent être comparées avec celles de la galette Ca-SWy2 obtenue après infiltration de  $Pb(NO_3)_2$  à pH non contrôlé (figure 92). Cette figure montre de larges fissures horizontales au milieu de la galette suivies de petites fissures horizontales. On peut voir également des fissures obliques sur les bords de la galette dues au mode de préparation de l'échantillon pour l'analyse (flèches jaunes). Les clichés réalisés à grossissement x100 (figure 111) montrent bien la différence de taille des fissures horizontales.

Les larges fissures horizontales peuvent être la conséquence d'une réponse mécanique perpendiculaire à la déformation verticale de compaction alors que les microfissures horizontales peuvent avoir une origine chimique due aux modifications des tailles de particules de l'argile et l'ordre des empilements des feuillets. Ces fissures peuvent avoir une conséquence sur la perméabilité de la galette en créant des chemins préférentiels pour la solution infiltrée et augmenter la vitesse de percolation.

**Remarque :** On peut voir des traits fins obliques tout au long des clichés, ce sont des traits liés au polissage de l'argile.

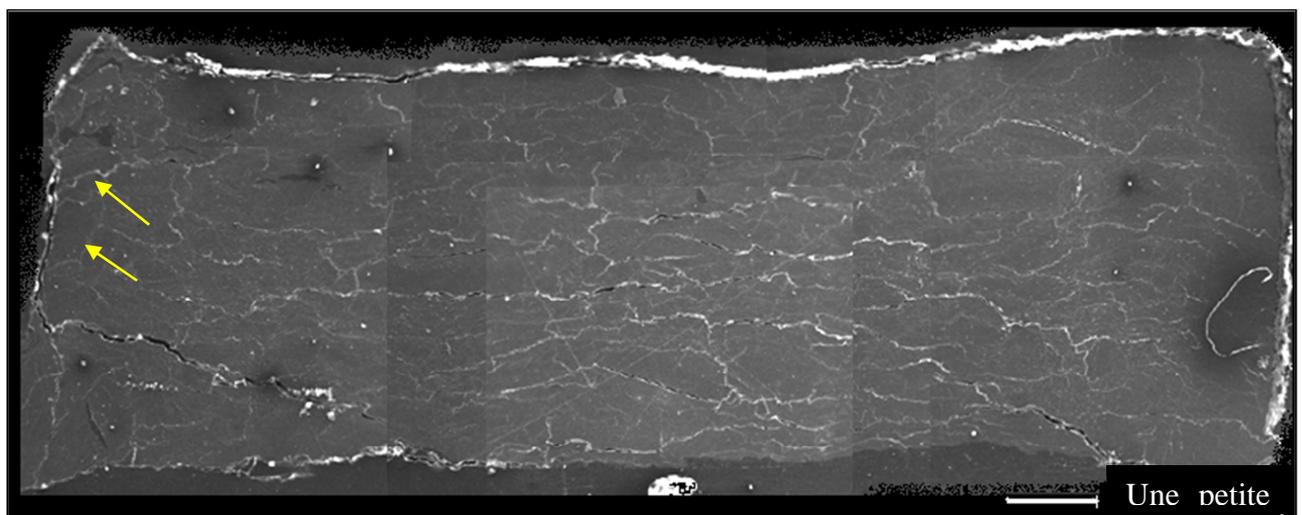


Figure 109 : Clichés MEB de la galette Ca-SWy2 obtenue après compaction et percolation avec une solution  $Zn(NO_3)_2$  tamponnée à pH 5. Ces clichés ont été réalisés à une tension est de 20 kV, à un grossissement x25 et en mode électrons secondaires

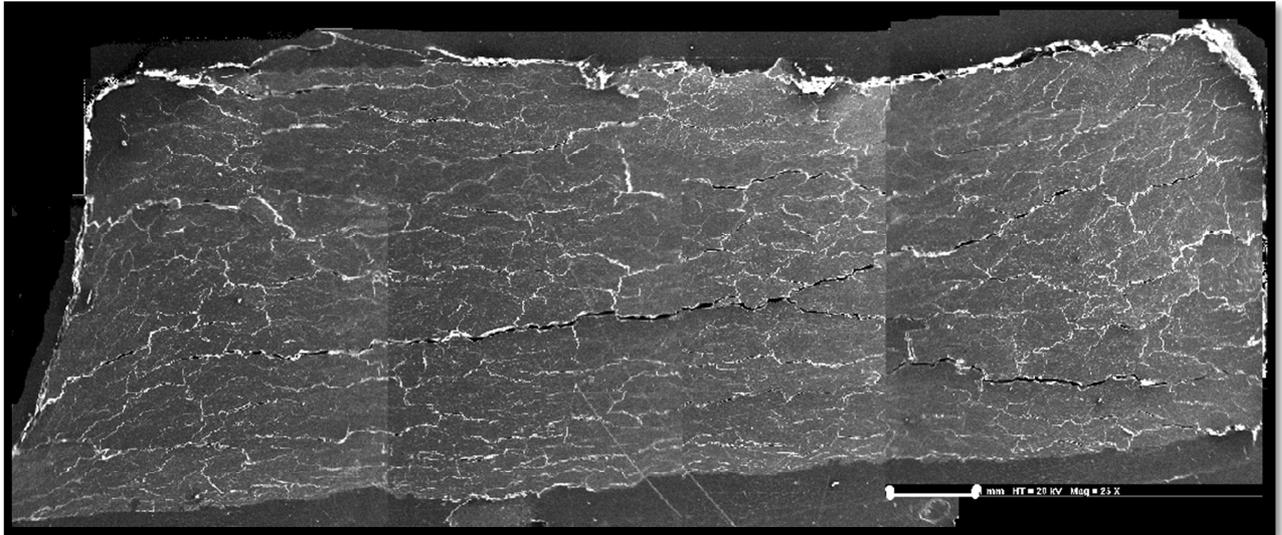


Figure 110 : Clichés MEB de la galette Ca-SWy2 obtenue après compaction et percolation avec une solution  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5. Ces clichés ont été réalisés à une tension de 20 kV et un grossissement x25 en mode électrons secondaires

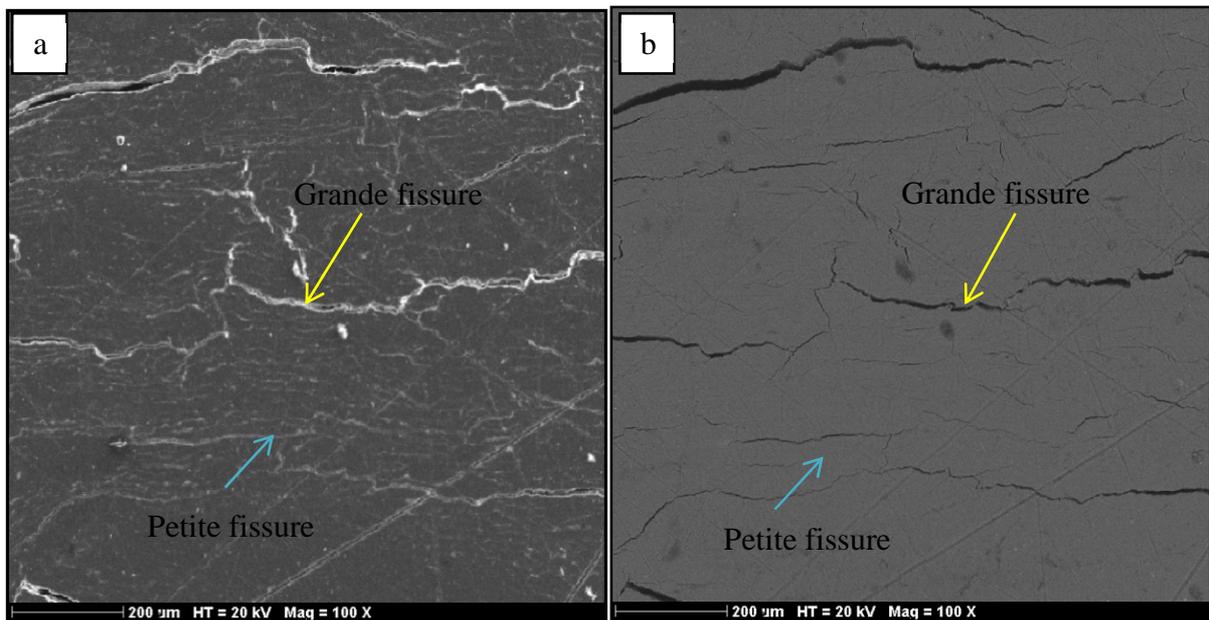


Figure 111 : Clichés MEB du centre de la galette Ca-SWy2 obtenue après compaction et percolation avec une solution  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5. Ces clichés ont été réalisés à une tension de 20 kV et un grossissement x100 : a) en mode électrons secondaires et (b) en mode électrons rétrodiffusés

### 2.1.4 Cartographie élémentaire par microsonde électronique

La cartographie du zinc dans l'échantillon de la galette Ca-SWy2 montre une distribution uniformément répartie sur l'épaisseur de la galette (figure 112). La cartographie des teneurs en sodium (figure 113) dans l'échantillon de la galette Ca-SWy2 montre une répartition homogène, comme dans le cas du zinc.

Contrairement aux autres cations, le calcium présente une répartition hétérogène dans la galette, avec des teneurs plus faibles en calcium autour des fissures horizontales (figure 114). Les mêmes résultats étaient observés dans la galette Ca-SWy2 infiltrée par  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

En effet, la cartographie du plomb dans l'échantillon de la galette Ca-SWy2 (figure 115) montre une distribution homogène dans la galette ; de même pour la répartition du sodium (figure 116) dans l'échantillon. La tache noire qu'on observe au milieu du cliché (figure 115) n'est pas liée à la répartition du plomb dans l'argile mais à l'arrachement de la matière au moment de la préparation (présence de bulles d'air sur le disque de polissage).

Contrairement aux autres cations, le calcium présente une répartition hétérogène dans la galette, avec des teneurs plus faibles en calcium autour des fissures horizontales (figure 117).

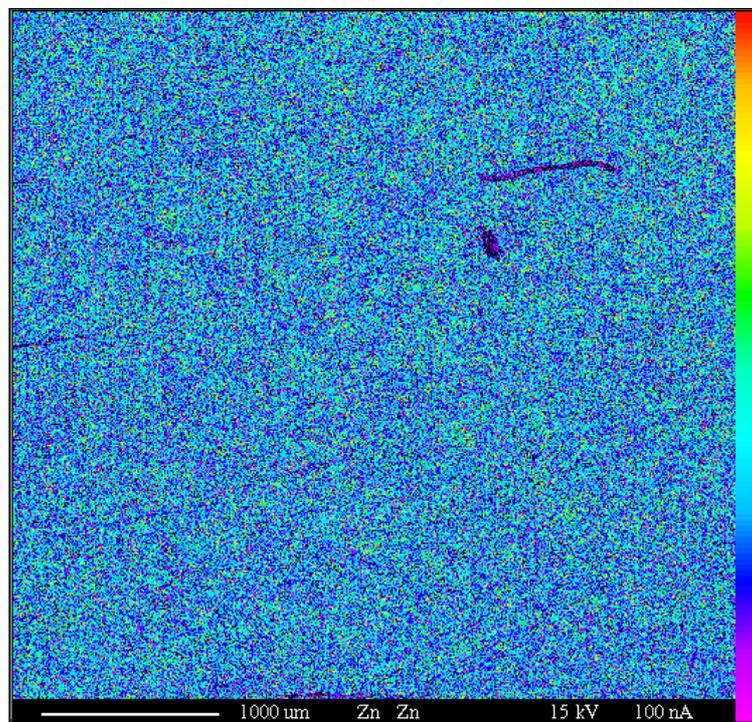


Figure 112 : Cartographie des teneurs en zinc au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5

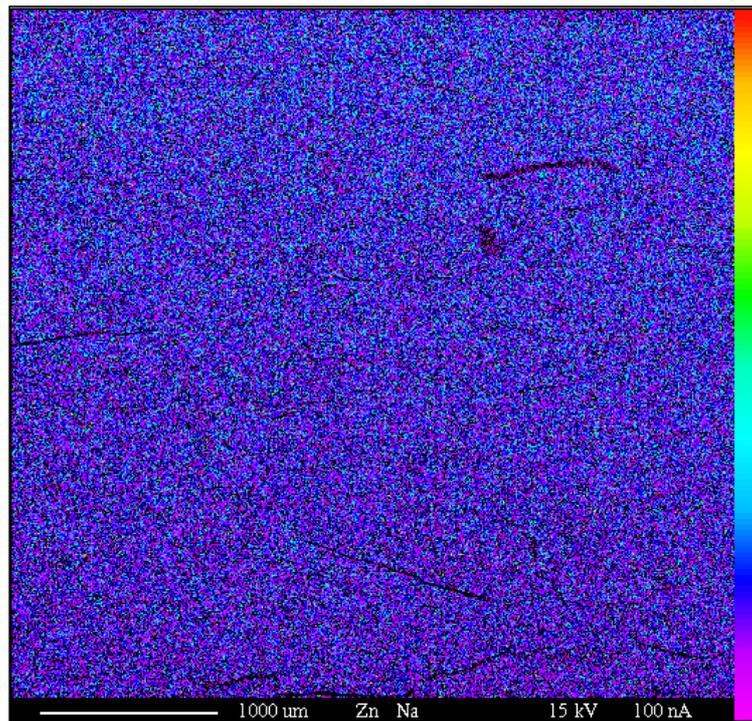


Figure 113 Cartographie des teneurs en sodium au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution  $Zn(NO_3)_2$  tamponnée à pH 5

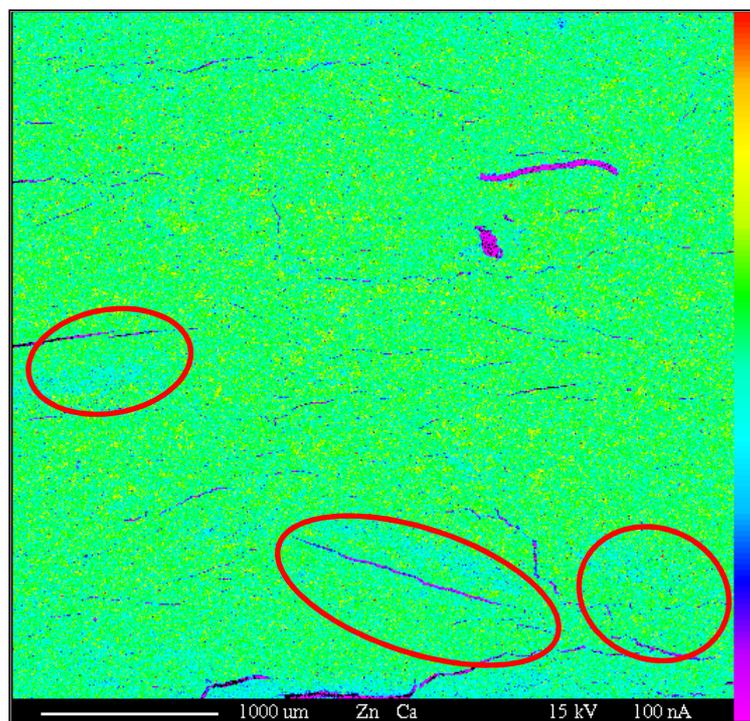


Figure 114 : Cartographie des teneurs en calcium au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution  $Zn(NO_3)_2$  tamponnée à pH 5, ellipses rouges: faibles concentrations en calcium.

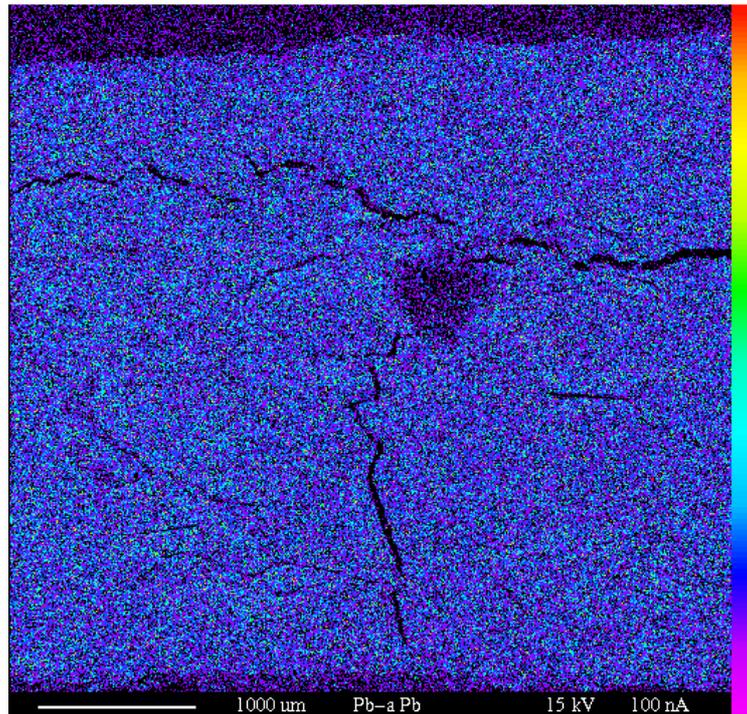


Figure 115 : Cartographie des teneurs en plomb au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5

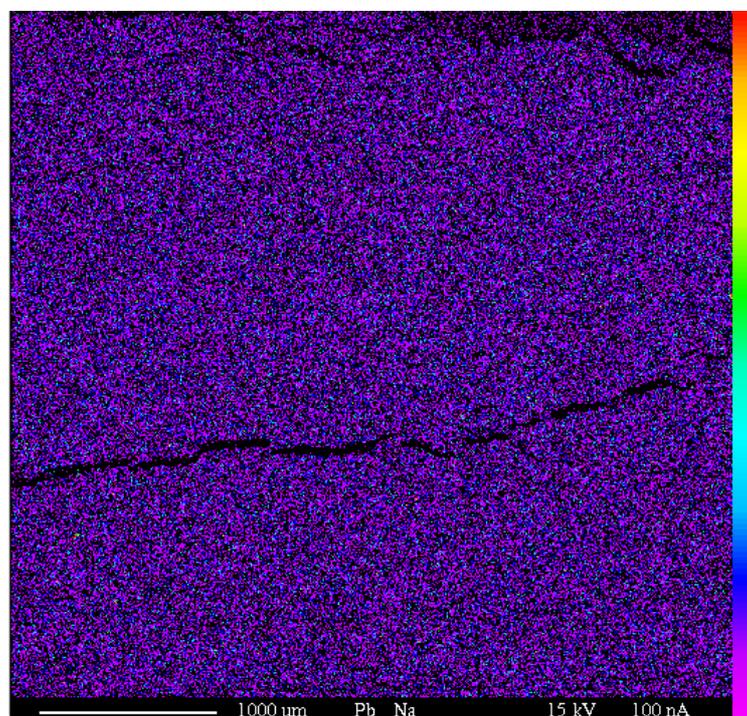


Figure 116 : Cartographie des teneurs en sodium au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5

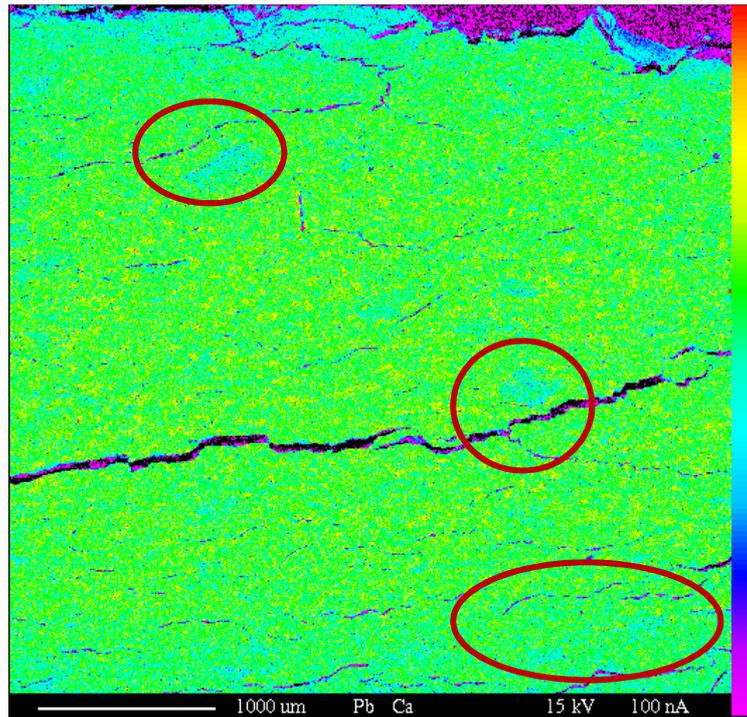


Figure 117 : Cartographie des teneurs en calcium au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5, ellipses rouges: faibles concentrations en calcium.

## 2.2 Infiltration du cuivre dans une montmorillonite de synthèse Na-MMT à pH fixé

Après avoir étudié en détail le zinc et le plomb, nous avons voulu nous focaliser sur un troisième élément métallique que l'on rencontre également dans les lixiviats des centres de stockage. Les autres métaux toxiques présents dans les lixiviats, par ordre décroissant d'abondance, sont le nickel, le cuivre, le chrome et le cadmium. Le nickel est le plus abondant parmi ces métaux mais ses interactions avec les argiles ont déjà fait l'objet de plusieurs publications (Auboiroux, 1998 ; Dahn *et al.*, 2003 ; Bradbury and Baeyens, 2005 ; Covelo *et al.*, 2008). C'est pourquoi notre choix s'est porté sur le cuivre. Le cuivre sera introduit sous forme de nitrate de cuivre dans les mêmes conditions que les expériences précédentes en utilisant la même concentration métallique ( $2 \cdot 10^{-3}$  M) et le même tampon à pH 5. La solution de nitrate de cuivre a percolé à travers une montmorillonite sodique de synthèse, Na-MMT, dans le mini-œdomètre muni d'un injecteur à pression contrôlée.

### 2.2.1 Conductivité hydraulique

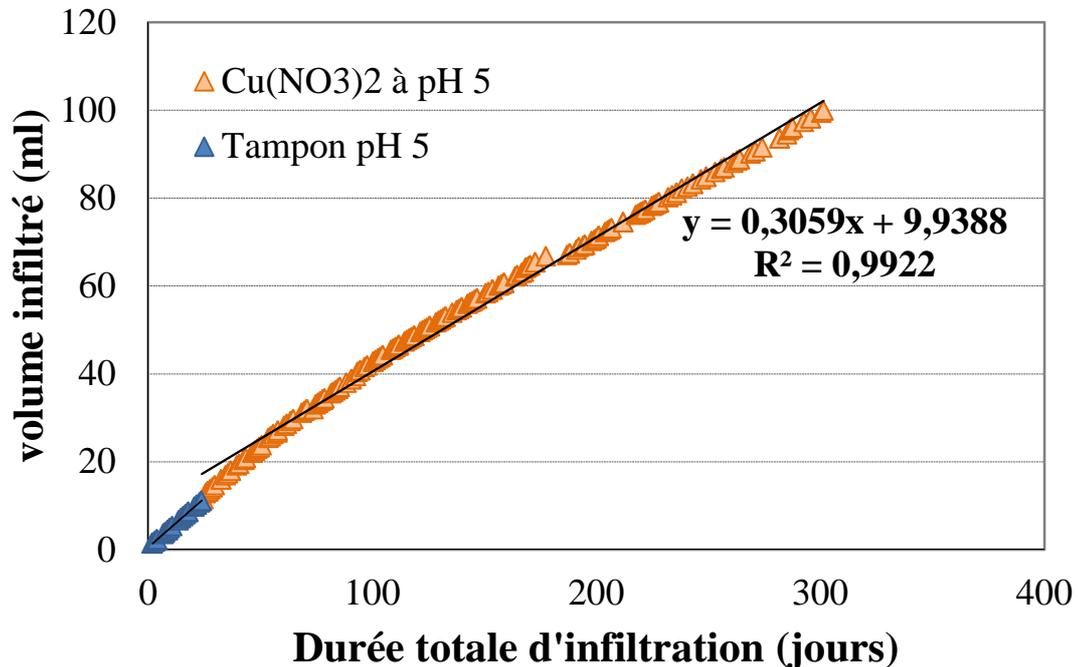


Figure 118 Volume infiltré (mL) en fonction du temps (jours) dans la montmorillonite de synthèse compactée Na-MMT ; triangles bleus : percolation avec la solution tampon à pH 5 ; triangles oranges : percolation avec la solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à  $2 \cdot 10^{-3}$  M et tamponnée à pH 5

La montmorillonite Na-MMT a été percolée par la solution tampon pH 5 et la solution NaCl à 0,04 M pendant 24 jours puis on a ajouté à cette solution le nitrate de cuivre. Cette expérience a duré 300 jours. Le débit de la percolation a été obtenu à partir de la pente de la courbe d'infiltration de la solution en fonction de la durée (figure 118). La conductivité hydraulique de Na-MMT mesurée à partir de la courbe d'infiltration du nitrate de cuivre est de  $7,7 \cdot 10^{-12}$   $\text{m.s}^{-1}$ . En comparant cette valeur avec la valeur de la conductivité hydraulique de Na-MMT infiltrée à l'eau déminéralisée qui est de  $4 \cdot 10^{-12}$   $\text{m.s}^{-1}$ , on constate que la conductivité hydraulique a légèrement augmenté.

Comme la montmorillonite naturelle échangée Na-SWy2, la montmorillonite de synthèse Na-MMT prouve son étanchéité en milieu acide et préserve bien ses bonnes performances hydrauliques au cours du temps.

### 2.2.2 Analyses chimiques

Les analyses chimiques du lixiviat par SAA (figure 119) montrent que la quantité en entrée du Na en meq cumulés est légèrement supérieure à la quantité en sortie ce qui montre que le

sodium a été piégé dans la galette d'argile Na-MMT. Plus précisément, pendant les premiers jours de percolation, tout le sodium a été retenu (figure 120), puis après 20 jours de percolation, la proportion de sodium retenu diminue rapidement pour atteindre 60% et finalement se stabilise à peu près à 17% après 100 jours de percolation.

La comparaison des concentrations du cuivre des solutions en entrée et en sortie montre que tout le cuivre a été retenu par l'argile durant toute l'expérience d'infiltration (figure 121). En effet, dès les premières heures de percolation, on enregistre un taux supérieur à 97% de Cu retenu dans Na-MMT. Le pourcentage de cuivre adsorbé continue à augmenter pour se stabiliser après 100 jours d'infiltration à un taux égal à 99,7% (figure 122). On peut voir que le seuil d'adsorption du cuivre enregistré à partir de 100 jours d'infiltration correspond au minimum du % de Na retenu donc on peut dire que l'adsorption du cuivre est favorisée par le départ du sodium des sites d'adsorption de l'argile synthétique.

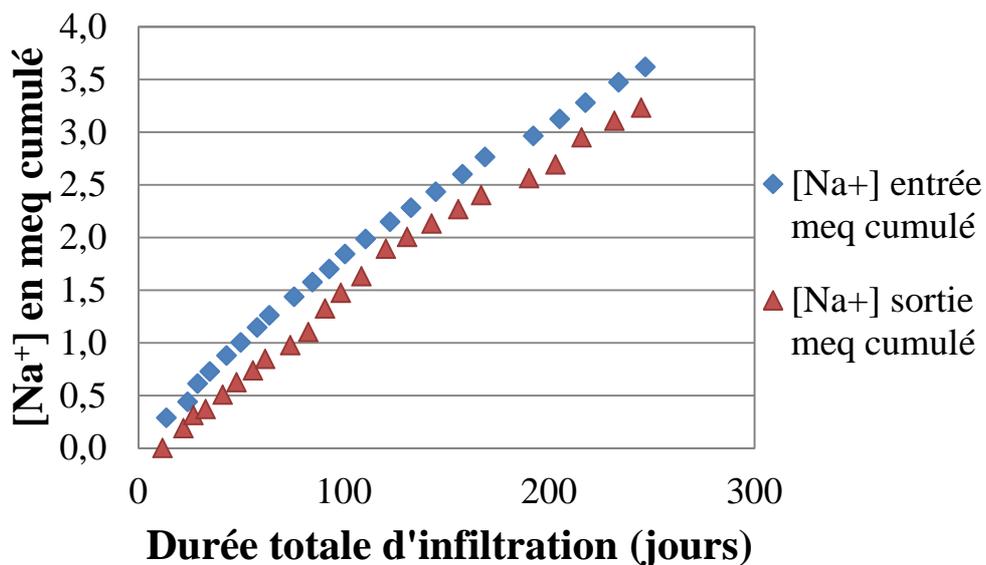


Figure 119 : Concentrations du sodium en meq cumulés en entrée et à la sortie de l'œdomètre en fonction de la durée d'infiltration

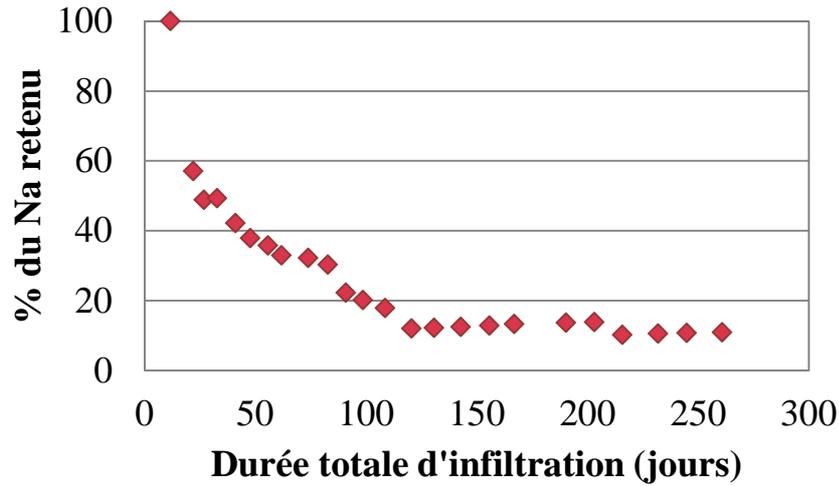


Figure 120 : Proportion (%) du sodium retenu dans l'argile Na-MMT en fonction de la durée totale d'infiltration

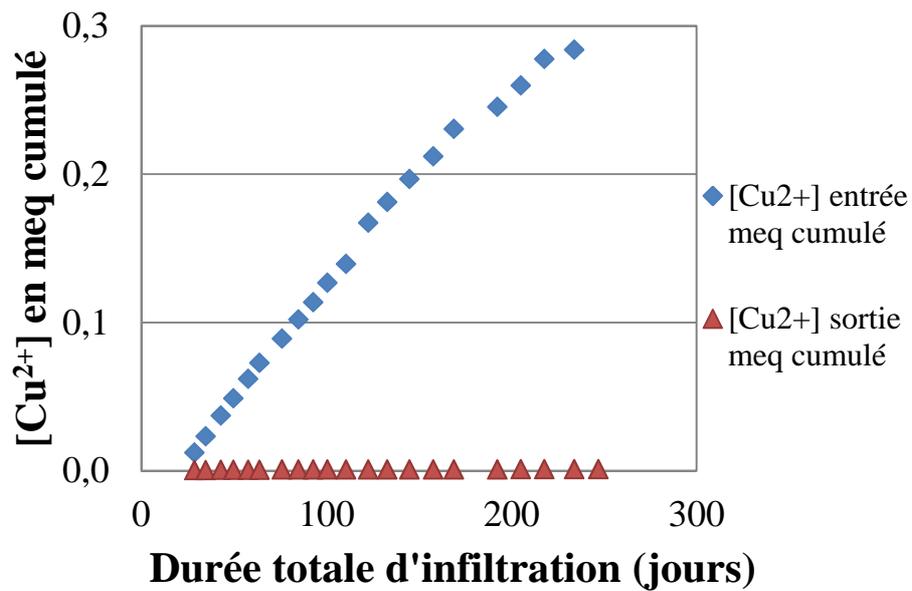


Figure 121 : Concentrations du cuivre en meq cumulé en entrée et à la sortie de l'œdomètre en fonction de la durée d'infiltration (jours)

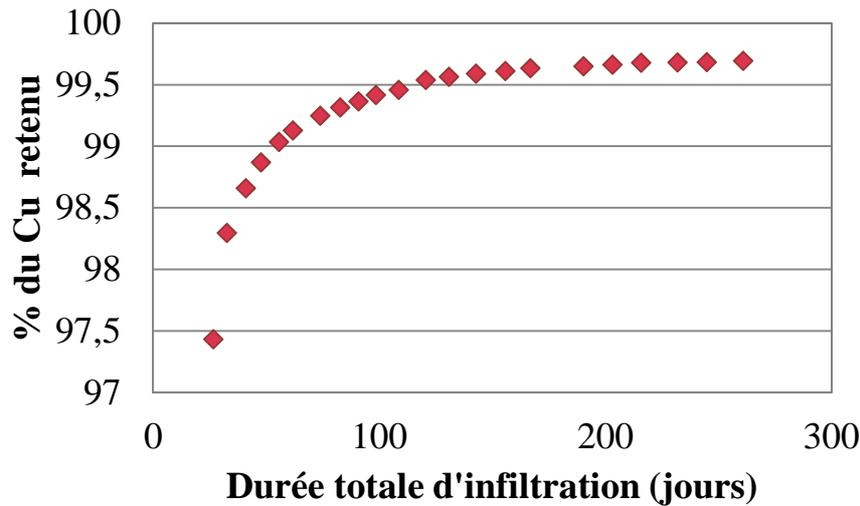


Figure 122 : Proportion (%) du cuivre retenu dans l'argile Na-MMT en fonction de la durée totale d'infiltration

### 2.2.3 Analyse du solide par imagerie MEB

Les clichés MEB réalisés sur la galette Na-MMT après infiltration par la solution  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à pH 5 (figure 123) montrent des textures totalement différentes de celle des galettes d'argiles naturelles. On sait que la galette Ca-SWy2 présente une texture homogène de l'argile (figure 109-110), du haut en bas, avec des fractures horizontales qui se forment à la fin de la décompression. Ces fissures sont d'origine mécanique. Par contre, dans le cas de l'argile synthétique Na-MMT (figure 123), la galette présente des fissures de directions aléatoires dont l'origine n'est pas mécanique. Ces fissures pourraient entraîner une porosité interconnectée et un chemin préférentiel pour l'infiltration de la solution. On remarque également que la texture de la galette n'est pas homogène, cette fissuration isole des agglomérats d'argiles.

**Remarque :** même si les valeurs de conductivités hydrauliques de la Na-MMT et la Na-SWy2 sont voisines, leurs porosités diffèrent.

Les clichés en mode électrons rétrodiffusés (figure 124b, 125b et 126b) montrent des taches noires dans la galette, ces taches témoignent de la présence de la résine dans le vide de la galette. Ces clichés donnent une idée sur la porosité de la galette Na-MMT. Au niveau du solide, on observe deux tons de gris. La différence de couleur peut être due à une hétérogénéité de phases dans la galette. Il faudrait dans ce cas faire des analyses ponctuelles à la microsonde électronique pour connaître la composition chimique dans ces deux phases.

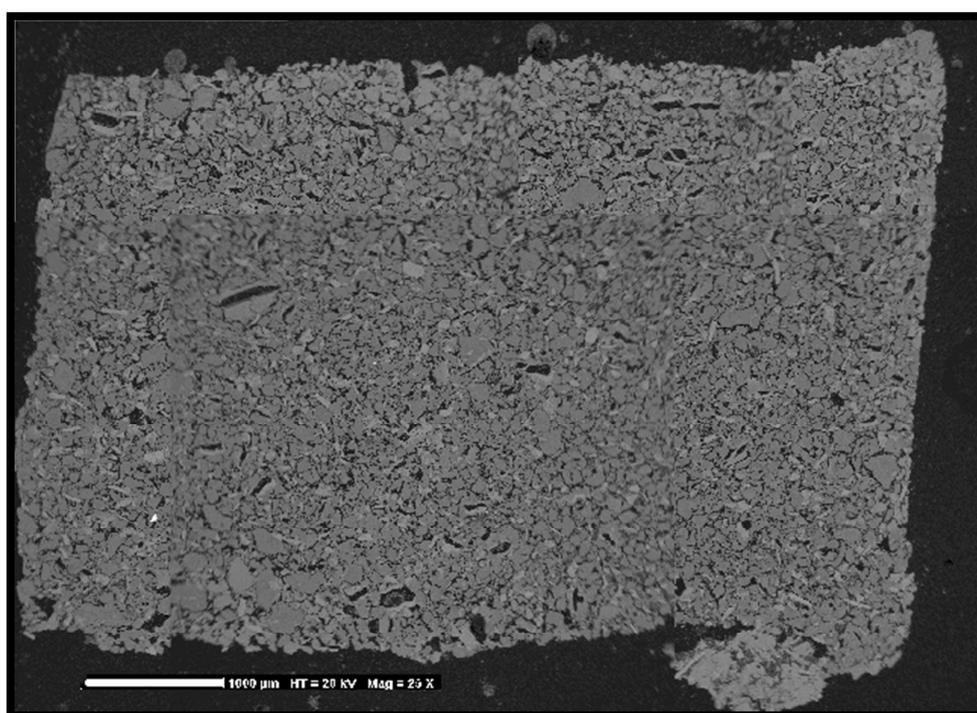


Figure 123 Cliché MEB de la galette Na-MMT percolée avec une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement x25 et en mode électrons rétrodiffusés

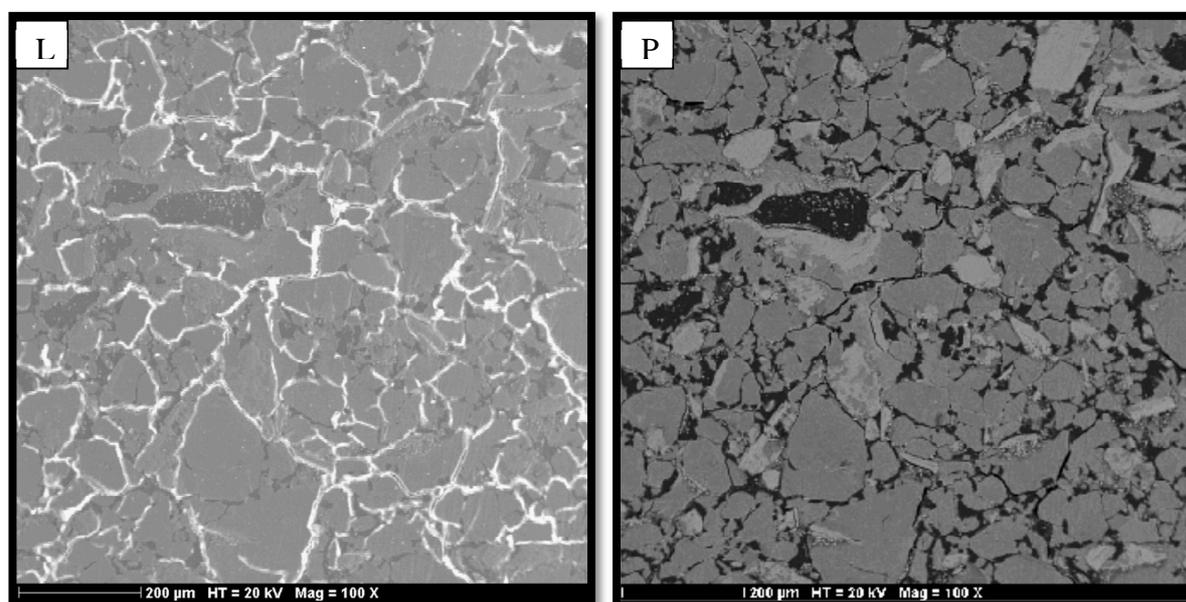


Figure 124 Clichés MEB de la galette Na-MMT percolée avec une solution de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement x100, (a) en mode électrons secondaires, (b) en mode électrons rétrodiffusés

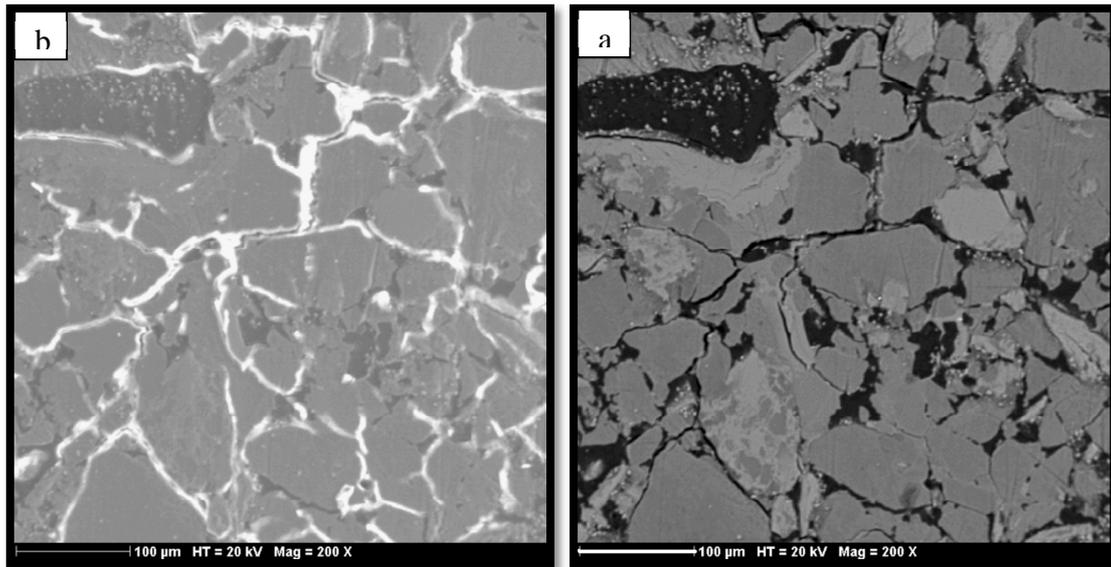


Figure 125 : Clichés MEB de la galette Na-MMT percolée avec une solution  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement x200. (a) en mode électrons secondaires, (b) en mode électrons rétrodiffusés

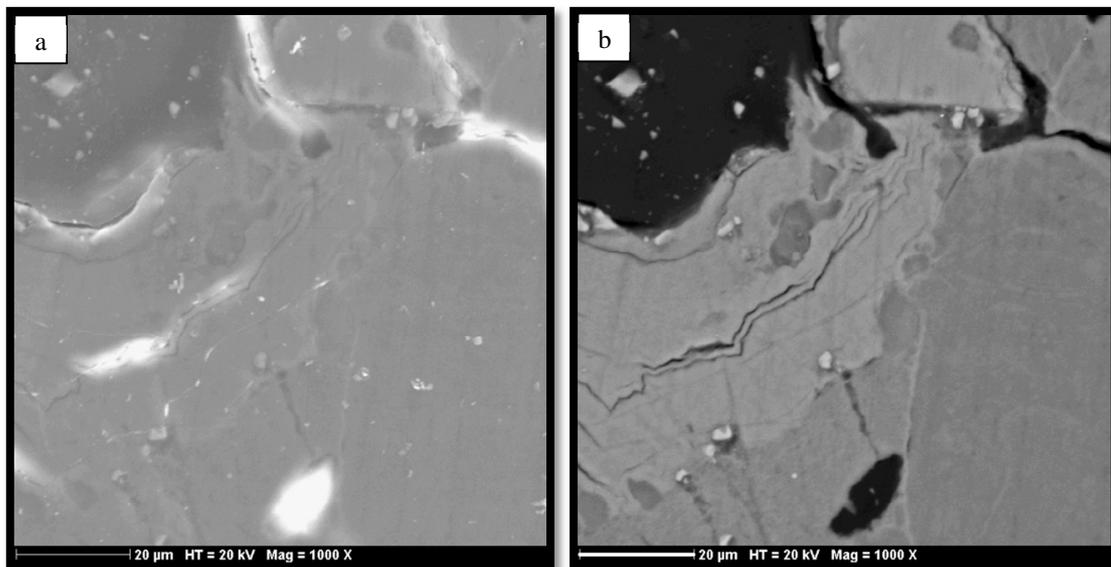


Figure 126 : Cliché MEB de la galette Na-MMT percolée avec une solution  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement x1000. (a) en mode électrons secondaires, (b) en mode électrons rétrodiffusés

Les cartographies élémentaires des concentrations en Si, Al, Mg et Cu dans la galette Na-MMT sont représentées dans la figure 12. On peut remarquer une corrélation entre la cartographie de Si (a), Al (b) et Mg (c). Ce résultat semble logique, vu que ce sont les

éléments majeurs de la composition de l'argile Na-MMT. Ces cartographies confirment les observations MEB sur la texture de l'argile de synthèse en agglomérats.

La cartographie des concentrations du Cu dans la galette Na-MMT (figure 127d) montre que le cuivre est présent d'une façon homogène dans la galette.

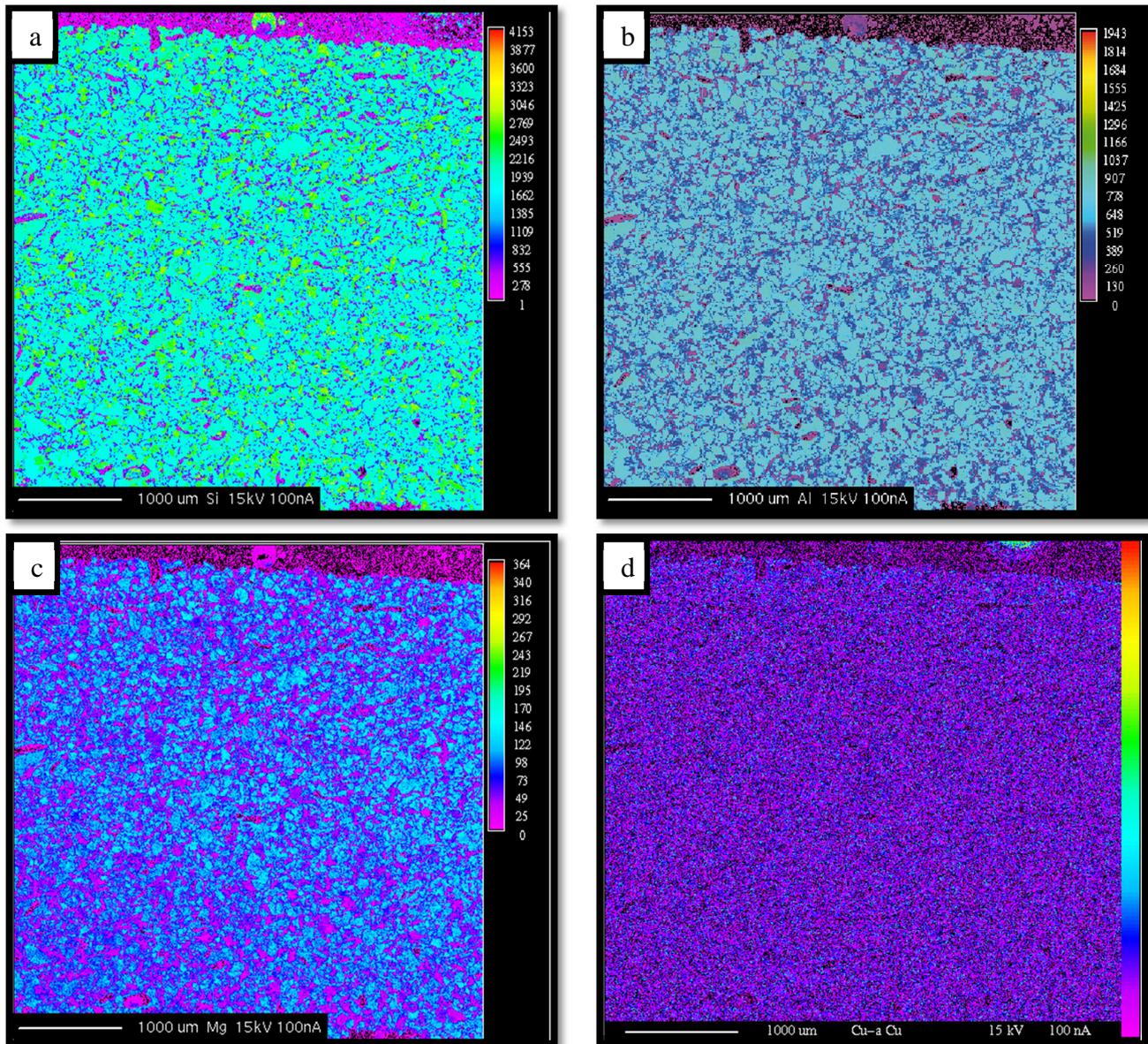


Figure 127 : Cartographie élémentaire des teneurs en (a) Si, (b) Al, (c) Mg et (d) Cu dans la galette Na-MMT après percolation avec une solution  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tamponnée à pH 5

### 2.3 Conclusion des expériences d'infiltration sous pression

Les valeurs de conductivité hydraulique et de déformation axiale obtenues par nos expériences d'infiltration sous pression pour différentes solutions à travers plusieurs montmorillonites ont été reportées dans le tableau 25.

**Tableau 25 : Résumé des valeurs de conductivité hydraulique et de la déformation axiale obtenues pour les différentes expériences d'infiltration sous pression dans les argiles Na-SWy2, Ca-SWy2 et Na-MMT**

	Nature de l'argile	Eau	Métaux lourds				
			à pH non contrôlé		à pH fixé à 5		
			Pb	Zn	Pb	Zn	Cu
<b>Valeurs de la conductivité hydraulique en m/s</b>	Na-MMT	$4 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	-	-	$7,7 \cdot 10^{-12}$
	Na-SWy2	$8 \cdot 10^{-13}$	-	-	-	-	-
	Ca-SWy2	$5,8 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	-	$7,7 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	-
<b>Valeurs de la déformation axiale <math>\epsilon_1</math> (%)</b>	Na-MMT	1,6	0,7	2	-	-	0,37
	Na-SWy2	37	-	-	-	-	-
	Ca-SWy2	0,5	0,4	-	1,4	1,4	-

Les expériences de percolation sous pression à l'eau déminéralisée sur Na-MMT, Na-SWy2 et Ca-SWy2 montrent que l'argile Na-SWy2 demeure l'argile la plus étanche, suivie successivement de Ca-SWy2 et Na-MMT. Notons que le pH des expériences de percolations à pH libre a été vérifié et il varie de 7 à 8. Les trois argiles étudiées présentent toutefois d'excellentes propriétés d'étanchéité. La mesure de la déformation axiale au cours du temps montre que l'argile sodique gonfle beaucoup plus que l'argile calcique. Ceci montre le rôle du cation interfoliaire sur la conductivité hydraulique et le gonflement. On sait que le taux de gonflement dépend de la charge du cation et de la concentration ionique entre les couches cristallines de la montmorillonite. Si les cations interfoliaires sont principalement monovalents (par exemple,  $\text{Na}^+$ ), le gonflement osmotique intervient, et la plupart de l'eau dans l'argile est maintenue électrostatiquement entre les couches et reste immobile, l'eau réside dans de petits espaces interstitiels où les voies d'écoulement sont rétrécies et très tortueuses, entraînant une valeur de conductivité hydraulique relativement faible. Cependant, lorsque les cations dans l'espace interfoliaire sont majoritairement multivalents (par exemple,  $\text{Ca}^{2+}$ ), seul le gonflement cristallin intervient, avec au plus quatre couches d'eau dans l'espace interfoliaire, ce qui conduit à une importante réduction du gonflement macroscopique. Par

conséquent, le rétrécissement de l'espace poral est peu important et la conductivité hydraulique qui en résulte est plus élevée (Shackelford *et al.*, 2000).

L'infiltration du plomb et du zinc dans l'argile de synthèse Na-MMT à pH non contrôlé ne montre pas de différence significative de conductivité hydraulique entre les deux métaux. Par contre, on peut voir que ces valeurs obtenues avec les métaux lourds sont légèrement inférieures (d'un facteur deux) à celle enregistrée avec l'eau déminéralisée. Ce résultat a été vérifié aussi avec l'argile Ca-SWy2 infiltrée avec du  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à pH non contrôlé, en comparaison avec l'eau déminéralisée. Les variations de la perméabilité mesurée montrent bien qu'il existe une étroite corrélation entre l'échange cationique et la perméabilité. La fixation du zinc et du plomb, à faible concentration dans les argiles semble améliorer les performances hydrauliques.

L'infiltration du plomb et du zinc dans une argile Ca-SWy2 à pH 5 montre que l'argile Ca-SWy2 conserve ses très bonnes performances hydrauliques en milieu acide. Les valeurs de conductivité hydraulique sont globalement similaires, que ce soit avec percolation de solution de zinc ou de plomb. La valeur de la perméabilité du Ca-SWy2 infiltré au plomb à pH non contrôlé est légèrement inférieure à celle obtenue à pH égal à 5. Dans les travaux de Ghayaza *et al.* (2011), il a été démontré le rôle du tampon ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) dans l'inhibition de l'adsorption des métaux lourds. A cette cause s'ajoute l'effet du pH dans l'adsorption. En effet, il a été démontré dans le chapitre des expériences d'adsorption en batch que l'adsorption du zinc et du plomb est meilleure en milieu neutre qu'en milieu acide à pH 5. Il semble qu'en milieu neutre, l'adsorption des cations est meilleure ce qui joue sur l'arrangement des cations dans l'argile et donc sur la porosité.

Enfin, toutes ces expériences avec les argiles naturelle et synthétique, avec l'eau ou avec les solutions métalliques, à pH libre ou fixé, témoignent de la bonne rétention et des très bonnes performances hydrauliques des argiles étudiées. En effet toutes les valeurs de conductivités hydrauliques calculées avec ces différentes conditions sont inférieures à  $10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ . Ces valeurs restent largement inférieures à la valeur exigée par la réglementation française concernant la conductivité hydraulique de la barrière passive au fond des alvéoles de stockage de déchets qui doit être de  $10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$  pour une épaisseur d'un mètre d'argile.

## 3. Simulation d'un centre de stockage: infiltration d'un lixiviat synthétique

### 3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, l'étude de percolation sous pression des différentes solutions de polluants métalliques dans des montmorillonites échangées a révélé que cette argile, à saturation, offre une perméabilité faible ( $10^{-13}$  à  $10^{-12}$  m s<sup>-1</sup>). Ces valeurs de conductivité hydraulique témoignent des bonnes performances hydrauliques des montmorillonites étudiées. Cependant, bien que nos solutions de polluants métalliques contiennent des sels (CaCl<sub>2</sub> / NaCl) et des molécules organiques (CH<sub>3</sub>COOH / CH<sub>3</sub>COONa), ce système reste simplifié, comparé à la composition réelle du lixiviat des centres de stockage.

En effet, ce lixiviat réel, malodorant, est généralement de composition complexe dépendant de l'alvéole de stockage dont il est issu. Pour un enfouissement récent, le lixiviat biodégradable est caractérisé par un faible pH, chimiquement agressif qui peut augmenter la solubilité de nombreux composés, en particulier des métaux lourds. Ces composés dissous peuvent interagir avec la barrière argileuse et dégrader ses performances chimiques et hydrauliques.

L'objectif de ce travail de recherche consiste à se placer dans des conditions d'une barrière argileuse d'un centre de stockage de déchets percolée par un lixiviat jeune afin d'étudier le comportement hydraulique de la montmorillonite et notamment sa performance en terme d'étanchéité. De plus, des analyses physico chimiques de ce mélange permettront d'étudier son comportement chimique à travers des réactions du lixiviat sur le mélange.

Par conséquent, pour cette étude, on va utiliser un lixiviat synthétique dont la composition est choisie et qui s'approche au maximum d'un lixiviat réel.

### 3.2 Le lixiviat synthétique

Le lixiviat synthétique (LS) utilisé pour les expérimentations est un fluide synthétisé au laboratoire afin de représenter les mêmes caractéristiques physico-chimiques d'un lixiviat jeune d'une installation de stockage de déchets. La composition chimique du lixiviat synthétique utilisé est inspiré du programme de recherche « LIXAR II » (Guyonnet *et al.*, 2003) concernant la composition chimique des lixiviats des déchets ménagers. Ce lixiviat synthétique a été utilisé par Guyonnet *et al.* (2009) et Rosin-Paumier *et al.* (2011). Cette composition a été sélectionnée pour répondre à trois exigences :

- La force ionique de cette solution devait être du même ordre de grandeur que celle d'un lixiviat réel.
- La solution devait être une source de cations susceptibles de s'échanger avec les cations  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  de la bentonite
- La solution devait être suffisamment simple pour permettre une interprétation quantitative des solutions collectées en sortie des œdomètres.

La composition du lixiviat synthétique figure dans le tableau 26. Pour retrouver les concentrations moyennes de plomb et de zinc dans les lixiviats, les cations  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ont été ajoutés simultanément sous forme de nitrate de plomb et de zinc pour être en accord avec les expériences de percolation. Parmi les substances organiques, l'acide acétique et l'acétate de sodium ont été choisis pour servir à la fois de composés organiques et de tampon fixant le pH à 5.

Les concentrations des composants de ce mélange ont été comparées avec les concentrations moyennes des composants des lixiviats réels donnés par l'étude de Christensen *et al.* (2001).

**Tableau 26 Composition chimique du lixiviat synthétique utilisé (LS) comparée avec celle de lixiviats réels**

Concentration (mg/L)	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{COT}^a$
<b>Lixiviat synthétique</b>	1042	665	365	690	720	3474	480	100	2	1441
<b>Lixiviat réel (Christensen <i>et al.</i>, 2001)</b>	10-7200	50-3700	30-15000	70-7700	50-2200	150-4500	8-7750	0,03-1000	0,001-5	30-29000

<sup>a</sup>COT = carbone organique total

Afin d'éviter l'évolution biologique du lixiviat synthétique, celui-ci est préparé en quantité faible et la solution est fréquemment renouvelée. Les hydrocarbures ont une faible solubilité dans l'eau et n'ont pas un effet très important sur la perméabilité des bentonites ; par conséquent ils n'ont pas été introduits dans la composition du lixiviat. Par contre, les cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$  sont particulièrement intéressants car ils influent directement sur le gonflement et la perméabilité de la montmorillonite. Ces cations ont été introduits dans le mélange sous forme de composés chimiques figurant dans le tableau 27.

**Tableau 27 Les composants chimiques du lixiviat synthétique et leurs concentrations en mol/L**

$\text{Ca(OH)}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$	$\text{K(OH)}$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
0,007	0,019	0,01	0,017	0,04
$\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{Pb(NO}_3)_2$	$\text{Zn(NO}_3)_2$
0,005	0,03	0,03	$9,65 \cdot 10^{-6}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$

La solution synthétisée est acide, avec un pH égal à 5,5.

### 3.3 La conductivité hydraulique

Afin de se rapprocher de la réalité correspondant à un site de stockage de déchets, un essai de percolation d'un lixiviat synthétique a été mené dans un grand œdomètre sur une argile Ca-SWy2 en respectant les principales étapes de la mise en place d'une barrière argileuse telle que la surconsolidation et l'hydratation des argiles.

L'essai s'est déroulé en trois phases :

- Consolidation de la poudre avec une pression de 0,5 MPa
- Préhydratation de la montmorillonite en percolant une solution  $\text{CaCl}_2$  à 0,02M sous une pression constante de 0,3 MPa pendant un mois
- Percolation du lixiviat synthétique à une pression constante de 0,3 MPa pendant 100 jours dans la galette Ca-SWy2.

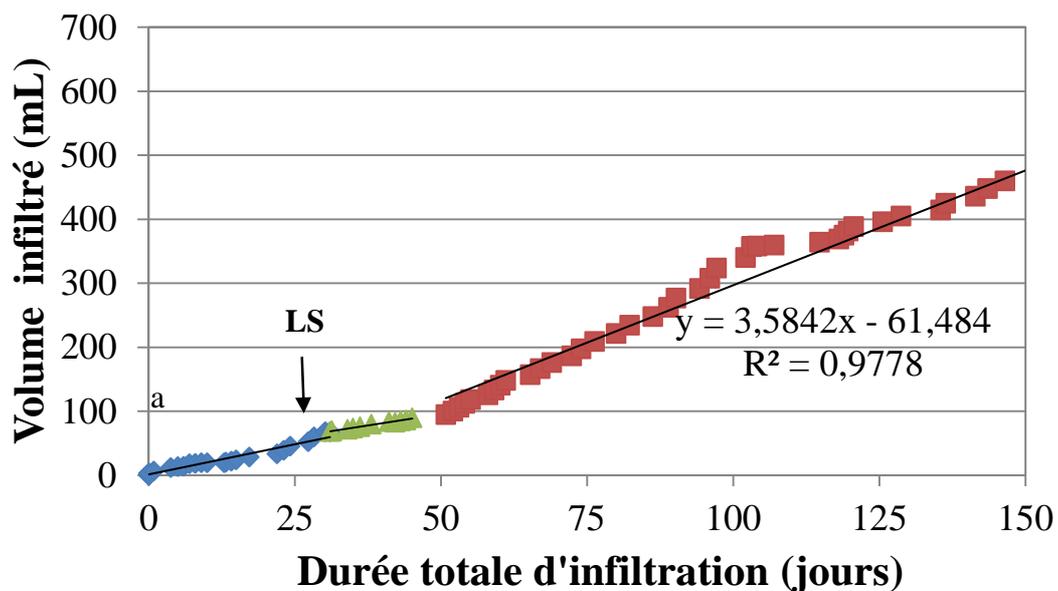


Figure 128 Volume du lixiviat synthétique infiltré en fonction de la durée d'infiltration

La figure 128 du volume infiltré en fonction de la durée d'infiltration de cette expérience montre que la vitesse change en fonction de la nature de la solution infiltrée. Le calcul de la conductivité hydraulique de Ca-SWy2 infiltrée par la solution  $\text{CaCl}_2$  à partir de la pente donne une valeur de  $3,2 \cdot 10^{-12}$  m/s. Après changement de la solution de sel par le lixiviat synthétique, la conductivité hydraulique devient  $2,3 \cdot 10^{-12}$  m/s. Cette perméabilité reste constante pendant 15 jours (points verts, figure 128) puis la vitesse d'infiltration augmente significativement et la conductivité hydraulique atteint  $6 \cdot 10^{-12}$  m/s. Durant les premières heures d'infiltration de la deuxième solution (lixiviat synthétique), le circuit de l'œdomètre contient encore du  $\text{CaCl}_2$ , à laquelle s'ajoute la solution du lixiviat synthétique donc on peut dire que la concentration des composants présents dans le lixiviat subit une dilution.

On remarque que la conductivité hydraulique dépend de la charge en cations de la solution percolée et de la durée de percolation. On constate que la vitesse de percolation diminue quand la solution percolée est diluée ; mais si la solution percolée est plus concentrée, la vitesse de percolation augmente et la conductivité hydraulique aussi. Ce résultat a été vérifié avec les expériences précédentes où on a constaté que la perméabilité de Na-MMT a diminué avec la percolation des solutions de nitrate de plomb et de zinc par rapport à l'infiltration à l'eau déminéralisé (voir tableau 28).

Cependant quand la solution est plus chargée comme le cas du lixiviat synthétique, l'argile semble se saturer en cations et ne peut plus retenir la solution infiltrée amenant une augmentation de la conductivité hydraulique. La déformation axiale calculée pour Ca-SWy2 infiltrée au lixiviat synthétique est de 0,18%. Donc on peut dire que l'argile ne gonfle pas au cours de l'expérience. Une force ionique élevée entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche diffuse et un rapprochement des particules qui coagulent (Allan, 1958 ; Causserand *et al.*, 1997; Penner and Lagaly, 2000). La coagulation des argiles est donc favorisée par l'augmentation de la concentration en sels inorganiques. La floculation est ensuite possible et permet l'augmentation de la taille des particules. En parallèle, la porosité interparticulaire grandit ce qui favorise l'augmentation de la perméabilité.

La présence des ions  $\text{NH}_4^+$  peuvent jouer un rôle important dans la dégradation des performances hydrauliques. En effet, Gautier (2008) a étudié l'infiltration d'une solution  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1mol/L) à travers une smectite SWy2 pendant 1000 heures. La conductivité hydraulique moyenne calculée diminue de  $3 \cdot 10^{-13}$  à  $1,8 \cdot 10^{-11}$  m/s. D'après Gautier, l'infiltration d'ammonium entraîne la perte de propriété de gonflement de la SWy2. Le gonflement macroscopique observé pour cette expérience est quasi nul. Ceci peut être

expliqué par la force ionique élevée du milieu qui favorise la floculation des particules d'argile ce qui augmente sa perméabilité et limite le gonflement.

**Tableau 28 Valeurs de la conductivité hydraulique pour des argiles Na-MMT et Ca-SWy2 percolées par différentes solutions**

	Nature de l'argile	Eau	Métaux lourds					L.S
			à pH libre		à pH fixé à 5			
			Pb	Zn	Pb	Zn	Cu	
Valeurs de K en m/s	Na-MMT	$4 \cdot 10^{-12}$	$1.3 \cdot 10^{-12}$	$1.6 \cdot 10^{-12}$	-	-	$7.7 \cdot 10^{-12}$	
	Ca-SWy2	-	$2.2 \cdot 10^{-13}$	-	$7.7 \cdot 10^{-13}$	$4.8 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-12}$	

### 3.4 Analyse du solide par imagerie MEB et microsonde électronique

Les analyses par imagerie MEB de la galette Ca-SWy2 après infiltration du lixiviat synthétique montrent les mêmes résultats observés avec la solution de  $Pb(NO_3)_2$  ou  $Zn(NO_3)_2$  à pH 5. La galette présente de larges fissures horizontales au milieu de la galette suivies de petites fissures horizontales. Ces résultats sont présentés en annexes (annexe 1).

Les cartographies de la fixation du plomb, du zinc, d'aluminium, du silicium, du magnésium et du sodium dans la galette Ca-SWy2 infiltrée par le lixiviat synthétique montrent une répartition homogène des cations tout au long de la galette (voir annexe 2).

# Chapitre 7

## La modélisation du transport unidimensionnel du lixiviat

---

### 1. La modélisation du transport unidimensionnel de l'infiltration du lixiviat dans les cellules œdométriques

L'objectif de cette étude est de comparer les résultats des expériences d'infiltration sous pression de nitrate de plomb ou de zinc avec la modélisation. Ce travail a été effectué en collaboration avec Mr. Christophe Tournassat du BRGM Orléans.

Le but de ce travail est de pouvoir modéliser la percolation des polluants métalliques à travers la galette d'argile dans les cellules œdométriques réalisée au laboratoire, Dans ce chapitre, on va utiliser les données expérimentales des essais de percolation sous pression sur la montmorillonite calcique Ca-SWy2 présentés dans le chapitre précédent. Les simulations sont réalisées à l'aide du code de calcul PHREEQC qui permet de simuler de manière couplée différents mécanismes tels que :

- Le transfert des solutés le long d'une colonne unidimensionnelle, par advection (transport par l'eau mobile) et diffusion- dispersion (transferts liées aux gradients de concentration),
- Les réactions de spéciation chimique en solution, de précipitation/dissolution, d'échange cationique et de complexation de surface.

L'objectif de cette étude est de comparer les résultats des expériences d'infiltration sous pression de nitrate de plomb ou de zinc avec la modélisation. Ce travail a été effectué en collaboration avec Mr. Christophe Tournassat du BRGM Orléans.

## 1.1. Paramètres de transport

### 1.1.1 Le logiciel :

PHREEQC a la capacité de modéliser plusieurs processus de transport à une dimension: la diffusion, l'advection, et la dispersion. Le code permet également de réaliser des calculs de transport avec considération de zones stagnantes grâce à la considération d'une double porosité (Parkhurst and Appelo, 1999). Pour cette étude, on s'intéresse aux trois premiers processus car notre système est en infiltration dynamique continue.

### 1.1.2 L'équation d'advection-dispersion-réaction

La conservation de la masse d'une substance chimique qui est transportée donne l'équation d'advection-dispersion-réaction suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1)$$

où C est la concentration dans la solution (moles/kg H<sub>2</sub>O),

t est le temps (s),

v est la vitesse d'écoulement de l'eau des pores (m/s),

x est la distance (m),

D<sub>L</sub> est le coefficient de dispersion hydrodynamique (m<sup>2</sup>/s) :

$$D_L = D_e + \alpha_L v \quad (2)$$

avec D<sub>e</sub> le coefficient de diffusion effectif, et α<sub>L</sub> la dispersivité (m),

et q est la concentration dans la phase solide (exprimée en moles/kg H<sub>2</sub>O dans les pores).

Le terme  $-v \frac{\partial C}{\partial x}$  représente le transport advectif, le terme  $D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  représente le transport dispersif, et  $\frac{\partial q}{\partial t}$  est le changement de la concentration dans la phase solide en raison des réactions (q dans les mêmes unités que C).

- **L'advection**, en chimie, est un mécanisme de transport d'une substance, ou une propriété conservée, par un liquide, en raison du mouvement du liquide dans une direction particulière. Rappelons que dans l'équation d'advection-dispersion-réaction le terme  $-v \frac{\partial C}{\partial x}$  représente le transport advectif, donc, comme on peut le constater, le transport advectif est directement lié à la vitesse.
- **La diffusion** décrit la propagation des particules à travers le mouvement aléatoire des régions les plus concentrées vers les régions de faible concentration. Le concept de diffusion est lié à celui du transfert de masse conduit par un gradient de concentration.

L'hypothèse simplificatrice habituelle est que  $v$  et  $D_L$  sont les mêmes pour toutes les espèces de solutés de sorte que  $C$  peut être la concentration totale dissoute d'un élément, (c'est-à-dire la somme de l'ensemble des espèces en solution, y compris toutes les espèces d'états redox différents).

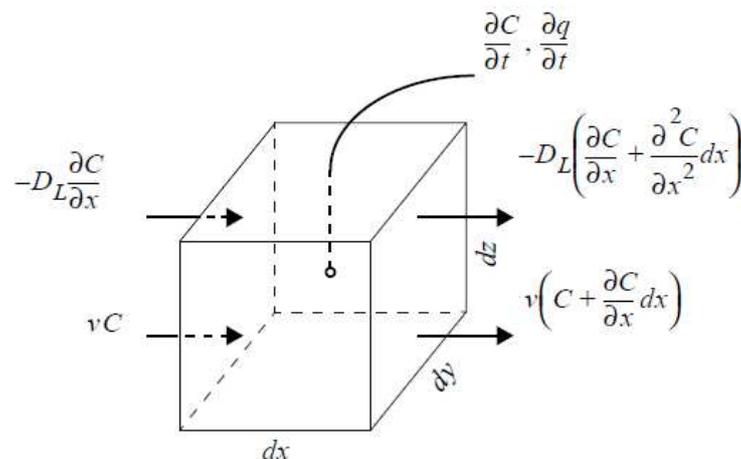
**Le nombre de Peclet (Pe) :** Il représente le rapport entre le transfert par convection et le transfert par diffusion. Il est calculé ainsi :

$$Pe = \frac{(\text{épaisseur de la galette} \times \text{vitesse de pore})}{\text{coefficient de diffusion } D_e} \quad (3)$$

On note vitesse de pore la vitesse de la solution dans les pores.

si  $Pe < 1$ , le transport de matière est essentiellement assuré par la convection

si  $Pe > 1$ , c'est la diffusion qui est dominante,



**Figure 129** Termes utilisés dans l'équation d'advection-dispersion-réaction (d'après Parkhurst and Appelo, 1999)

Le principe est d'injecter une solution de traceur inerte à travers une colonne avec une concentration  $c=c_0$ . La ligne qui correspond à la solution du traceur se déplacera avec la vitesse moyenne du flux d'eau dans la colonne, et simultanément elle se disperse telle qu'elle est illustrée dans la figure 130. Dans la figure, les concentrations sont réparties de 0 à 1 en divisant toutes les valeurs avec  $C_0$ , les concentrations sont calculées en intégrant l'équation ... pour  $dq=0$ , l'équation 1 devient ainsi :

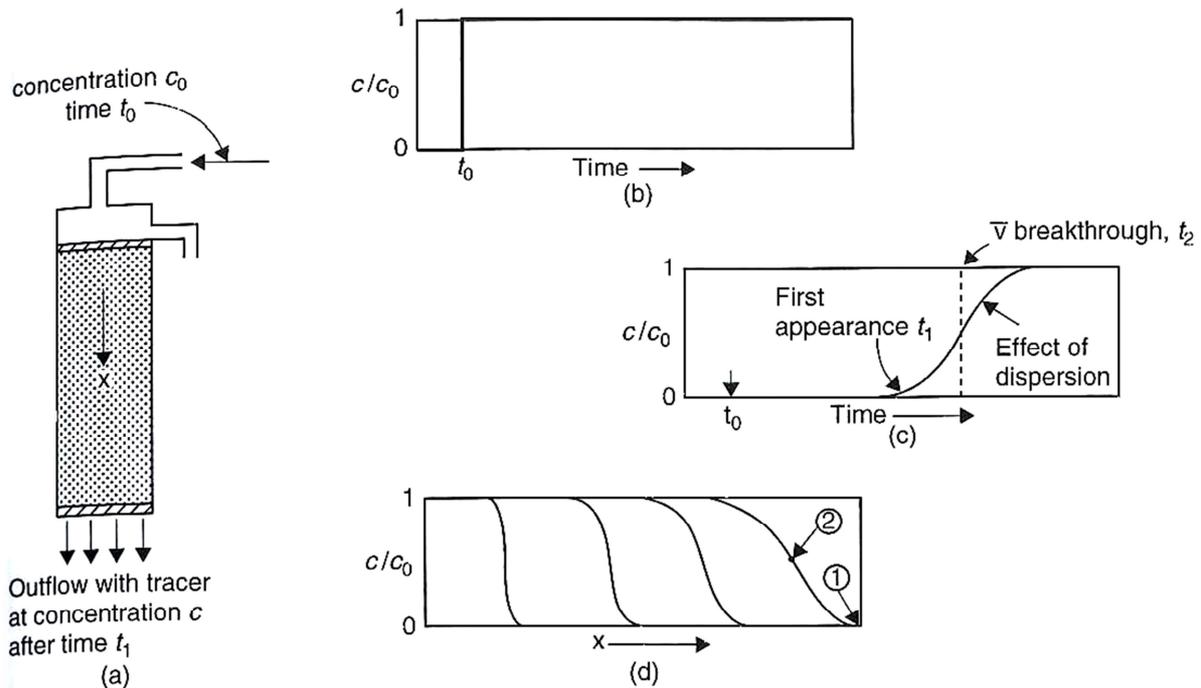
$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_x = -v \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_t + D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right)_t \quad (4)$$

Pour faciliter le calcul, on prend une colonne infinie et une concentration initiale différente de 0 :

$$C = C_i \quad \text{pour } x > 0, t=0 \quad \text{et} \quad \text{pour } x = +\infty, t > 0$$

$$C = C_0 \quad \text{pour } x \leq 0, t=0 \quad \text{et} \quad \text{pour } x = -\infty, t > 0$$

$C_i$  est une concentration de la solution initiale différente de 0.



**Figure 130** Dispersion longitudinale du traceur à travers une colonne d'un milieu poreux (modifié d'après Appelo and Postma, 2005), (a) Colonne avec flux stable et provision continue de traceur après un temps  $t_0$ , (b) apport du traceur par une fonction du type créneau ; (c) concentration relative du traceur en sortie de la colonne (la ligne pointillée indique le temps de sortie du traceur en l'absence de dispersion/diffusion et la ligne continue illustre l'effet de la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire) ; (d) profil de concentration dans la colonne à plusieurs temps croissants

## 2. Détermination des paramètres

### 2.1 Protocole expérimental

Dans cette étude, l'ion  $\text{Cl}^-$  a été choisi comme traceur inerte sans retard (Van Loon et al. 2003) pour suivre la concentration de la solution en amont et en aval de la colonne en fonction du temps. Pour ce faire, une expérience d'infiltration a été réalisée sur une argile calcique infiltrée avec une solution de  $\text{CaCl}_2$  à 0,02 mol/L sous deux valeurs de pression différentes, 0,3 et 0,5 MPa respectivement, afin d'obtenir deux vitesses d'infiltration. L'argile a été tout d'abord percolée à 0,3 MPa par une solution de  $\text{CaNO}_3$  à 0,02 mol/L tamponnée à pH 5 à l'aide d'une solution acide acétique/acétate de sodium pour hydrater l'argile et la saturer avec le calcium. Cette phase a duré 27 jours, ensuite,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a été remplacé par  $\text{CaCl}_2$  et l'infiltration a duré 60 jours. À la fin de cette percolation, les mêmes étapes ont été refaites en

augmentant la pression à 0,5MPa. Durant toute l'expérience d'infiltration, les tubes des solutions en sortie en été récoltés et les chlorures ont été analysés au chlorimètre.

## 2.2 Définition des paramètres à inclure dans le modèle

**Le volume final de la galette d'argile, noté  $V_f$**  : la cellule œdométrique a un diamètre de 40 mm et la galette d'argile a une épaisseur finale (à la fin de l'expérience) de 5,78 mm, ce qui donne un volume final de la galette de 7263 mm<sup>3</sup>. On appelle x la distance de la cellule que traversera la solution infiltrée (figure 130).

**Le volume de la galette d'argile « sèche », noté  $V_s$**  : avant toute expérience d'infiltration, l'argile est séchée à 40°C afin d'avoir la même teneur en eau. Le volume de la galette d'argile « sèche » correspond au volume de l'argile préalablement séchée à 40°C et mise dans la cellule œdométrique avant infiltration. Ce volume est calculé à partir de l'équation suivante :

$$V_s = m_s \cdot \frac{(1 - \omega_s)}{d_s} \quad (5)$$

où  $V_s$  est le volume de la galette d'argile « sèche »,  $m_s$  la masse de l'argile sèche,  $\omega_s$  la teneur en eau de l'argile sèche, et  $d_s$  la densité de l'argile sèche.

Dans cette expérience, le volume de la galette d'argile « sèche » est égal à 2344 mm<sup>3</sup>. Ce paramètre nous permettra de calculer le volume d'eau final dans la galette en sortie, qui est égal à la différence entre le volume final de la galette d'argile et le volume de la galette d'argile sèche.

**La porosité totale finale  $\Phi$**  : elle peut être calculée à partir du volume final de l'argile et du volume de l'argile sèche.

$$\Phi = \frac{V_f}{V_s} \quad (6)$$

**La section efficace  $S_e$**  : elle est définie comme la section de la galette remplie réellement par les grains d'argile sans tenir compte du volume du vide entre les grains,

$$S_e = S \times \Phi \quad (7)$$

avec S la section de la galette

**Le débit de l'infiltration Q** : le débit est calculé à partir de la pente de la courbe du volume infiltré en fonction de la durée totale d'infiltration.

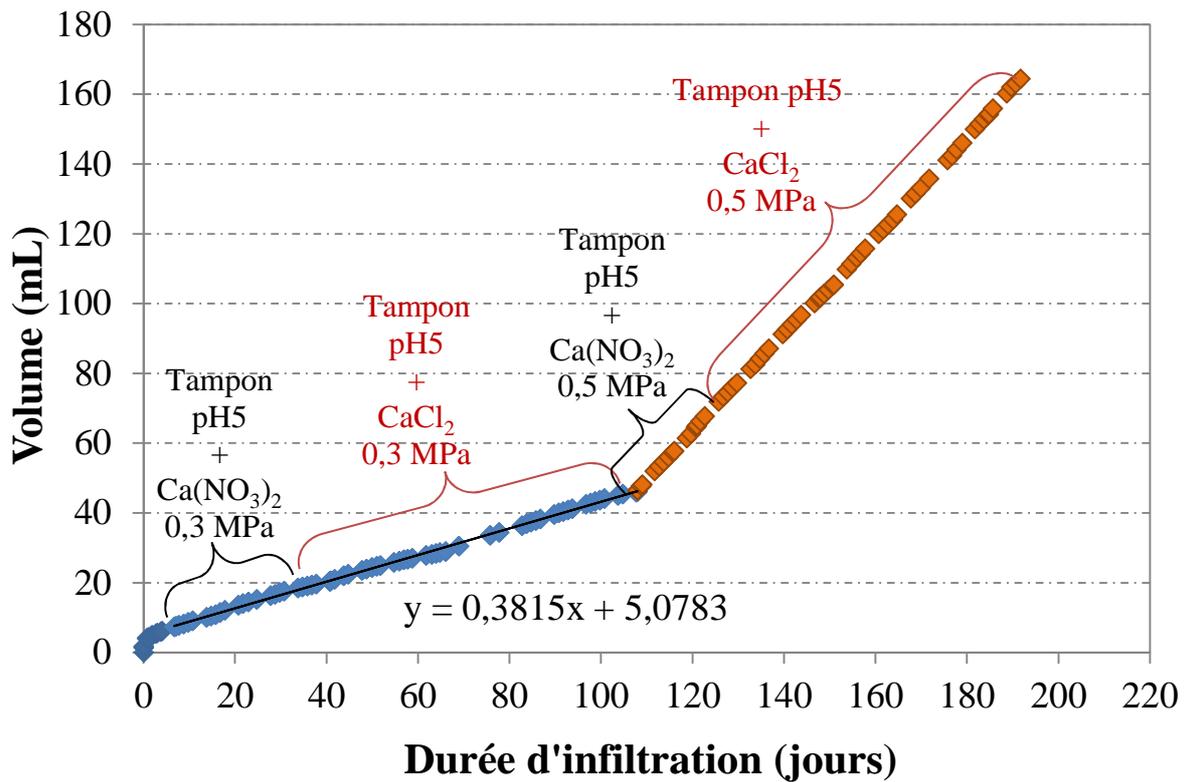


Figure 131 Volume de la solution infiltrée en fonction de la durée d'infiltration dans Ca-SWy2

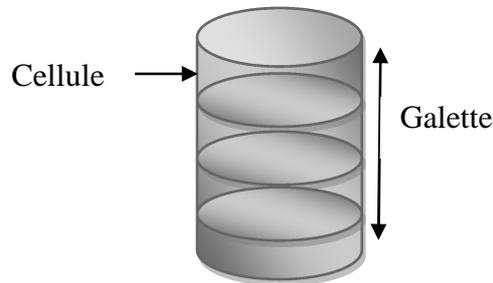
D'après la figure 131, pour une infiltration sous une pression de 0,3 MPa, la courbe de tendance linéaire affiche une équation  $y=0,381x+5,07$ . On peut en déduire que la vitesse d'infiltration est de 0,381 mL/jour ce qui nous donne un débit de  $4,41 \cdot 10^{-6}$  mL/s.

Après avoir infiltré les solutions à 0,3 MPa, la pression a été augmentée jusqu'à 0,5MPa pour avoir deux vitesses de pression pour un même système. Le flux doit être proportionnel à la pression selon la loi de Darcy ( $u = -\frac{K}{\mu} \Delta p$ ) ou  $u$  est la vitesse d'écoulement et  $\nabla p$  est le gradient de la pression. Si la pression a augmenté 1,6 fois, le débit doit être de  $7,31 \cdot 10^{-6}$  mL/s or dans cette expérience, à pression 0,5MPa, on obtient  $1,6 \cdot 10^{-5}$  mL/s. On peut en déduire qu'à cette pression l'écoulement n'est pas de type Darcien.

**Le flux de la section efficace F (en mm/s) :** il peut être calculé à partir du débit et de la section efficace comme suit :

$$F = \frac{Q}{S_e} \quad (8)$$

**Les mailles ou les cellules « cells » :** la galette d'argile va être partagée en plusieurs cellules ou mailles. Le nombre de mailles va conditionner la longueur de la maille ( $x_m$ ) qui est égale au rapport de la longueur finale de la galette sur le nombre de mailles.



**Le débit dans une maille  $Q_m$  :** il peut être calculé à partir du volume poral de la maille et le nombre de mailles comme suit :

$$Q_m = \text{Volume poral de la maille} \times \text{nombre de mailles} \quad (9)$$

$$\text{Où Volume poral de la maille} = \frac{\text{débit total } Q}{\text{Volume d'eau final}} \quad (10)$$

Le temps nécessaire pour le passage de l'eau d'une maille à la suivante, appelé « time step » : il est égal à l'inverse de  $Q_m$ , soit

$$\text{time step} = \frac{1}{Q_m} \quad (11)$$

**La vitesse d'écoulement de l'eau des pores  $v$  :** elle est exprimée en (m/s) et peut être calculée à partir du rapport de la longueur de la maille sur le time step,

$$v = \frac{x_m}{\text{time step}} \quad (12)$$

**La dispersivité  $\alpha_L$  :** elle est exprimée en mètre et est obtenue par le rapport du coefficient de dispersion dynamique sur la vitesse d'écoulement de l'eau des pores, soit

$$\alpha_L = \frac{D_L}{v} \quad (13)$$

Le coefficient  $\alpha_L$  est obtenu par la modélisation de la courbe de la concentration du traceur en sortie ( $\text{Cl}^-$  dans notre cas) en fonction du temps. Il s'agit de jouer sur la valeur de  $D_L$  jusqu'à obtenir la meilleure corrélation entre la courbe expérimentale et la courbe modélisée. La figure 132 de la concentration du chlore en fonction de la durée d'infiltration montre les points expérimentaux (losanges bleus) obtenus par la mesure de la concentration du  $\text{Cl}^-$  dans le lixiviat de l'expérience d'infiltration sous pression de 0,3 MPa. La courbe modélisée en trait rouge continu reproduit bien nos données expérimentales. Cette courbe est obtenue pour une valeur de dispersivité  $\alpha_L$  de  $4,5 \cdot 10^{-4}$  m.

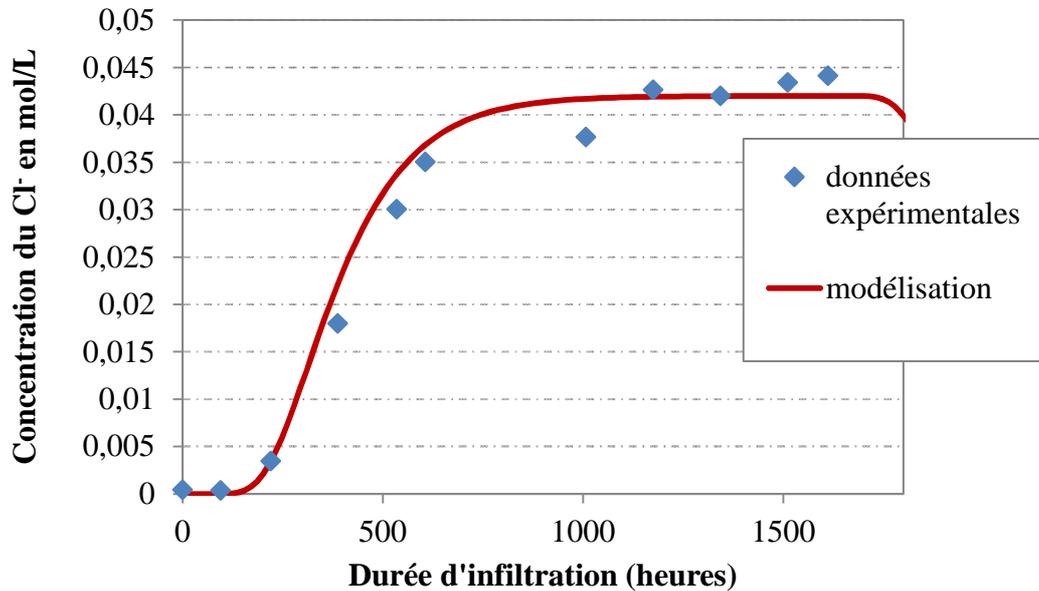


Figure 132 Concentration des chlorures ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la durée d'infiltration.  $\blacklozenge$  : données expérimentales, trait rouge continu : courbe modélisée obtenue avec  $\alpha_L=4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

Ce modèle est obtenu en supposant que la diffusion n'intervient pas dans l'infiltration du Cl<sup>-</sup> dans la galette d'argile. Ce modèle reste simpliste étant donné qu'il ne tient pas compte des interactions possibles entre l'argile et le lixiviat comme l'adsorption et la diffusion.

L'effet de l'interaction de la solution infiltrée avec l'argile

**Intervention de l'adsorption :** pour faire intervenir l'adsorption sur l'argile, il faut tout d'abord ajouter la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile. On sait que la CEC de l'argile calcique Ca-SWy2 est de  $0,83 \pm 0,01 \text{ mol}_c/\text{kg}$ . De plus, il est indispensable d'ajouter les phénomènes de complexation de surface déterminés par les sites forts et les sites faibles de l'argile (tableau 29).

Tableau 29 Nombre de sites forts et faibles dans l'argile Ca-SWy2 en mol/kg

Types de sites	Capacités ( $\text{mol.kg}^{-1}$ )
Nombre de sites forts $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Nombre de sites faibles 1 $\equiv\text{S}^{\text{W1}}\text{OH}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Nombre de sites faibles 2 $\equiv\text{S}^{\text{W2}}\text{OH}$	$4 \cdot 10^{-2}$

## L'effet de l'advection et la diffusion

Dans nos expériences d'infiltration sous pression, les polluants peuvent être transportés sous l'effet la vitesse d'infiltration comme ils peuvent aussi diffuser dans la galette d'argile. La question qui se pose est: quel est le phénomène dominant dans l'infiltration des polluants à travers la galette d'argile ?

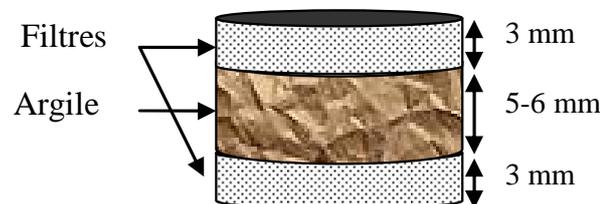
### 2.3 Essai de modélisation avec le transport advectif et convectif (diffusif)

Dans nos expériences de percolation, la solution se déplace selon au moins deux gradients : (1) la pression hydrostatique qui assure le transfert de l'ensemble « solvant + soluté » et qui correspond à de l'advection simple et (2) la diffusion (la convection) chimique qui permet le transfert des espèces dissoutes.

#### La porosité des filtres

Dans la simulation précédente (figure 132), pour le calcul de l'épaisseur de la galette (x), seule l'épaisseur de l'argile a été prise en compte. Cependant dans notre expérience, la galette d'argile est bornée en haut et en bas par des filtres en bronze fritté, chacun ayant une épaisseur de 3 mm. Ces filtres sont sous forme de disques poreux et cette porosité peut influencer sur la vitesse d'infiltration des lixiviats dans la cellule œdométrique (figure 133). Il est donc indispensable de prendre en compte la surface et la porosité des filtres dans notre simulation. La porosité des filtres a été calculée à partir du volume théorique des filtres (2,11 m<sup>3</sup>) et la densité du bronze (8810 kg/m<sup>3</sup>) qui donnent le poids théorique des filtres (0,018 kg). La différence entre le poids calculé et le poids mesuré (0,010 kg) donne la masse du vide (0,0078 kg).

La porosité des filtres est égale à 0,4.



La porosité dynamique ou porosité non interfoliaire peut être calculée ainsi :

$$\text{porosité dynamique} = \frac{\text{volume d'eau final} - \text{volume d'eau interfoliaire}}{\text{volume théorique de la galette}} \quad (15)$$

La surface spécifique des montmorillonites est estimée à  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  d'argile ; pour un seul feuillet d'argile, elle est de moitié ( $375 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Dans un feuillet de montmorillonite, on peut obtenir 3 couches d'eau ( $9\text{\AA}$ ). Dans ce cas la porosité interfoliaire est de  $3,38 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{g}$ . Le volume d'eau interfoliaire est donc de  $3,38 \cdot 10^{-4} \text{ L/g}$ .

Le volume théorique de la galette est calculé à partir de la surface et le diamètre de la cellule œdométrique dans laquelle se loge la galette d'argiles (égale à  $0,00125 \text{ m}^2$ ).

Dans notre expérience la porosité dynamique est égale à 0,4.

**La vitesse de pore dans la galette d'argile:** exprimée en m/s, elle peut être calculée à partir de l'équation :

$$\text{vitesse de pore} = \frac{\text{débit total } Q}{\text{séction théorique } X \text{ porosité dynamique}} \quad (16)$$

Dans notre cas, la vitesse de pore est égale à  $8,8 \cdot 10^{-9} \text{ m/s}$ ,

**Le coefficient de diffusion  $D_e$  dans l'argile:** dans cette simulation, la valeur de  $D_e$  est prise de la littérature d'après Tournassat and Appelo (2011) qui ont modélisé le transport de  $\text{Cl}^-$  dans une montmorillonite sodique. Cette valeur de  $D_e$  est de  $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .

**Le coefficient de diffusion dans les filtres :** pour simplifier le système, la valeur de  $D_e$  dans les filtres a été prise égale à  $D_e$  dans les argiles.

**Le coefficient de dispersion équivalent dans l'argile:** ce coefficient est calculé à partir de la vitesse du pore et le coefficient de diffusion des argiles selon l'équation :

$$\text{coefficient de dispersion} = \frac{D_e}{\text{vitesse de pore}} \quad (17)$$

Après avoir défini tous ces paramètres, on choisit le nombre de cellules pour partager la galette d'argile. Ce nombre permet de déterminer ensuite l'épaisseur de chaque cellule d'argile.

**Le volume d'eau dynamique de la cellule d'argile :** il est calculé à partir de la section efficace de la galette, l'épaisseur de la cellule et la porosité dynamique dans l'argile selon l'équation :

$$\text{Volume d'eau dynamique} = \text{section de la galette } x \text{ épaisseur de la cellule } x \text{ porosité dynamique} \quad (18)$$

Ce volume est exprimé en L.

**Le volume d'eau dynamique de la cellule des filtres :** la valeur calculée pour le volume dynamique de la cellule d'argile est supposée la même que pour celui de la cellule des filtres. Cette valeur nous permet de calculer l'épaisseur d'une seule cellule du filtre exprimée en m.

**Le nombre de cellules des filtres :** il peut être calculé par l'épaisseur totale des filtres et l'épaisseur d'une seule cellule du filtre.

$$\text{le nombre de cellule} = \frac{\text{épaisseur totale des filtres}}{\text{épaisseur d'une seule cellule du filtre}} \quad (19)$$

**Le temps nécessaire pour le passage d'une maille d'argile à la suivante, noté « time step » :** il est calculé à partir de l'épaisseur de la cellule d'argile et la vitesse de pore comme suit :

$$\text{time step} = \frac{\text{épaisseur de la cellule}}{\text{vitesse de pore}} \quad (20)$$

Après avoir défini les paramètres physiques, il faut définir les paramètres chimiques tels que la composition chimique des solutions d'entrée, leur pH (tableaux 30 et 31) et leurs interactions avec l'argile. Il faut également définir la capacité d'échange cationique et les sites de complexation de surface, comme décrit dans le tableau précédent (tableau 29)

**Tableau 30 Composition chimique et pH de la solution Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tamponnée à pH 5**

	Concentrations des espèces chimiques de la solution d'entrée en mmol/L				
pH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
5	40	0	40	20	30

**Tableau 31 Composition chimique et pH de la solution CaCl<sub>2</sub> tamponnée à pH 5**

	Concentrations des espèces chimiques de la solution d'entrée en mmol/L				
pH	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
5	0	44	40	22	30

Tableau 32 Résumé des paramètres physiques influençant le modèle

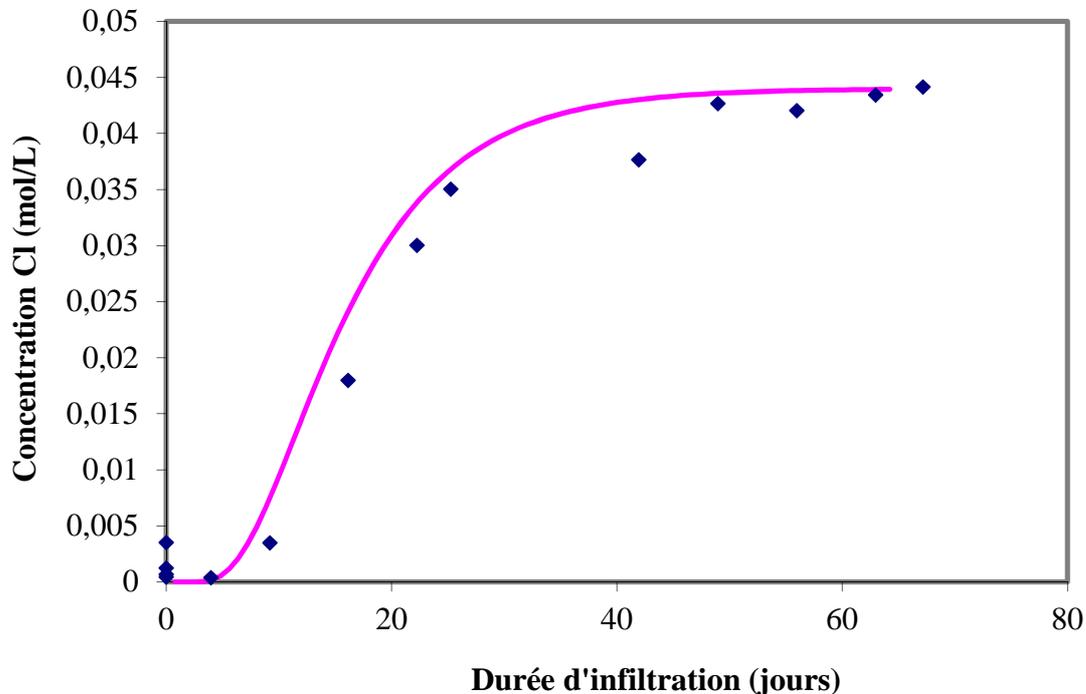
Paramètres	Valeurs	Unités
Nombre de Peclet	<b>3,32</b>	
"Débit"	4,42E-09	L/s
Section de la galette	1,26E-03	m <sup>2</sup>
Porosité de l'argile	0,60	
Porosité "dynamique"	0,40	
Porosité des filtres	0,40	
Vitesse de pore	<b>8,79E-09</b>	m/s
<b>Coefficient de diffusion dans l'argile</b>		
	2E-11	m <sup>2</sup> /s
<b>Coefficient de diffusion dans les filtres</b>		
	<b>2E-11</b>	m <sup>2</sup> /s
<b>Coefficient de dispersion équivalent dans l'argile</b>		
	<b>2,27E-03</b>	
<b>Coefficient de dispersion équivalent dans les filtres</b>		
	<b>2,27E-03</b>	
<b>Epaisseur de la galette</b>		
	0,00732	m
<b>Nombre de cellules pour la galette</b>		
	27	
<b>Epaisseur des cellules pour la galette d'argile</b>		
	<b>0,00027</b>	m
<b>Volume d'eau "dynamique" de la cellule d'argile</b>		
	<b>1,36E-04</b>	L
<b>Epaisseur des filtres</b>		
	0,003	m
<b>Nombre de cellules pour les filtres</b>		
	11	
<b>Epaisseur des cellules pour les filtres</b>		
	2,71E-04	m
<b>Volume d'eau "dynamique" de la cellule du filtre en</b>		
	1,36E-04	L
<b>Pas de temps max des périodes de transport diffusif</b>		
	<b>1225</b>	s
<b>Pas de temps choisi</b>		
	<b>308</b>	s
<b>Temps nécessaire pour passer d'une cellule à l'autre</b>		
	<b>30831</b>	s
<b>Nombre de périodes de transport advectif</b>		
	80	
<b>Nombre de pas de temps diffusif dans une période advective</b>		
	100	

\* : les nombres en gras sont des paramètres qui ont été calculés, les nombres normaux sont fixes selon les conditions expérimentales.

## 2.4 Résultats de la modélisation

La courbe de la concentration du chlore en fonction de la durée d'infiltration montre le résultat de notre simulation en ajoutant l'effet de la diffusion à l'advection dans notre modèle (figure 134). On remarque que le modèle représente bien les données expérimentales. On peut dire que le modèle est maintenant validé. Bien que la première simulation semble bien reproduire les points expérimentaux (figure 132), elle ne tient pas compte des phénomènes physico-

chimiques qui se déroulent dans la cellule œdométrique. En effet avec la simulation du transport diffusif et advectif, on obtient une simulation qui représente mieux le transport réel de la solution dans la cellule.



**Figure 133** Concentration des chlorures ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la durée d'infiltration (jours).  $\blacklozenge$  : Données expérimentales, trait continu : courbe modélisée avec prise en compte du transport couplant advection et diffusion

### Effet du coefficient de diffusion $D_e$

Cette simulation vise à étudier l'influence du coefficient de diffusion sur l'infiltration des chlorures dans la cellule œdométrique. Pour ce faire, tous les paramètres restent fixes sauf le coefficient de diffusion qui a été divisé par 3:  $D_e$  devient alors égal à  $6 \cdot 10^{-12}$  m/s. Le nombre de Peclet change aussi et devient  $Pe=10,73$ . La courbe de concentration des chlorures en fonction de la durée de l'infiltration montre que le modèle représente moins bien les données expérimentales (figure 135). La pente de la courbe devient plus raide. Durant les vingt premiers jours d'infiltration, on remarque que la courbe modélisée est bien représentative des données expérimentales. Par contre, au delà de cette durée, le modèle estime que la concentration du chlore en sortie est supérieure à la quantité réelle obtenue expérimentalement, c'est-à-dire que le chlore sort plus rapidement dans notre modèle où le coefficient de diffusion a été augmenté. On peut en conclure que le coefficient de diffusion est un paramètre important qu'il ne faut pas négliger dans la modélisation du transport unidimensionnel.

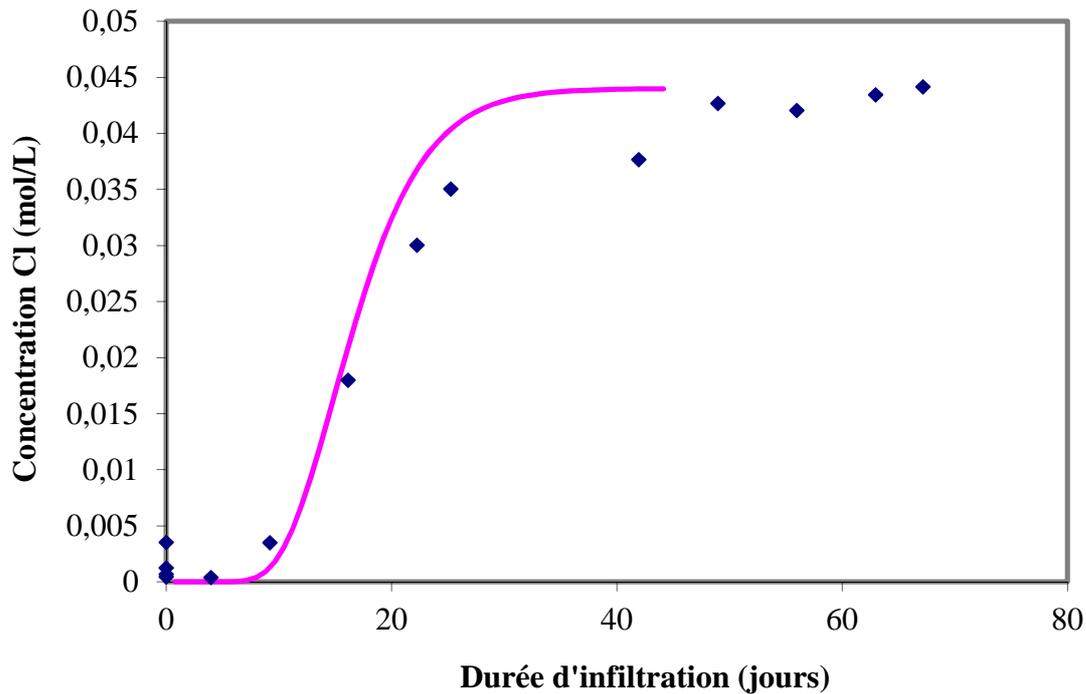


Figure 134 Concentration des chlorures ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en fonction de la durée d'infiltration (jours).  $\blacklozenge$  : Données expérimentales, trait continu : courbe modélisée avec  $Pe=10,73$

### 3. Simulation des expériences d'infiltration sous pression dans les cellules œdométriques

Après avoir défini les paramètres importants pour modéliser l'infiltration du traceur  $\text{Cl}^-$  dans les argiles, nous nous sommes intéressées à la modélisation de l'infiltration des polluants métalliques (Zn et Pb) dans les mêmes conditions de nos expériences d'infiltration sous pression dans les cellules œdométriques.

#### 3.1 Conditions expérimentales

Rappelons que les dernières expériences d'infiltrations sous pression ont été réalisées avec une argile calcique Ca-SWy2 tamponnée à pH 5 pour simuler les conditions d'un stockage jeune. La concentration de la solution de polluant métallique ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) est de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Le but de ce travail est de reproduire ces expériences par modélisation géochimique afin de comparer les résultats expérimentaux avec le modèle.

## **3.2 Simulation de l'infiltration du zinc dans les cellules œdométriques**

### **3.2.1 La démarche**

Pour simuler l'infiltration du zinc, on a eu recours aux paramètres physiques déjà définis pour la simulation de l'infiltration des chlorures dans Ca-SWy<sub>2</sub>. Il suffit de changer les paramètres à calculer en fonction de la durée de l'expérience (tableau 33). Dans cette simulation, on a choisi une durée de 222 jours.

Tableau 33 Résumé des paramètres physiques influençant le modèle pour simuler l'infiltration du zinc

Paramètres	Valeurs	Unités
Nombre de Peclet	3,23	
"Débit"	4,43E-09	L/s
Section de la galette	1,26E-03	m <sup>2</sup>
Porosité de l'argile	0,60	
Porosité "dynamique"	0,40	
Porosité des filtres	0,40	
Vitesse de pore	8,81E-09	m/s
<b>Coefficient de diffusion dans l'argile</b>		
	2E-11	m <sup>2</sup> /s
<b>Coefficient de diffusion dans les filtres</b>		
	2E-11	m <sup>2</sup> /s
<b>Coefficient de dispersion équivalent dans l'argile</b>		
	2,27E-03	
<b>Coefficient de dispersion équivalent dans les filtres</b>		
	2,27E-03	
<b>Epaisseur de la galette</b>		
	0,00732	m
<b>Nombre de cellules pour la galette</b>		
	39	
<b>Epaisseur des cellules pour la galette d'argile</b>		
	0,00018769	m
<b>Volume d'eau "dynamique" de la cellule d'argile</b>		
	9,43E-05	L
<b>Epaisseur des filtres</b>		
	0,003	m
<b>Nombre de cellules pour les filtres</b>		
	16	
<b>Epaisseur des cellules pour les filtres</b>		
	1,88E-04	m
<b>Volume d'eau "dynamique" de la cellule du filtre en</b>		
	9,43E-05	L
<b>Pas de temps max des périodes de transport diffusif</b>		
	587	s
<b>Pas de temps choisi</b>		
	426	s
<b>Temps nécessaire pour passer d'une cellule à l'autre</b>		
	21296,7	s
<b>Nombre de périodes de transport advectif</b>		
	900	
<b>Nombre de pas de temps diffusif dans une période advective</b>		
	50	

Après avoir défini les paramètres physiques, il faut définir les paramètres chimiques. Il faudra d'abord tamponner l'argile à pH 5. On utilise la même solution tampon utilisée précédemment (tableau 31). Ensuite, il faut définir la solution infiltrée résumée dans le tableau 34.

Tableau 34 Composition chimique et pH de la solution Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tamponnée à pH 5

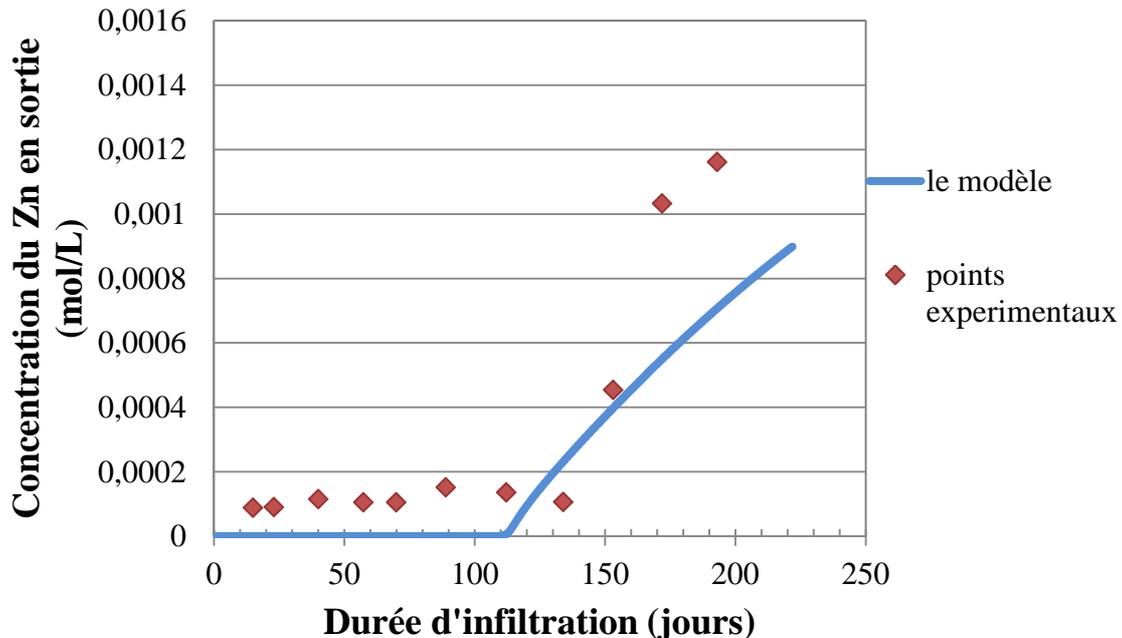
pH	Concentrations des espèces chimiques de la solution d'entrée en mmol/L					
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
5	40	0	40	20	30	2

A ces paramètres s'ajoutent les constantes d'échanges et de complexation de surface du Zn dans l'argile Ca-SWy2 déjà définie dans Bradury and Baeyens (1999).

### 3.2.2 Le résultat

#### *Première simulation*

La simulation de l'infiltration sous pression du zinc dans l'argile Ca-SWy2 est représentée dans la courbe suivante (figure 136).



**Figure 135** Concentration du Zn dans le lixiviat en sortie (mol/L) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Points expérimentaux ; trait bleu : le modèle (1ère simulation)

La figure (136) montre en bleu le résultat de la modélisation géochimique et les losanges rouges représentent les concentrations du zinc mesurées dans le lixiviat par SAA à la fin de l'expérience d'infiltration. On remarque que le modèle reproduit bien l'allure de la courbe expérimentale. L'écart entre valeur expérimentale et valeur calculée est au maximum de 0,0004 mol/L. Cette modélisation est en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux. Cependant, la simulation estime que le zinc arrive plus tôt à la sortie des œdomètres. En effet le modèle indique que le zinc sort au bout de 113 jours alors qu'expérimentalement le zinc sort plus tard, au bout de 134 jours.

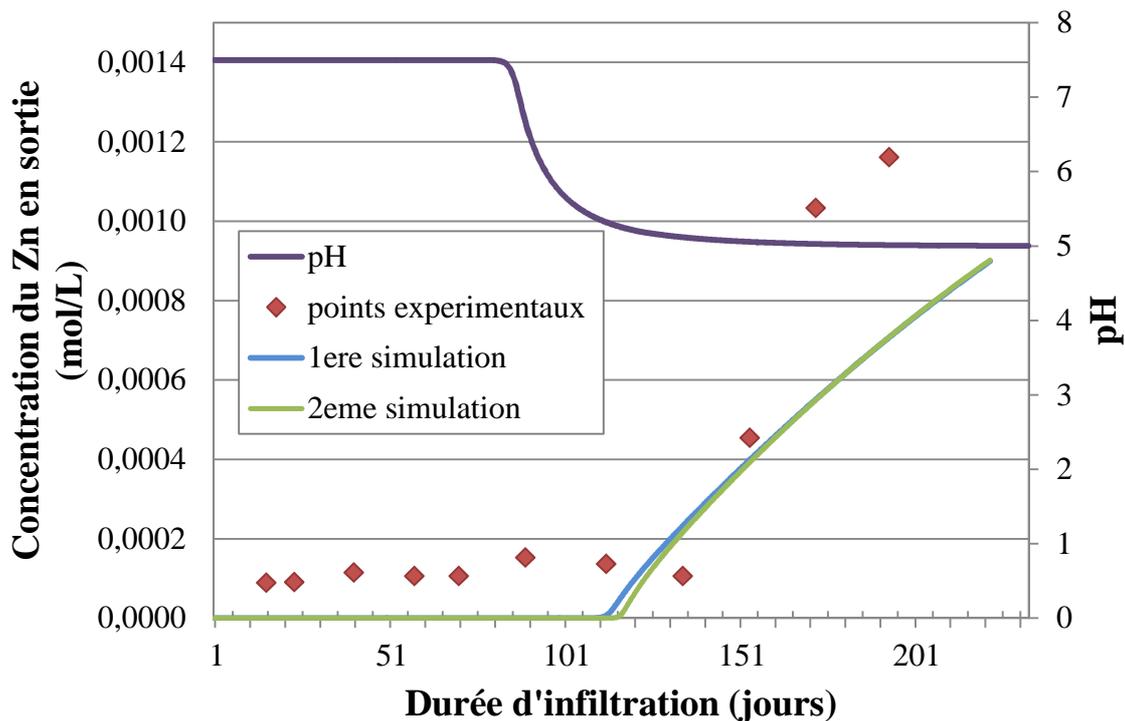
Ce retard peut être dû à la modification du pH de la solution infiltrée qui est initialement égale à 5 mais en sortie autour de 7-8, alors que dans la modèle il est maintenu à 5. En effet le pH des tubes de lixiviats a été mesuré et il varie entre 7 et 8. Cette augmentation du pH est due à l'effet tampon de l'argile qui impose un milieu basique autours de pH 7,5.

On remarque également qu'il y a une faible quantité de zinc qui est présente dans le filtrat dès le début de l'expérience et qui reste constante jusqu'à 134 jours. Cette quantité peut parvenir

du zinc présent en traces dans l'argile Ca-SWy2. Ce résultat a été vérifié par des analyses élémentaires de zinc par microsonde électronique sur une galette infiltrée au plomb et non pas au zinc. La quantité de zinc trouvé dans la galette est de 0,001 mol/kg.

### Deuxième simulation

Dans cette simulation, on va ajouter l'effet tampon de l'argile. En d'autre terme, on va tamponner l'argile Ca-SWy2 à pH 7,5 pour reproduire correctement les conditions expérimentales.



La simulation du pH en fonction de la durée d'infiltration estime que le pH reste constant à 7,5 jusqu'à 90 jours d'infiltration puis commence à baisser pour se stabiliser à pH 5 à 150 jours d'infiltration sous l'effet du tampon.

Cette simulation représente mieux les données expérimentales mais elle peut encore être améliorée.

### Troisième simulation

Dans cette simulation, on va respecter les mêmes conditions que la simulation précédente mais on va ajouter au modèle la quantité initiale de zinc présente dans l'argile.

Cette simulation est présentée dans la figure 138. On remarque que la troisième simulation figure (138) diffère des deux précédentes. Le modèle estime que le temps de séjour du zinc dans la cellule œdométrique est plus court. Le modèle indique que le zinc sort au bout de 80 jours. On peut dire que cette simulation sous-estime le temps d'infiltration du zinc à travers l'argile. Par contre l'écart entre les concentrations du zinc en sortie expérimentales et modélisées est moindre à partir de 150 jours d'infiltrations. On remarque que la valeur maximale au bout de 200 jours d'infiltration donnée par le modèle se rapproche de la valeur maximale obtenue expérimentalement (12 mmol/L).

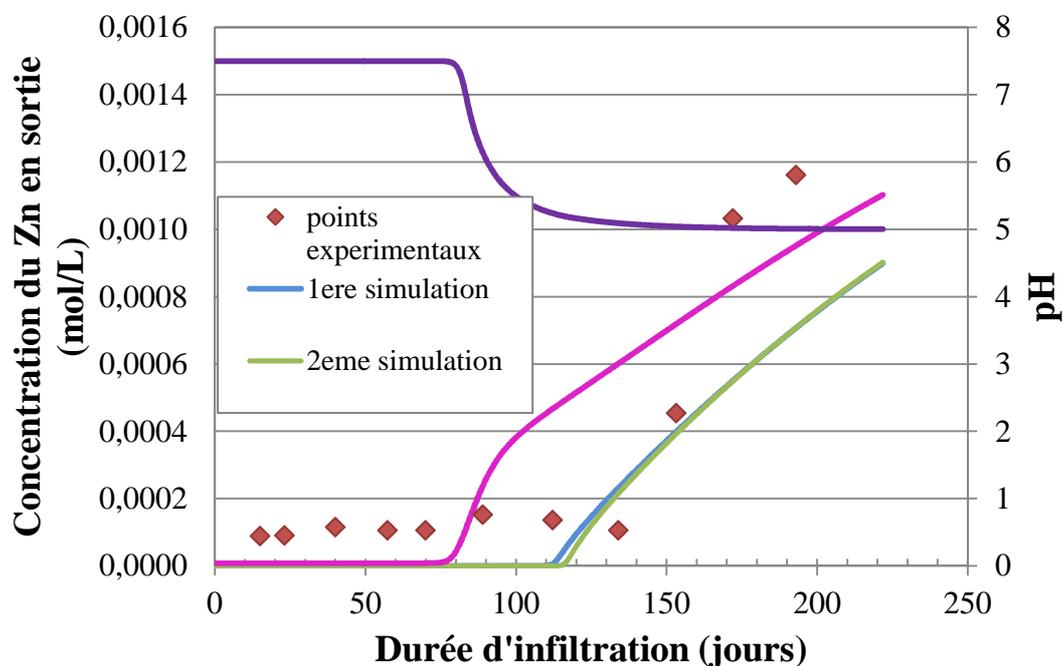


Figure 137 Concentration du Zn dans le lixiviat en sortie (mol/L) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Points expérimentaux ; trait bleu : le modèle (1ère simulation) ; trait vert : 2ème simulation ; trait rose : 3ème simulation et trait violet : pH

### 3.3 Simulation de l'infiltration du plomb dans les cellules œdométriques

La simulation de l'infiltration du plomb sous pression dans la galette Ca-SWy2 a été réalisée à partir du dernier modèle utilisé pour simuler l'infiltration du zinc. Les données thermodynamiques de Ghayaza et al. (2011) ont été utilisées pour modéliser les interactions plomb-argile. La figure 139 de la concentration du plomb en sortie en fonction de la durée d'infiltration montre le résultat de la modélisation en trait bleu continu. Les points expérimentaux sont présentés par des losanges rouges.

Le modèle estime que le plomb va apparaître en sortie des œdomètres au bout de 37 jours contrairement à ce qui a été observé expérimentalement où on détecte du plomb en sortie des œdomètres au bout de 80 jours d'infiltration de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Ce modèle sous estime le temps d'interaction de l'argile Ca-SWy2 dans la cellule œdométrique, il peut donc être amélioré.

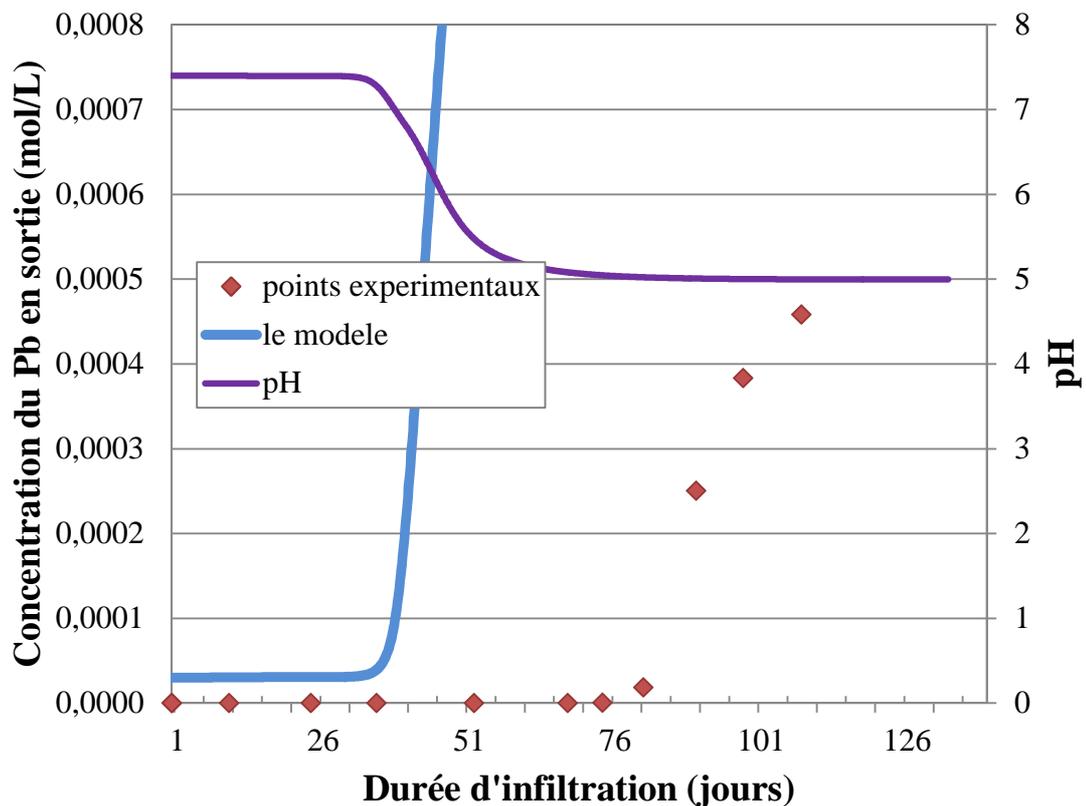


Figure 138 Concentration du Zn dans le lixiviat en sortie (mol/L) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Points expérimentaux ; trait bleu : le modèle et trait violet : pH

### 3.4 Conclusion

La simulation de l'infiltration du zinc et du plomb dans les cellules œdométriques a montré que le modèle reproduit de façon satisfaisante les données expérimentales pour le zinc mais doit être amélioré pour le plomb. Même s'il y a des différences dans la concentration du zinc en sortie entre les valeurs expérimentales et les valeurs données par le modèle, ces concentrations restent très faibles de l'ordre du mmol/L. Ce modèle peut servir maintenant à prédire les concentrations des lixiviats sur une durée plus longue voire une trentaine d'années pour étudier le comportement des argiles à long terme. Il serait intéressant maintenant de se mettre dans les conditions d'une installation de stockage réelle :

- Reproduire la superficie d'une alvéole
- Reproduire la quantité d'argile nécessaire pour une alvéole
- Reproduire les concentrations du plomb et du zinc dans le lixiviat, car les concentrations choisies dans nos expériences sont beaucoup plus fortes pour se mettre dans des conditions extrêmes.

Ainsi, ce modèle permettra de prévoir la durabilité des barrières argileuses au fond des centres de stockage dans le cas d'infiltration par des solutions métalliques (Pb, Zn).

---

Partie 5 :

Conclusion et perspectives

---

# Chapitre 8

## Conclusion et perspectives

---

### 1. Conclusion

Cette étude vise à caractériser l'évolution des argiles des barrières passives des centres de stockage de déchets, en fonction de la maturation des déchets, plus particulièrement en fonction des variations de pH des lixiviats. Nous nous sommes intéressés à l'étude des interactions argiles-polluants métalliques notamment le plomb, le zinc et le cuivre et les paramètres qui influent sur ces interactions. Des expériences en batch ont été réalisées afin de comprendre les mécanismes d'adsorption et d'étudier plusieurs paramètres tels que le rapport solide/ liquide, la concentration de la solution métallique, le pH et l'influence de la solution tampon.

Les premières expériences en batch visaient à simuler les conditions d'une barrière argileuse d'une alvéole de stockage jeune caractérisée par la production de lixiviats acides. Les concentrations des solutions métalliques ont été choisies pour représenter la gamme des concentrations de ces polluants dans les lixiviats. Les résultats montrent que l'argile sodique (Na-SWy<sub>2</sub>) adsorbe plus le zinc et le plomb que son homologue calcique (Ca-SWy<sub>2</sub>) dans toute la gamme des concentrations de métaux étudiés ( $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>). Le zinc a une affinité légèrement supérieure au plomb pour Na-SWy<sub>2</sub>, alors qu'aucune différence significative entre les deux métaux n'a été observée dans le cas de Ca-SWy<sub>2</sub>. La quantité de métal adsorbé (zinc ou plomb) sur les deux montmorillonites augmente avec la diminution des concentrations en acide acétique / acétate, en raison de la formation probable de complexes d'acétate de zinc et de plomb en solution, mis en évidence par spectroscopie infra-rouge.

Ces résultats expérimentaux ont pu être simulés à l'aide du programme PHREEQC2 en utilisant le modèle de protolyse de deux sites sans terme électrostatique 2SPNE et le modèle géochimique de Bradbury et Baeyens (1997, 1999). Les résultats de la modélisation montrent que pour le zinc, les prédictions du modèle sont en très bon accord avec les données expérimentales si la complexation du zinc en solution par l'acétate est prise en compte. Ce modèle a été validé et utilisé ensuite pour le plomb. Les résultats de cette étude ont permis

d'établir de nouvelles constantes d'échange et de complexation de surface pour le plomb, qui n'existaient pas avant dans la littérature.

La modélisation géochimique nous permet ainsi de connaître les mécanismes d'adsorption en fonction de la concentration en équilibre de la solution métallique. Pour les deux montmorillonites Na-SWy<sub>2</sub> et Ca-SWy<sub>2</sub>, le zinc est surtout retenu par échange cationique pour de fortes concentrations de zinc à l'équilibre ( $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), tandis que la complexation sur les sites forts des bordures de feuillets,  $\equiv\text{S}^{\text{S}}\text{OH}$ , est le principal mécanisme impliqué pour les faibles concentrations ( $<10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>). Ces concentrations faibles de zinc correspondent à celles de la majorité des lixiviats biodégradables.

Les mécanismes d'adsorption du plomb diffèrent selon la nature de l'argile, calcique ou sodique, et dépendent aussi des concentrations à l'équilibre de plomb. Dans la gamme des concentrations en Pb dosées dans les lixiviats ( $10^{-7}$  à  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>), l'adsorption est principalement générée par les sites forts des bordures de feuillets. Toutefois, la rétention du plomb sur les sites faibles est dominante dans le cas de la concentration maximale en plomb trouvée dans les lixiviats ( $2,4 \cdot 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>), puis l'échange cationique prend le relais pour les plus fortes concentrations de Pb à équilibre ( $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>).

Cette étude montre que la montmorillonite calcique et surtout la montmorillonite sodique offrent une bonne capacité à retenir le zinc et le plomb, ce qui assure la pérennité des performances de rétention des barrières argileuses.

Pour simuler les conditions d'une barrière argileuse d'une durée intermédiaire (5 à 10 ans), les mêmes expériences ont été menées à pH 7. Les résultats expérimentaux mettent en évidence que généralement l'adsorption est supérieure en milieu neutre (pH = 7) qu'en milieu acide (pH = 5), que ce soit pour le zinc ou pour le plomb. Cette tendance a été confirmée avec les deux argiles calcique et sodique. La modélisation géochimique de ces expériences en batch à pH 7 a montré une fois de plus la validité du modèle de Bradbury et Baeyens et nous a permis d'obtenir de nouveaux coefficients de sélectivité pour l'échange cationique entre les métaux plomb ou zinc avec respectivement les montmorillonites sodique et calcique. Les mécanismes d'adsorption observés à pH 7, pour le plomb et le zinc, mettent en évidence le rôle des sites faibles dans ces conditions. Quel que soit le métal (zinc ou plomb), les sites forts sont rapidement saturés dès les faibles concentrations de Zn ou Pb à l'équilibre, et ce sont ensuite les sites faibles qui interviennent. Ce phénomène a été observé pour l'adsorption du plomb dès les très faibles concentrations ( $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>), et pour des concentrations plus élevées pour le zinc ( $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>). Cette différence de comportement entre les deux métaux à faibles

concentrations peut être due à la différence de spéciation des deux métaux dans ces conditions expérimentales. En effet le plomb semble être plus sensible aux variations de pH que le zinc. A pH 7, 10% de Zn dans la solution est sous forme de  $ZnOH^+$  contre 40% de  $PbOH^+$ .

A la suite de ces expériences en batch à pH fixe, on était curieux de connaître la contribution des mécanismes d'adsorption argiles-polluants métalliques sur toute la gamme des valeurs de pH, allant des conditions acides des lixiviats de déchets récemment enfouis aux conditions basiques des lixiviats de déchets matures ou stabilisés. Les expériences en batch en fonction du pH [1-12] montrent que l'adsorption du zinc croît avec l'augmentation du pH, quelque soit la nature de l'argile et la concentration du zinc à l'équilibre. Pour l'adsorption du plomb, et pour les faibles concentrations ( $<10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), il n'y a pas une grande différence de la quantité adsorbée entre une argile calcique et une argile sodique. La différence n'est significative que pour les fortes concentrations de Pb à l'équilibre allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Cette étude a montré que l'adsorption des métaux dépend fortement du pH. On a remarqué que dans les conditions d'une décharge stabilisée (milieu basique), le zinc et le plomb s'hydrolysent et précipitent dans le lixiviat. Il faut cependant noter que dans le cas des centres de stockage de déchets, le pH du lixiviat peut subir des variations dans certaines situations particulières ou extrêmes (natures particulières de certains déchets, fréquence des précipitations, pluies acides...). Ces précipités peuvent alors être sujet à une dissolution. Des pluies acides, par exemple, provoqueraient un passage d'un milieu basique à un milieu acide. Tous ces résultats montrent les bonnes capacités des smectites sodique et calcique pour la rétention du plomb et du zinc. Mais la question qui se pose est de savoir si ces capacités de rétention sont pérennes ou non. Ces argiles perdent-elles leur capacité au contact des eaux de pluie par exemple ? Est-ce qu'un simple lessivage à l'eau entraîne les métaux précédemment retenus par l'argile ?

Pour répondre à cette question, des essais de lixiviation à l'eau déminéralisée ont été réalisés à sur des argiles qui ont été déjà en contact avec des polluants métalliques tamponnées à pH 5 et 7. Ces argiles montrent une bonne rétention des polluants métalliques par les argiles même après lixiviation à l'eau déminéralisée. Ce résultat montre que cette rétention est irréversible et qu'il n'y a pas de risque de relargage des métaux dans le milieu récepteur, au moins à court terme.

Cependant, dans le contexte des sites de stockage des déchets, la barrière argileuse doit répondre à deux critères importants, non seulement la rétention pérenne des polluants, mais aussi une faible perméabilité. Pour appréhender l'étanchéité des argiles, quelques expériences

d'infiltration sous pression ont été réalisées en œdométrie en complément des expériences en batch. Ces expériences œdométriques de très longue durée (plusieurs mois à un an) simulent au laboratoire les conditions des barrières argileuses compactées sous le poids des déchets et infiltrées sous pression par leur lixiviat.

Tout d'abord, on a réalisé des expériences d'infiltration d'eau à pH libre à travers les différentes smectites naturelles et synthétiques. Ces expériences montrent que l'infiltration d'eau dans la smectite calcique Ca-SWy2 est plus rapide que dans la smectite sodique Na-SWy2. Effectivement, la conductivité hydraulique calculée pour Ca-SWy2 est de  $9,8 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ , supérieure à celle de Na-SWy2 qui est de  $8 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ . L'argile sodique semble 10 fois plus imperméable que son homologue calcique. On peut en conclure que la nature du cation interfoliaire ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ ) joue un rôle significatif sur la conductivité hydraulique. Ces expériences ont également montré que l'argile sodique gonfle 3 fois plus que l'argile naturelle SWy2 alors que l'argile calcique ne gonfle pas. Ceci confirme le rôle du cation interfoliaire dans le gonflement macroscopique.

Après l'infiltration à l'eau, des expériences ont été menées avec des solutions de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  à pH libre sur une montmorillonite de synthèse Na-MMT. La conductivité hydraulique de la galette est de  $1,6 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$  pour l'argile de synthèse infiltrée avec la solution de zinc, et de  $1,4 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$  avec la solution de plomb. Notons que la conductivité hydraulique de Na-MMT infiltrée à l'eau est de  $7,7 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ , on remarque qu'il ya pas d'effet négatif sur l'étanchéité de l'argile en ajoutant les solutions de polluants métalliques, comme il n'y a pas de différence entre l'infiltration des deux solutions métalliques (pb et Zn) dans une même argile synthétique. L'argile Ca-SWy2 également infiltrée avec  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a donné une valeur de conductivité hydraulique de  $2,2 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ . Ces faibles valeurs de conductivité hydraulique montrent la bonne étanchéité qu'offre les argiles étudiées : l'argile de synthèse et l'argile naturelle échangée.

Après avoir étudié la percolation des solutions métalliques à pH non contrôlé, nous avons travaillé en milieu tamponné à pH 5 pour rejoindre notre démarche adoptée dans les expériences en batch et simuler les conditions des lixiviats de stockage jeune (0-5 ans).

Ces expériences réalisées avec la smectite calcique Ca-SWy2 donnent des valeurs de conductivité hydraulique de  $7,7 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$  avec  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  contre  $4,8 \cdot 10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$  avec  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  après 200 jours d'infiltration. On note que ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur ( $10^{-13} \text{ m.s}^{-1}$ ), ce qui correspond à des valeurs très faibles : la smectite calcique Ca-SWy2 est très étanche, même après 200 jours d'infiltration avec un polluant métallique. Les analyses du lixiviat par SAA et de la galette par microsonde électronique mettent en évidence

un échange cationique entre le sodium de la solution tampon et le calcium, cation interfoliaire de l'argile. Ces résultats analytiques montrent que la galette Ca-SWy2 a adsorbé respectivement plus de 87% du zinc et 70% du plomb infiltrés. Les analyses par imagerie MEB sur la même galette montre un aspect homogène avec de larges fissures horizontales d'origine mécanique en réponse à la décompaction de la galette en fin d'expérience.

Par contre, avec l'argile synthétique Na-MMT infiltrée après 300 jours avec la solution  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  à pH 5, la galette obtenue présente un aspect totalement différent de celui des galettes des argiles naturelles Ca-SWy2. La galette Na-MMT présente en effet des fissures avec des directions aléatoires dont l'origine n'est pas mécanique. Ces fissures pourraient entraîner une porosité interconnectée et un chemin préférentiel pour l'infiltration de la solution. De plus, la texture de la galette n'est pas homogène, cette fissuration isole des agglomérats d'argiles. Toutefois cette argile de synthèse présente de bonnes propriétés d'étanchéité ( $k=7,7 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ ).

Pour terminer cette étude, on a travaillé avec un lixiviat synthétisé au laboratoire afin de retrouver les mêmes caractéristiques physico-chimiques que celles d'un lixiviat jeune d'une installation de stockage de déchets. Une fois de plus, l'argile calcique Ca-SWy2 démontre sa bonne capacité d'étanchéité et enregistre une valeur de conductivité hydraulique de  $6 \cdot 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$ .

**Pour conclure, toutes ces expériences avec les smectites naturelles et de synthèse, avec l'eau ou avec les solutions métalliques, à pH libre ou fixé, témoignent de la bonne rétention et des très bonnes performances hydrauliques des argiles étudiées. En effet, toutes les valeurs de conductivité hydraulique calculée avec ces différentes conditions sont inférieures à  $10^{-12} \text{ m/s}$ . Ces valeurs restent largement inférieures à la valeur exigée par la réglementation française concernant la conductivité hydraulique de la barrière passive au fond des alvéoles de stockage de déchets qui doit être de  $10^{-9} \text{ m/s}$  pour une épaisseur d'un mètre d'argile.**

**Guyonnet et al. (2005) ont obtenu des valeurs de conductivité hydrauliques entre  $10^{-8}$  et  $10^{-9} \text{ m/s}$  pour des membranes géo synthétiques bentonitiques infiltrées au lixiviat synthétique sous une pression de 10 kPa. En conséquence, nos argiles étudiées (SWy2 naturelles et échangées Na et Ca) peuvent être comparées et utilisées comme des**

**membranes géosynthétiques étanches au fond et sur les flancs des alvéoles, sur une épaisseur de quelques millimètres uniquement.**

La simulation de l'infiltration du zinc et du plomb dans les cellules œdométriques a montré que le modèle représente bien les données expérimentales. Même si il ya des différences dans la concentration du zinc ou du plomb en sortie entre les valeurs expérimentales et les valeurs données par le modèle, ces concentrations restent très faibles à l'ordre du mmol/L. Ce modèle peut servir maintenant à prédire les concentrations des lixiviats sur une durée plus longue voir une trentaine d'année pour étudier le comportement des argiles à long terme.

## 2. Perspectives

Cette thèse peut donner suite à plusieurs travaux de recherches.

Les expériences en batch tamponnées à pH 5 à l'aide de l'acide acétique/acétate ont montré que la concentration du tampon organique peut jouer un rôle non négligeable sur l'adsorption des métaux dans la smectite. Il serait intéressant d'étudier la compétition d'adsorption sur les argiles entre les polluants organiques et les polluants métalliques les plus abondants dans le lixiviat tels que les composés aromatiques (benzène, xylène, toluène...)

La modélisation de l'adsorption du plomb et du zinc dans la smectite en fonction du pH met en évidence la précipitation du zinc et du plomb sous forme de zincite ( $ZnO$ ) et d'hydrocérussite ( $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ), respectivement, et ce à partir de pH 8. L'idée est de vérifier expérimentalement la formation de ces espèces par des analyses du solide (MEB, DRX, IR...).

Les expériences d'infiltration sous pression ont montré que l'argile se comporte différemment quand elle est compactée dans les cellules œdométriques que lorsqu'elle est en suspension. Il serait intéressant de connaître l'évolution du comportement des argiles du haut vers le bas de la galette en pensant à faire des expériences plus courtes, c'est-à-dire ne pas attendre la saturation de la galette par la solution de polluant métallique et la sortie des lixiviats. Les analyses de la galette par microsonde électronique ont montré les limites de cette méthode pour analyser quantitativement de faibles concentrations de polluants comme les nôtres. Il faudrait réaliser des analyses plus précises avec d'autres méthodes telles que la spectroscopie d'absorption X (EXAFS) afin d'avoir des informations sur l'environnement atomique des polluants métalliques dans l'argile et voir si une évolution existe entre le haut et le bas de la galette.

Enfin, l'expérience œdométrique avec infiltration du lixiviat synthétique montre que l'argile Ca-SWy2 a de bonnes performances chimiques et hydrauliques. Il serait intéressant de valoriser ces résultats en mettant en œuvre notre argile Ca-SWy2 ou Na-SWy2 dans un centre de stockage et d'étudier sa durabilité à l'échelle réelle (sur le terrain) sur quelques années. Cette démarche pourrait avoir un intérêt :

- ✚ Economique : par exemple l'argile sodique Na-SWy2 gonfle 3 fois plus qu'une argile naturelle tout en gardant ses bonnes capacités de rétention et d'étanchéité. On pourrait ainsi gagner sur le volume de l'argile à mettre en place en la préhydratant.

- ✚ Environnementale : les argiles Na-SWy2 et Ca-SWy2 ont montré leur efficacité en terme d'étanchéité ce qui nous laisse à l'abri de la contamination de la nappe phréatique, du milieu récepteur et de l'homme.

La modélisation géochimique du transport 1D de la solution de polluant métallique dans l'argile compactée a été validée. L'idée maintenant est de modéliser le transport du lixiviat avec les dimensions réelles d'un centre de stockage (masse d'argile et surface des alvéoles..) afin de prédire le comportement des barrières sur de nombreuses années.

# Valorisation des compétences des docteurs « Nouveau Chapitre de la Thèse »

---

22/06/2011

ISTO-CNRS

Mariem GHAYAZA

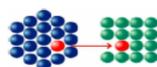
**Sujet de la thèse : Réactivité argile-polluants métalliques en situation dynamique : simulation des barrières argileuses des sites de stockage de déchets**

**Encadrement:**

Lydie LE FORESTIER et Fabrice MULLER

**Participation**

Christophe TOURNASSAT (BRGM)



Association Bernard Gregory  
[www.abg.asso.fr](http://www.abg.asso.fr)

## Table des matières

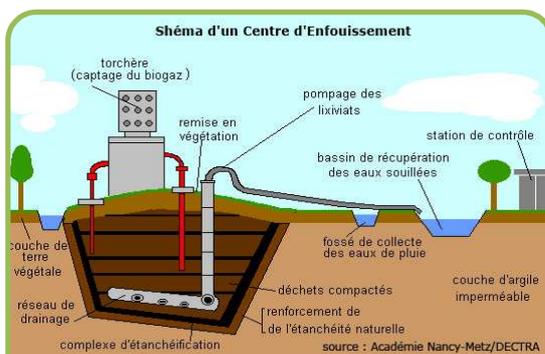
Cadre général et enjeux	261
<i>Les déchets en France</i>	<b>261</b>
<i>Objectif de la thèse</i>	<b>262</b>
<i>Le choix de la thèse</i>	<b>263</b>
<i>3 ans de recherches : comment ils se sont déroulés ?</i>	<b>264</b>
<i>Le financement de cette thèse</i>	<b>265</b>
<i>Les résultats de la thèse</i>	<b>268</b>
Au plan environnemental	268
Au plan Economique	268
<i>Les caractéristiques de ma personnalité</i>	<b>269</b>
<i>Mon projet professionnel</i>	<b>275</b>
<i>Mes critères de choix professionnels</i>	<b>275</b>
Mes motivations :	275
Mes attentes :	275
<i>Les postes visés</i>	<b>276</b>



# Cadre général et enjeux

## 1. Les déchets en France

Il est vrai que notre planète souffre. Le réchauffement climatique actuel, dû pour partie aux activités anthropiques, est désormais reconnu comme une menace planétaire. Les déchets toxiques et les activités nucléaires se répandent. L'eau, source naturelle de vie et épuisable, est devenue rare et polluée ainsi que les sols. D'après l'ADEME, en 2007, le service public en France a collecté 37,8 millions de tonnes de déchets ménagers et assimilés (déchets d'activités économiques collectés : apports en déchèteries et encombrants), soit 594 kg/an/habitant. Les ordures ménagères et assimilées en représentent près des deux tiers (391 kg/an/habitant) !!! En 2008, 70 % des déchets municipaux (23 millions de tonnes) étant encore envoyés en décharge ou vers l'incinération par conséquent le stockage des déchets ménagers et assimilés est devenu un enjeu important pour l'environnement. La réglementation exige la présence d'une barrière de sécurité avec une étanchéité optimale afin d'éviter la contamination du sous-sol. En effet, l'infiltration des eaux de pluie à travers ces déchets provoque la lixiviation des polluants qu'ils contiennent.



stockage contrôlé  
des déchets



préservation du  
milieu naturel



Aujourd'hui on utilise les argiles, spécialement les smectites : elles présentent une faible perméabilité et une forte capacité à retenir les polluants, sont donc fréquemment utilisées comme barrière de sécurité passive au fond des alvéoles de stockage. Cependant ces argiles

doivent assurer la pérennité de ces barrières en contact avec le lixiviat et particulièrement avec les polluants métalliques qu'il contient.

Les métaux lourds sont apportés par la lixiviation de la matière plastique (Cd), les piles et les batteries (Hg, Zn, Mn, Ni, Pb), les ferrailles (Pb), le caoutchouc (Zn), le cuir (Cr), les papiers et les cartons (Pb, Cu, Cr)... les substances organiques viennent des peintures, des solvants et de la dégradation de la matière organique des déchets. Ces métaux lourds, bien qu'ils soient

présents en faibles quantités par rapports aux autres composés, ils peuvent avoir d'énormes conséquences sur la vie de l'homme et son environnement



La question qui se pose alors est de savoir si le contact prolongé des lixiviats influence les propriétés de rétention des argiles de la barrière passive. Ces argiles gardent-elles, dans la durée (après quelques décennies), leur efficacité dans le rôle de barrière empêchant la contamination des

aquifères par les métaux lourds ?

Enfouie sous plusieurs mètres de déchets, il devient difficile de contrôler la pertinence de cette solution et d'en mesurer la durée de vie.

## Objectif de la thèse

Cette étude a donc pour objectif de suivre à long terme l'évolution des propriétés d'adsorption des métaux lourds par un matériau argileux à fin de reproduire les conditions d'une décharge à différents âges, donc à différents pH. Ce travail consiste à simuler au laboratoire l'infiltration des solutions de polluants métalliques, comme le  $Zn(NO_3)_2$  et  $Pb(NO_3)_2$  qui sont très toxiques, dans les argiles de références, d'analyser les mécanismes d'interaction et donc de prévoir le comportement hydraulique et physico-chimique de ces argiles.

Cette thèse induit la prise en compte et l'examen de plusieurs paramètres techniques : Tout d'abord, l'aspect mécanique et hydraulique de la perméabilité des argiles est étudié par des expériences d'infiltrations sous pression simulant les conditions réelles de stockage ; Ensuite, l'aspect chimique étudié par l'analyse du lixiviat sortant après infiltration. Enfin, pour connaître les mécanismes d'interaction et d'adsorption à l'échelle du feuillet d'argiles, des expériences en batch ont été réalisées sur des suspensions argileuses : elles ont permis d'étudier les mécanismes qui influent sur l'adsorption tels: le pH, la concentration du polluant, rapport solide/ liquide...

Ces expériences ont été modélisées par un logiciel de modélisation Géochimique PhreeqC. Cette modélisation, une fois validée, nous a permis de connaître les mécanismes d'interaction entre smectites-métaux lourds.



## Le choix de la thèse

Mon sujet de thèse touche un enjeu environnemental qui m'intéresse énormément : Il y a quelques années, seuls le mouvement écologique et quelques associations brandissaient le spectre environnemental, parfois avec d'autres visées, plus « politiciennes ». Aujourd'hui, une réelle prise de conscience de ces enjeux a permis une mobilisation plus globale de l'opinion publique et, par écho des pouvoirs publics. La protection de la nappe phréatique des polluants métalliques peut avoir une application directe et utile pour l'environnement et pour l'homme. L'étude de la durabilité de l'étanchéité des barrières argileuses peut prédire des risques de la contamination des nappes phréatiques et de l'environnement. L'eau source de vie indispensable à tout être humain et dont on sait, aujourd'hui, qu'elle est épuisable doit faire l'objet d'une attention toute particulière : travailler sur ce thème, le temps d'une thèse, est une mission valorisante et passionnante.

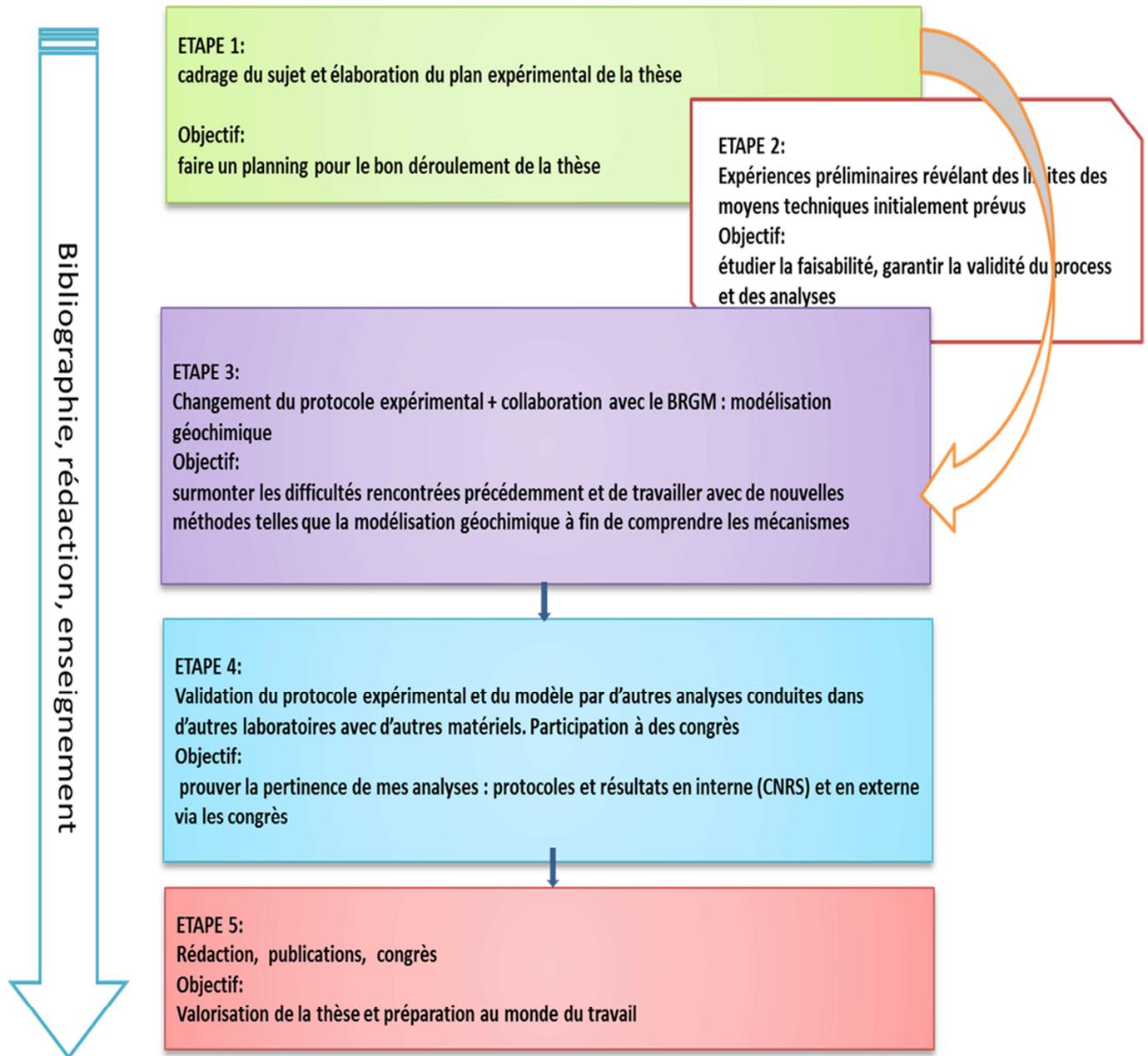
Au-delà de cet aspect vital primordial, nous savons, aujourd'hui que les métaux lourds perturbent les fonctions métaboliques : en s'accumulant, ils perturbent la fonction des organes vitaux et des glandes tels que le cœur, le cerveau, les reins, les os, le foie, etc... Il s'agit bien là d'un problème majeur de santé publique.

Par ailleurs, ce sujet s'inscrit dans la continuité de mon sujet PFE à l'école des mines de St Etienne et également de mon sujet de master 2 recherches à l'INSA de Lyon.

Travailler au sein du CNRS, laboratoire dont la notoriété au plan européen n'est plus à démontrer, est l'aboutissement d'un rêve personnel. C'est une garantie d'obtenir les moyens humains, matériels et financiers pour faire avancer la recherche et facilite le bon déroulement des projets.

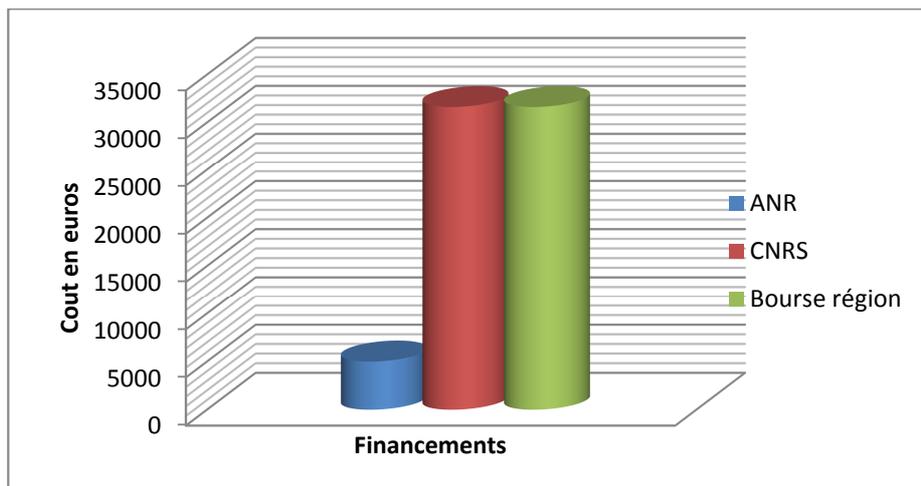
Cette thèse peut m'offrir de nombreux débouchés professionnels. Les pouvoirs publics soutiennent de plus en plus les projets à enjeux Environnementaux. Depuis août 2009, la réduction et la valorisation des déchets ménagers est devenu un objectif essentiel de la Grenelle de l'environnement.

## 2. 3 ans de recherches : comment ils se sont déroulés ?



## Le financement de cette thèse

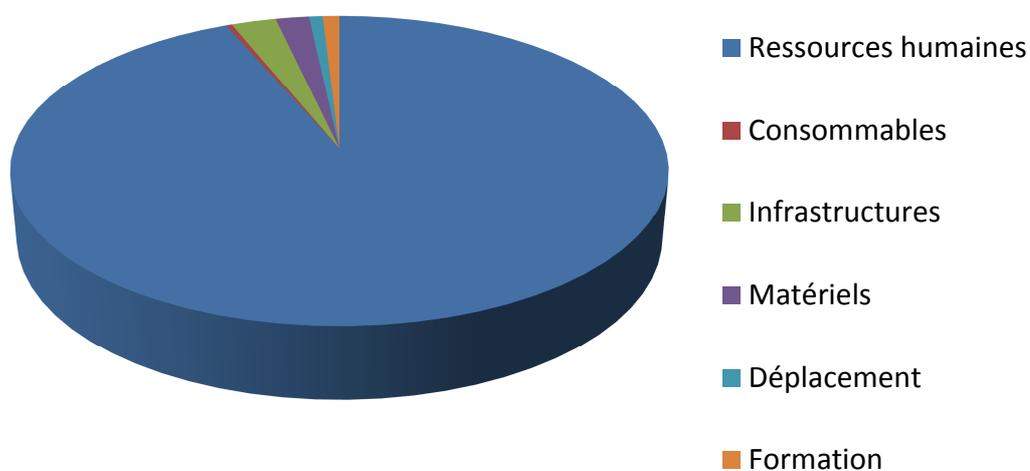
Ma thèse est cofinancée par la région Centre et le CNRS. J'ai également eu la chance de bénéficier d'une partie d'un budget important de l'ANR-Metalclay jeunes chercheurs qu'a obtenu ma co-encadrante Mme Lydie LE FORESTIER en 2008.



Le cout total de la thèse a été estimé à **362468.6 euros**.

Les dépenses affectées aux ressources humaines représentent, à elles seules, plus de 90% du cout total.

### Répartition des coûts de la thèse



Les infrastructures et les matériels représentent, quant à eux 5% du budget global. Une somme importante (12 757.2) a été affectée à la conception et au développement d'appareils indispensables pour la phase expérimentale de mon projet. La prise en compte de la durée de vie de ces outils d'analyses réduit fortement l'impact financier imputable sur ce seul projet. En effet, le fait d'avoir participé à la validation d'appareils expérimentaux utilisables pour des projets futurs au sein du laboratoire est un motif de fierté personnelle (qui dépasse l'aspect financier). Enfin, les couts affectés aux analyses chimiques sur le liquide sont relativement faibles car elles ont été réalisées par l'ingénieur au début de la thèse, puis par moi-même afin de gagner en coût et en temps d'acquisition. Sachant que le coût de l'élément analysé chimique par une seule solution est de 5.10€, on pourrait estimer la somme de 2500€ de gains réalisé sur le cout du projet. Cette somme, certes modeste au regard du budget global de cette thèse, atteste de ma sensibilité à l'aspect budgétaire d'un projet, particulièrement sensible en cette période où toutes les structures (publiques et privées) cherchent toutes à optimiser les coûts.

Le détail de cette répartition est affiché dans le tableau suivant :

Nature de la dépense	Détails		couts totaux (euros TTC)			
			Nombre d'unités	Cout Unitaire moyen	Quote-part Utilisation	Total
<b>ressources humaines</b>	<b>salaire brut</b>	<b>charges</b>				
Doctorant	1775	432	36			63900
Encadrant 1	7083.3	3333.33	36			255000
Prime encadrant	3 336.03	1000.80	3			10008.09
ingénieur	2776.6		18		20%	9995.76
Sous total (R.H)	14970.96					338903.8
<b>consommables</b>						
Fournitures expérimentales	1133.6		1			1133
Fournitures de bureau	20		1			20
Sous total (consommables)	1153.6		1			1153.6
<b>Infrastructures</b>						
secrétariat + gestionnaire	1612.5	483	3		2.50%	157.22
locaux (électricité, eau, chauffage, entretien...)	25000					9000
Sous total (Infrastructures)						9157.2
<b>Matériel (amortissement)</b>		<b>taux amortissement</b>				
matériel expérimentation			500	2		1000
ordinateur de bureau		0.6	1	2000	0.6	1200
logiciels de bureau			1	1000		1000
sous total (matériel)						3200
<b>Conception matériel</b>						
fours verticaux	30000	0.1				3000
oedomètres	6000	0.1				600
sous total						3600
<b>Déplacement</b>	<b>transport</b>	<b>hébergement</b>				
congres en France	120	300				420
	60	350				410
congres à l'étranger	450	260				710
	600	630				1230
sous total (déplacement)						2770
<b>Formation</b>						
PhreeQc						2000
inscription			3	468		1404
sous total (formation)						3404

Documentation et communication						
communication			4	45		180
documentation						100
sous total						280
Total						362468.6

## Les résultats de la thèse

- **Au plan environnemental**

Le travail réalisé lors de cette thèse confirme que les échanges cationiques avec le sodium et le calcium, permettent d'augmenter la capacité d'adsorption des smectites et donc, d'assurer une bonne rétention des polluants par ces argiles. Des expériences d'infiltration sous pression ont été menées sur des argiles calciques, tamponnées à pH 5 puis infiltrées par des solutions de nitrates de zinc ou de plomb. **Ces expériences permettent de connaître les performances hydrauliques et de rétention des argiles dans les conditions réelles des centres de stockage de déchets.**

Les résultats démontrent, par ailleurs une bonne rétention des métaux et une conductivité hydraulique très faible aux alentours de  $10^{-13}$  m/s (très inférieure à la valeur exigée par la réglementation).

**Le choix de la gamme concentrations des métaux lourds** nous a permis de se rapprocher au maximum d'un lixiviat naturel et se placer **dans un cas réel d'une décharge**. L'étude d'infiltration a bien montrée que **>85% de plomb et de zinc sont adsorbés par l'argile sur plus d'un an**.

La validation du modèle géochimique nous permet de faire des simulations d'expériences pour anticiper l'évolution des propriétés chimiques et hydrauliques des barrières argileuse sur plusieurs années.

- **Au plan Economique**

On a pu démontrer le rôle du cation interfoliaire sur le gonflement. En effet l'argile échangée sodique gonfle 3 fois plus qu'une argile naturelle non échangée. Les échanges cationiques, avant la mise en place des argiles dans les centres de stockage, permettent de gagner en volume de smectites donc en coût de la barrière argileuse.

- **POUR LE LABORATOIRE**

Les résultats obtenus pendant la thèse répondent aux objectifs du projet scientifique ANR-METALCLAY. On a donc répondu aux attentes en respectant les délais. Cette thèse servira aussi les autres chercheurs à continuer dans cet axe de recherche.

- **POUR MOI MÊME**

Cette thèse est une expérience très enrichissante : j'ai pu mener un projet du début à la fin, en passant par plusieurs étapes différentes allant de la documentation jusqu'à la réalisation. J'ai acquis plusieurs compétences techniques, j'ai élargi mes domaines de recherches, cet un exercice très important dans la gestion de projet qui prépare à la vie professionnelle. Les communications orales internes et externes m'ont beaucoup aidé à vaincre ma timidité et gérer mon stress. Ce projet m'a permis de murir au niveau professionnel et d'avancer.

## Les caractéristiques de ma personnalité

---

Je suis quelqu'un de très autonome et indépendant dans ma façon de travailler.

J'aborde les personnes et les situations d'une façon calme ce qui peut être un atout en situation de conflit et facilite le travail en équipe. Je suis plutôt d'une nature coopérative avec une forte sensibilité aux autres et je sais également m'imposer quand la situation l'exige quand je n'adhère pas, ou que je ne comprends pas.

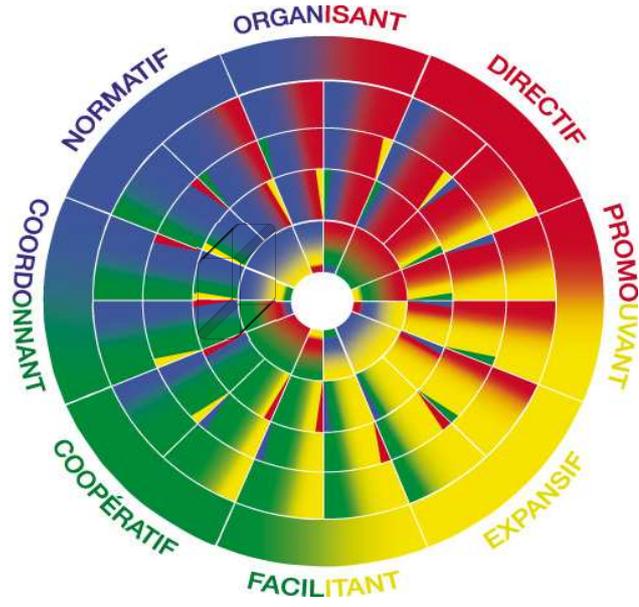
On dit que je suis quelqu'un de très sociable, serviable et réceptive ce qui me permet de m'intégrer facilement dans un nouvel environnement et de jouer collectif dans une équipe.

Tenace, j'aime m'engager, atteindre l'objectif, assumer mes décisions. Les difficultés ne me découragent pas et je cherche à les surmonter.

Je suis quelqu'un de **promouvant** et **coordonnant**.

**Mes atouts** sont : l'enthousiasme, la fiabilité, la diplomatie, la coopération et la communication. Travailler sur de nouveaux projets me motive car j'aime le changement et l'innovation.

Cependant j'ai besoin d'une marge de manœuvre et j'ai besoin d'une certaine liberté et flexibilité pour travailler en équipe et je n'aime pas travailler sous pression



FAMILLES DE COMPETENCES	ILLUSTRATIONS TIREES DE L'EXPERIENCE
<p>MA COMPREHENSION DE L'ENVIRONNEMENT DE W</p> <p>Note : 3.7/5</p>	<p><b>Mes points forts :</b></p> <p>Le fait d'avoir suivi un master en environnement industriel et urbain et d'avoir fait plusieurs stages dans le domaine de gestion de déchets et de la protection de l'environnement m'ont facilité ma phase de bibliographie et de compréhension du sujet. J'ai vite compris les enjeux de cette problématique et les paramètres à étudier</p> <hr/> <p><b>Mes points de développement :</b></p> <p>Je dois plus m'intéresser à mes collègues de travail comprendre leurs fonctions, leurs missions, leurs contraintes pour avoir une vision plus globale des organisations.</p>
<p>MON ANALYSE</p> <p>Note : 4/5</p>	<p><b>Mes points forts :</b></p> <p>Très indépendante dans la collecte d'information et de l'analyse, j'ai vite compris le but de ce travail de recherche et ce qu'on attend de moi.</p> <p>Ma méthodologie et ma rigueur scientifique m'ont beaucoup aidé à réaliser mon plan d'expérience pour ce sujet de thèse</p> <hr/> <p><b>Mes points de développement :</b></p> <p>Garder un sens de la réalité parce que j'ai tendance à vouloir tout faire moi-même ou à vouloir tout maîtriser, tout contrôler. Je dois apprendre à faire confiance, à déléguer, à solliciter les autres : plus mutualiser et gagner, ainsi, en efficacité dans mon analyse.</p>
<p>MA COMMUNICATION</p> <p>Note : 3.5/5</p>	<p><b>Mes points forts :</b></p> <p>J'ai une capacité d'écoute et une facilité à conduire des réunions et des présentations car je prépare bien l'ordre du jour, le contenu et le plan.</p> <hr/> <p><b>Mes points de développement :</b></p> <p>Je suis une personne timide et j'ai plus d'aisance à l'écrit qu'à l'oral. Je dois encore travailler à surmonter mon stress dans les présentations orales.</p>

<p>MES RELATIONS INTERPERSONNEL LES <i>(capacité à travailler avec les autres)</i></p> <p>Note : 3/5</p>	<p><b>Mes points forts :</b></p> <p>Sociable et ouverte d'esprit, j'aime travailler en équipe. Génèreuse, j'apprécie de partager avec mes collègues qui sollicitent souvent mon avis ou mon aide.</p> <p>Curieuse, j'aime m'intéresser aux autres travaux de recherches du laboratoire. Je n'hésite pas à m'informer sur leurs sujets de recherches et leurs procédés.</p> <p>Au cours de la thèse, j'ai eu l'opportunité d'encadrer des stagiaires : les former, les diriger les accompagner dans les rapports qu'ils remettent aux enseignants. J'ai un bon relationnel avec mes stagiaires et, ensemble, on a aboutit à de très bons résultats.</p> <p>Face aux situations de conflit, j'ai organisé des réunions, avec mon équipe, pour rétablir la communication et résoudre, ensemble, les problèmes.</p> <hr/> <p><b>Mes points de développement :</b></p> <p>Je n'aime pas les conflits, ce qui m'amène, parfois, à les fuir : Je dois ne pas hésiter à les aborder rapidement, ce qui permet parfois de les désamorcer.</p>
<p>MON ENERGIE / MA MOTIVATION <i>(Investissement pour atteindre les résultats)</i></p> <p>Note : 4.9/5</p>	<p><b>Mes points forts :</b></p> <p>Assumer mes choix, atteindre mes objectifs me prouvent que je suis capable, tenir mes engagements vis-à-vis des autres. Malgré les difficultés que j'ai rencontrées, j'ai jamais été découragée Je suis tenace et je m'engage dans la durée.</p> <p>J'aime produire un travail de qualité et dans les temps, j'ai me sentir responsable, m'impliquer pour l'équipe et pour un projet et j'ai une bonne conscience professionnelle.</p> <hr/> <p><b>Mes points de développement :</b></p> <p>J'ai une énorme capacité de travail particulièrement si suis convaincue de l'intérêt des missions confiées : j'ai besoin de sentir le sens de ce que je fais et de ce que l'on me demande pour me motiver.</p>
<p>LE MANAGEMENT DE</p>	<p><b>Mes points forts :</b></p>

<p>MON ACTIVITE (façon de travailler)</p> <p>Note : 4 /5</p>	<p>Ce projet de thèse m'a permis de une capacité à gérer plusieurs tâches en même temps (l'expérimentation, l'encadrement, l'enseignement...) Ma rigueur, et mon approche logique et méthodologique m'aident à organiser, planifier, contrôler et soutiennent ma détermination à atteindre l'objectif</p> <hr/> <p>Mes points de développement</p> <p>La chimie fine demande rigueur et précision, je préfère souvent faire moi-même que faire faire ou déléguer pour garantir la fiabilité des analyses. Cela peut générer une éventuelle perte de temps</p>
<p>MON MANAGEMENT D'EQUIPE</p> <p>Note : 3.5/5</p>	<p>Mes points forts :</p> <p>Au sein du laboratoire, je suis souvent la personne qui propose des idées, fixe des objectifs, planifie et formalise (par le biais des comptes rendu à la fin des réunions, par exemple).</p> <p>Le fait d'enseigner à une promotion de 90 personnes m'a obligée à gérer mon stress pour être pédagogue et convaincante auprès des étudiants.</p> <hr/> <p>Mes points de développement :</p> <p>Je dois encore apprendre à faire confiance, pour déléguer et moins contrôler.</p>
<p>MES COMPETENCES TECHNIQUES</p> <p>Note : 4.5/5</p>	<p>Mes points forts :</p> <p>J'ai une formation multidisciplinaire : biologie, géologie, génie civil, développement durable, écotoxicologie....pendant ma formation scolaire j'ai réalisé plusieurs stages dans le public et le privé. Au cours de ces stages j'ai eu la chance de traiter plusieurs sujets différents utilisant des techniques différentes. Travailler au CNRS m'a permis d'élargir mes connaissances et mes compétences techniques</p> <p><b>Modélisation géochimique : PHREEQc :</b></p> <p><b>Analytiques</b></p>

Microscopie électronique à balayage (MEB), Microsonde  
 Diffraction des Rayons X (DRX)  
 Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA)  
 Spectrométrie de Masse Couplée à un Plasma Inductif (ICP-MS)

### Informatiques

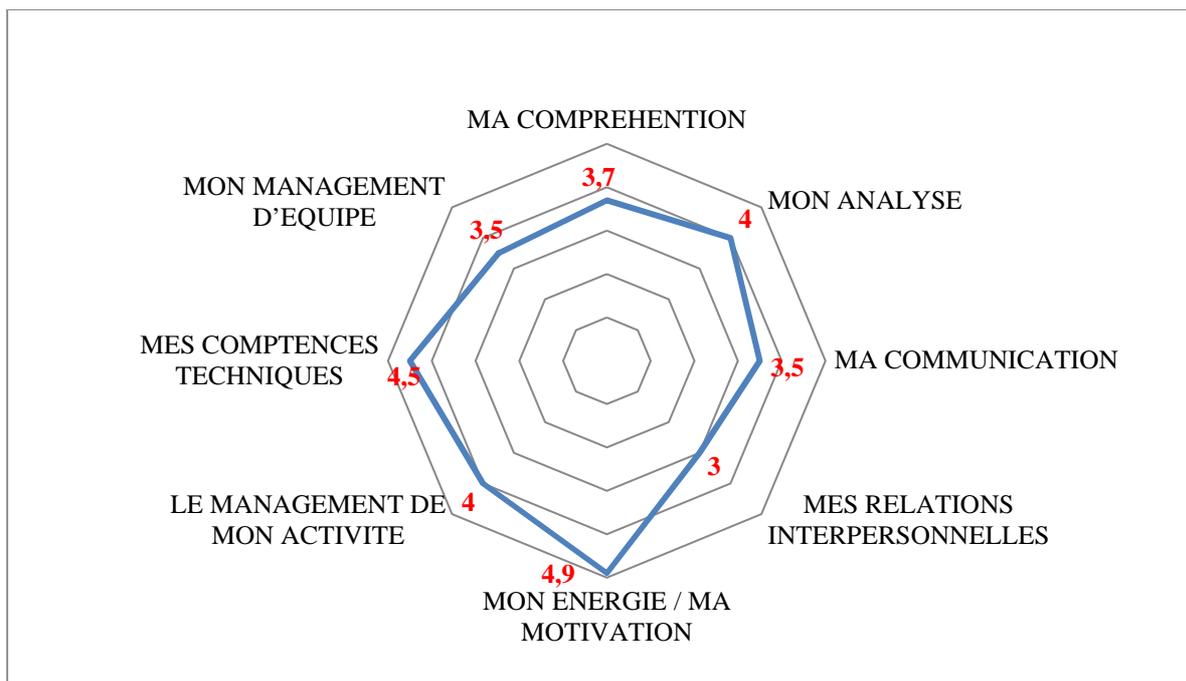
Logiciels informatiques et scientifiques : Word, Excel, PowerPoint, Front Page, Illustrator, Origin8, Sigmaplot, Matlab, AUTO CAD

### Linguistiques

Français (niveau universitaire).  
 Anglais (niveau universitaire).  
 Arabe (langue maternelle)

### Mes points de développement :

**Je pense que les savoirs et les compétences techniques doivent être valorisées par la rédaction et les publications : pour valoriser son travail, celui de la structure dans laquelle on travaille et aussi mutualiser.**



---

# Mon projet professionnel

---

## 1. Mes critères de choix professionnels

**Mes motivations :** Ce qui me fait avancer tous les jours c'est toujours vouloir obtenir le meilleur, aller le plus loin possible. Tous les matins je me réveille en fixant des objectifs avec des dead lines : mon but est de les atteindre.

J'aime me sentir utile, active dans la société.

Comprendre, apprendre, communiquer, transmettre, gérer et avancer sont les mots qui me définissent le plus.

**Mes attentes :**

Pouvoir valoriser les compétences acquises durant toutes ces années dans un poste dans lequel je peux m'épanouir, me sentir à l'aise en allant de l'avant. Travailler dans une belle équipe, acquérir des connaissances et pouvoir transmettre mon savoir pour faire avancer la recherche et les projets.

Mon objectif : un poste à responsabilités pour apporter ma contribution.

Je me vois manager une équipe de recherche, analyser des problèmes et apporter des solutions.

**Communication dans le travail:** Je souhaite pouvoir valoriser mon travail par des communications internes et externes.

Echanger, promouvoir et vendre mon travail me stimule

Partir en congrès ou en missions de temps à autre casse la routine de tous les jours et peut apporter une motivation pour le travail : Ce sont des opportunités de valoriser son travail, d'échanger avec des experts, dans le domaine, et d'apprendre aussi sur les autres thématiques présentées. C'est aussi une formidable occasion de travailler son réseau et d'échanger des informations, des techniques....

**Une formation en continu :** Continuer à apprendre et progresser dans mon métier futur, sera un facteur important et un levier de motivation

---

# Les postes visés

---

## Postes et secteurs ciblés :

- Ingénieur de recherche et développement
- Chef de produits
- Chargé de valorisation de recherche,
- Chef de projets/Pilote de projets

Actuellement je travaille beaucoup avec le BRGM en faisant de la modélisation géochimique PHEEQC. L'idéal c'est de trouver un poste d'ingénieur dans un bureau de recherche comme le BRGM dans lequel je peux coupler mes deux domaines de compétence : la géologie et la chimie de l'environnement.

J'aimerais bien travailler chez Veolia, CEMAGREF, TOTAL, EDF, GDF...

J'ai déjà fait une candidature spontanée sur le site du BRGM et TOTAL.

## Plan d'actions

Surveiller les annonces qui correspondent aux secteurs et métiers cités ci et y répondre en adaptant le cv et la lettre aux mots clés détectés et aux compétences requises.

Mettre mon cv en ligne sur les sites généralistes APEC, Cadremploi, Cadresonline, ou spécialisés.

Garder le contact avec le réseau initié pendant les années de formation et poursuivre par le biais de toutes les occasions (forums, viadeo, linkedin, rencontres régionales, nationales sur des thématiques qui me motivent .....amis d'amis, anciens thésards, tissu associatif etc) et solliciter l'avis, les conseils et éventuellement l'appui de tous les contacts initiés lors de ma thèse.

Faire des candidatures spontanées aux entreprises des secteurs cibles identifiés en personnalisant les envois pour se donner un maximum de chances sur les sites ou via les réseaux sociaux.



## Références bibliographiques

### A

---

Abollino O. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research* 37, no. 7 (2003): 1619-1627.

ADEME Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Développement durable- Ce qu'il faut savoir, <http://www2.ademe.fr/servlet/list?catid=12390&cid=96&m=3>.

ADEME Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Chiffres clés, <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=12549>.

AFNOR. NF X 31-210. Déchets. Essai de lixiviation (1992).

AFNOR. NF EN 12457-2. Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues (2002).

Allan K. The flocculation of sodium montmorillonite by electrolytes. *Journal of Colloid Science* 13, no. 1 (1958): 51-60.

Amokrane A., Comel C. and Veron J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. *Water Research* 31, no. 11 (1997): 2775-2782.

Ammann L., Bergaya F. and Lagaly G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals* 40 (2005): 441-453.

Anderson R.L., Ratcliffe I., Greenwell H.C., Williams P.A., Cliffe S., and Coveney P.V. Clay swelling - A challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews* 98, no. 3-4 (2010): 201-216.

Appelo C.A.J and Postma D. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2<sup>nd</sup> edition. Balkema Publishers (2005).

Aragno M. The landfill ecosystem: A microbiologist's look inside a "black box". The Landfill, ed. Peter Baccini, vol. 20. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag (1989): 15-38.

Auboiroux M., Baillif P., Touray J.C. and Bergaya F. Fixation of  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  by a Ca montmorillonite in brines and dilute solutions: Preliminary results. Applied Clay Science 11, no. 2-4 (1996): 117-126.

Ayari F., Srasra E. and Trabelsiyadi M. Retention of organic molecule "quinalizarin" by bentonitic clay saturated with different cations. Desalination 206, no. 1-3 (2007): 499-506.

## B

Baccini P., Henseler G., Figi R. and Belevi H. Water and element balances of municipal solid waste landfills. Waste Management and Research 5, no. 4 (1987): 483-499.

Barbier F. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 166, no. 1-3 (2000): 153-159.

Barral C. Etude des transferts d'eau et de gaz dans les géomatériaux argileux utilisés dans les couvertures des Installations de Stockage de Déchets Non Dangereux (ISDND). Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2008), 275 p.

Ben Brahim J., Armagan N., Besson G. and Tchoubar C. Méthode diffractométrique de caractérisation des états d'hydratation des smectites. Stabilité relative des couches d'eau insérées. Clay Minerals 21 (1986): 111-124.

Besq A., Malfoy C., Pantet A., Monnet P. and Righi D. Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds. Applied Clay Science 23 (2003): 275-286.

Blanchard C. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2000), 301p.

Bourg A.C.M. Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide - liquide dans les systèmes aquatiques. Thèse de l'Université Bordeaux 1 (1983), 171 p.

Bourg A.C.M. Metal in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilisation. In: W. Salmons, U. Forstener (éditeur), Chemistry and biology of solid waste, Springer Verlag, New York (1998): 3-30.

Boyd S.A., Shaobai S., Lee J.F. and Morltand M.M. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. *Clays and Clay Minerals* 36 (1988): 125-130.

Bradbury M.H. and Baeyens B. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, no. 3-4 (1997): 199-222.

Bradbury M.H. and Baeyens B. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modeling. *Journal of Contaminant Hydrology* 27, no. 3-4 (1997): 223-248.

Bradbury M.H. and Baeyens B. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: Linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, no. 4 (2005): 875-892.

Bradbury M.H. and Baeyens B. Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999) 325-336.

Bradbury M.H. and Baeyens B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, no. 13 (2002): 2325-2334.

Brigatti M.F., Corradini F., Franchini G.C., Mazzoni S. and Poppi L. Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-waters: exchange of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from aqueous solutions. *Applied Clay Science* 9 (1995): 383-395.

Brindley G.W. and Moll W.F. Complexes of natural and synthetic Ca montmorillonites with fatty acids (clay organic studies-IX). *American Mineralogist* 50 (1965): 1355-1370.

## C

Caillère S., Hénin S., and Rautureau M. *Minéralogie des argiles: Tome I. Structure et propriétés physico-chimiques*. Masson, Paris (1982), 184 p.

Calarge L., Pantet A. and Monnet P. Réponses mécaniques d'une suspension de bentonite activée. *Revue Européenne de Génie Civil* 11 (2007) : 1093-1110.

Causserand C., Jover K., Aimar P. and Meireles M. Modification of clay cake permeability by adsorption of protein. *Journal of Membrane Science* 137, 1-2 (1997): 31-44.

Chipera S.J. and Bish D.L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder X-ray diffraction analyses. *Clays and Clay Minerals* 49 (2001): 398-409.

Christensen T.H., Kjeldsen P., Albrechtsen H.J., Bjerg P.L. and Holm P.E. Attenuation in landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 24 (1994): 119-202.

Christensen T. H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L, Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J. and Heron G. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16 (2001): 659-718.

Covelo E.F., Vega F.A. and Andrade M.L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials* 147, no. 3 (2007): 852-861.

## D

Dähn R., Scheidegger A.M., Manceau A., Schlegel M.L., Baeyens B., Bradbury M.H. and Chateigner D. Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of

montmorillonite clay minerals: A polarized X-ray absorption fine structure study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, no. 1 (2003): 1-15.

Derjaguin B. and Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science* 43, no. 1-4 (1993): 30-59.

De Pablo L., Lourdes Chávez M. and Abatal M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical Engineering Journal* 171, no. 3 (2011): 1276-1286.

Delville A. Structure of liquids at a solid interface: an application to the swelling of clay by water. *Langmuir* 8 (1992): 1796-1805.

Didier G. and Comeaga L. Hydratation, gonflement, conductivité hydraulique. Influence de produits chimiques. Actes du congrès Géo-Bento, étanchéité par géosynthétiques bentonitiques : état de l'art, Paris (1998) : 74-95.

Dzombak D.A. and Morel F.M.M. Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide, Wiley-Interscience, New York, (1990).

## F

Ferrage E., Tournassat C., Rinnert E. and Lanson B. Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, no. 11 (2005): 2797-2812.

## G

García M.A., Chimenos J.M., Fernández A.I., Miralles L., Segarra M. and Espeill F. Low-grade MgO used stabilize heavy metals in highly contaminated soils. *Chemosphere* 56 (2004): 481-491.

Gaskova O. and Bukaty M. Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33, no. 14-16 (2008): 1050-1055.

Gautier M. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets : cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de l'Université d'Orléans (2008), 251 p.

Gautier M., Muller F., Bény J.M., Le Forestier L., Albéric P. and Baillif P. Interactions of ammonium smectite with low molecular weight carboxylic acids. *Clay Minerals* 44, no 2 (2009): 207-219.

Gauthier M., Muller F., Le Forestier L., Bény J.M. and Guegan R.  $\text{NH}_4$ -smectite: Characterization, hydration properties and hydro mechanical behaviour. *Applied Clay Science* 49 (2010): 247-254.

Gettinby J.H., Sarsby R.W. and Nedwell J. The composition of leachate from landfilled refuse. *Proceedings of the institution of civil engineers – municipal engineers* 115, no. 1 (1996): 47-59.

Ghayaza M., Le Forestier L., Muller F., Tournssat C. and Bény J.M. Pb(II) and Zn(II) adsorption onto Na- and Ca-montmorillonites in acetic acid/acetate medium: Experimental approach and geochemical modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* 361 (2011): 238-246.

Ghayaza M., Le Forestier L., Muller F., Veillon F. Interaction argiles-polluants métalliques dans le cadre des centres de stockage de déchets: Expériences d'infiltration sous pression et en batch d'une smectite de référence SWy-2 avec des solutions de zinc. *Colloque Eau, Déchets et Développement Durable*, Alexandrie, Egypte (2010).

Greenland D.J., Mott C.J.B. Surfaces of soil particles. In: Greenland, D.J., Hayes, M.H.B. (Eds.) *The Chemistry of Soil Constituents*. Wiley, Chichester (1978): 321-355.

Grim R.E. McGraw-Hill Compagny, New York (1986).

Grim R.E. Clay mineralogy, Mc Graw-Hill book Company, 53-13807 (1953).

Grim R.E. Clay Mineralogy. Science 135, no. 3507 (1962): 890.

Guerra D.L., Porpino Lemos V., Simoes Angelica R. and Airoidi C. The modified clay performance in adsorption process of  $Pb^{2+}$  ions from aqueous phase - Thermodynamic study. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 322, no. 1-3 (2008): 79-86.

Gupta Susmita S. and Bhattacharyya Krishna G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). Applied Clay Science 30, no 3-4 (2005): 199-208.

Guyonnet D., Gaucher E.C., Gaboriau H., Pons C.H., Clinard C., Norotte V. and Didier G. Geosynthetic clay liner interaction with leachate: Correlation between permeability, microstructure, and surface chemistry. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 131 (2005): 740-749.

Guyonnet D., Norotte V., Touze-Foltz N., Pons C.H., Clinard C., Didier G., Gaucher E. and Gaboriau H. LIXAR : Interactions lixivants-argiles. Rapport final, BRGM (2003).

Guyonnet D., Touze-Foltz N., Norotte V., Pothier C., Didier G., Gailhanou H., Blanc P. and Warmont F. Performance-based indicators for controlling geosynthetic clay liners in landfill applications. Geotextiles and Geomembranes 27, no. 5 (2009): 321-331.

Güven N. Smectites. Reviews in Mineralogy 19 (1988): 497-559.

Gu X. and Evans L.J. Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto Fithian illite. Journal of Colloid and Interface Science 307, no 2 (2007): 317-325.

## H

Hamilton D.L., Henderson C.M.B. The preparation of silicate compositions by a gelling method. Mineralogical Magazine 36 (1968): 832-838.

Harmsen J. Identification of organic compound in leachate from a waste tip. *Water Research* 17, no. 6 (1983): 699-705.

Helios Rybicka A., Adamiec E., Aleksander-Kwaterczak U. Distribution of trace metals in the Odra River system. *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters* 35, no 3 (2005): 185-198.

Huang C. and Stumm W. Specific adsorption of cations on hydrous  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Journal of Colloid and Interface Science* 43, no. 2 (1973): 409-420.

Huheey J.E., Keiter E.A. and Keiter R.L. *Chimie Inorganique*, De Boeck Université (1998).

## J

Jensen D.L. and Christensen T.H. Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Research* 33, no. 9 (1999): 2139-2147.

Jozja N. Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de l'Université d'Orléans (2003), 295 p.

Jozja N., Baillif P., Touray J.C., Pons C.H., Muller F. and Burgevin C. Impacts "multi échelle" d'un échange (Mg, Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Geosciences* 335 (2003) : 729-736.

Jullien M., Raynal J., Kohler E. and Bildstein O. Physicochemical reactivity in clay rich materials: tools for safety assessment. *Oil and Gas Science and Technology* 60, no 1 (2005): 107-120.

Jullien A. and Lecomte P. Dispositif perméamétrique à injecteur à pression contrôlée séparé. Brevet Français N°00/07820 (2000).

Jullien A., Proust C., Le Forestier L. and Baillif P. Hydro-chemio-mechanical effects on permeability and swelling behaviour of a Ca smectite soaked by Cu solutions. *Applied Clay Science* 21 (2002): 143-153.

## K

Kjeldsen P. and Christophersen M. Composition of leachate from old landfills in Denmark. *Proceedings of the Sardinia'99, Seventh International Landfill Symposium, Italy, II* (1999): 105-112.

Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A. and Christensen T.H. Present and long-term composition of MSW landfill leachate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32, no. 4 (2002): 297-336.

Kurniawan T., Lo W. and Chan G. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 129, no. 1-3 (2006): 80-100.

Kubicki J.D., Schroeter L.M., Itoh M.J., Nguyen B.N. and Apitz S.E. Attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy of carboxylic acids adsorbed onto mineral surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999): 2709-2725.

Kruempelbeck I. and Ehrig H.J. Long-term behaviour of municipal solid waste previous term landfills next term in Germany In: T.H. Christensen, R. Cossu and R. Stegmann, Editors, *Sardinia 99, Seventh International Waste Management and previous term Landfill next term Symposium, 4–8 October. Proceeding vol. 1, S. Margherita di Pula, CISA, Cagliari, Italy* (1999): 27–36.

## L

Lagaly G. Characterization of clays by organic compounds. *Clay Minerals* 16 (1981): 1-21.

Lagaly G., Reese M. and Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. Part I: Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. *Applied Clay Science* 14 (1999): 83-103.

Lagaly G., Ogawa M. and Dékány I. Clay mineral organic interactions. In: *Handbook of clay science* (Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.). Elsevier, Amsterdam. (2006): 309-378.

Lantenois S., Champallier R., Bény J.M. and Muller F. Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series. *Applied Clay Science* 38 (2008): 165-178.

Laird D. Influence of layer charge on swelling of smectites. *Applied Clay Science* 34, no. 1-4 (2006): 74-87.

Le Forestier L., Muller F., Villiéras F. and Pelletier M. Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue. *Applied Clay Science* 48, no. 1-2 (2010): 18-25.

Le Pluart L. Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de l'INSA de Lyon (2002), 252 p.

Loon L.R., Glaus M.A. and Müller W. Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Applied Geochemistry* 22, no. 11 (2007): 2536-2552.

## M

---

Meunier A. *Argiles*, CPI. Paris, France (2003).

Millot G. *Géologie des argiles: Altérations, sédimentologies, géochimie*. Masson, France, (1964).

Millot N. Les lixiviats de décharges contrôlées. Caractérisation analytique et études des filières de traitement. Thèse de l'INSA de Lyon (1986).

Ministère du Développement durable. Chiffres clés -Ministère du Développement durable, <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Chiffres-cles,399>.

Mortland M.M. Clay organic complexes and interactions. *Advances Agronomy* 22 (1970): 75-117.

Mortland M.M. Mechanisms of adsorption of non-humic organic species by clays, in: P. Huang, M. Schnitzer (Eds.), *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*, vol. 17, SSSA Special Publication, Soil Science Society of America, Inc., Madison, Wisconsin (1986): 59-76.

## N

Nordstrom D.K. *Modeling Low-Temperature Geochemical Processes*. Treatise on Geochemistry, Elsevier (2007): 1-38.

## P

Parkhurst D.L. PHREEQC: A computer program for geochemical calculations. University of Michigan Library (1990).

Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J. *User's guide to PhreeqC (version 2)*. A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, Denver, Colorado (1999), 312 p.

Paumier S. Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites. Thèse de l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers (2007).

Pelletier M., Michot L.J., Barres O., Humbert B., Petit S. and Robert J.L. Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites. *Clay Minerals* 34 (1999): 439-445.

Penner D. and Lagaly G. Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions. *Applied Clay Science* 19, no. 1-6 (2001): 131-142.

Perrin D.D. and Dempsey B. *Buffers for pH and metal ion control*, Chapman and Hall, London and New York, ISBN 0470680679 (1977), 176 p.

Petrov R. and Rowe R. Geosynthetic Clay Liner (GCL) - chemical compatibility by hydraulic conductivity testing and factors impacting its performance. *Canadian Journal of Civil Engineering* 34 (1997): 863-885.

Pons C.H. *Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement X synchrotron*. Thèse de l'Université d'Orléans (1980), 175 p.

Pothier C. *Etudes des propriétés de confinement de matériaux argileux pour barrières ouvragées de stockages de déchets*. Thèse de l'Université d'Orléans (2001), 164 p.

Pothier C., Jullien A., Proust C. and Lecomte P. *Etude des phénomènes de transfert de métaux lourds dans une smectite*. *Revue Française de Géotechnique* 103 (2003) : 33-42.

Pusch R. Mineral–water interactions and their influence on the physical behavior of highly compacted Na bentonite. *Canadian Geotechnical Journal* 19, no. 3 (1982): 381-387.

## Q

Quirk J.P and Aylimore L. Domains and quasi-crystalline regions in clay systems. *Soil Science Society of America Proceedings* 35, no. 4 (1971): 652.

**R**

---

Ramade F. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau : biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales. Ediscience (1998): 354-356.

Robinson H.D. and Gronow J.R. A review of landfill leachate composition in the UK. Proceedings Sardini, Fourth International Landfill Symposium, Cagliari, Italy 1 (1993): 821-832.

Rosin-Paumier S., Touze-Foltz N. and Pantet A. Impact of a synthetic leachate on permittivity of GCLs measured by filter press and oedopermeameter tests. Geotextiles and Geomembranes 29, no. 3 (2011): 211-221.

Ross B. The diversion capacity of capillary barriers. Water Resource Research 26 (1990): 2625-2629.

Rausel-Colom J.A. and Serratosa J.M. Reaction of clays with organic substances. In : Chemistry of clays and clay minerals (Newman A.C.D., ed). The Mineralogical Society, London (1987): 371-422.

**S**

---

Salles F., Beurroies I., Bildstein O., Jullien M., Raynal. J., Denoyel R. and Van Damme H. A calorimetric study of mesoscopic swelling and hydration sequence in solid Na-montmorillonite. Applied Clay Science 39, no. 3-4 (2008): 186-201.

Shackelford C.D., Benson C.H., Katsumi T., Edilb T.B. and Linc L. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. Geotextiles and Geomembranes 18, no. 2-4 (2000): 133-161.

Schindler P.W and Stumm W. The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. Aquatic Surface Chemistry, Wiley, New York (1987).

Srivastava P., Singh B. and Angove M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 290, no. 1 (2005): 28-38.

Slack R., Gronow J. and Voulvoulis N. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Science of The Total Environment* 337, no. 1-3 (2005): 119-137.

Song X., Wang S., Chenb L., Zhang M., Dong Y. Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite. *Applied Radiation and Isotopes* 67, no. 6 (2009): 1007-1012.

Souli H., Fleureau J.M., Trabesi Ayadi M. and Besnard M. Physicochemical analysis of permeability changes in the presence of zinc. *Geoderma* 145, no.1 (2008): 1-7.

Sposito G. On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 91, no. 2 (1983): 329-340.

Sposito G., Skipper N., Sutton R., Park S., Soper A. and Greathouse J. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96, no. 7 (1999): 3358-3364.

Stumm W. and Morgan J.J. *Aquatic Chemistry*, 3e éd., Wiley-Interscience (1996).

## T

Tamura K., Yamada H. and Nakazawa H. Stepwise hydration of high-quality synthetic smectite with various cations. *Clays and Clay Minerals* 48, no. 3 (2000): 400-404.

Theng B.K.G. *The chemistry of clay-organic reactions*. Adam Hilger London (1974), 343 p.

Touret O., Pons C.H, Tessier D. and Tardy Y. Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées  $Mg^{2+}$  aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals* 25 (1990): 217-233.

Tournassat C., Bizi M., Braibant G. and Crouzet C. Influence of montmorillonite tactoid size on Na-Ca cation exchange reactions. *Journal of Colloid and Interface Science* 364, no. 2 (2011): 443–454.

Tournassat C., Neaman A., Villiéras F., Bosbach D., Charlet L. Nanomorphology of montmorillonites particles: estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. *American Mineralogist* 88, (2003): 1989-1995.

## V

Vanolphen H. Internal mutual flocculation in clay suspensions. *Journal of Colloid Science* 19, no. 4 (1964): 313-322.

Vasko S.M., Jo H.Y., Benson C.H., Edil T.B. and Katsumi T. Hydraulic conductivity of partially prehydrated geosynthetic clay liners permeated with aqueous calcium chloride solutions. *Geosynthetics Conference, Portland, Industrial Fabrics Association International*, (2001): 685-699.

Verwey E. and Overbeek J. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Journal of Colloid Science* 10, no. 2 (1955): 224-225.

## W

Wu L., Zhang J. and Watanabe W. Physical and chemical stability of drug nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews* (2011).

Weiss A. Organic derivatives of clay minerals. In: *Organic Geochemistry* (Eglinton G. and Murphy M.T.J., eds.). Springer-Verlag, Berlin (1969): 737-781.

Westlake K. *Landfill Pollution and Control*. Albion publishing, Chichester (1995).

## Y

Yamaguchi J., Sawada Y., Sakurai O., Uematsu K., Nobuyasu M. and Kato M. Thermal decomposition of hydrocerussite ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ) in carbon dioxide atmosphere (0–50 atm). *Thermochimica Acta* 37 (1980): 79-88.

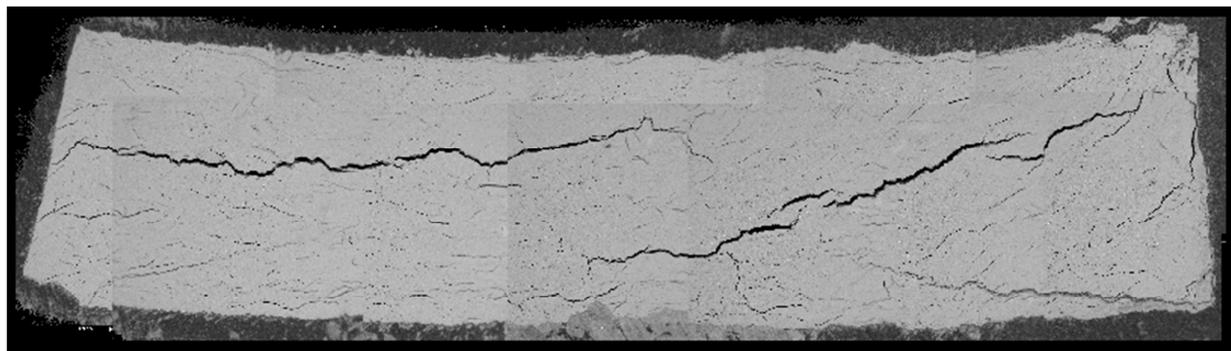
Yariv S. and Shoval S. The effects of thermal treatments on associations between fatty acids and montmorillonite. *Israel Journal of Chemistry* 22 (1982): 259-265.

Yariv S. and Cross H. *Organo-clay complexes and interactions*. Marcel Dekker New York (2002), 688 p.

Yariv S. and Lapidés I. The use of thermo-XRD-analysis in the study of organosmectite complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80 (2005): 11-26.

## *ANNEXES*

Annexe 1 :



**Figure Cliché MEB de la galette Ca-SWy2 après infiltration du lixiviat. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement x25 et en mode électrons secondaires**

## Annexe 2 :

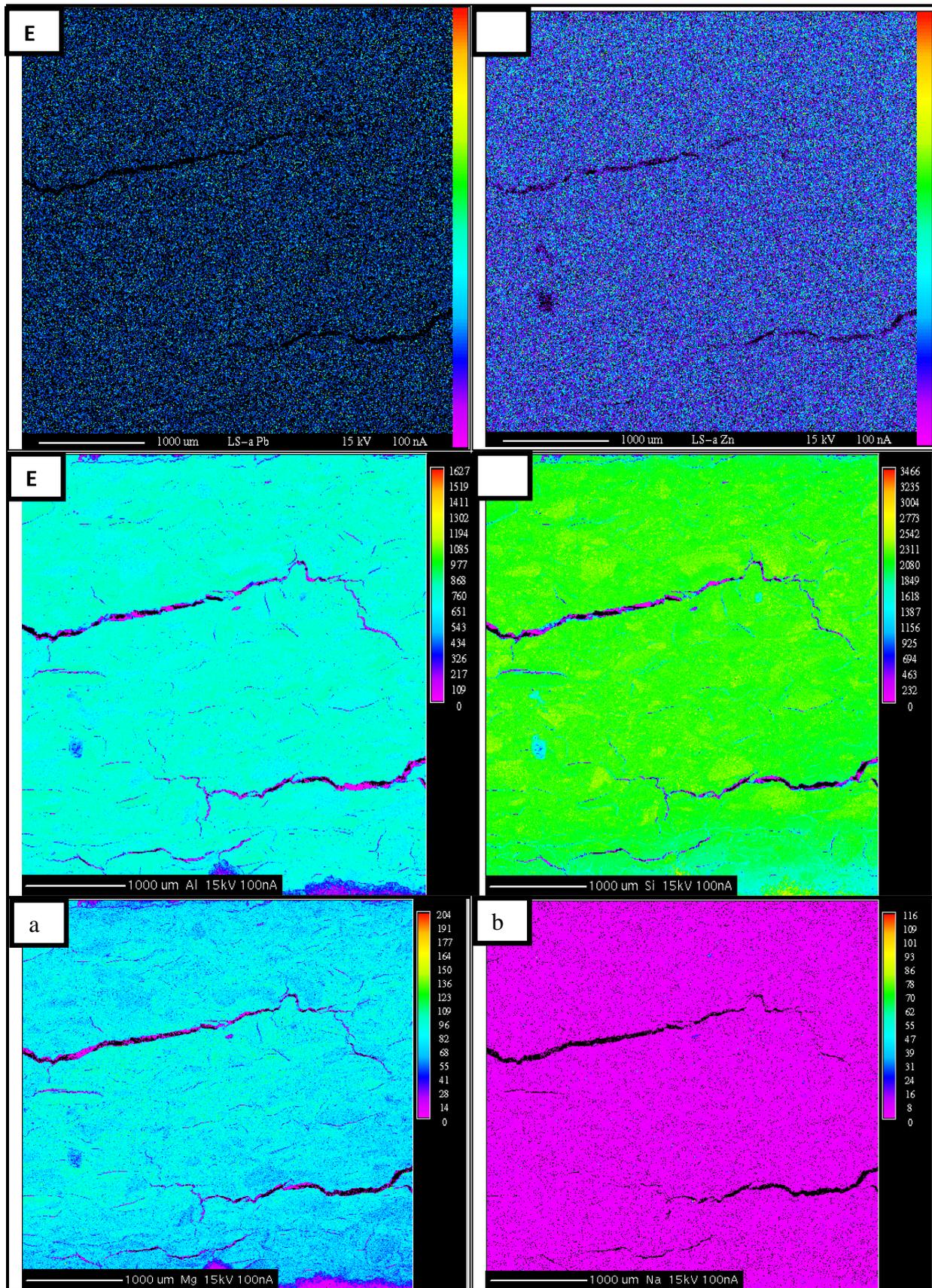


Figure: Cartographie de la galette Ca-SWy2 infiltrée par le lixiviat synthétique : a) plomb, b) zinc, c) aluminium, d) silicium, e) magnésium, f) sodium

## *Liste des figures*

<i>Figure 1 Répartition des déchets ménagers en France en millions de tonnes</i> .....	12
<i>Figure 2 Principe de confinement</i> .....	15
<i>Figure 3 Coupe schématique de la barrière passive préconisée pour le stockage des déchets ménagers et assimilés dans les ISDND</i> .....	16
<i>Figure 4 Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllosilicate</i> .....	21
<i>Figure 5 Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim, 1968)</i> .....	23
<i>Figure 6 Schéma d'une cavité hexagonale selon le plan a-b se comportant comme un site de base faible (Lewis)</i> .....	24
<i>Figure 7 Intercalation des cations interfoliaires: le calcium faiblement fixé est accompagné de sa sphère d'hydratation</i> .....	25
<i>Figure 8 Les différents sites d'adsorption d'ions dans l'argile: les sites d'échange cationiques et les sites de bordures de feuillets (Tournassat et al., 2003)</i> .....	26
<i>Figure 9 Structure multi-échelle de la montmorillonite (Touret et al., 1990)</i> .....	29
<i>Figure 10 Modes d'associations supposés des feuillets de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964): (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord</i> .	30
<i>Figure 11 Imbrication des différentes échelles (Jullien et al., 2005)</i> .....	31
<i>Figure 12 a : Modèle de Gouy-Chapman montrant l'interface entre une surface chargée de potentiel <math>\psi_0</math> et une solution électrolytique. b et c : Modèles double couche (Stern) et triple couche (Helmholtz) individualisant le plan interne de Helmholtz (à la distance <math>x_i</math> de la surface) et le plan externe de Helmholtz, confondu avec le plan de Stern, (à la distance <math>d_s</math> de la surface)</i> .....	34
<i>Figure 13 Illustration de la théorie de la stabilité lyophobic des colloïdes développée indépendamment par Derjaguin and Landau (1993) et Verwey and Overbeek (1955)</i> .....	35
<i>Figure 14 Illustration de la théorie de DLVO (Wu et al., 2011)</i> .....	36
<i>Figure 15 Présentation des principaux états d'hydratation des smectites. Etat bicouche (2W) avec les cations et les molécules d'eau des sphères d'hydratation en coordinence octaédrique. Etat monocouche (1W) avec les cations et l'eau sur le plan médian de l'espace interfoliaire et état déshydraté (0W)</i> .	37
<i>Figure 16 Description d'un gel, d'après Jozja (2003)</i> .....	38
<i>Figure 17 Les principales étapes de la dégradation de la matière organique présente dans le lixiviat</i> .....	43
<i>Figure 18 Photo d'un autoclave à chauffage externe</i> .....	57
<i>Figure 19 Protocole expérimental des expériences en batch</i> .....	61
<i>Figure 20 Photographie de la cellule œdométrique équipée du système d'injection sous pression (Jullien et Lecomte, 2000)</i> .....	63
<i>Figure 21 Diffraction des rayons X</i> .....	65
<i>Figure 22 Diagramme conceptuel illustrant les processus qui peuvent être importants dans les problèmes de contamination des eaux souterraines (modifié de Höglund, 1994)</i> .....	71
<i>Figure 23 a: Complexe de sphère interne. b: Complexe de sphère externe</i> .....	74
<i>Figure 24 Schéma explicatif des processus de modélisation d'un essai géochimique</i> .....	77

Figure 25 Taux d'adsorption du plomb par l'argile Ca-SWy2, en fonction du rapport S/L, pour S = 100mg et L variable (a), pour S = 200mg et L variable (b), et pour L=30mL et S variable (c).....	87
Figure 26 Variation du coefficient Kd en fonction du rapport S/L.....	88
Figure 27 Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau.....	89
Figure 28 Diffractogrammes des rayons X de Ca-SWy2 après interaction avec une solution de Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , pour différents rapports S/L.....	90
Figure 29 Diffractogrammes des rayons X de Ca-SWy2 après interaction avec Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à deux concentrations différentes.....	91
Figure 30 . Isothermes d'adsorption du zinc dans une montmorillonite calcique ou sodique en milieu tamponné à pH égal à 7 (MOPS de 10 <sup>-3</sup> M) avec une force ionique I de 0,04 M, et un rapport solide/liquide r <sub>S/L</sub> de 10 g L <sup>-1</sup> . ♦ :% du Zn adsorbé dans Na-SWy2 et ● : % du Zn adsorbé dans Ca-SWy2.....	126
Figure 31 Isothermes d'adsorption du zinc dans la montmorillonite sodique en milieu tamponné, respectivement à pH égal à 5 et 7, avec une force ionique I de 0,04 M, et un rapport r <sub>S/L</sub> de 10 g L <sup>-1</sup> .....	127
Figure 32 Isothermes d'adsorption du zinc dans une montmorillonite calcique en milieu tamponné, respectivement à pH égal à 5 et 7, avec une force ionique I de 0,04 M, et un rapport r <sub>S/L</sub> de 10 g L <sup>-1</sup> .....	128
Figure 33 Adsorption du Zn(II) en fonction du pH dans l'illite (cercles), la montmorillonite (triangles) et la kaolinite (losanges). (a) Les points représentent les données expérimentales et les courbes continues sont les meilleurs ajustements aux données obtenues en utilisant les paramètres du modèle. Un résumé des conditions expérimentales: illite 3 g/L dans 0,01 M (trait plein) et 0,1 M NaClO <sub>4</sub> (ligne de chaîne), 4,88 10 <sup>-5</sup> M de métal; montmorillonite 1,2 g/L dans 0,1 M NaClO <sub>4</sub> , 10 <sup>-6</sup> M de Zn; kaolinite 6,69 g/L dans 0,01 M NaClO <sub>4</sub> , 1,33 10 <sup>-4</sup> M de métal. (b) modèle d'adsorption de 10 <sup>-6</sup> M Zn dans 1 g/L d'argiles et une solution de 0,01 M de NaClO <sub>4</sub> . Les courbes continues correspondent à l'adsorption totale, les lignes pointillées sont la fraction des X <sub>2</sub> Zn échangeables. ....	128
Figure 34 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite, calcique et sodique, à pH égal à 7 avec une force ionique I de 0,04 M, une concentration de tampon de 0,001 M MOPS et un rapport r <sub>S/L</sub> égal à 10 g L <sup>-1</sup> . ♦ :% du Pb adsorbé dans Na-SWy2 et ● : % du Pb adsorbé dans Ca-SWy2.....	129
Figure 35 Isotherme d'adsorption du plomb dans la montmorillonite sodique Na-SWy2, respectivement à pH 5 (tampon d'acide acétique / acétate de sodium) et pH 7 (tampon MOPS à 10 <sup>-3</sup> M) avec I = 0,04 M, et r <sub>S/L</sub> = 10 g L <sup>-1</sup> . ♦ :% du Pb adsorbé à pH 7 et ○ : % du Pb adsorbé à pH 5.....	130
Figure 36 Isotherme d'adsorption du plomb dans la montmorillonite calcique Ca-SWy2, respectivement à pH 5 (tampon d'acide acétique / acétate de sodium) et pH 7 (tampon MOPS à 10 <sup>-3</sup> M) avec I = 0,04 M, et r <sub>S/L</sub> = 10 g L <sup>-1</sup> . ● :% du Pb adsorbé à pH 7 et ○ : % du Pb adsorbé à pH 5.....	130
Figure 37 Spectre infrarouge de l'argile Na-SWy2 après interaction avec Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 10 <sup>-4</sup> M à pH 7.....	131
Figure 38 Spectre infrarouge de l'argile Ca-SWy2 après interaction avec Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> à 10 <sup>-4</sup> M à pH 7.....	131
Figure 39. Isotherme d'adsorption du zinc dans une montmorillonite sodique à pH 7 (MOPS à 10 <sup>-3</sup> M) et r <sub>S/L</sub> = 10 g L <sup>-1</sup> . ♦ : points expérimentaux ; courbe verte en trait interrompu obtenue en utilisant le modèle et les constantes de Bradbury and Baeyens (1997) ; courbe rouge en trait continu: meilleure corrélation obtenue pour log K <sub>c</sub> (Na-Zn)= 0,2.....	133

- Figure 40. Isotherme d'adsorption du zinc dans une montmorillonite sodique à pH 7 et contribution des différents sites d'échange de surface. ♦: données expérimentales. La courbe rouge en trait continu représente la courbe modélisée avec les paramètres suivants:  $\log K_c(\text{Zn-Na}) = 0,2$ ;  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1,6$  et  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2,7$ . Courbe verte: échange cationique (CE-Zn); courbe orange avec trait interrompu: complexation sur les sites forts ( $\equiv S^S \text{OZn}^+$ ); courbe violette en pointillés: complexation sur les sites faibles ( $\equiv S^W \text{OZn}^+$ ). ..... 133
- Figure 41 Isotherme d'adsorption du zinc dans une montmorillonite calcique à pH 7 (MOPS à  $10^{-3}$  M) et  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ . ♦: points expérimentaux; courbe verte en trait interrompu obtenue en utilisant le modèle et les constantes de Bradbury and Baeyens (1999); courbe bleue en trait continu: meilleure corrélation obtenue pour  $\log K_c(\text{Ca-Zn}) = -0,7$ ..... 136
- Figure 42 Isotherme d'adsorption du zinc dans une montmorillonite calcique à pH 7 et contribution des différents sites d'échange de surface. ♦: données expérimentales. La courbe bleue en trait continu représente la courbe modélisée avec les paramètres suivants:  $\log K_c(\text{Zn-Ca}) = -0,7$ ;  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Zn}) = 1,2$  et  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Zn}) = -2,9$ . Courbe verte: échange cationique (CE-Zn); courbe orange avec trait interrompu: complexation sur les sites forts ( $\equiv S^S \text{OZn}^+$ ); courbe violette en pointillés: complexation sur les sites faibles ( $\equiv S^W \text{OZn}^+$ ). ..... 136
- Figure 43 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite sodique à pH 7 (MOPS à  $10^{-3}$  M) et  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ . ♦: points expérimentaux; courbe verte en trait interrompu obtenue en utilisant le modèle et nos données thermodynamiques déterminées à pH 5 (Ghayaza et al., 2011); courbe rouge en trait continu: meilleure corrélation obtenue pour  $\log K_c(\text{Na-Pb}) = 0,8$ ..... 137
- Figure 44 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite sodique à pH 7 et contribution des différents sites d'échange de surface. ♦: données expérimentales. La courbe rouge en trait continu représente la courbe modélisée avec les paramètres suivants:  $\log K_c(\text{Pb-Na}) = -0,7$ ;  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Pb}) = 1,5$  et  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Pb}) = -0,5$ . Courbe verte: échange cationique (CE-Pb); courbe orange avec trait interrompu: complexation sur les sites forts ( $\equiv S^S \text{OPb}^+$ ); courbe violette en pointillés: complexation sur les sites faibles ( $\equiv S^W \text{OPb}^+$ ). ..... 138
- Figure 45 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite calcique à pH 7 (MOPS à  $10^{-3}$  M) et  $r_{S/L} = 10 \text{ g L}^{-1}$ . ●: points expérimentaux; courbe verte en trait interrompu obtenue en utilisant le modèle de Bradbury and Baeyens (1999) et nos données thermodynamiques déterminées à pH 5 (Ghayaza et al., 2011); courbe bleue en trait continu: meilleure corrélation obtenue pour  $\log K_c(\text{Ca-Pb}) = 1$ ..... 140
- Figure 46 Isotherme d'adsorption du plomb dans une montmorillonite calcique à pH 7 et contribution des différents sites d'échange de surface. ●: données expérimentales. La courbe bleue en trait continu représente la courbe modélisée avec les paramètres suivants:  $\log K_c(\text{Pb-Ca}) = 1$ ;  $\log {}^S K_{\text{int}}(\text{Pb}) = 1,2$  et  $\log {}^W K_{\text{int}}(\text{Pb}) = -0,5$ . Courbe verte: échange cationique (CE-Pb); courbe orange avec trait interrompu: complexation sur les sites forts ( $\equiv S^S \text{OPb}^+$ ); courbe violette en pointillés: complexation sur les sites faibles ( $\equiv S^W \text{OPb}^+$ ). ..... 140
- Figure 47 Comparaison des mécanismes d'adsorption du zinc et du plomb dans Na-SWy2 à pH 7 et à pH 5 en fonction de la concentration en équilibre du métal: a) adsorption du zinc, b) adsorption du plomb ..... 144
- Figure 48 Comparaison des mécanismes d'adsorption du zinc et du plomb dans Ca-SWy2 à pH 7 et à pH 5 en fonction de la concentration en équilibre du métal: a) adsorption du zinc, b) adsorption du plomb ..... 145
- Figure 49 Adsorption du Pb et du Zn en fonction du pH dans la montmorillonite Na-SWy2 ..... 148
- Figure 50 Adsorption du Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn dans Na-montmorillonite en fonction du pH (concentration initiale des métaux de  $10^{-4}$  M) d'après Abollino et al. (2003). ..... 149

Figure 51 Comparaison entre nos données expérimentales et les données d'Abollino et al. (2003) sur l'adsorption du zinc et du plomb en fonction du pH.....	149
Figure 52 : % du zinc adsorbé dans Na-SWy2 en fonction du pH. ♦ : Données expérimentales. Trait rouge continu : le modèle.....	150
Figure 53 : % du zinc adsorbé dans Na-SWy2 en fonction du pH. ♦ : Données expérimentales. Trait rouge continu : le modèle corrigé.....	152
Figure 54 % du zinc retenu dans Na-SWy2 en fonction du pH. ♦ : Données expérimentales. Trait rouge continu : le modèle corrigé présentant le % de Zn retenu ; trait orange interrompu : % Zn adsorbé dans l'argile ; trait bleu interrompu : % du Zn adsorbé par échange cationique (CE-Zn) ; trait vert pointillé : % du Zn adsorbé par les sites faibles ( $S^wOZn^+$ ) ; trait rouge interrompu : % du Zn adsorbé par les sites forts ( $S^sOZn^+$ ).....	153
Figure 55 Contribution des différents mécanismes d'adsorption du zinc en fonction du pH dans la montmorillonite Na-SWy2 ; ■ : % du Zn adsorbé par échange cationique (CE-Zn), ▲ % du Zn adsorbé par les sites faibles ( $S^wOZn^+$ ) ; ■ : % du Zn adsorbé par les sites forts ( $S^sOZn^+$ ) ; .....	153
Figure 56 Spéciation du zinc en fonction du pH obtenue par le modèle en simulant les conditions expérimentales suivies pour les interactions entre Zn et Na-SWy2.....	155
Figure 57 Contribution des différents mécanismes d'adsorption du zinc en fonction du pH dans la montmorillonite Ca-SWy2 ; ♦ : % du Zn adsorbé par échange cationique (CE-Zn), ▲ % du Zn adsorbé par les sites faibles ( $S^wOZn^+$ ) ; ■ : % du Zn adsorbé par les sites forts ( $S^sOZn^+$ ).....	156
Figure 58 Spéciation du zinc en fonction du pH obtenue par le modèle en simulant les conditions expérimentales suivies pour les interactions entre Zn et Ca-SWy2.....	157
Figure 59 : % du plomb adsorbé dans Na-SWy2 en fonction du pH. ■ : Données expérimentales. Trait bleu continu : le modèle.....	158
Figure 60: % du plomb adsorbé dans Na-SWy2 en fonction du pH. ■ : Données expérimentales. Trait bleu continu : le modèle corrigé.....	159
Figure 61 Contribution des différents mécanismes d'adsorption du plomb en fonction du pH dans la montmorillonite Na-SWy2. ♦ : % du Pb adsorbé par échange cationique (CE-Pb) ; ▲ % du Pb adsorbé par les sites faibles ( $S^wOPb^+$ ) ; ■ : % du Pb adsorbé par les sites forts ( $S^sOPb^+$ ) .....	160
Figure 62 Spéciation du plomb en fonction du pH obtenue par le modèle en simulant les conditions expérimentales suivies pour les interactions entre Pb et Na-SWy2 .....	161
Figure 63 Contribution des différents mécanismes d'adsorption du plomb en fonction du pH dans la montmorillonite Ca-SWy2; ♦ : % du Pb adsorbé par échange cationique (CE-Pb) ; ■ : % du Pb adsorbé par les sites faibles ( $S^wOPb^+$ ) ; ■ : % du Pb adsorbé par les sites forts ( $S^sOPb^+$ ). .....	162
Figure 64 Spéciation du plomb en fonction du pH obtenue par le modèle en simulant les conditions expérimentales suivies pour les interactions entre Pb et Ca-SWy2 .....	163
Figure 65 Comparaison des mécanismes d'adsorption du zinc et du plomb dans Na-SWy2 (a et b) et Ca-SWy2 (c et d) en fonction du pH. ■ : % du métal adsorbé par les sites forts; ■ : % du métal adsorbé par les sites faibles; ♦ : % du métal adsorbé par échange cationique.....	164
Figure 66 Infiltration des lixiviats vers les nappes phréatiques .....	165
Figure 67 Schéma explicatif du protocole expérimental des expériences de lixiviation.....	168

Figure 68 Proportion du métal libéré par la montmorillonite Na-SWy2 après lixiviation à l'eau déminéralisée .....	169
Figure 69 Proportion du métal libéré par la montmorillonite calcique Ca-SWy2 après lixiviation à l'eau déminéralisée .....	170
Figure 70 Diffractogrammes des rayons X des échantillons de synthèse Na- MMT et naturel Na-SWy2 .....	173
Figure 71 Photo d'un mini-œdomètre muni d'un injecteur à pression contrôlée .....	175
Figure 72 Volume d'eau infiltrée en fonction du temps dans la montmorillonite de synthèse Na-MMT .....	176
Figure 73 Volume d'eau infiltrée en fonction du temps dans la montmorillonite de synthèse Na-MMT: zoom sur le régime transitoire .....	176
Figure 74 Evolution de la déformation axiale durant des expériences de percolation à l'eau, respectivement dans Na-MMT et Na-SWy2 .....	177
Figure 75 Un schéma illustrant une sphère interne(a) et une sphère externe (b) .....	178
Figure 76 Visualisation de $\text{Na}^+$ lié à un complexe de sphère externe dans l'espace intercalaire d'une montmorillonite Wyoming, basée sur la simulation de MC. Une partie de la structure de la surface de siloxane est également représentée (d'après Sposito et al., 1999) .....	178
Figure 77 Comparaison de l'infiltration d'eau déminéralisée dans une argile brute non échangée SWy2 et une argile échangée calcique Ca-SWy2 en fonction du temps .....	180
Figure 78 Comparaison de la déformation axiale des trois argiles SWy2, Na-SWy2 et Ca-SWy2 en fonction du temps .....	181
Figure 79 Schéma illustrant la formation et la rupture des quasi-cristaux. A gauche, les feuillets sont groupés ensemble dans un seul quasi-cristal. Au milieu, les mêmes feuillets sont séparés en quatre quasi-cristaux. A droite, les feuillets sont complètement délaminés. D'après Laird (2006) .....	182
Figure 80 Schéma illustrant la démixtion du calcium et du sodium et la rupture préférentielle des quasi-cristaux au niveau des espaces interfoliaires occupés majoritairement par le sodium. D'après Laird (2006) .....	183
Figure 81 Courbes des volumes infiltrés (mL) des solutions $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans Na-MMT en fonction de la durée d'infiltrations (jours) .....	184
Figure 82 Evolution de la déformation axiale en fonction du temps lors de l'infiltration d'eau, de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans Na-MMT .....	184
Figure 83 Evolution de la concentration (meq/L) des cations Zn et Na dans le lixiviat en fonction de la durée d'infiltration (jours) .....	185
Figure 84 Evolution de la concentration (meq/L) des cations Pb et Na dans le lixiviat en fonction de la durée d'infiltration (jours) .....	186
Figure 85 Evolution de la quantité de plomb retenu dans Na-MMT et la quantité de Na relargué (meq cumulé) en fonction de la durée d'infiltration (jours) .....	187
Figure 86 Diffractogrammes des échantillons du bas et du haut de la galette Na-MMT après infiltration avec une solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .....	188
Figure 87 Courbes des volumes infiltrés (mL) de l'eau puis de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans Ca-SWy2 en fonction de la durée d'infiltration (jours) .....	189
Figure 88 Evolution de la déformation axiale en fonction du temps lors de l'infiltration de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ dans Ca-SWy2 .....	190

Figure 89 Evolution de la concentration (meq/L) des cations $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Pb}^{2+}$ dans le lixiviat en fonction de la durée d'infiltration (jours).....	191
Figure 90 Evolution de la concentration de Pb retenu dans la galette et la quantité de Ca relargué (meq cumulé) en fonction de la durée d'infiltration (jours).....	191
Figure 91 Schéma de la partie de la galette à analyser.....	192
Figure 92 Clichés MEB d'un échantillon Ca-SWy2 percolé avec $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ réalisés à une tension de 20 kV ; (a) mode électrons secondaires et (b) mode électrons rétrodiffusés.....	193
Figure 93 Cliché MEB du bord de l'échantillon Ca-SWy2 percolé avec $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ réalisé à une tension de 20 kV et un grossissement $\times 100$ en mode électrons secondaires.....	194
Figure 94 Clichés MEB du centre de l'échantillon Ca-SWy2 percolé avec $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ réalisés à une tension de 20 kV en mode électrons secondaires, a) grossissement $\times 100$ et b) grossissement $\times 200$ .....	194
Figure 95 Profils de la concentration du plomb du haut vers le bas de la galette Ca-SWy2.....	195
Figure 96 Schéma de la partie de la galette Ca-SWy2 à analyser par cartographie élémentaire à la microsonde électronique.....	196
Figure 97 Cartographie du plomb dans l'échantillon du centre de la galette Ca-SWy2, obtenue par microsonde électronique.....	196
Figure 98 Cartographie du sodium dans l'échantillon du centre de la galette Ca-SWy2, obtenue par microsonde électronique.....	197
Figure 99 Cartographie du calcium dans l'échantillon du centre de la galette Ca-SWy2, obtenue par microsonde électronique.....	197
Figure 100 Volume infiltré (mL) en fonction du temps (jours) dans l'argile compactée Ca-SWy2 ; triangles bleus : percolation avec la solution tampon à pH 5 ; triangles verts : percolation avec la solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à $2.10^{-3}$ M et tamponnée à pH 5.....	199
Figure 101 Volume infiltré (mL) en fonction du temps (jours) dans l'argile compactée Ca-SWy2 ; triangles bleus : percolation avec la solution tampon à pH 5 ; triangles rouges : percolation avec la solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $2.10^{-3}$ M et tamponnée à pH 5.....	200
Figure 102 Volume infiltré (mL) en fonction du temps (jours) dans l'argile compactée Ca-SWy2 ; triangles verts : percolation avec la solution de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à $2.10^{-3}$ M et tamponnée à pH 5 ; triangles rouges : percolation avec la solution de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ à $2.10^{-3}$ M et tamponnée à pH 5.....	201
Figure 103 : Concentrations des cations $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ et $\text{Ca}^{2+}$ dosés en solution (en meq cumulé) en entrée et à la sortie des cellules œdométriques. Le trait vert continu correspond à la quantité initiale de Ca dans la galette d'argile.....	204
Figure 104 : Proportion (%) du zinc retenu dans la galette Ca-SWy2 en fonction de la durée totale d'infiltration.....	204
Figure 105 : Proportion (%) de la CEC occupée par les cations $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ et $\text{Zn}^{2+}$ en fonction de la durée totale d'infiltration.....	204
Figure 106 Concentrations des cations $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ et $\text{Ca}^{2+}$ dosés en solution (en meq cumulé) en entrée et à la sortie des cellules œdométriques Le trait vert continu correspond à la quantité initiale de Ca dans la galette d'argile.....	207

<i>Figure 107 : Proportion (%) du Pb retenu (losanges rouges) et de la CEC occupée par le Pb (carrés bleus) en fonction de la durée totale d'infiltration.....</i>	<i>208</i>
<i>Figure 108 : Proportion (%) de la CEC occupée par les cations <math>Ca^{2+}</math>, <math>Na^+</math> et <math>Pb^{2+}</math> en fonction de la durée totale d'infiltration.....</i>	<i>208</i>
<i>Figure 109 : Clichés MEB de la galette Ca-SWy2 obtenue après compaction et percolation avec une solution <math>Zn(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5. Ces clichés ont été réalisés à une tension est de 20 kV, à un grossissement x25 et en mode électrons secondaires.....</i>	<i>209</i>
<i>Figure 110 : Clichés MEB de la galette Ca-SWy2 obtenue après compaction et percolation avec une solution <math>Pb(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5. Ces clichés ont été réalisés à une tension de 20 kV et un grossissement x25 en mode électrons secondaires.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure 111 : Clichés MEB du centre de la galette Ca-SWy2 obtenue après compaction et percolation avec une solution <math>Zn(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5. Ces clichés ont été réalisés à une tension de 20 kV et un grossissement x100 : a) en mode électrons secondaires et (b) en mode électrons rétrodiffusés.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure 112 : Cartographie des teneurs en zinc au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution <math>Zn(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5.....</i>	<i>211</i>
<i>Figure 113 Cartographie des teneurs en sodium au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution <math>Zn(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5.....</i>	<i>212</i>
<i>Figure 114 : Cartographie des teneurs en calcium au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution <math>Zn(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5, ellipses rouges: faibles concentrations en calcium. ....</i>	<i>212</i>
<i>Figure 115 : Cartographie des teneurs en plomb au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution <math>Pb(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5.....</i>	<i>213</i>
<i>Figure 116 : Cartographie des teneurs en sodium au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution <math>Pb(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5.....</i>	<i>213</i>
<i>Figure 117 : Cartographie des teneurs en calcium au centre de la galette Ca-SWy2 compactée et infiltrée avec une solution <math>Pb(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5, ellipses rouges: faibles concentrations en calcium. ....</i>	<i>214</i>
<i>Figure 118 Volume infiltré (mL) en fonction du temps (jours) dans la montmorillonite de synthèse compactée Na-MMT ; triangles bleus : percolation avec la solution tampon à pH 5 ; triangles oranges : percolation avec la solution de <math>Cu(NO_3)_2</math> à <math>2.10^{-3}</math> M et tamponnée à pH 5.....</i>	<i>215</i>
<i>Figure 119 : Concentrations du sodium en meq cumulés en entrée et à la sortie de l'œdomètre en fonction de la durée d'infiltration.....</i>	<i>216</i>
<i>Figure 120 : Proportion (%) du sodium retenu dans l'argile Na-MMT en fonction de la durée totale d'infiltration.....</i>	<i>217</i>
<i>Figure 121 : Concentrations du cuivre en meq cumulé en entrée et à la sortie de l'œdomètre en fonction de la durée d'infiltration (jours).....</i>	<i>217</i>
<i>Figure 122 : Proportion (%) du cuivre retenu dans l'argile Na-MMT en fonction de la durée totale d'infiltration.....</i>	<i>218</i>
<i>Figure 123 Cliché MEB de la galette Na-MMT percolée avec une solution de <math>Cu(NO_3)_2</math> tamponnée à pH 5. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement x25 et en mode électrons rétrodiffusés.....</i>	<i>219</i>

Figure 124 Clichés MEB de la galette Na-MMT percolée avec une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tamponnée à pH 5. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement $\times 100$ , (a) en mode électrons secondaires, (b) en mode électrons rétrodiffusés .....	219
Figure 125 : Clichés MEB de la galette Na-MMT percolée avec une solution $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tamponnée à pH 5. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement $\times 200$ . (a) en mode électrons secondaires, (b) en mode électrons rétrodiffusés .....	220
Figure 126 : Cliché MEB de la galette Na-MMT percolée avec une solution $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tamponnée à pH 5. Ce cliché a été réalisé à une tension de 20 kV, à un grossissement $\times 1000$ . (a) en mode électrons secondaires, (b) en mode électrons rétrodiffusés .....	220
Figure 127 : Cartographie élémentaire des teneurs en (a) Si, (b) Al, (c) Mg et (d) Cu dans la galette Na-MMT après percolation avec une solution $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ tamponnée à pH 5 .....	221
Figure 128 Volume du lixiviat synthétique infiltré en fonction de la durée d'infiltration.....	226
Figure 129 Termes utilisés dans l'équation d'advection-dispersion-réaction (d'après Parkhurst and Appelo, 1999).....	231
Figure 130 Dispersion longitudinale du traceur à travers une colonne d'un milieu poreux (modifié d'après Appelo and Postma, 2005), (a) Colonne avec flux stable et provision continue de traceur après un temps $t_0$ , (b) apport du traceur par une fonction du type créneau ; (c) concentration relative du traceur en sortie de la colonne (la ligne pointillée indique le temps de sortie du traceur en l'absence de dispersion/diffusion et la ligne continue illustre l'effet de la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire) ; (d) profil de concentration dans la colonne à plusieurs temps croissants.....	232
Figure 131 Volume de la solution infiltrée en fonction de la durée d'infiltration dans Ca-SWy2 .....	234
Figure 132 Concentration des chlorures ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la durée d'infiltration. ♦ : données expérimentales, trait rouge continu : courbe modélisée obtenue avec $\alpha_L=4,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ .....	236
Figure 134 Concentration des chlorures ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Données expérimentales, trait continu : courbe modélisée avec prise en compte du transport couplant advection et diffusion.....	241
Figure 135 Concentration des chlorures ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Données expérimentales, trait continu : courbe modélisée avec $Pe=10,73$ .....	242
Figure 136 Concentration du Zn dans le lixiviat en sortie ( $\text{mol/L}$ ) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Points expérimentaux ; trait bleu : le modèle (1ère simulation).....	245
Figure 137 Concentration du Zn dans le lixiviat en sortie ( $\text{mol/L}$ ) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Points expérimentaux ; trait bleu : le modèle (1ère simulation) ; trait vert : 2ème simulation et trait violet : pH.....	246
Figure 138 Concentration du Zn dans le lixiviat en sortie ( $\text{mol/L}$ ) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Points expérimentaux ; trait bleu : le modèle (1ère simulation) ; trait vert : 2ème simulation ; trait rose : 3ème simulation et trait violet : pH.....	247
Figure 139 Concentration du Zn dans le lixiviat en sortie ( $\text{mol/L}$ ) en fonction de la durée d'infiltration (jours). ♦ : Points expérimentaux ; trait bleu : le modèle et trait violet : pH .....	248

## Liste des tableaux

<i>Tableau 1</i>	<i>Caractéristiques des lixiviats d'ordures ménagères (Christensen et al, 1994)</i>	40
<i>Tableau 2</i>	<i>Composition moyenne d'un lixiviat en phase acidogène et méthanogène (unités en mg/L sauf pour le pH)</i>	44
<i>Tableau 3</i>	<i>Comparaison des lixiviats selon l'âge de la décharge</i>	45
<i>Tableau 4</i>	<i>La gamme de concentrations des métaux lourds détectées dans le lixiviats</i>	47
<i>Tableau 5</i>	<i>Résumé avec des tampons utilisés avec leurs concentrations</i>	59
<i>Tableau 6</i>	<i>Résumé des types de sites et de leurs capacités dans une montmorillonite Na-SWy2</i>	80
<i>Tableau 7</i>	<i>Composition de la solution tampon de pH égal à 5</i>	83
<i>Tableau 8</i>	<i>Résultats du zinc adsorbé par différents types d'argiles</i>	84
<i>Tableau 9</i>	<i>Résultats du plomb adsorbé par différents types d'argiles</i>	84
<i>Tableau 10</i>	<i>Résultats du zinc et du plomb adsorbés par Ca-SWy2 et Na-SWy2</i>	85
<i>Tableau 11</i>	<i>Différents rapports Solide/ Liquide utilisés pour les manipulations en batch</i>	86
<i>Tableau 12</i>	<i>Résumé des constantes d'échanges cationiques et de complexation de surface dans Na-SWy2 et Ca-SWy2 pour le plomb à pH 5</i>	122
<i>Tableau 13</i>	<i>Composition chimique moyenne d'un lixiviat intermédiaire d'après Amokrane et al. (1997) et Kurniawan et al. (2006)</i>	124
<i>Tableau 14</i>	<i>Résumé des réactions (d'échange cationique et de complexation de surface) et des coefficients de sélectivité pour les équilibres Zn-Na sur Na-SWy2 et Zn-Ca dans Ca-SWy2.</i>	135
<i>Tableau 15</i>	<i>Résumé des réactions (d'échange cationique et de complexation de surface) et des coefficients de sélectivité pour les équilibres Pb-Ca dans Ca-SWy2.</i>	139
<i>Tableau 16</i>	<i>Résumé des réactions (échange cationique et complexation de surface et des coefficients de sélectivité pour les équilibres Zn-Na et Pb-Na dans Na-SWy2 et les équilibres Zn-Ca et Pb-Ca dans Ca-SWy2.</i>	142
<i>Tableau 17</i>	<i>Liste des solutions utilisées et leur pH correspondant</i>	147
<i>Tableau 18</i>	<i>les espèces de zinc présentes dans le mélange selon notre simulation à pH=10,5</i>	151
<i>Tableau 19</i>	<i>Les espèces présentes de plomb dans le mélange selon le modèle à pH=10,5</i>	158
<i>Tableau 20</i>	<i>Composition chimique de quelques eaux minérales (source:<a href="http://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours.qge/du-8.htm">http://www.u-picardie.fr/beauchamp/cours.qge/du-8.htm</a>)</i>	171
<i>Tableau 21</i>	<i>taux du sodium relargué après lixiviation d'une montmorillonite Na-SWy2</i>	170
<i>Tableau 22</i>	<i>taux du calcium relargué après lixiviation d'une montmorillonite Ca-SWy2</i>	171



**Mariam GHAYAZA**

## **Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets**

Le stockage des déchets ménagers et assimilés est devenu un enjeu important pour l'environnement. Les smectites, ayant une faible perméabilité et une forte capacité à retenir les polluants, sont fréquemment utilisées comme barrière de sécurité passive au fond des alvéoles de stockage. Ce travail consiste à simuler au laboratoire l'infiltration de solutions de polluants métalliques dans des smectites, d'analyser les mécanismes d'interaction et prévoir leur comportement hydraulique et physico-chimique. Pour cela, nous utilisons des smectites naturelles de référence (SWy2 échangée avec différents cations,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ), mais aussi une smectite synthétique et des solutions de polluants métalliques (contenant essentiellement Zn et Pb). Les interactions « en batch » ont permis de tester plusieurs paramètres : rapport solide/liquide, concentration du polluant, pH... Les analyses des lixiviats ont montré que l'argile sodique adsorbe mieux les polluants que l'argile calcique et que l'adsorption est meilleure en milieu neutre. Les résultats expérimentaux ont pu être modélisés à l'aide de PHREEQC en utilisant le modèle 2SPNE. A partir des constantes d'échange et de complexation de la littérature, les simulations montrent que le modèle est en très bon accord avec les données expérimentales pour le zinc. Ces résultats ont permis d'établir de nouvelles constantes pour le plomb, et de connaître les mécanismes d'adsorption en fonction de la concentration en équilibre de la solution métallique et du pH. Pour simuler au laboratoire le fonctionnement d'une barrière argileuse, des expériences d'infiltration sous pression ont été réalisées en œdométrie sur les smectites. Que ce soit avec l'eau déminéralisée, les solutions de polluants métalliques (Cu, Pb, Zn), ou un lixiviat synthétique, à pH libre ou fixé à 5, ces argiles ont des conductivités hydrauliques inférieures à  $10^{-12} \text{ m.s}^{-1}$  qui prouvent leurs bonnes capacités d'étanchéité.

Mots clés : smectite, polluants métalliques, adsorption, modélisation géochimique, œdométrie, infiltration, perméabilité

## **Reactivity between clays and metallic pollutants: simulation of clay barriers of waste landfills**

Storage of household and industrial wastes has become an important issue for the environment. Smectites, with a low permeability and a high capacity to retain pollutants, are frequently used as an engineered barrier at the bottom of landfills. The aim of this work was to simulate in the laboratory the infiltration of metallic pollutant solutions in smectites, to analyze the interaction mechanisms and to predict the hydraulic and physico-chemical behavior of these clays. Natural reference smectites (SWy2 exchanged with different cations,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$ ) but also a synthetic smectite were used together with metallic pollutant solutions (containing mainly Zn and Pb). Several parameters were tested in the "batch" experiments: solid/liquid ratio, pollutant concentration, pH ... Analyses of leachates showed that the sodic clay better adsorbs pollutants than the calcic clay, and the adsorption was better in the neutral medium than in acidic conditions (pH 5). The experimental results were then modeled using the PHREEQC code and the 2SPNE model. From the exchange and complexation constants of the literature, simulations showed that the model was in very good agreement with the experimental data for zinc. These results allowed to establish new thermodynamic constants for lead and to assess the adsorption mechanisms as a function of the equilibrium concentration of the metallic solution and the pH. To simulate a clay barrier at the laboratory scale, infiltration experiments under pressure were performed onto smectites within oedometer cells. Whether with deionised water, metallic pollutant solutions (Cu, Pb, Zn) or a synthetic leachate, at free pH or buffered at 5, these clays kept a hydraulic conductivity less than  $10^{-12} \text{ ms}^{-1}$  which proved their good sealing properties.

Keywords: smectite, metallic pollutants, adsorption, geochemical modeling, infiltration, oedometer, hydraulic conductivity



**INSTITUT DES SCIENCES DE LA TERRE  
D'ORLÉANS  
UMR 7327 - CNRS/Université d'Orléans  
1A, rue de la Férollerie 45071 ORLÉANS CEDEX 2 -  
FRANCE**

