Modélisation des propriétés d'adsorption des minéraux argileux gonflants vis-à-vis de cations inorganiques

Emmanuel Tertre

▶ **To cite this version:**

Emmanuel Tertre. Modélisation des propriétés d'adsorption des minéraux argileux gonflants vis-à-vis de cations inorganiques. Interfaces continentales, environnement. Université de Poitiers, 2014. tel-00984348

HAL Id: tel-00984348
https://theses.hal.science/tel-00984348

Submitted on 28 Apr 2014

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.

Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)
UMR 7285 CNRS/Université de Poitiers

4 rue Michel Brunet, Bat. B35
86022 Poitiers

Mémoire présenté en vue de l'obtention de l'Habilitation à Diriger des Recherches

par

Emmanuel Tertre

Maître de conférences à l'Université de Poitiers

Modélisation des propriétés d'adsorption des minéraux argileux gonflants vis-à-vis de cations inorganiques

Soutenue publiquement le 27 mars 2014

Devant le jury composé de :

Bertrand FRITZ	Directeur de Recherche CNRS, LhyGeS, Strasbourg	Rapporteur
Alfred DELVILLE	Directeur de Recherche CNRS, CRMD, Orléans	Rapporteur
Frédérick DELAY	Professeur, LhyGeS, Strasbourg	Rapporteur
Catherine BEAUCAIRE	Directrice de Recherche CEA, Saclay	Examinateur
Gilles BERGER	Directeur de Recherche CNRS, IRAP, Toulouse	Examinateur
Sabine PETIT	Directrice de Recherche CNRS, IC2MP, Poitiers	Examinateur

Résumé

Les minéraux argileux sont omniprésents dans les environnements géologiques de surface et sub-surface du globe terrestre. Parmi eux, ceux qu'on appelle communément « argiles gonflantes » peuvent être de très petite taille (<2µm) et de fait adsorber de grandes quantités d'eau et de solutés à leurs surfaces. De ce fait, même en faible proportion, les minéraux argileux gonflants peuvent contrôler une grande partie des propriétés physiques, mécaniques et chimiques des environnements dans lesquels ils sont présents.

Ce manuscrit se focalise sur différents modèles, basés sur des formalismes thermodynamiques, que l'on a proposés pour décrire et prédire les propriétés d'adsorption de ces minéraux, vis-à-vis de cations inorganiques en solution aqueuse (cations majeurs des eaux naturelles et cations traces métalliques). Des modèles d'échange d'ions, parfois dénommé modèles « macroscopiques », tout comme des modèles de complexation de surface intégrant une description de l'interface solide/solution et de ce fait parfois nommé modèles « microscopiques » sont reportées et discutées, notamment par rapport à la bibliographie existante sur le sujet. Ces modèles, tous multi-sites et prenant en compte l'adsorption de toutes les espèces présentes dans le milieu aqueux (notamment H^+), ont été contraints, quand cela était possible, par des données structurales et morphologiques des particules représentatives des conditions saturées en eau ; conditions pour lesquelles les modèles d'adsorption sont généralement proposés.

Puis, la capacité d'un modèle proposé pour une montmorillonite du Wyoming (smectite basse charge) et basé sur la théorie des échangeurs d'ions à prédire les propriétés d'assemblages minéralogiques complexes pauvres en matière organique (sédiment, horizon Bt de sol) aussi bien en mode statique (batch) qu'en mode dynamique (expérience en colonne) est présentée. Nous discutons également de la capacité d'un modèle multi-site basé sur le formalisme Gaines Thomas décrivant les propriétés d'adsorption d'une vermiculite (minéral argileux gonflant haute charge) à prédire des données obtenues en régime dynamique en milieu très dilué (faible rapport solide/solution) sur ce même matériau. Pour cela, différentes études ont été réalisées soit en régime advectif/dispersif avec une poudre dispersée, soit en régime purement diffusif avec des monocristaux. Enfin, des perspectives sont présentées et concernent la capacité des modèles précédemment proposés à pouvoir contraindre les modèles de diffusion double milieu qui interpréteraient des données macroscopiques de diffusion obtenues avec des échantillons de vermiculite compactée.

Mots clés : adsorption de soluté, argiles gonflantes, modèle d'échange d'ions, modèle de complexation de surface, contraintes structurales et morphologiques, expériences de diffusion, coefficient de diffusion interfoliaire, expérience en colonne.

Remerciements

Je remercie tout d'abord les rapporteurs qui ont accepté de juger mon travail. Tout d'abord, je remercie vivement Mr. Bertrand Fritz pour ses connaissances sur la thermodynamique et la cinétique des minéraux argileux, et qui sait bien qu'attribuer le terme de « phase » à une argile gonflante, est tout sauf être une notion triviale. Puis, je remercie également Mr. Alfred Delville, qui m'a fait découvrir depuis très récemment le « monde » de la thermodynamique et de la dynamique des milieux confinés, et donc celui des espèces présentes dans les espaces interfoliaires des smectites. Ce sont des thématiques à priori loin de mes compétences, mais qui permettent d'expliquer bien des mesurables, que les modèles macroscopiques que j'ai l'habitude d'utiliser, ne peuvent interpréter. J'ai hâte que d'éventuelles collaborations entre nous aboutissent, tant scientifiquement que humainement. Puis j'adresse, un grand merci à Mr. Frédérick Delay, spécialiste du transport dans les milieux poreux et pour lequel je m'excuse au préalable d'avoir utilisé des modèles de transport si simplistes pour interpréter mes mesurables de « géochimiste de base ». Je suis sûr là aussi que mes perspectives de recherche gagneront grandement en discutant avec des spécialistes de transport dont tu fais partie Fred.

Je remercie Mlle Sabine Petit, directrice de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, mais avant tout collègue, pour avoir accepté d'être dans mon jury d'habilitation et surtout pour m'avoir toujours soutenu depuis mon arrivée à HydrASA (IC2MP aujourd'hui), comme certains de mes jeunes collègues, concernant les choix scientifiques que je proposai. Enfin, comment ne pas remercier deux collègues faisant parti du jury, qui sont maintenant des amis, mais qui m'ont formé, tant scientifiquement que humainement, pendant mes années de thèse et d'après thèse et qui sont Mme Catherine Beaucaire et Mr Gilles Berger. Ce sera court, car je n'aime pas ça et je sais que vous deux encore moins, mais merci pour votre humanité, votre sincérité, votre ouverture d'esprit et votre acharnement à comprendre des mesurables qui parfois nous posaient problème.

Mon arrivée au laboratoire HydrASA en 2007 s'est fait conjointement à celle d'Eric Ferrage, spécialiste de la structure de l'eau et des cations dans les espaces interfoliaires des smectites. Bien que venant d'horizons différents, mes discussions avec Eric et Dimitri Prêt (spécialiste en pétrographie quantitative), tout comme celles que j'ai eues et que j'ai encore avec Fabien Hubert, pédologue avec une sensibilité accrue pour la « petite échelle », m'ont permis de dégager des problématiques relevant de processus d'adsorption dans lesquelles les propriétés structurales et/ou morphologiques des systèmes étudiés pouvaient être cruciaux à prendre en compte. Ces problématiques sont communes au petit groupe que nous avons formé depuis 2007, et je vous remercie tous les trois vivement pour cette émulation scientifique qui quotidiennement est un plaisir…même si parfois nous ne sommes pas toujours d'accord, mais c'est justement cela qui est intéressant!

Merci aux différents collègues que j'ai croisés sur ma route depuis la fin de ma thèse pour les discussions scientifiques et/ou bons moments passés ensemble : M. Dubois, A. Hofmann, S. Savoye, J. Ly, N. Coreau, M. Descostes, V. Phrommavanh, L.J. Michot, J. Labanowski, T. Bonifait, N. Dauger et C. Fontaine. Merci également à Mrs Alain Meunier, Daniel Beaufort et Alain Decarreau pour leurs soutiens depuis mon arrivée à HydrASA. Enfin bien entendu, je voudrai remercier les doctorants que j'ai encadrés ou que je co-encadre actuellement. Notre travail d'enseignant chercheur est d'essayer de contribuer à former des étudiants et ensuite, à les guider en thèse dans leurs démarches scientifiques. C'est en particulier avec vous les doctorants que l'on se doit d'être le plus rigoureux possible et de vous apporter des idées, si possible « pertinentes », tout en vous laissant une marge de liberté. J'espère y avoir un peu contribué. Merci donc à Michael, Jun et Lei Lei que j'ai « embêtés » peut être « un peu trop » à leur goût, et à Liva et Valentin pour les discussions scientifiques que l'on a déjà. Liva, Valentin : je ne doute pas de votre envol dans ce milieu parfois un peu compliqué.

Enfin, je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Virginie pour me supporter depuis déjà pas mal de temps dans la vie et en particulier lors de l'écriture de ce manuscrit. Mes trois loulous m'ont aussi supporté dans cette période, donc merci à Antoine, Maxou et Juju.

Table des matières

Résumé ii

Remerciements iv

PARTIE A : PRÉSENTATION SCIENTIFIQUE 1

Introduction générale 1

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES MODELES D'ADSORPTION DE SOLUTE 5
1.1 Modèles d'échange d'ions 5
1.1.1 Modèles classiques d'échange de cations 6
1.1.2 Modèle des échangeurs d'ions multi-sites 7
1.2 Modèles de complexation de surface 9
1.2.1 Organisation de la double couche électrique 9
1.2.2 Modèles des sites de surface 12
1.3 Les modèles thermodynamiques utilisés dans nos travaux 13

CHAPITRE 2 : CONTRIBUTIONS AUX MODELES D'ADSORPTION DES MINERAUX ARGILEUX 17
2.1 Modèle de complexation de surface 17
2.1.1 Modèle de double couche diffuse pour l'adsorption de cations trivalents sur une kaolinite (St Austell) et une montmorillonite (Wyoming) (Tertre et al., 2006a et b) 17
2.1.2 Modèle MUSIC de Tournassat et al. (2004a) pour décrire la réactivité de surface d'une montmorillonite 21
2.2 Modèle d'échange d'ions 22
2.2.1 Modèle des échangeurs d'ions pour l'adsorption de Zn(II) sur la montmorillonite du Wyoming (Tertre et al., 2009; Lu, 2013) 24
2.2.2 Modèle Gaines Thomas multi-site et multi-espèces pour l'adsorption de Na^{+} et Ca^{2+} sur la montmorillonite du Wyoming (Tertre et al., 2011a et b) 26
2.3 Choix entre modèle de complexation de surface et d'échange d'ions 38
2.3.1 Mon approche personnelle 38
2.3.2 Sujets de thèses co-encadrés 39

CHAPITRE 3 : CAPACITE PREDICTIVE DES MODELES DES ECHANGEURS D'IONS POUR DECRIRE L'ADSORPTION SUR DES ASSEMBLAGES MINERALOGIQUES 41
3.1 Capacité prédictive des modèles des échangeurs d'ions des pôles purs pour décrire la réactivité en régime statique d'assemblages complexes (Tertre et al, 2009). 41
3.2 Capacité prédictive des modèles des échangeurs d'ions des pôles purs pour décrire la réactivité en régime dynamique d'assemblages complexes (Lu, 2013 ; Lu et al., 2014). 43
3.2.1 Résultats obtenues avec les cations majeurs (Na et Ca) 44
3.2.2 Résultats obtenues avec Zn(II) 45

CHAPITRE 4 : CAPACITE D'UN MODELE DE TYPE ECHANGE D'IONS A DECRIRE LES PROPRIETES D'ADSORPTION D'UN MINERAL ARGILEUX GONFLANT EN REGIMES DYNAMIQUES – PERSPECTIVES PERSONNELLES. 49
4.1 Modèle d'échange d'ions d'une vermiculite de Santa Ollala (Tertre et al., 2013) 49
4.2 Capacité du modèle proposé à décrire des données obtenues en régime dynamique pour des milieux dilués (faible rapport solide/solution) (Tertre et al., 2013 et Tertre et al., en préparation). 52

4.3 Perspectives personnelles : capacité du modèle d'échange d'ions proposé à décrire des données obtenues en régime diffusif pour des milieux argileux compactés (fort rapport solide/solution). 56

LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **59**

PARTIE B : INFORMATIONS ADMINISTRATIVES **65**

PARTIE A : Présentation scientifique

Introduction générale

Les minéraux argileux gonflants sont des minéraux rencontrés dans tous les environnements de la surface du globe terrestre, qu'ils soient continentaux ou marins. Ce sont généralement des minéraux de petites tailles, et de ce fait appartiennent souvent à ce qu'on appelle la famille des colloïdes ; particules dont au moins une dimension dans une direction donnée est comprise entre 1 nm et 1 µm (Everett, 1972). Cette petite taille confère à ces minéraux de fortes surfaces spécifiques, et donc de fortes propriétés réactives vis-à-vis de l'environnement (eau, air…) dans lesquels ils sont en contact. Parmi ces propriétés, citons par exemple celles d'adsorption/désorption de soluté, de dissolution ou bien encore d'adsorption d'eau (hydratation). De plus de par leur petite taille, ces particules peuvent être transportées par les eaux par simple écoulement, et par la même transporter certains solutés toxiques (ou non) qui s'y sont adsorbés. De ce fait, la présence de ces minéraux n'est pas non plus sans impact sur les processus de colmatage ou de changement de porosité de certains milieux géologiques, et a également un rôle important dans les processus de gonflement/retrait de différents matériaux (sol par exemple). Par conséquent, ces minéraux, même en faible proportion (quelques % massiques) peuvent contrôler en grande partie les propriétés physiques et chimiques des environnements/roches dans lesquels ils sont présents (Tessier et al., 1992 ; Harris et al., 1994 ; Vasseur et al., 1995 parmi d'autres).

Parmi les propriétés qui viennent d'être évoquées, je me suis principalement intéressé à comprendre et modéliser les processus d'adsorption de solutés sur ces minéraux, et en particulier ceux pour lesquels la réversibilité avait été démontrée sans ambigüité dans la littérature d'un point de vue expérimental (voir discussions dans Nolin, 1997 ; Pan et al., 1999 ; Coppin et al., 2004 ; Koning et Comans, 2004 ; Tertre et al., 2009 entre autres). Ces processus réversibles d'adsorption sont encore appelés processus d'échange d'ions, et ne doivent pas être restreints aux processus d'échange dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux gonflants étant donné que même des surfaces externes de particules (surfaces latérales par exemple) peuvent aussi être assujetties à ces processus. Cette notion de réversibilité est importante, et sa discussion ne doit pas être évitée, puisqu'elle seule, autorise l'utilisation de la loi d'action de masse (thermodynamique) pour interpréter et éventuellement prédire des réactions d'échange d'ions. De plus, pour un environnement géologique donné (sol, roche sédimentaire, système aquatique…), ces processus réversibles sont à prédire avec une bonne confiance étant donné qu'un système initialement dans un état d'équilibre thermodynamique donné et qui serait très légèrement perturbé, en changeant par exemple certaines des conditions physico-chimiques du milieu (pH, présence de compétiteurs, température, force ionique), reviendrait à son état d'équilibre initial notamment en libérant des éléments toxiques ou non dans les fluides par simple désorption. D'un point de vue microscopique, les processus d'échange d'ions entièrement réversibles sont ceux pour lesquels le soluté préserve sa sphère d'hydratation lors de son adsorption sur les surfaces minérales (adsorption sous forme de complexe de sphère externe) (Pan et al., 1999; Coppin et al., 2004). Par ailleurs, ces processus d'adsorption sont les plus souvent couplés à des phénomènes de transport dans les environnements naturels, que ce soit à de l'écoulement (advection/dispersion) par exemple dans des milieux très poreux à hydrodynamisme élevé (fleuve, estuaire, rivière…) ou à de la simple diffusion dans des roches très peu poreuses comme des argilites.

Pendant mes différents travaux, je me suis principalement intéressé aux processus d'échange d'ions des cations inorganiques sur ces minéraux argileux gonflants. Chronologiquement, je me suis tout d'abord intéressé à des éléments traces métalliques, tel que le césium, le nickel et les lanthanides étant donné que le sujet de ma thèse avait été proposé par l'Agence Nationale des Déchets Radioactifs (ANDRA). J'ai poursuivi ensuite par le zinc dans le cadre de mon post-doctorat au Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), pour des problématiques en rapport

avec la gestion et la réhabilitation potentielle d'anciens sites miniers. A cette époque, je me suis rendu compte du pouvoir compétiteur très important des cations majeurs, qui sont ubiquistes dans toutes les eaux naturelles, sur les capacités d'adsorption en métaux traces des minéraux argileux gonflants. En effet, même si ces cations majeurs ont effectivement une affinité beaucoup moins grande que les cations traces métalliques pour ces surfaces minérales, le fait qu'ils soient à l'échelle des majeurs en font des compétiteurs qu'on ne peut se permettre de négliger dans la plupart des modèles d'adsorption de polluants que l'on peut proposer pour prédire l'évolution d'un système naturel. Mon arrivée dans le laboratoire HydrASA (IC2MP aujourd'hui) en 2007, m'a permis de constater que les propriétés structurales et texturales des minéraux argileux gonflants, notamment dans l'eau, étaient très dépendantes de la nature du cation compensateur adsorbé dans les espaces interfoliaires de ces minéraux. C'est donc tout naturellement que, déjà convaincu de l'effet important de la présence de cations majeurs dans l'adsorption des éléments traces métalliques, je me suis intéressé au rôle que pouvaient avoir la structure et la texture de ces matériaux sur les propriétés d'échange d'ions des cations majeurs eux-mêmes. C'est pourquoi je me suis intéressé depuis 2007 principalement aux propriétés d'adsorption de ces minéraux vis-à-vis des cations majeurs des eaux naturelles, car même si ces propriétés avaient été largement étudiées notamment dans les domaines des sciences du sol dans les années 1970/1980, je me suis aperçu que bien des questions scientifiques pouvaient encore être levées et être investiguées. Notons enfin que les cations inorganiques, à l'échelle des traces ou des majeurs, sont des constituants qui sont persistants dans l'environnement, contrairement à une grande partie des polluants organiques, et de ce fait des modèles de migration, couplant la chimie et le transport, fiables sur des échelles de temps et d'espace conséquentes doivent pouvoir être proposés dans la communauté scientifique.

Le premier chapitre résume les différentes approches qui ont été utilisées dans la littérature pour proposer des modèles d'adsorption de soluté sur des surfaces minérales. Les différents modèles que j'ai proposés avec mes collègues depuis 2005 pour des minéraux argileux gonflants purs ou des assemblages minéralogiques constitués de ces minéraux sont replacés par rapport à ces approches en fin de chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré explicitement aux différents modèles que nous avons proposés pour interpréter des données d'expériences d'adsorption obtenues en régime statique pour des minéraux argileux gonflants purs (essentiellement une smectite basse charge de type montmorillonite). Les paramètres qui ont servi à contraindre ces modèles sont reportés, tout comme les informations que ces modèles peuvent apporter pour mieux comprendre les mécanismes impliqués lors de réactions d'échange d'ions sur ces minéraux. A la fin du chapitre, une discussion générale est reportée dans laquelle j'essaie de faire état des arguments qui me font penser qu'il y a peut être plus d'utilité à continuer à développer des modèles d'échange d'ions, pouvant apparaitre simplistes à première vue, en essayant de les contraindre au maximum par des données structurales et/ou morphologiques que de continuer à développer, tout du moins à court/moyen terme, des modèles de complexation de surface pour ces minéraux ; modèles pour lesquels les contraintes électrocinétiques, accessibles à l'expérience, sont encore trop peu disponibles à ce jour dans la littérature pour les argiles gonflantes, contrairement à ce qui existe pour les oxydes/oxy-hydroxydes. Les sujets de thèse que je co-encadre au jour d'écriture de ce manuscrit sont présentés brièvement dans ce cadre.

Le troisième chapitre est dédié aux différents travaux que nous avons menés concernant la capacité prédictive des modèles des échangeurs d'ions, que nous avions proposés pour décrire les propriétés d'adsorption d'un minéral argileux gonflant pur, à décrire les propriétés d'adsorption d'assemblages minéralogiques complexes. Cette capacité prédictive a été testée en conditions statique (expérience en mode « batch ») et dynamique (expérience en colonne).

Enfin, le quatrième et dernier chapitre présente dans un premier temps la capacité prédictive d'un modèle d'échange d'ions d'une vermiculite (minéral argileux gonflant haute charge) à interpréter des données obtenues en régime dynamique en condition très diluée (faible rapport solide/solution), soit en régime advectif/dispersif, soit en régime purement diffusif. Puis, ce chapitre présente mes perspectives personnelles qui sont relatifs à

l’obtention de données de diffusion de soluté dans des échantillons de vermiculite compactées saturées en eau, et aux différentes contraintes que l’on pourrait apporter aux modèles doubles milieux pouvant interpréter ces données.

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES MODELES D'ADSORPTION DE SOLUTE

De multiples modèles existent dans la littérature pour interpréter des données d'adsorption de solutés sur des surfaces minérales. Parmi eux, nous pouvons distinguer deux grandes classes : les modèles empiriques et les modèles thermodynamiques. Les modèles appartenant à la première classe sont par exemple les modèles de Langmuir et de Freundlich. Dans ce manuscrit, nous avons fait le choix de ne pas décrire de tels modèles étant donné qu'ils ne sont valables que pour les conditions expérimentales avec lesquels ils ont été obtenus (pH, force ionique, présence de compétiteurs ou non…). De ce fait, leurs caractères prédictifs sont souvent très limités. A l'inverse, les modèles thermodynamiques ont montré leurs capacités à prédire de manière plus ou moins satisfaisante des données obtenues pour des conditions physico-chimiques différentes de celles avec lesquels ils avaient été construits. Parmi ceux-ci, nous détaillerons dans un premier temps les principaux modèles d'échange d'ions existants dans la littérature, et qui ne visent qu'à décrire et prédire des données macroscopiques. Puis, nous nous focaliserons sur les modèles qui peuvent prendre en compte des propriétés microscopiques de l'interface solide/solution, comme les charges de surface, les natures des sites de surface impliqués dans l'adsorption et même les stœchiométries des espèces adsorbées de surface. Ces derniers modèles sont généralement regroupés sous les termes « modèles de complexation de surface ».

1.1 Modèles d'échange d'ions

La figure 1 présente de manière conceptuelle la place des modèles d'échange d'ions et de complexation de surface pour décrire les réactions d'adsorption s'opérant entre une phase solide et une phase liquide. Nous pouvons voir que pour les modèles d'échange d'ions, il n'y a que deux phases entre lesquelles des espèces peuvent être échangées: l'échangeur (appelé encore échangeur d'ions et incluant la phase solide) et la solution (le liquide). Les notions d'interface et de double couche n'existent pas, et de ce fait les propriétés d'une espèce sont discontinues étant donné qu'elles sont définies soit dans la phase eau bulk (solution) soit dans la phase « échangeur », contrairement à l'approche complexation de surface. Dans ces modèles d'échange d'ions, l'ensemble solide/ions adsorbés est électriquement neutre et ces modèles ne sont donc pas dédiés, par définition, à interpréter ou prédire tout paramètre électrostatique et/ou électrocinétique.

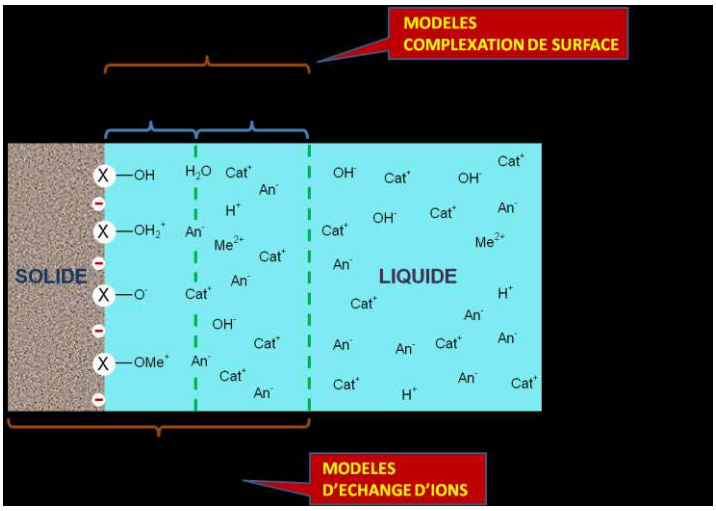

Figure 1: Schéma conceptuel décrivant la place des modèles d'échange d'ions et ceux de complexation de surface dans la description des réactions d'adsorption entre une phase solide et une phase liquide (modifié d'après Peynet, 2003)

Les modèles d'échange d'ions ont été initialement développés en agronomie et en sciences du sol pour décrire la compétition entre deux espèces aqueuses pour l'adsorption sur des solides plus ou moins complexes

(phyllosilicates minéralogiquement purs ou non, sol complet ou horizon particulier). Puis, ils ont été largement utilisés et développés par des chimistes pour isoler des composés contenus dans une solution, notamment en utilisant des résines échangeuses d'ions (Helfferich, 1962; Tremillon, 1965). Nous commencerons par décrire les modèles les plus simples fréquemment utilisés dans la littérature et nous les dénommerons modèle classiques d'échange de cations dans ce qui suivra. Puis nous nous focaliserons, sur le cas particulier du modèle des échangeurs d'ions multi-sites proposé par Ly et coll. dans les années 1990.

1.1.1 Modèles classiques d'échange de cations

Une réaction d'échange de deux cations A^{a+} et B^{b+} entre une phase solide et une solution peut s'écrire simplement selon la réaction suivante :

$bA^{a+} + a{>}X_bB = aB^{b+} + b{>}X_aA$ Réaction 1.1

où $>X_aA$ et $>X_bB$ sont les espèces adsorbées avec >X représentant l'échangeur d'ions. Cette réaction est associées à une constante d'équilibre définie selon :

$$K_{eq.} = \frac{\left(a_{B^{b+}}\right)^a \left(a_{>X_aA}\right)^b}{\left(a_{A^{a+}}\right)^b \left(a_{>X_bB}\right)^a}$$ Equation 1.1

avec a représentant les activités des espèces en solution et adsorbées. Les activités des espèces en solution sont calculées à partir des concentrations aqueuses de ces espèces et de leurs coefficients d'activité calculés le plus souvent avec les lois classiques de Debye Hückel ou de Davies suivant les conditions de force ionique utilisées. En revanche, les activités des espèces adsorbées ne sont généralement pas connues, et les différents modèles d'échange de cations existants dans la littérature ne résident en fait que par la façon dont on s'affranchit des coefficients d'activités des espèces adsorbées. Nous ne citerons par la suite que les deux formalismes les plus fréquemment utilisés : celui de Vanselow et celui de Gaines Thomas.

- Convention de Vanselow (1932)

Avec cette convention, l'activité d'une espèce adsorbée est égale à sa fraction molaire adsorbée sur le solide (N). Par exemple, pour l'espèce A^{a+} de l'équation 1.1, on a :

$$N_A = \frac{[>X_aA]}{[>X_aA]+[>X_bB]}$$ Equation 1.2

avec [ ] les concentrations des cations adsorbés (mol/kg). On définit alors un coefficient de sélectivité Vanselow, qui n'est pas une constante thermodynamique, définit par :

$$K_{c_{A/B}}^{v} = \frac{\left(a_{B^{b+}}\right)^a . (N_A)^b}{\left(a_{A^{a+}}\right)^b . (N_B)^a}$$ Equation 1.3

- Convention de Gaines Thomas (1953)

Avec cette convention, l'activité d'une espèce adsorbée est égale à sa fraction équivalente adsorbée (E). Par exemple, pour l'espèce A^{a+} de l'équation 1, on a :

$$E_A = \frac{a.[>X_aA]}{a.[>X_aA]+b.[>X_bB]}$$ Equation 1.4

avec toujours [ ] les concentrations des cations adsorbés (mol/kg). On définit alors un coefficient de sélectivité Gaines Thomas, qui n'est pas non plus une constante thermodynamique, définit par :

$$K_{c\,A/B}^{GT} = \frac{\left(a_{B}{}^{b+}\right)^{a}.(E_A)^b}{\left(a_{A}{}^{a+}\right)^{b}.(E_B)^a}$$ Equation 1.5

Le plus souvent, les coefficients de sélectivité calculés avec ces deux conventions varient en fonction d'un certain nombre de paramètres du système, comme la composition de l'échangeur et la force ionique de la phase aqueuse, et ces modèles sont construits en considérant un seul type de site sur la phase échangeuse (voir review de Beek et al., 1979). Signalons que pour les minéraux argileux, quelques auteurs ont utilisés ces approches en considérant la nature multi-site de la phase échangeuse et ont tenté de lever la dépendance des coefficients de sélectivité avec la composition de l'échangeur et de la force ionique (voir détails dans chapitre 2).

1.1.2 Modèle des échangeurs d'ions multi-sites

Ce modèle a tout d'abord été proposé par Tremillon (1965) pour décrire les réactions d'adsorption sur des résines échangeuses d'ions. Puis il a été développé par Ly et collaborateurs (Ly et al., 1991; Gorgeon, 1994 ; Nolin 1997; Peynet 2003) pour décrire les réactions de rétention sur des minéraux (minéraux argileux, oxy-hydroxydes de fer, calcite et silice amorphe). Ce modèle a largement été détaillé dans les thèses mentionnées ci-dessus. Par conséquent, nous en rappellerons ci-dessous que les grands concepts.

Pour ce modèle, la réaction d'échange peut être décrite de la même manière que pour les modèles classiques mentionnés ci-dessus. La différence concerne l'expression du coefficient de sélectivité associé où les activités des espèces adsorbées sont considérées comme étant égales à leurs concentrations en mol/kg_{solide} (contrairement aux fractions molaires ou équivalentes des conventions d'échange d'ions classiques). Pour ce modèle aussi, nous parlons de coefficient de sélectivité et non de constante thermodynamique étant donné l'absence de données pour estimer les coefficients d'activités des espèces adsorbées.

Par rapport aux modèles d'échange cationique développés dans la section précédente, ce modèle permet de prendre en compte par sa construction (1) la réactivité des différents types de site présent à la surface d'un minéral, (2) le fait que le proton puisse participer activement aux réactions d'échange, et ce même potentiellement à des pH neutres et (3) la spéciation aqueuse du cation s'adsorbant. Les deux premières informations peuvent être obtenues en réalisant ce qu'on appelle des courbes de saturation en fonction du pH. Ceci consiste à étudier l'adsorption d'un cation majeur (par exemple Na^+ ou Ca^{2+}), en fonction du pH, sur un minéral dont les sites de surfaces sont initialement saturés par ce même cation. L'intérêt est que l'isotherme est acquise pour une valeur constante et assez importante de force ionique (>10^{-2} mol/L) sur toute la gamme de pH. Ceci est réalisable si on est capable de réaliser l'isotherme d'adsorption du cation majeur en suivant le comportement d'un de ses isotopes. On suit par exemple l'échange du traceur radioactif ^{22}Na en fonction du pH sur un échantillon initialement saturé Na. Dans cette approche, on considère que tous les isotopes d'un même élément (dans l'exemple choisi le sodium) se comportent de la même manière vis-à-vis des processus d'échange (pas de fractionnement isotopique). La mesure (1) du coefficient de distribution de l'isotope radioactif (rapport en L_{eau}/g_{solide} de l'activité adsorbée (Bq/g_{solide}) par l'activité résiduelle aqueuse à l'équilibre (Bq/L)) et (2) de la concentration élémentaire en solution à l'équilibre (mol/L), permet pour un pH donné d'équilibre et un rapport solide/solution (kg_{solide}/L) connu de calculer la concentration (en mol/kg_{solide}) du cation majeur adsorbé. A titre d'illustration, la Figure 2 reporte les données de Nolin (1997) concernant la courbe de saturation de Na^+ sur la montmorillonite du Wyoming initialement saturée Na en fonction du pH.

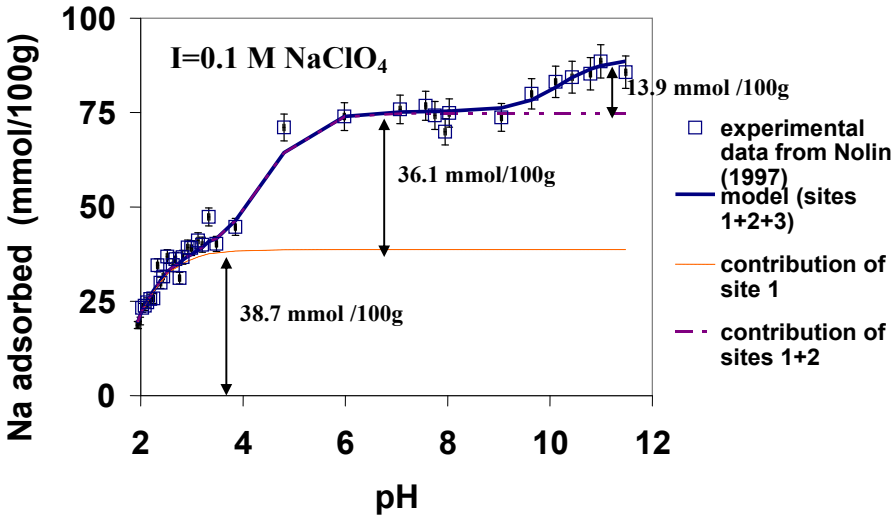

Figure 2 : Courbe de saturation de Na^+ sur une montmorillonite du Wyoming saturée initialement en sodium en fonction du pH. La hauteur de chaque palier correspond à la concentration de chacun des différents types de sites d'adsorption. Les symboles correspondent aux données expérimentales reportées par Nolin (1997) et la courbe bleu continue est le résultat de la simulation utilisant le modèle des échangeurs d'ions (reporté de Lu, 2013) permettant d'obtenir les coefficients de sélectivité entre Na^+ et H^+ sur chacun des sites mis en évidence.

L'interprétation de telles données expérimentales, permet de déduire le nombre de type de sites impliqués dans l'adsorption, leurs quantités et les coefficients de sélectivité entre les deux cations d'intérêts (ici Na^+ et H^+) sur chaque type de site. Le nombre de type de site ainsi que leurs concentrations sont aisément visualisables sur la courbe expérimentale elle même. En effet, le nombre de type de site correspond au nombre de plateaux (3 dans le l'exemple choisi) alors que leurs concentrations sont directement les valeurs des ordonnées de ces plateaux (environ 38, 36 et 14 mmol/100g pour les sites 1, 2 et 3 respectivement dans l'exemple choisi ; voir Figure 2). Notons que ces différents types de site n'ont pas de réalité structurale, dans le sens qu'ils ne correspondent pas à priori aux différents sites qui pourraient être déduite de la cristallographie du minéral et de ces faces exprimées (modèle MUSIC par exemple détaillé par la suite). Ces types de site correspondent plutôt à un regroupement macroscopique de site ayant une affinité plus ou moins identique pour un couple de cations donné. Les coefficients de sélectivité quant à eux correspondent aux pentes des courbes. Ils sont obtenus par ajustement de la courbe expérimentale à une courbe théorique simple basée sur la définition des coefficients de sélectivité, la spéciation aqueuse des deux cations étudiés et des équations de bilan de masse des espèces. Compte tenu que les courbes de saturation sont généralement mesurées en fonction du pH, le cation pris en référence dans l'expression des coefficients de sélectivité est naturellement le proton.

L'idéal est de réaliser ces courbes de saturation pour un minéral donné pour l'ensemble des cations majeurs susceptibles d'être présents dans les milieux naturels (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} et K^+). Ainsi l'adsorption d'un élément trace (cation métallique, actinides) sur la surface d'un minéral peut être interprétée en tenant compte des compétitions possibles avec les cations majeurs des eaux (dont le proton), qui sont ubiquistes dans l'environnement. Enfin, signalons que ce modèle, bien que dédié à n'interpréter que des données macroscopiques, permet de prédire la charge des espèces qui s'adsorbent et ainsi de contraindre les espèces chimiques susceptibles d'intervenir dans les réactions d'échange. Ces points sont détaillés dans Gorgeon (1994) et Nolin (1997).

1.2 Modèles de complexation de surface

Les modèles de complexation de surface sont des modèles couplant une certaine géométrie de l'interface solide/solution, encore appelée double couche électrique, à un modèle de site de surface. Nous commencerons d'abord à décrire ce qu'est la double couche électrique ainsi que les différents modèles qui la décrivent dans la littérature. Puis dans un second temps, nous décrirons les principaux modèles de sites de surface proposé qui existent dans la littérature dans ce cadre. Nous ne donnerons ici qu'un bref rappel de ces notions, et plus de détails sont consultables dans des articles de référence (Dzombak and Morel, 1990; Lützenkirchen, 2006 ; Hiemstra, 2010).

1.2.1 Organisation de la double couche électrique

Les surfaces des particules minérales sont le plus souvent chargées. Plusieurs effets peuvent être à l'origine de cette charge. Le premier d'entre eux, et qui doit être invoqué quelque soit la nature de la particule minérale investiguée, vient du fait que les atomes présents à la surface des particules ne sont pas dans le même environnement que ces mêmes atomes au cœur de la particule. Le nombre de coordination de l'atome de surface (>Me où Me est un métal ; >O) est donc réduite par rapport à celle du même atome au cœur du cristal car des liaisons sont manquantes. Pour palier à cet état énergétique non favorable, les atomes de surfaces (>Me ou >O) adsorbent des molécules d'eau (sous forme vapeur et/ou liquide). Par effet Wien, ces molécules d'eau adsorbées peuvent se dissocier et former des groupements de surface du type >Me-OH et >O-H. Ces groupements peuvent aisément capter ou libérer des protons (ou plus exactement des ions hydroniums H_3O^+) en fonction du pH du milieu pour former des espèces de surface chargées telles que : >Me-OH_2^+, >Me-O^-, >OH_2^+, >O_2^-…

Certains minéraux peuvent présenter également une charge permanente due à des substitutions dans le réseau cristallin. C'est le cas bien connu des argiles gonflantes (smectites, vermiculites) ou des micas avec par exemple des substitutions des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} dans les couches tétraédriques de ces minéraux. La charge est alors distribuée de manière plus ou moins diffuse sur les surfaces basales (001) de ces minéraux. Une telle charge permanente peut également être crée par dissolution incongruente du minéral pour lequel un ion de la structure est préférentiellement libéré en solution par rapport à un autre.

Le fait que les particules soient chargées induit la création d'une double couche électrique autour d'elles. Cette zone correspond à ce que l'on appelle parfois l'interface solide/solution dans laquelle des ions et contre-ions s'organisent pour compenser la charge de surface. Les différents modèles de complexation de surface existants dans la littérature ne diffèrent entre eux que par la façon dont les ions s'organisent quantitativement et géométriquement dans la double couche pour compenser la charge de surface.

Les premiers à avoir décrit la double couche électrique sont Gouy (1910) et Chapman (1913). Ceux-ci considèrent que les ions et contre-ions sont des charges ponctuelles qui s'organisent dans une double couche dite « diffuse », comme le feraient des ions autour d'un ion central en solution aqueuse, selon l'équation de Poisson-Boltzmann décrivant la relation charge/potentiel :

$$\sigma(x) = 1000.\sum_{i=0}^{n} z_i FC_{0,i} e^{-z_i \Psi(x) F/RT} \qquad \text{Equation 1.6}$$

où $\sigma(x)$ est la charge de surface à la position x (C/m^3), z_i la charge de l'ion i, n le nombre de type d'ions, F la constante de Faraday (96500 C/mol), $\Psi(x)$ le potentiel électrique à la position x (V), R la constante des gaz parfaits (J/mol.K) et T la température (K).

Ce modèle implique que les contre-ions balançant la charge de surface n'aient pas de taille et soient directement adsorbés à la surface.

Puis, Stern (1924) a pris en compte que les ions (et contre-ions) avaient une dimension (rayon ionique) et pouvaient être entourés d'une sphère d'hydratation. De ce fait, certains contre-ions ou ions ne pouvaient

s'approcher qu'à une distance finie de la surface chargée, sur un plan nommé plan de Stern. La zone entre la surface chargée et ce plan est généralement dénommée couche de Stern. Généralement, les ions qui sont adsorbés sont sous la forme de complexes de sphère interne (perte totale ou partielle de leur sphère d'hydratation par rapport à leur sphère d'hydratation dans l'eau bulk) sont localisés directement sur la surface chargée de la particule (c'est le cas le plus souvent des ions de l'eau H^+ et OH^-) (Graham, 1947). En revanche, les ions (ou contre-ions) présentant une sphère d'hydratation significative (complexe de sphère externe) sont localisés sur le plan de Stern (Sposito, 1984). Parfois, la couche de Stern est subdivisée en deux sous-couches, dénommées couches interne et externe de Stern ou de Helmholz (voir Figure 3), pour prendre en compte l'adsorption de différents solutés différant par leur sphère d'hydratation et/ou d'encombrement stérique.

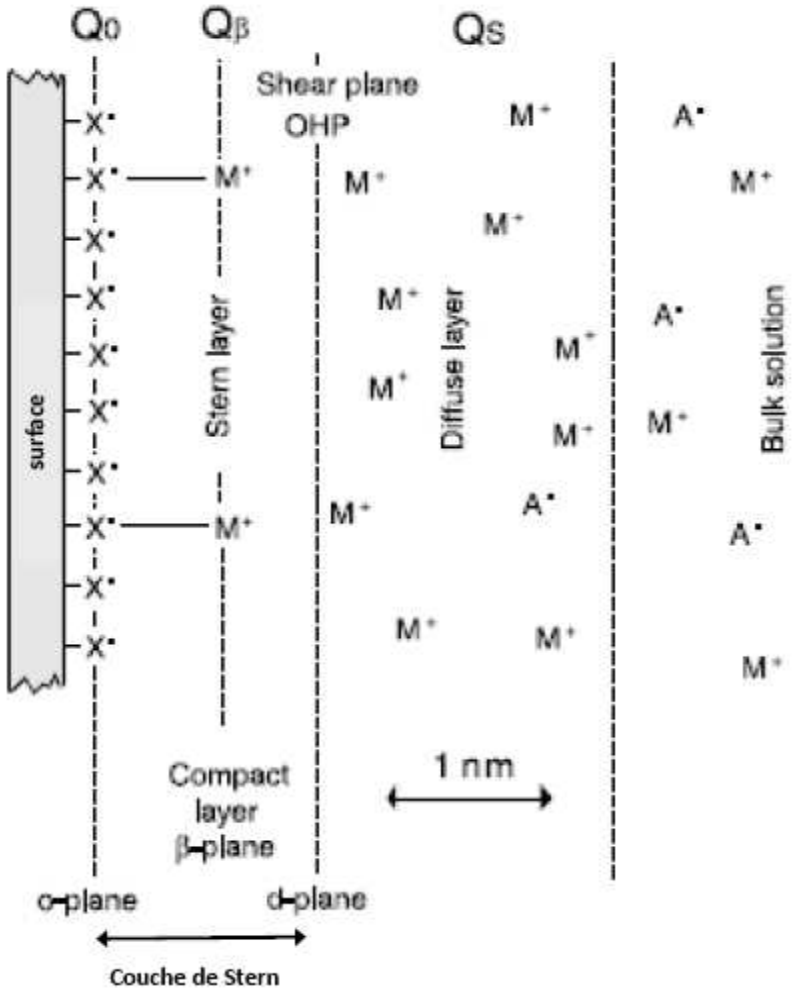

Figure 3 : Illustration de la double couche électrique au voisinage d'une surface chargée négativement considérant la couche de Stern subdivisée en deux-sous couches (délimitées par les plans 0, β et d sur la figure), et la couche diffuse. Adapté de Leroy et al. (2007).

Dans tous les cas, les ions (ou contre-ions) sont localisés sur un plan et de ce fait les couches de Stern (interne ou externe) peuvent être assimilés à des condensateurs plans idéaux (2 plans chargés séparés par du vide). Dans ce cadre, la charge de surface du plan le plus chargé (en valeur absolue) est reliée linéairement à la différence de potentiel régnant entre ce plan et le plan le moins chargé via un paramètre appelé capacitance. Pour le cas de la Figure 3, deux relations peuvent être données :

$$\sigma(0) = C_1.\left(\Psi_0 - \Psi_\beta\right) \qquad \text{Equation 1.7}$$

$$\sigma(\beta) = C_2.\left(\Psi_\beta - \Psi_d\right) \qquad \text{Equation 1.8}$$

où C_1 et C_2 sont les capacitances des couches interne et externe de Stern, et $\Psi(0)$, $\Psi(\beta)$ et $\Psi(d)$ les potentiels électriques respectifs de la surface, du plan interne de Stern (β) et du plan externe de Stern/Helmholz (d).

Le modèle pour lequel seule la couche interne de Stern est présente et pour lequel la couche diffuse est négligée est appelé modèle à capacité constante (CCM). Ce modèle est utilisé généralement pour des forces ioniques importantes et lorsque les espèces sont adsorbées sous la forme de complexes de sphère interne. Il a été développé entre autre par Schindler and Gamsjäger (1972) et Stumm et al. (1976). Dans ce modèle, le potentiel électrique dans la solution décroit en fonction de la distance x depuis la particule chargée comme montré à la figure 4.

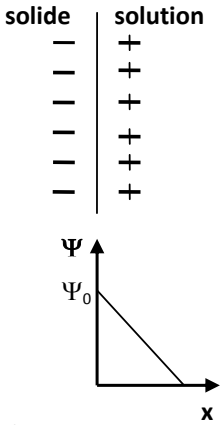

Figure 4 : Description de l'interface solide/solution dans le cas du modèle à capacité constante.

Tout comme le CCM, le modèle de double couche diffuse (DDLM) suppose que tous les ions soient adsorbés sur la surface chargée, qui plus est plane et infinie. En revanche, il suppose l'existence d'une couche diffuse (voir figure 5). Il a été proposé entre autre par Stumm et al. (1970) et Huang and Stumm (1973).

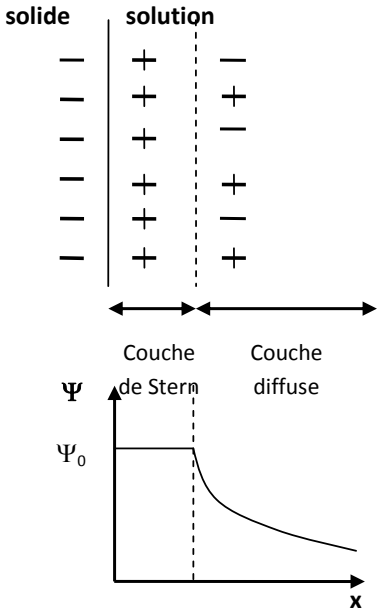

Figure 5 : Description de l'interface solide/solution dans le cas du modèle de la double couche diffuse.

Enfin, le modèle qui tient compte à la fois des deux couches de Stern et de la couche diffuse est quant à lui dénommé modèle triple couche (TLM) (voir Figure 3). Il a été développé par Yates et al. (1974), Davis et al. (1978) et Hayes and Leckie (1987).

Notons que tous ces modèles ont principalement été proposés pour des oxy-hydroxydes de fer ou d'aluminium tels que la goethite, l'hématite, la ferrihydrite et la gibbsite.

1.2.2 Modèles des sites de surface

A un modèle d'organisation de la double couche électrique (CCM, DDLM, TLM), il faut rajouter un modèle qui décrit les sites présents à la surface des particules et leurs charges électriques associées. Le premier a été développé pour des oxydes et oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium (Parks and Debruyn, 1962) et était basé sur une description à 2pK de la réactivité du site de surface (site amphotère susceptible de capter et libérer un proton dans la gamme de pH de stabilité de l'eau). Ce modèle considère que la charge portée par le site de surface (>Me ou >O) est un nombre entier (+1, 0, -1,) et est indépendant de son environnement cristallographique à la surface du minéral.

L'énergie libre d'adsorption d'un soluté sur ce type de site ($\Delta_r G_{adsorption}$) est la contribution d'un terme intrinsèque ($\Delta_r G_{intrinsèque}$) et d'un terme coulombien ($\Delta_r G_{coulombien}$) rendant compte de l'effet du potentiel, crée par les espèces chargées adsorbées sur les ions en solution, et des interactions électrostatiques entre les espèces adsorbées (voir Equation 1.9). Ce terme coulombien correspond au travail qu'il faut fournir pour amener un ion depuis le cœur de la solution jusqu'à un endroit x de l'interface solide/solution caractérisé par un potentiel $\Psi(x)$.

$$\Delta_r G_{adsorption} = \Delta_r G_{intrinsèque} + \Delta_r G_{coulombien} \qquad \text{Equation 1.9}$$

dans cette équation,

$$(1)\ \Delta_r G_{adsorption} = -2{,}3.RT.\log K_{app} \qquad \text{Equation 1.10}$$

où K_{app} est la constante apparente de la réaction (écrite en concentrations), R la constante des gaz parfaits (J/mol.K) et T la température (K),

$$(2)\ \Delta_r G_{intrinsèque} = -2{,}3.RT.\log K_{int} \qquad \text{Equation 1.11}$$

où K_{int} est la constante intrinsèque de réaction, indépendante de la charge de surface (terme valable donc pour une surface non chargée, qui correspond à l'état standard hypothétique pour les espèces de surface),

$$(3)\ \Delta_r G_{coulombien} = zF\Psi(x) \qquad \text{Equation 1.12}$$

avec F la constante de Faraday (C/mol), z la charge de l'ion et $\Psi(x)$ le potentiel à l'endroit x dans l'interface/solide solution (V).

Pour tenir compte de la position cristallographique et donc de la coordination des atomes de surface, le modèle MUSIC a été proposé (Hiemstra et al., 1989a and 1989b). Nous ne décrirons que très brièvement cette approche car nous n'avons pas personnellement proposé de modèle l'utilisant. En revanche, nous discuterons d'un modèle de la littérature dans le chapitre 2 reposant sur cette approche, et nous avons donc jugé utile ici d'en rappeler les grands principes.

Cette approche est basée sur le principe de Pauling (1929) proposé pour des structures ioniques pour lesquelles la charge portée par un cation est entièrement compensé par les charges négatives des anions avec lequel il est coordonné. Ce principe permet de prédire la valence de liaison v d'un cation >Me en fonction de sa valence (Z) et du nombre d'anions avec lequel il est coordonné (nombre de coordination; CN) selon la relation suivante :

$$v = \frac{Z}{CN} \qquad \text{Equation 1.13}$$

Sur les surfaces d'un cristal, la coordination des cations et anions de la structure ionique est réduite, et de ce fait des charges apparaissent en surface qui sont le plus souvent des multiples de la valence de liaison.

Pour un métal (>M) lié à un ligand O(H) par une seule liaison, les complexes de surface qui peuvent se former sont du type :

$>M\text{-}OH^{v-1}$ ou $>M\text{-}O^{v-2}$ Equation 1.14

Par exemple, un ion silicium dans un tectosilicate a une valence de +4 et son polyèdre de coordination est un tétraèdre. De ce fait sa valence de liaison est de +1. Le silicium apportera donc une charge formelle de +1 sur chacune des liaisons qu'il formera avec des oxygènes ou des hydroxyles. Les complexes de surfaces porteront alors une charge 0 ou -1, et pourront s'écrire $>Si\text{-}OH^0$ et $>Si\text{-}O^-$. A ce modèle de surface, l'équipe de Hiemstra et de Van-Riemsdijk ont proposé une relation théorique pour prédire les valeurs des constantes de protonation/déprotonation (K) de chacun des sites que prévoyait la cristallographie (voir Equation 1.15).

$$logK = A - B.\frac{v.n}{a} \quad \text{Equation 1.15}$$

où v est la valence de liaison, n le nombre de cation relié au site de surface, a la longueur de la liaison métal/oxygène ou métal/hydroxyle, et A et B des constantes (Hiemstra et al., 1989a).

Notons que la différence de pK prédite pour un site donné pour les deux réactions de protonation successives est généralement supérieure à 14 avec cette approche (contrairement au modèle à 2pK mentionné ci-dessus). Par conséquent, souvent qu'une seule des réactions de protonation/déprotonation est active dans le domaine de pH de stabilité de l'eau ([0-14]). C'est pourquoi on parle parfois d'une description à 1pK des sites lorsque cette approche est choisie.

1.3 Les modèles thermodynamiques utilisés dans nos travaux

Dans chaque étude menée, un modèle thermodynamique a été utilisé pour interpréter les données expérimentales d'adsorption obtenues. Le choix entre modèle d'échange macroscopique ou modèle de complexation de surface a été conditionné en fonction des mesurables que l'on voulait interpréter, de la complexité de la phase solide étudiée et des contraintes que l'on pouvait apporter au modèle proposé. Ci-dessous nous listons les modèles d'adsorption proposés depuis 2005 (année de soutenance de thèse) pour différentes phases minérales « pures » étudiées :

- Un modèle de complexation de surface du type double couche diffuse (DDLM) associé à une description à 2pK des sites de surface d'une kaolinite et d'une montmorillonite, pour interpréter simultanément des données de titrage acide/base, des données électrocinétiques (potentiel zêta), des données d'adsorption de cations métalliques (lanthanides) et des informations structurales (données de spectroscopie laser résolue dans le temps). Ce modèle a été une partie importante du travail de thèse soutenue en 2005 (Tertre et al., 2006a et b). Ce modèle est détaillé et discuté dans le chapitre 2.

- Un modèle d'échange de cations basé sur la convention de Gaines Thomas, pour interpréter des isothermes Na^+/Ca^{2+} sur une montmorillonite du Wyoming (minéral argileux gonflant basse charge). Ce modèle a pris en compte plusieurs sites de surface ayant une affinité différente pour les cations d'intérêt (modèle multisite) ainsi que les compétitions avec les autres cations naturellement présent dans le système (le proton et les paires d'ions de type $CaCl^+$) (Tertre et al. 2011a). De plus, le modèle, bien que de nature « macroscopique », a pu être contraint par des informations structurales. En effet, la proportion de Na^+ et Ca^{2+} adsorbés dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite a pu être

obtenue par modélisation des diffractogrammes de rayons X (Tertre et al., 2011b). Ce modèle est détaillé et discuté dans le chapitre 2.

- Un modèle d'échange de cations basé également sur la convention Gaines Thomas, pour interpréter des isothermes Na^+/Ca^{2+} sur une vermiculite trioctaédrique (minéral argileux haute charge). Ce modèle a été élaboré selon la même approche que celle utilisée pour la montmorillonite du Wyoming citée ci-dessus en tenant compte en plus de l'échange des éléments chimiques issus de la dissolution inévitable de ce minéral trioctaédrique en solution aqueuse (Mg^{2+} dans notre cas) (Tertre et al. 2013). Puis la capacité de ce modèle a été testée pour prédire des données obtenues en régime dynamique. Dans un premier temps, il a été testé en en milieu très dilué (faible rapport solide/solution) en régime advectif/dispersif (Tertre et al., 2013), puis en régime purement diffusif en utilisant des monocristaux de vermiculite (Tertre et al., en préparation). Les résultats de ces deux études seront détaillés et discutés dans le chapitre 4. Les perspectives de nos travaux seront principalement dédiées à l'obtention et à l'interprétation de données de diffusion de soluté dans des poudres compactées de vermiculite. Celles-ci seront présentées également dans le chapitre 4 étant donné que l'interprétation des résultats sera également réalisée, en parti, à partir du modèle utilisé dans les deux études mentionnées ci dessus.

- Par rapport aux minéraux argileux, la calcite est très soluble et les espèces provenant de la dissolution s'échangent inévitablement à la surface du minéral. Pour rendre dominant les processus d'adsorption réversibles par rapport aux autres processus potentiellement impliqué et pouvant être potentiellement irréversibles, tout du moins à l'échelle du temps du laboratoire, des données expérimentales ont été obtenues en travaillant avec des solutions à saturation vis-à-vis de la calcite et d'une pression partielle de $CO_2(g)$ fixée et constante. Puis une méthode isotopique a permis de discriminer la proportion de Ca^{2+} adsorbé/désorbé de manière réversible à la surface du minéral en fonction du pH d'équilibre. Ces données ont alors été interprétées avec un modèle d'échange, basé sur le modèle des échangeurs d'ions, et un coefficient de sélectivité Na^+/H^+ a été proposé. Ce modèle a ensuite été étendu pour interpréter des données publiées de d'autres auteurs concernant l'adsorption réversible de différents cations métalliques (Zn^{2+}, Cd^{2+} et Pb^{2+}) sur la surface du minéral. Nous ne développerons pas plus ce modèle sur la calcite, compte tenu que nous avons fait le choix d'orienter ce manuscrit autour des modèles d'adsorption des minéraux argileux. En revanche, ce modèle est détaillé dans deux publications (Tertre et al., 2010 ; Tertre et al., 2012).

Une partie significative de nos travaux a également été dédiée à décrire et prédire des données d'adsorption sur des assemblages minéralogiques complexes (basalte et sédiments). Deux approches ont été développées en ce sens :

- La première a consisté à penser qu'en considérant un modèle d'échange macroscopique, et en l'occurrence celui des échangeurs d'ions dans notre cas, l'additivité des propriétés d'adsorption des pôles purs pouvait être vérifiée (vor discussion dans le chapitre 3). Dans ce cadre, nous avons proposé un modèle d'échange d'ions de Zn(II) sur la montmorillonite du Wyoming capable de prendre en compte les effets compétiteurs du proton et des cations de l'électrolyte (Na^+ et Ca^{2+} dans notre cas). Puis nous avons testé la capacité de ce modèle à prédire des données d'adsorption de Zn(II) sur des sédiments et un horizon Bt d'un sol pour lesquels nous avions supposé que les propriétés d'adsorption étaient uniquement dues à la fraction argileuse, et dont la réactivité était assimilée à celle d'une smectite du type montmorillonite du Wyoming. Le bon accord entre les données expérimentales et prédites a fait l'objet d'une publication (Tertre et al., 2009), et les principaux résultats sont reportés dans le chapitre 3. Puis, la capacité de ce modèle à prédire des données obtenues en régime dynamique (advectif/dispersif) pour des cations majeurs et Zn(II) a fait l'objet de la thèse de Mr. Jun Lu, soutenue

le 6 Novembre 2013 et co-encadrée avec C. Beaucaire du CEA Saclay. Une partie de ces résultats font l'objet d'une publication (Lu et al., 2014) et sont résumés dans le chapitre 3.

- La deuxième a consisté à dire que la réactivité de l'assemblage minéralogique complexe ne pouvait pas être décrite comme la simple somme des propriétés d'adsorption des pôles purs qui le compose. Ceci a été justifié compte tenu (1) de l'absence de modèle d'adsorption fiable pour certains des pôles purs constitutifs de l'assemblage et (2) du fait d'utiliser une approche de complexation de surface qui ne garantit pas l'additivité des modèles des pôles purs lorsque ceux-ci sont en mélange (voir discussion dans le chapitre 3). Cette approche a été choisie pour interpréter et prédire l'adsorption simultanée des 14 lanthanides à l'échelle des traces sur un basalte en fonction du pH et de la concentration de l'électrolyte du système. Pour l'interprétation des données, un modèle de double couche diffuse associé à des sites génériques pour décrire la réactivité du système complexe a été choisi. Nous avons décidé de ne pas détailler les résultats de cette étude dans ce manuscrit étant donné que le modèle développé ne s'appuie pas sur les propriétés des pôles purs constitutifs de l'assemblage complexe, et donc sur les propriétés des minéraux argileux qui pourrait le constituer (Tertre et al., 2088).

CHAPITRE 2 : CONTRIBUTIONS AUX MODELES D'ADSORPTION DES MINERAUX ARGILEUX

Ce chapitre ne vise pas à donner une vision exhaustive ni de discuter en détail des différents modèles thermodynamiques qui ont été proposés dans la littérature pour décrire les propriétés d'adsorption des minéraux argileux étant donné le nombre important de modèles publiés. En effet, une review de Beek et al. (1979) fait état par exemple de plus de 350 références bibliographiques qui reportent des coefficients de sélectivité entre deux cations pour différents minéraux argileux en utilisant des modèles classiques d'échange d'ions (Gaines Thomas, Vanselow, Gapon…). En revanche, ce chapitre replace les principaux modèles que nous avons proposés ces dernières années dans le contexte des modèles dit d'échange « macroscopique » ou de complexation de surface dit « microscopique ». Pour chacun d'entre eux, nous tentons d'en dégager les plus values par rapport à la bibliographie existante tout en n'oubliant pas d'en discuter leurs limites. Dans ce contexte, la première partie est dédiée au modèle de complexation de surface proposé pendant la thèse, alors que la seconde partie traite de la contribution que nous avons apporté aux modèles d'échange d'ions après la thèse. Enfin, la troisième partie porte sur une réflexion plus générale concernant le choix entre modèle de complexation de surface ou d'échange d'ions quand on est confronté à proposer un modèle pour un minéral argileux pour lequel peu de données expérimentales existent dans la littérature. Dans ce cadre, cette troisième partie présente aussi brièvement des problématiques que j'ai proposées avec certains de mes collègues de l'IC2MP de Poitiers, et qui font l'objet de thèses que je co-encadre depuis 2012/2013 au laboratoire.

2.1 Modèle de complexation de surface

La majorité des modèles de complexation de surface reportés dans la littérature pour décrire la réactivité des surfaces des minéraux argileux sont associés à des modèles de sites de surface à 2pK. De ce fait, la nature des sites mentionnés dans ces modèles, tout comme leur densités, ne sont pas issues de calculs basés sur la cristallographie du minéral, et ne sont le plus souvent que le résultat de l'ajustement mathématique du modèle à des mesurables macroscopiques (données d'adsorption de type $\%_{adsorption}$ ou coefficient de distribution de type Kd, résultats de titrage acide base). Ceci vient du fait que les études expérimentales sont le plus souvent réalisées avec des minéraux naturels, et que même purifiés (minéralogiquement et granulométriquement), la nature des faces cristallines exprimées des minéraux étudiés, tout comme leurs propriétés texturales, sont encore assujetties à de nombreux débats dans la littérature. Ces limites diffèrent drastiquement de ce que l'on peut rencontrer dans la communauté des oxydes/oxy-hydroxydes (cas de la ferrihydrite ou du rutile par exemple) où la maîtrise des conditions de synthèse de ces minéraux est maintenant parfaitement contrôlée, ouvrant ainsi la porte à l'obtention de faces cristallines parfaitement définies tant au niveau structural que textural, et par voie de conséquence à une description physiquement réaliste des surfaces. Notons néanmoins une étude de Tournassat et al. (2004a) proposant une description de la surface d'une montmorillonite basée sur le modèle MUSIC et qui sera discutée en détail dans la section 2.1.2.

2.1.1 Modèle de double couche diffuse pour l'adsorption de cations trivalents sur une kaolinite (St Austell) et une montmorillonite (Wyoming) (Tertre et al., 2006a et b)

L'objectif de ce modèle était de décrire des données d'adsorption de l'Europium (un lanthanide) à l'échelle des traces en fonction du pH, de la concentration de l'électrolyte utilisée et de la température (25 à 150°C) sur une kaolinite et une montmorillonite, deux minéraux argileux différant drastiquement de par leurs structures (charge structurale significative pour la montmorillonite *vs* charge structurale pratiquement nulle de la kaolinite).

La première étape a été d'obtenir un modèle de surface capable de reproduire les données de titrage acide/base obtenues pour chacun des minéraux argileux étudié. La consommation ou libération des protons en solution lors

d'un titrage acide/base d'une suspension argileuse, où pourtant le CO_2(g) dissous est maintenu absent, peut être due à un ensemble de réactions chimiques, dont les plus importantes sont l'hydrolyse de l'aluminium dissous, les réactions de protonation/déprotonation des sites de bord des particules et les réactions d'échange sur les surfaces basales (et/ou interfoliaires) avec le cation initial saturant les sites d'adsorption. Pour chaque minéral, les données expérimentales de titrage ont été obtenues en fonction du pH, à trois forces ioniques et à deux températures (25 et 60°C). Une fois corrigées de l'hydrolyse de l'aluminium dissous, les données expérimentales ont été interprétées avec un modèle de double couche diffuse (DDLM) associé à un modèle de sites à 2pK. Notre modèle s'est inspiré de ceux de Kraepiel et al. (1998), Avena et De Pauli (1998) et Tombacz et al. (2004), en ce sens que la charge structurale a été prise en compte dans le modèle et qu'une petite fraction de celle-ci n'était pas compensée (max 6%). Cette dernière contrainte a été apportée au modèle afin de reproduire les mesures de potentiel zêta qui sont systématiquement négatives pour des montmorillonites sur une large gamme de pH (pH>2), et ce quelque soit la nature et la concentration de l'électrolyte utilisé (voir synthèse dans Tertre (2005)). Les plus values de notre modèle par rapport aux modèles mentionnés ci-dessus est d'avoir pris en compte deux type de sites de bordure dans un rapport 1:1 et 2:1 pour la kaolinite et la montmorillonite respectivement. De plus, les pKa de ces sites ont été pris égaux aux valeurs mentionnés dans la littérature pour les sites silanols du quartz et les sites aluminols de la gibbsite.

Le tableau 1 reporte les différents paramètres du modèle pour les deux minéraux, alors que la figure 6 présente à titre d'illustration la comparaison entre les courbes de titrage expérimentales et celles prédites par le modèle pour la montmorillonite, à 25°C, pour trois concentrations de l'électrolyte.

Minéral	Sites	$\frac{SiOH}{AlOH}$	Densité ($\mu mol.m^{-2}$)	Réaction de surface	pK (25°C) ± 0,3
Montmorillonite-Na	AlOH	2	1,70	$>AlOH_2^+ = >AlOH + H^+$	5,1
	SiOH		3,40	$>SiOH = >SiO^- + H^+$	7,9
(S_{BET}=24$m^2.g^{-1}$)	X^-	-	36,3	$>X^- + H^+ = >XH$	2,2
				$>X^- + Na^+ = >XNa$	-1,4
Kaolinite	AlOH	1	0,83	$>AlOH_2^+ = >AlOH + H^+$	4,8
	SiOH		0,83	$>SiOH = >SiO^- + H^+$	7,7
(S_{BET}=10$m^2.g^{-1}$)	X^-	-	1,60	$>X^- + H^+ = >XH$	2,2
				$>X^- + Na^+ = >XNa$	-5,1

Tableau 1 : Modèle d'acido-basicité proposé dans Tertre et al. (2006a) pour modéliser les courbes de titrage acide/base de la montmorillonite-Na (< 2µm du Wyoming) et de la kaolinite (St Austell) obtenues à 25°C et pour différentes concentrations d'électrolyte $NaClO_4$.

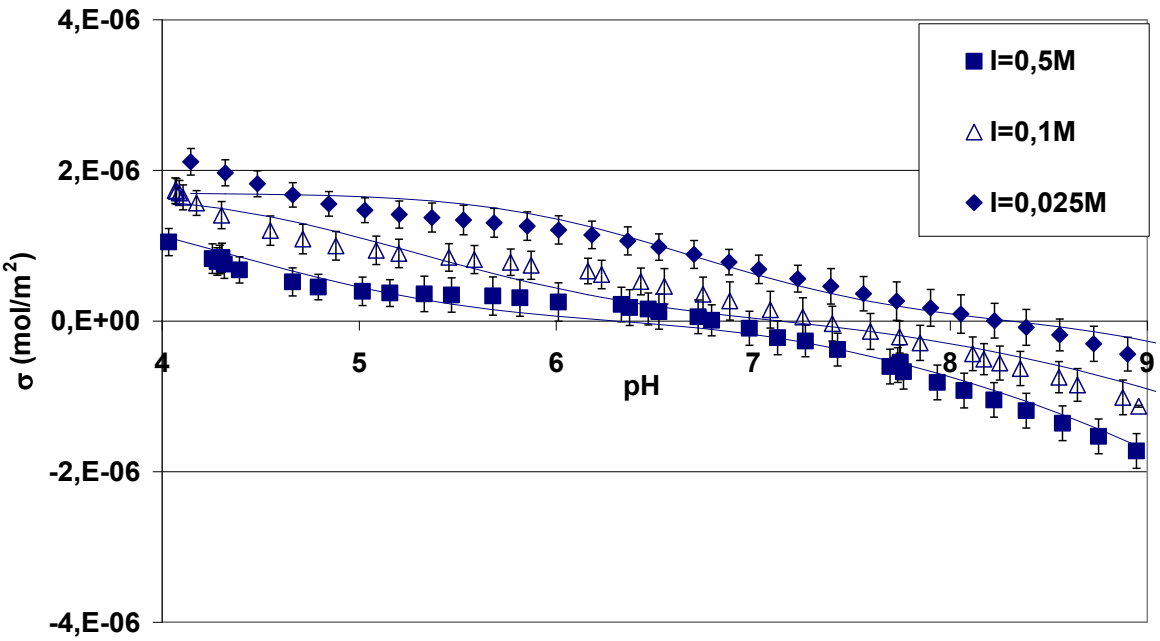

Figure 6 : Concentrations de proton adsorbé à la surface de la montmorillonite-Na du Wyoming (<2 µm) en fonction du pH à 25°C, pour différentes forces ioniques ($NaClO_4$). Comparaison entre données expérimentales et calculées par le modèle de complexation de surface proposé par Tertre et al. (2006a).

Ce modèle a ensuite été intégré à celui décrivant l'adsorption de Eu^{3+} sur ces minéraux. Pour contraindre celui-ci, nous avons utilisé la Spectroscopie Laser Résolue dans le Temps (SLRT). Avec cet outil, nous avons pu mettre en évidence qu'à l'échelle des traces deux environnements pour Eu^{3+} adsorbé pouvaient être dominants, dont les contributions étaient fonction du pH, de la concentration de l'électrolyte et du minéral argileux étudié. Ces deux environnements étaient : un complexe de sphère interne (perte partielle de la sphère d'hydratation) sur le site aluminol et un complexe de sphère externe (même sphère d'hydratation que dans l'eau bulk) associé aux surfaces basales. Ces informations ont donc permis de contraindre la réaction d'adsorption sur les bords des particules. Ainsi l'adsorption sur les sites silanols, aux concentrations d'Europium aqueux investiguées, n'a pas été prise en compte.

Le tableau 2 reporte les réactions et constantes d'adsorption de Eu^{3+} qui ont permis de reproduire les différents jeux de données expérimentaux obtenus avec les deux minéraux argileux utilisés, alors que la figure 7 compare, à titre d'illustration, les coefficients de distribution de Eu^{3+} obtenus expérimentalement avec ceux calculés par le modèle pour la montmorillonite (données en fonction du pH et pour 4 températures). Signalons enfin que ce modèle a permis de reproduire plusieurs jeux de données de la littérature, et en particulier ceux de Bradbury et Baeyens (2002) et Kowal Fouchard (2002).

	Réaction d'échange				Réaction sur sites de bord			
Minéral	$3{>}XNa + Eu^{3+} = {>}X_3Na + 3Na^+$ log $K_{éch}$ 25°C	40°C	80°C	150°C	$>AlOH + Eu^{3+} = >AlOEu^{2+} + H^+$ log K_{bord} 25°C	40°C	80°C	150°C
Montmorillonite-Na (Wyoming)	5,4±0,4				-1,0±0,2	2,5±0,2	6,5±0,3	7,5±0,3
Kaolinite de St Austell	11,0±0,4				-2,3±0,3	-1,4±0,2	0,2±0,2	2,7±0,3

Tableau 2 : Réactions et constantes d'adsorption de Eu(III) sur les minéraux argileux proposés dans Tertre et al. (2006b)

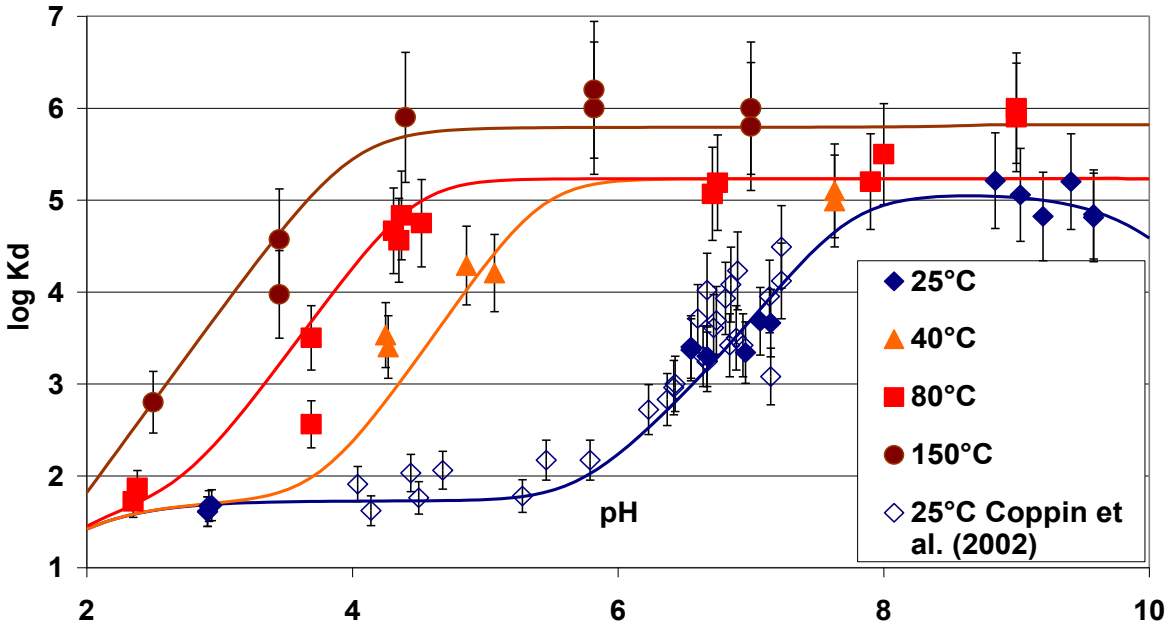

Figure 7 : Logarithmes des coefficients de distribution (Kd) de l'europium adsorbé sur la montmorillonite du Wyoming saturée Na (<2 µm) en fonction du pH et pour différentes températures pour I=0,5M ($NaClO_4$). Comparaison entre points expérimentaux (symboles) et courbes calculées (lignes) avec les paramètres du modèle présentés dans les tableaux 1 et 2.

Bien que ce modèle interprète de manière satisfaisante un grand nombre de mesurables (données d'adsorption d'un cation et de données de titrage acide/base à différents pH, force ionique et température) sur une montmorillonite et tienne compte de certaines propriétés de l'interface montmorillonite/solution (potentiel zêta négatif, nature du site de bord impliqué dans l'adsorption du cation trivalent à l'échelle des traces), il n'en reste

pas moins que certains paramètres du modèle n'ont pas de réalité physique. C'est le cas par exemple des densités des deux type de site de bord (aluminol et silanol) qui ne sont issues que du « fit » des données de titrage acide base, et qui de plus ont été exprimé en mol/m^2 en utilisant la surface spécifique obtenue par la méthode BET à l'azote. Ceci peut être critiquable quand on sait que ce gaz permet d'obtenir l'ensemble de la surface spécifique externe (basal+latéral), et non que la seule surface concernée par les sites latéraux (voir discussion dans Tournassat et al. 2003). Enfin, bien qu'une partie des charges structurales ne soit pas complètement compensées au niveaux des surfaces basales pour être en accord avec des mesures de potentiel zêta, la valeur absolue de ce potentiel n'est pas encore reproduite (il n'y a que le signe).

2.1.2 Modèle MUSIC de Tournassat et al. (2004a) pour décrire la réactivité de surface d'une montmorillonite

Le modèle proposé par Tournassat et al. (2004a) vise à décrire des courbes d'adsorption du proton (courbe de titrage acide/base) et de cations (Na^+ et Ca^{2+}) en fonction du pH sur des montmorillonites saturées initialement par Na et Ca. Le modèle est basé sur la réactivité des sites des surfaces basales et des sites latéraux. Pour ces derniers, leur réactivité est décrite par l'approche MUSIC développée initialement par Hiemstra et Van Riemsdijk pour des oxydes et qui tient compte d'informations structurales et morphologiques. Avec ce modèle 27 sites latéraux différents sont prévus pour la montmorillonite étudiée, avec pour chacun (1) leurs concentration de site et (2) des constantes de protonation et déprotonation spécifiques. Les densités de site sont calculées à partir de la surface spécifique latérale de la particule (en m^2/g) et des densités des sites latéraux (en mol/m^2) qui peuvent être estimées à partir des densités moyennes des sites présents pour trois directions cristallographiques principales (100, 010, 110). Pour ces dernières, l'auteur utilise une structure de muscovite et considère l'existence de deux types possible de terminaison des chaines pour les sites latéraux en accord avec l'étude de White et Zelazny (1988). En considérant une contribution égale pour chacune des deux types de terminaison proposée, l'auteur propose ainsi des densités de sites en mol/g pour chacun de 27 sites prévu par le modèle. Puis, les constantes de protonation et déprotonation de chacun de ces sites sont calculées à partir de la valence de l'oxygène (-2) et des valences de liaison des cations et des hydrogènes associés à ces sites. Pour chaque hydrogène, la valence de liaison est considérée égale à +0,8 et les nombres de liaisons hydrogène liées au cation qui sont donneurs ou accepteurs d'électrons sont estimées à partir d'informations obtenues sur l'eau adsorbée.

Les figures 8A et 8B, reportées de Tournassat et al. (2004a), comparent respectivement une courbe expérimentale de titrage du proton et une courbe d'adsorption de Na^+ en fonction du pH avec celles prédites par le modèle MUSIC proposé. L'auteur mentionne qu'uniquement 5 sites (sur les 27 prédits par la cristallographie) sont nécessaires pour reproduire les données expérimentales, et que certaines constantes de protonation/déprotonation de ces 5 sites ont dues être légèrement réajustées (d'une unité logK maximum) par rapport aux valeurs directement prédites par la théorie de valence des liaisons.

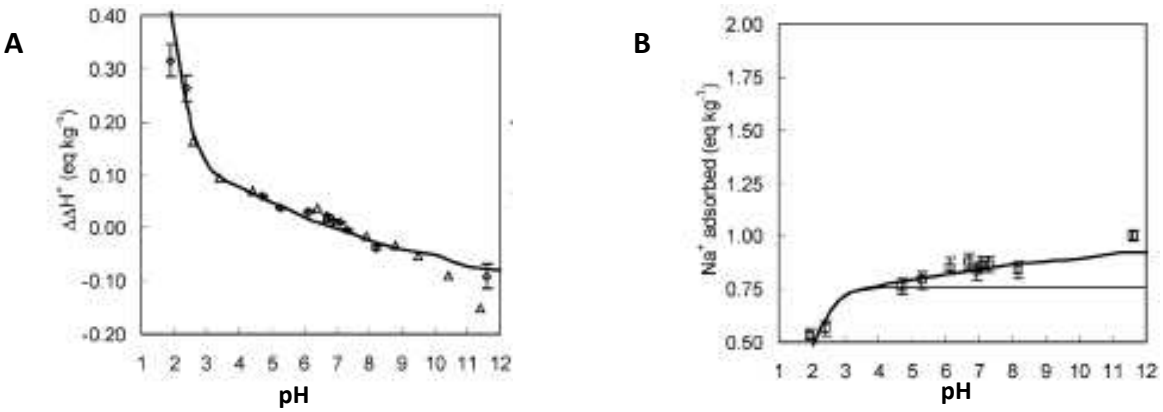

Figure 8 : Données reportées de Tournassat et al. (2004a). Comparaison entre données expérimentales et calculées avec le modèle MUSIC. (A) données de titrage acide/base, (B) données d'adsorption de Na^+ en fonction du pH. Données reportées pour 0.02 M NaCl et un rapport solide/solution de 4.69 g/L.

Ce modèle, bien que assez séduisant puisqu'il introduit des contraintes structurales et morphologiques, repose cependant sur un certain nombre de paramètres pour lesquels les contraintes sont difficile à quantifier avec précision. C'est par exemple le cas de la surface spécifique des sites latéraux des smectites gonflantes (du type montmorillonite), dont la mesure est potentiellement possible aujourd'hui par l'utilisation de données d'adsorption de gaz basse pression (Ar par exemple) mais qui reste difficile à obtenir dans la majorité des laboratoires. Signalons de plus, qu'en fonction des conditions physico-chimiques du milieu (force ionique, rapport solide/solution), les smectites forment facilement d'autres phases que des suspensions colloïdales stables, comme des gels ou des flocs. De ce fait, toute surface spécifique obtenue à l'état déshydraté (comme en adsorption de gaz) peut être sujet à caution quand on l'utilise pour interpréter des données obtenues en conditions saturées en eau et pour une certaine valeur de force ionique. Notons néanmoins que certains auteurs (Tournassat et al. 2003) ont montré que les mesures de surfaces latérales obtenues par déconvolution de courbe d'adsorption de gaz basse pression étaient en bon accord avec celles réalisées in-situ (dans l'eau) en utilisant la microscopie de force atomique. Personnellement, nous restons très prudents sur le fait de pouvoir étendre cette conclusion à tout type d'argiles gonflantes saturées par différentes types de cation compensateur. Par ailleurs, le nombre de sites latéraux réactifs relativement important (cinq ici) et le fait de devoir choisir arbitrairement (1) une proportion aux différents types de chaine de terminaison possible et (2) un nombre de liaisons hydrogène accepteur ou donneur d'électron pour chaque site, peut donner l'impression que le modèle est sous-contraint. Le fait de devoir réajuster certaines des constantes de protonation/deprotonation des sites, alors que ces valeurs sont à priori fixées par la théorie, est bien entendu aussi une limite de cette approche. Enfin, signalons également que par construction du modèle les cations de l'électrolyte (Na^+ par exemple) ne sont pas adsorbés sur les sites latéraux des particules et ce quelque soit le pH de la solution.

2.2 Modèle d'échange d'ions

Etant donné les limites des modèles de complexation de surface, due le plus souvent aux faits que certains de leurs paramètres ne peuvent pas être assez contraints par l'expérience lorsque l'on s'intéresse au minéraux argileux gonflants, nous avons voulu essayer d'interpréter le même genre de mesurables, avec des modèles d'échange d'ions. Chronologiquement, l'utilisation de tels modèles a débuté pendant mon post-doctorat au CEA de Saclay. Certains résultats obtenus pendant cette période sur la montmorillonite du Wyoming avec le modèle des échangeurs d'ions multi site sont reportés dans la première partie de cette section. La seconde section est consacrée aux résultats que j'ai obtenus à Poitiers sur la période 2007/2011 concernant une étude sur la

compétition des ions Na^+ et Ca^{2+} lors de leur adsorption sur cette même montmorillonite du Wyoming. Dans ce cadre, la convention classique Gaines Thomas a été utilisée tout en prenant en compte le caractère multi-site de la surface et la compétition avec les ions présents dans le système (comme avec l'approche du modèle des échangeurs d'ions). Une étude structurale et texturale a également été menée dans cette étude et a permis soit de contraindre le modèle macroscopique, soit d'expliquer certains des mesurables observées. Enfin, signalons qu'un modèle d'échange basé également sur un formalisme Gaines Thomas a été proposé en 2013 pour décrire l'adsorption de Na^+ et Ca^{2+} sur une vermiculite (minéral argileux gonflant haute charge). Bien que ce modèle interprète des données d'adsorption en régime statique, il sera présenté en détail dans le chapitre 4 étant donné que l'objectif principal dans lequel ce modèle avait un intérêt était de tester sa capacité prédictive en régime dynamique (diffusion pure ou conditions d'advection/dispersion).

2.2.1 Modèle des échangeurs d'ions pour l'adsorption de Zn(II) sur la montmorillonite du Wyoming (Tertre et al., 2009; Lu, 2013)

Pour établir ce modèle, nous avons voulu interpréter le jeu de données expérimentales proposé par Baeyens et Bradbury (1997) pour l'adsorption du Zn(II) sur la montmorillonite du Wyoming, qui avait été reporté pour une large gamme de conditions physico-chimiques (courbes d'adsorption en fonction du pH, isothermes d'adsorption à pH constant de l'échelle des traces à celle des majeurs et en considérant plusieurs type et concentrations d'électrolyte). Les concentrations de sites pour les sites majeurs ainsi que les coefficients de sélectivité des ions majeurs en référence au proton pour cette phase minérale avaient été retenues d'études antérieures menées au CEA (Nolin, 1997). Puis avec ce jeu de constantes sur les ions majeurs (H^+, Na^+ et Ca^{2+} dans notre cas) nous avons « fitté » l'ensemble des données expérimentales de Bradbury et Baeyens (1997) pour obtenir les coefficients de sélectivité entre H^+ et Zn^{2+}. Par rapport aux sites interprétant les courbes de saturation des ions majeurs en fonction du pH, nous avons due ajouter un site de très faible capacité (5.10^{-3} mol/kg *vs* la concentration totale des sites majeurs de 0.88 mol/kg) mais de très forte affinité pour reproduire l'ensemble des données. Le tableau 3 reporte les concentrations de sites et les coefficients de sélectivité qui ont été proposé dans cette étude dans le cas du système $H^+/Na^+/Zn^{2+}$, alors que la figure 9 compare les données expérimentales proposées par Bradbury et Baeyens (1997) et celles provenant de nos ajustements mathématiques avec le modèle des échangeurs d'ions.

Type de site	**Concentration de site (mol/kg)**	**Observations**
$>X_0^-$	5.10^{-3}	Obtenu par ajustement des données expérimentales de Baeyens et Bradbury (1997)
$>X_1^-$ $>X_2^-$ $>X_3^-$	0.387 0.361 0.139	Nolin (1997)
Réaction d'échange d'ions	**log $^*K$ (25°C)**	**Observations**
$>X_0H + Na^+ = >X_0Na + H^+$	-5.1	Obtenu par ajustement des données expérimentales de Baeyens et Bradbury (1997)
$>X_1H + Na^+ = >X_1Na + H^+$ $>X_2H + Na^+ = >X_2Na + H^+$ $>X_3H + Na^+ = >X_3Na + H^+$	-0.32 -2.87 -8.86	Nolin (1997)
$>2X_0H + Zn^{2+} = >(X_0)_2Zn + 2H^+$ $>2X_1H + Zn^{2+} = >(X_1)_2Zn + 2H^+$ $>2X_2H + Zn^{2+} = >(X_2)_2Zn + 2H^+$ $>2X_3H + Zn^{2+} = >(X_3)_2Zn + 2H^+$	-2.5 0.13 -4.26 -10.0	Obtenu par ajustement des données expérimentales de Baeyens et Bradbury (1997)

Tableau 3 : Concentrations de site et coefficient de sélectivité proposés dans Tertre et al. (2009) avec le modèle des échangeurs d'ions pour interpréter l'ensemble des données d'adsorption de Zn(II) reportés de Baeyens et Bradbury (1997) sur la montmorillonite du Wyoming saturée-Na.

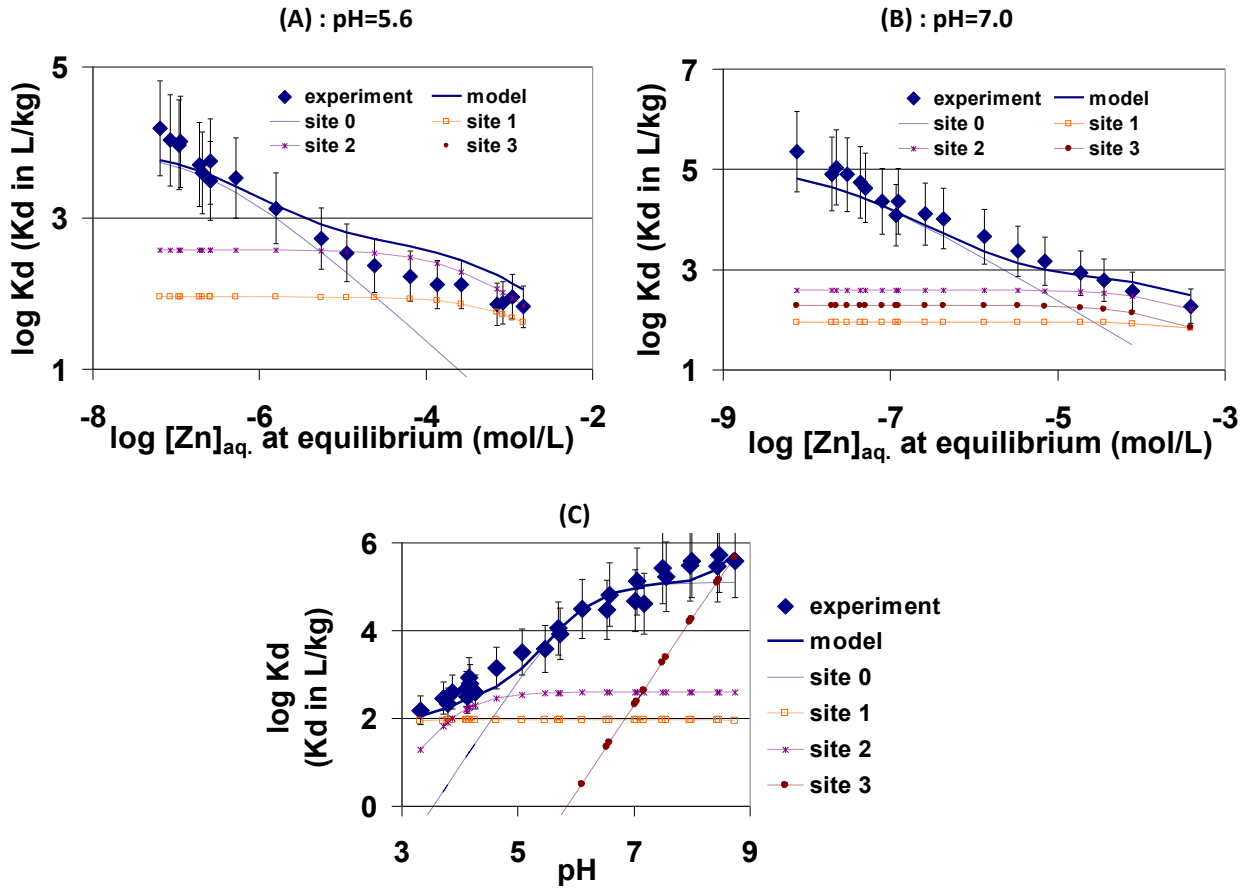

Figure 9 : Comparaison entre les coefficients de distribution (Kd) du Zn(II) mesurés par Baeyens et Bradbury (1997) pour la Na-montmorillonite du Wyoming (symboles) et ceux calculés par notre modèle (courbe continue pleine). Deux isothermes se différenciant par leur pH sont reportées en fonction de la concentration de Zn(II) en solution à l'équilibre (A et B), et des données sont également reportées en fonction du pH (C). I=0.1 M $NaClO_4$. Les contributions des différents sites (voir tableau 3 pour plus de détail) à la rétention globale sont indiquées par des traits en pointillés.

Notons que certains des coefficients de sélectivité proposés en 2009, notamment ceux du calcium en référence au proton, ont été légèrement revisités depuis (non montré ici). Cette réévaluation a été réalisée afin de pourvoir interpréter correctement les courbes d'adsorption de Ca^{2+}, à l'échelle des majeurs, en fonction du pH, reportées de Tournassat et al. (2004b). En effet, Ca^{2+} est souvent le cation de l'électrolyte utilisé pour les expériences d'adsorption de Zn(II) à l'échelle des traces sur des smectites (comme le peut l'être également Na^{+}), et de ce fait les coefficients de sélectivité du système $H^{+}/Zn^{2+}/Ca^{2+}$ doivent être les plus contraints possible. La réévaluation a permis également de prendre en compte la spéciation aqueuse de Zn(II) en milieu chlorure dans l'obtention des coefficients de sélectivité H^{+}/Zn^{2+} ; information qui n'avait pas été prise en compte dans les coefficients proposés dans Tertre et al. (2009). Ce jeu de coefficient de sélectivité légèrement modifié depuis 2009, et sa discussion associée, sont disponibles actuellement dans la thèse de Mr. Jun Lu (Lu, 2013), étudiant que j'ai co-encadré avec C. Beaucaire de 2010 à 2013. Pour les ions majeurs, le jeu de coefficient de sélectivité et les concentrations de site associées sont également reportés dans un article (Lu et al., 2014).

Bradbury et Baeyens (1997) ont proposé un modèle pour interpréter l'ensemble de leurs données expérimentales (reportées dans la figure 9). C'est un modèle mixte couplant un formalisme Gaines Thomas pour un site majeur et un formalisme de complexation de surface, sans terme électrostatique, pour 3 sites mineurs.

La concentration de site du site majeur est égale à la CEC mesurée à pH=7, alors que les concentrations des trois sites mineurs, dont la somme correspond à environ 10% de la CEC mesurée à pH=7, sont issues du fit des données d'adsorption de Zn(II) et de courbe de titrage acide/base. Signalons que dans ce modèle, les ions de l'électrolyte ne sont pas supposés s'adsorber sur les trois sites mineurs (seuls H^+ et Zn^{2+} peuvent s'y adsorber) et que le proton, à l'inverse, n'est pas supposé s'adsorber sur le site majeur, et ce même en milieu acide. Nous pensons donc que notre approche, bien que « macroscopique », n'interprète pas moins de données que le modèle de Bradbury et Baeyens dit « microscopique », et qu'il est à priori plus cohérent dans le sens que toutes les espèces peuvent s'adsorber à priori sur tous les sites et que le formalisme mathématique utilisé est le même quelque soit le type de site impliqué (majeur ou mineur). De plus, de par sa construction, notre modèle interprète des courbes de saturation des ions majeurs en fonction du pH (voir définition au chapitre 1). Comme mentionné à la fin du chapitre 1, nous referons appel à ce modèle dans les chapitres suivants, puisqu'il sera utilisé pour prédire l'adsorption de Zn(II) sur des assemblages minéralogiques complexes riches en smectite (chapitre 3) et sera testé en conditions d'advection/dispersion sur des assemblages également complexes.

2.2.2 Modèle Gaines Thomas multi-site et multi-espèces pour l'adsorption de Na^+ et Ca^{2+} sur la montmorillonite du Wyoming (Tertre et al., 2011a et b)

Cette étude a été réalisée, car contrairement à ce que l'on pourrait penser à priori, aucun consensus n'existait dans la littérature concernant le (ou les) coefficients de sélectivité entre Na^+ et Ca^{2+} pour des minéraux argileux gonflants, et ce même pour la montmorillonite du Wyoming qui a été maintes fois étudiée. Par exemple, pour un modèle à 1 site, en considérant le formalisme Gaines Thomas et en ne considérant l'échange que des deux espèces Na^+ et Ca^{2+}, le coefficient de sélectivité $Kc(Na^+/Ca^{2+})$ pouvait varier d'un ordre de grandeur environ (de 0.07 à 0.6 pour la valeur du $logKc(Na^+/Ca^{2+})$) dans la littérature (voir discussion dans Tertre et al., 2011a). Ceci est problématique étant donné que ces deux cations sont ubiquistes dans les milieux naturels et peuvent être présents à relatives hautes concentrations dans les eaux naturelles (de 10^{-3} mol/L dans un lac à 0.5 mol/L dans l'eau de mer par exemple pour Na^+). La connaissance précise de ces coefficients de sélectivité des ions majeurs est également importante pour des études relatives aux pollutions par les métaux lourds, étant donné que les cations majeurs sont toujours des compétiteurs des cations traces métalliques (actinides ou non) pour les surfaces minérales dans l'environnement. A titre d'illustration, la figure 10 compare les coefficients de distribution (concentration adsorbée divisée par la concentration aqueuse à l'équilibre) de Ni(II) calculés en fonction du pH, pour un électrolyte composé de 10^{-2} mol/L $NaClO_4$ et 5.10^{-4} $CaClO_4$, en utilisant les coefficients de sélectivité Na^+/Ca^{2+} minimum et maximum mentionnés ci dessus ($logKc(Na^+/Ca^{2+})$=0.07 et 0.6) pour l'échange entre Na^+ et Ca^{2+} (tout autre paramètre du modèle constants par ailleurs). Les concentrations totales des ions majeurs (Na^+ et Ca^{2+}) ont été choisies pour être représentatives de celles d'un lac. En effet, une concentration de Ca^{2+} égale à 5.10^{-4} mol/L correspond par exemple à une eau naturelle à l'équilibre avec la calcite et la $pCO_2(g)$ atmosphérique. Les calculs ont été réalisés en considérant Ni^{2+} à l'échelle des traces (environ 10^{-8} mol/L en solution avant adsorption), et en considérant le modèle de complexation de surface proposé par Bradbury et Baeyens (1999) pour Ni(II).

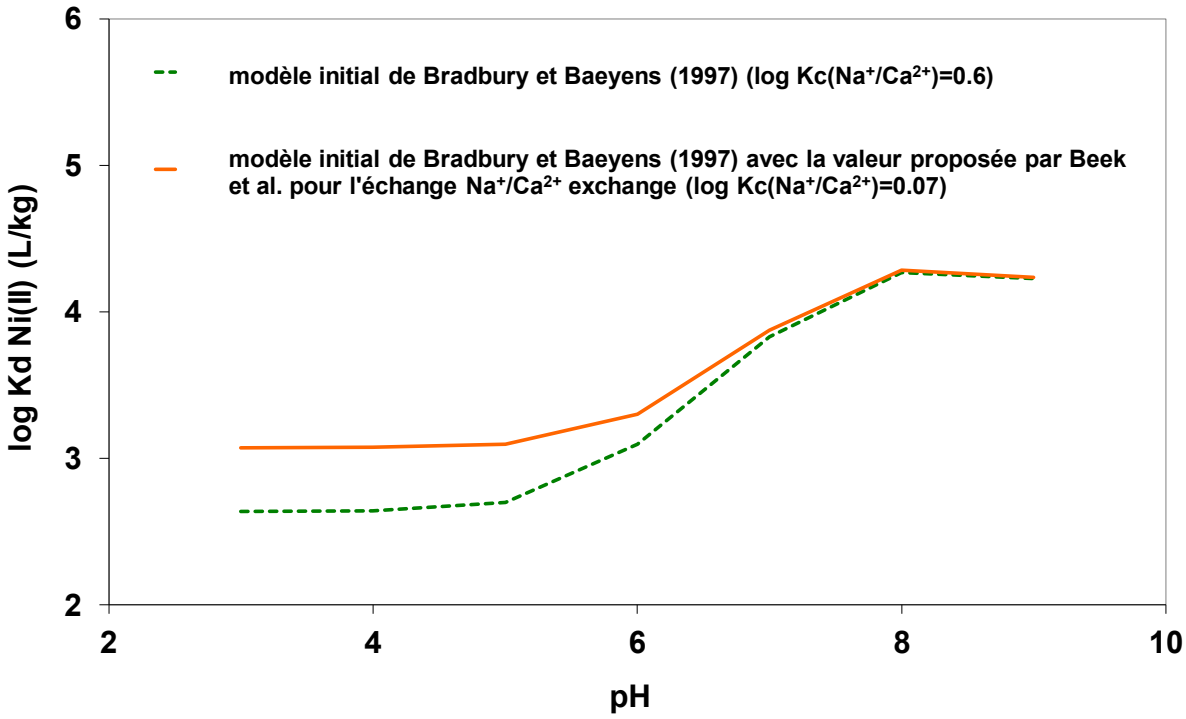

Figure 10 : Effet de la valeur du coefficient de sélectivité Gaines Thomas Na^+/Ca^{2+} sur les coefficients de distributions (Kd) du Ni(II) prédits sur une montmorillonite du Wyoming. Voir texte et Tertre et al. (2011a) pour les détails du calcul.

Nous voyons que l'effet de la valeur du coefficient de sélectivité entre Na^+ et Ca^{2+} à un rôle largement significatif sur adsorption de Ni(II) que l'on peut prédire (variation de plus d'un facteur 3 sur les Kd prédits en milieu acide (pH<6)) tout autre paramètre égal par ailleurs.

Par conséquent, le (ou les) coefficients de sélectivité entre Na^+ et Ca^{2+} pour une montmorillonite du Wyoming ont été revisités par l'acquisition de nouvelles isothermes Na/Ca expérimentales et les mécanismes impliqués lors de ces réactions d'échanges ont été réinvestigués. Plusieurs isothermes expérimentales Na/Ca ont été obtenues, avec pour chacune d'entre elle une concentration totale en chlorure constante, un pH constant (6,2±0,1) et un rapport solide/solution constant à 25 g/L ou 2,5 g/L. A titre d'illustration, la figure 11 reporte deux isothermes obtenues dans cette étude et une reportée de la littérature pour le même rapport solide/solution (25 g/L), mais différant par la concentration totale en chlorure utilisée (5.10^{-2} ou 9.10^{-2} ou 0.5 mol/L). Les données sont reportées comme classiquement pour une isotherme d'échange entre deux cations : les fractions équivalentes de sodium adsorbé à l'équilibre en ordonnée ($(Na)_{corr.}$) *vs* les fractions équivalentes de sodium en solution à l'équilibre($\{Na^+\}$) en abscisse.

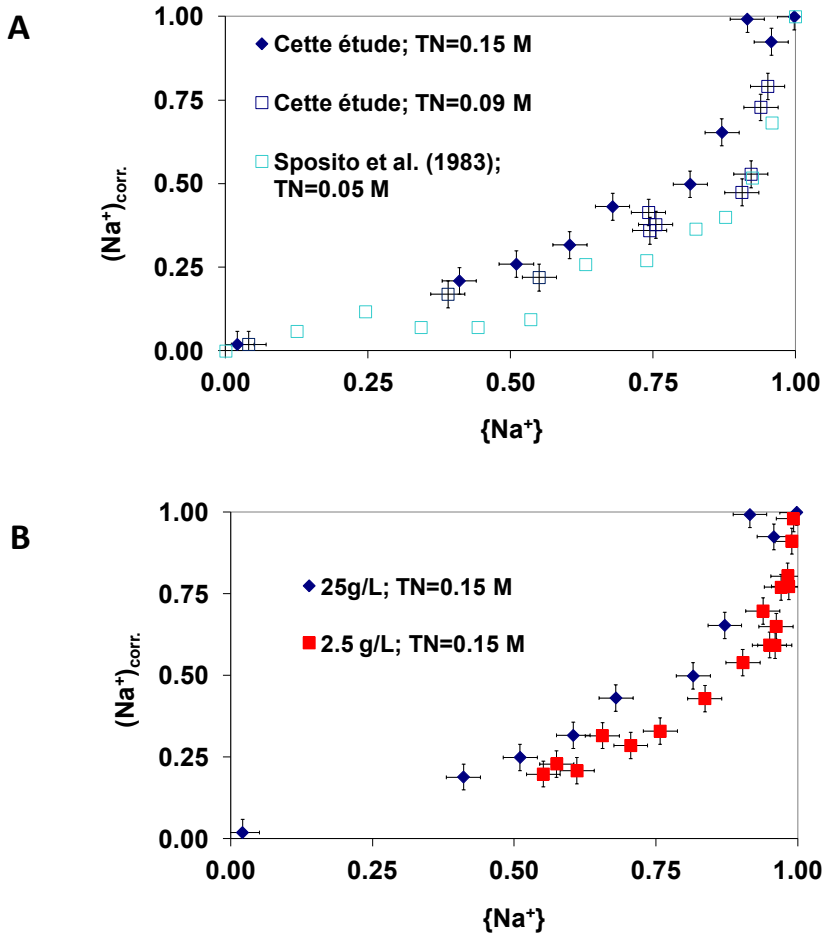

Figure 11: Fractions équivalentes de sodium adsorbé ($(Na^+)_{corr.}$) sur la montmorillonite du Wyoming en fonction de la fraction équivalente de sodium en solution à l'équilibre ($\{Na^+\}$). (A) Données obtenues au même rapport solide/solution (25 g/L) et à trois normalités en chlorure différentes. (B) Données obtenues à la même teneur totale en chlorure (0.15 M) et à deux rapports solide/solution différents. Données obtenues à pH=6.2±0.1. Des données de Sposito et al. (1983) sont reportées dans la figure A.

Pour ces données, la fraction équivalente de sodium adsorbé a été corrigée par le fait qu'une fraction du calcium soit adsorbée non pas sous une forme divalente (Ca^{2+}), mais sous une forme monovalente. En effet l'adsorption de la paire d'ions $CaCl^+$ a pu être mise en évidence de manière évidente lorsque les concentrations totales en chlorure en solution étaient supérieures à 5.10^{-2} mol/L, confortant ainsi des études structurales précédentes (Ferrage et al., 2005). Outre, le fait que les isothermes d'adsorption ne soient pas superposables lorsque les expériences sont réalisées au même rapport solide/solution et pour des concentrations totales en chlorure différentes (voir Figure 11A), nous avons mis également en évidence que des isothermes acquises avec la même concentration totale en chlorure mais avec des rapports solide/solution différents (2,5 et 25 g/L) n'étaient pas non plus superposables (vor Figure 11B).

Dans un premier temps, l'effet du rapport solide/solution n'a pas été interprété spécifiquement, et l'ensemble des jeux de données expérimentaux a été interprété avec deux jeux de coefficients de sélectivité : un pour chaque rapport solide/solution étudié. Dans les deux cas, un modèle à 2 sites utilisant un formalisme Gaines Thomas a été proposé et les coefficients de sélectivité se sont révélées être indépendant de la force ionique de la solution (i.e., concentration totale en chlorure) (voir Tertre et al., 2011a). Notons que nous avons considéré que la répartition entre les deux types de sites était préservée quelque soit la quantité de Na^+ et Ca^{2+} adsorbée sur la montmorillonite. De plus, même si le pH a été maintenu constant pendant les expériences, suggérant que ce

cation ne participait pas aux processus d'échange, sa contribution potentiellement constante a été prise en compte en incluant dans le modèle Na/Ca les coefficients de sélectivité Na^+/H^+ précédemment obtenues (Nolin, 1997 ; Tertre et al., 2009) dans le cadre des modèles des échangeurs d'ions décrivant la réactivité de surface de ce même minéral. Notons que nous avons été autorisés à utiliser ces coefficients de sélectivité, car bien que les formalismes mathématiques diffèrent entre la convention Gaines Thomas et le formalisme du modèle des échangeurs d'ions, les valeurs des coefficients de sélectivité entre deux cations monovalents (ici H^+ et Na^+) sont identiques dans les deux formalismes.

Puis, nous avons voulu interpréter l'effet du rapport solide/solution sur les données expérimentales, et par voie de conséquence tenter de lever la dépendance des coefficients de sélectivité Na^+/Ca^{2+} à ce paramètre. En effet, d'un point de vue thermodynamique il n'y a aucune raison que la valeur d'un coefficient de sélectivité, si on suppose un comportement idéal à la réaction d'échange, dépende du rapport solide/solution. Une des premières hypothèses émises a été de supposer une contribution des différents types de site (interfoliaires *vs* basal+bord) qui soit fonction du rapport solide/solution utilisé. En effet, il est bien connu que contrairement aux oxydes/hydroxydes, les minéraux argileux qui ont la capacité d'incorporer de l'eau dans leur structure (eau interfoliaire) comme les smectites, peuvent former différentes phases (suspension colloïdale, gel, floc) en fonction du rapport solide/solution et de la salinité du milieu (Morvan et al., 1994; Abend et Lagaly, 2000; Michot et al., 2004 et 2008 ; Guichet et al., 2008 parmi d'autres). De ce fait, l'organisation des particules en solution aqueuse est fonction de la phase dans lequel se trouve l'argile gonflante étudiée, et les proportions des différents types de site n'ont alors aucune raison d'être à priori les mêmes pour deux phases différentes. Nous avons donc étudié l'organisation des particules de montmorillonites dans différentes suspensions caractérisées par un rapport solide/solution donné, une concentration totale en chlorure donnée et par des fractions équivalentes de Na adsorbé et en solution à l'équilibre parfaitement connues. Les analyses ont été réalisées en combinant des résultats obtenus par microscopie optique, diffusion de rayons-X aux petits angles et diffraction de rayons-X. A titre d'illustration, la figure 12 reporte les images obtenues en lumière polarisée/analysée par microscopie optique pour différentes suspensions caractérisées par la même teneur en chlorure, mais par des rapports solide/solution et fractions équivalentes de sodium adsorbé $(Na)_{corr.}$ différents. Pour les mêmes échantillons, les patterns 2D et 1D de diffusion et 1D de diffraction des rayons X sont reportés en fonction du vecteur de diffusion q dans la figure 13.

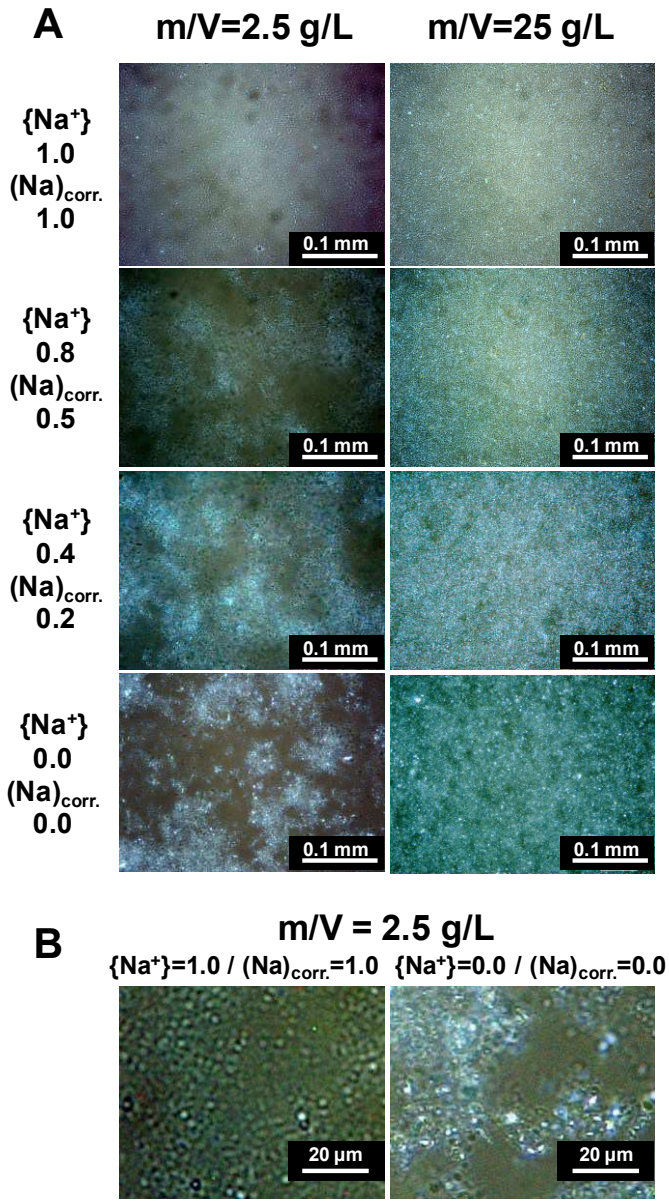

Figure 12 : Photographies obtenues en microscopie optique entre polariseur et analyseur croisées pour des suspensions de montmorillonite du Wyoming caractérisées par différents rapports solide/solution (m/V) et fractions équivalentes de Na^+ en solution ($\{Na^+\}$) ou adsorbé sur le solide ($(Na)_{corr.}$). Les données sont reportées pour une teneur totale en chlorure de 0.15 M à pH=6.2. (A) petit grossissement, (B) grossissement important (reporté de Tertre et al., 2011b).

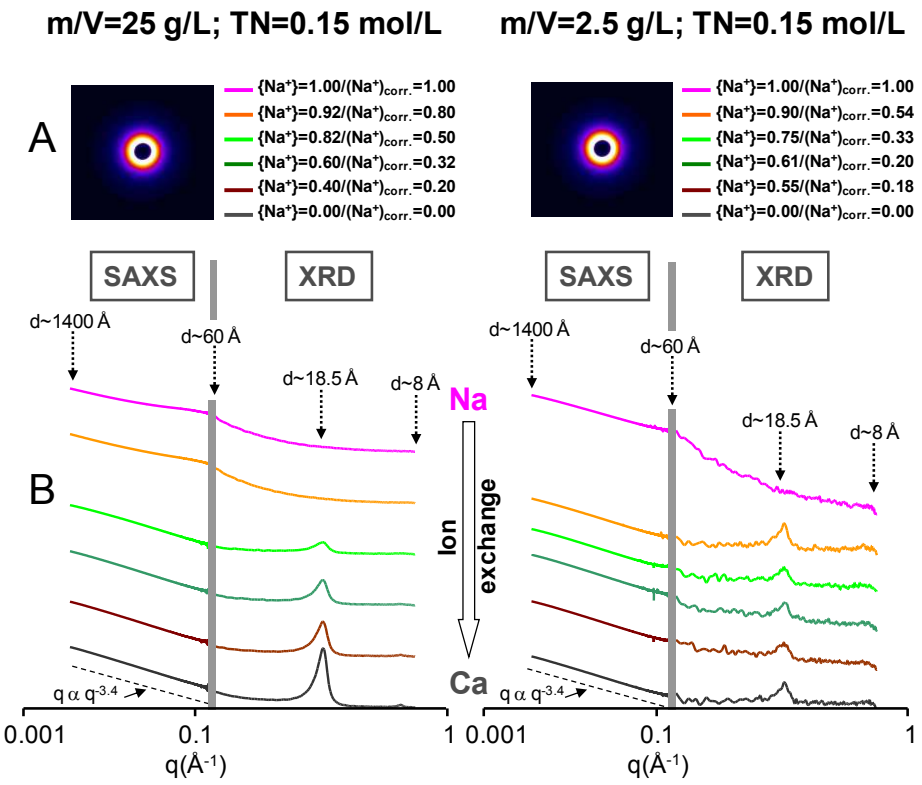

Figure 13 : Profils de diffusion de rayons-X aux petits angles et de diffraction de rayons-X obtenus avec des suspensions de montmorillonite du Wyoming avec des capillaires. Les profils présentés correspondent à des échantillons caractérisés par différentes fractions équivalentes de sodium en solution ($\{Na^+\}$) et adsorbé ($(Na)_{corr.}$) à l'équilibre, et préparées à différents rapports solide/solution avec une concentration fixe en chlorure (*i.e.*, TN=0.15 mol/L). (A) Profils 2D de diffusion de rayons-X aux petits angles. (B) Profils 1D de diffusion des X et de diffraction des X en fonction du vecteur q($Å^{-1}$) de diffusion ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$). Les intensités des profils de diffusion de rayons-X sont exprimées en unité log (unité arbitraire).

Les données de microscopie optique ont permis de détecter une organisation des particules homogène uniquement pour le pôle pur sodium. Dès l'introduction du calcium dans le système, l'organisation s'est révélée être beaucoup plus hétérogène et ségrégée, avec des domaines à forte biréfringence, pouvant représenter des clusters de particules et des domaines plus isotropes pouvant correspondre à des domaines plus riches en eau. Les données 2D et 1D de diffusions aux petits angles ($q<0,2A^{-1}$) ont révélé un comportement isotrope dans tous les échantillons, suggérant l'absence d'organisation des particules dans les suspensions, tout du moins dans le domaine [100-1400 Å] (pas de phase gel). Le gonflement cristallin à trois couches d'eau (à environ 18,5 Å) pour des échantillons riches en sodium a en revanche pu être mis en évidence. L'ensemble de ces informations nous ont amené à conclure que nos échantillons, qu'ils soient homo ou bionique étaient floculés, excepté pour le pole sodium où une légère contribution répulsive a pu être mise en évidence. Par conséquent, la variation des coefficients de sélectivité avec le rapport solide/solution n'a pas pu être interprétée par de fortes modifications de l'organisation du milieu qui aurait pu affecter soit la contribution des différents types de sites (interfoliaires vs latéral+basal), soit l'accessibilité de certains de ces sites aux solutés étudiés (Na^+ et Ca^{2+}).

La dépendance des données expérimentales et des coefficients de sélectivité Na^+/Ca^{2+} avec le rapport solide/solution a finalement été levée en considérant l'effet Donnan. Cet effet traduit le fait que l'eau en contact direct avec une surface chargée négativement (comme les argiles gonflantes de type montmorillonite), est

enrichie en cations pour compenser la charge de surface et de ce fait appauvrie en anions par rapport à la composition de l'eau bulk. Hors, cette eau bulk est la seule phase aqueuse du système que l'on puisse prélever et donc analyser en laboratoire et sa composition a été utilisée pour le calcul des fractions équivalentes de sodium en solution à l'équilibre, comme celles reportées dans la figure 11 précédemment introduite. Hors la phase aqueuse d'intérêt pour décrire les réactions d'échange avec la surface minérale est bien celle contenue dans l'espace Donnan. Des formules analytiques de la littérature et démontrées dans cette étude (voir annexe Tertre et al. 2011b) ont été utilisées pour calculer la composition de l'eau de l'espace Donnan en fonction de la charge de surface du solide à compenser (fonction pour nous de la CEC du minéral et du rapport solide/solution utilisé) et de la nature 1:1 (type NaCl) ou 2 :1 (type $CaCl_2$) de l'électrolyte utilisé. Pour calculer l'effet Donnan pour chacune des mesures expérimentales obtenues, nous avons calculé dans un premier temps la fraction d'ions Na^+ localisé dans l'eau de l'espace Donnan en considérant un électrolyte purement 1 :1 (type NaCl) et en supposant une relation proportionnelle entre la fraction équivalente de sodium dans l'eau bulk et dans l'eau de l'espace Donnan. Notons que des résultats similaires ont été obtenus lorsque les calculs ont été réalisés en considérant un électrolyte 2:1. Les effets de ces corrections sur les isothermes obtenues à 25 et 2.5 g/L pour la même teneur totale en chlorure (0,15 mol/L) sont reportés dans la figure 14. On peut voir que cet effet ne s'est révélé significatif que pour le plus grand des rapports solide/solution utilisé, à savoir 25 g/L.

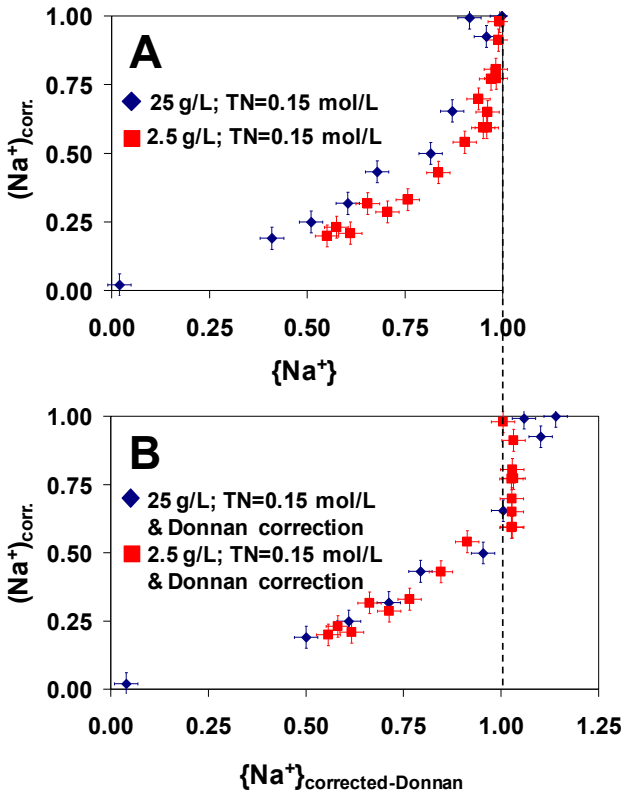

Figure 14: Fractions équivalentes de sodium adsorbé ($(Na^+)_{corr.}$), mesurées pour la même teneur totale en chlorure (*i.e.*, TN=0.15 mol/L) à 2.5 g/L et 25 g/L, en fonction de: (A) la fraction équivalente de sodium mesurée en solution (bulk) ($\{Na^+\}$) et (B) la fraction équivalente de sodium estimé dans le compartiment aqueux de l'espace Donnan ($\{Na^+\}_{corrected\text{-}Donnan}$) en supposant un électrolyte de type 1:1 (voir Tertre et al., 2011b pour plus de détails). Notez que certaines valeurs de $Na^+\}_{corrected\text{-}Donnan}$ peuvent être supérieures à 1 étant donné que la concentration totale en chlorure (anions) dans le compartiment aqueux de l'espace Donnan est toujours égale ou inférieure à la somme des concentrations des cations résidants dans cette espace.

Puis finalement, bien que notre modèle soit de nature macroscopique (convention de Gaines Thomas), nous avons essayé de quantifier précisément la quantité de Na^+ et Ca^{2+} adsorbée sur un des deux sites évoqués précédemment, ceci afin de contraindre au maximum notre modèle. Pour cela, nous avons saisi l'opportunité d'utiliser la diffraction des rayons X, technique fortement sensible à la présence et à la quantité d'eau structurée, et donc à l'eau interfoliaire présente dans les feuillets de smectites. Il est bien connu que les smectites basse charge (de type montmorillonite), ont un gonflement cristallin drastiquement différent à 40% d'humidité relative (humidité ambiante) lorsqu'elles sont saturées Na ou Ca (Ferrage, 2004). Par conséquent, chacune des suspensions caractérisées par un rapport solide/solution donné, une concentration totale en chlorure donnée et des fractions équivalentes de Na^+ en solution à l'équilibre connues, a été filtrée selon le protocole de Ferrage et al. (2005), et le diffractogramme de rayons X du solide résiduel, équilibré à 40% d'humidité relative (contrôlé), a été enregistré. La modélisation des diffractogrammes a été réalisée selon une démarche publiée dans Ferrage et al. (2005). La figure 15 reporte à titre d'illustration les proportions des différents types de couche d'eau (2W, 1W, 0W) présents dans les deux ou trois interstratifiés (dépendant de l'échantillon) qui ont permis de reproduire les diffractogrammes expérimentaux pour une série d'échantillons préparée à 2,5 g/L, à une teneur totale en chlorure de 0,15 mol/L et pour différentes fractions équivalentes de sodium en solution à l'équilibre.

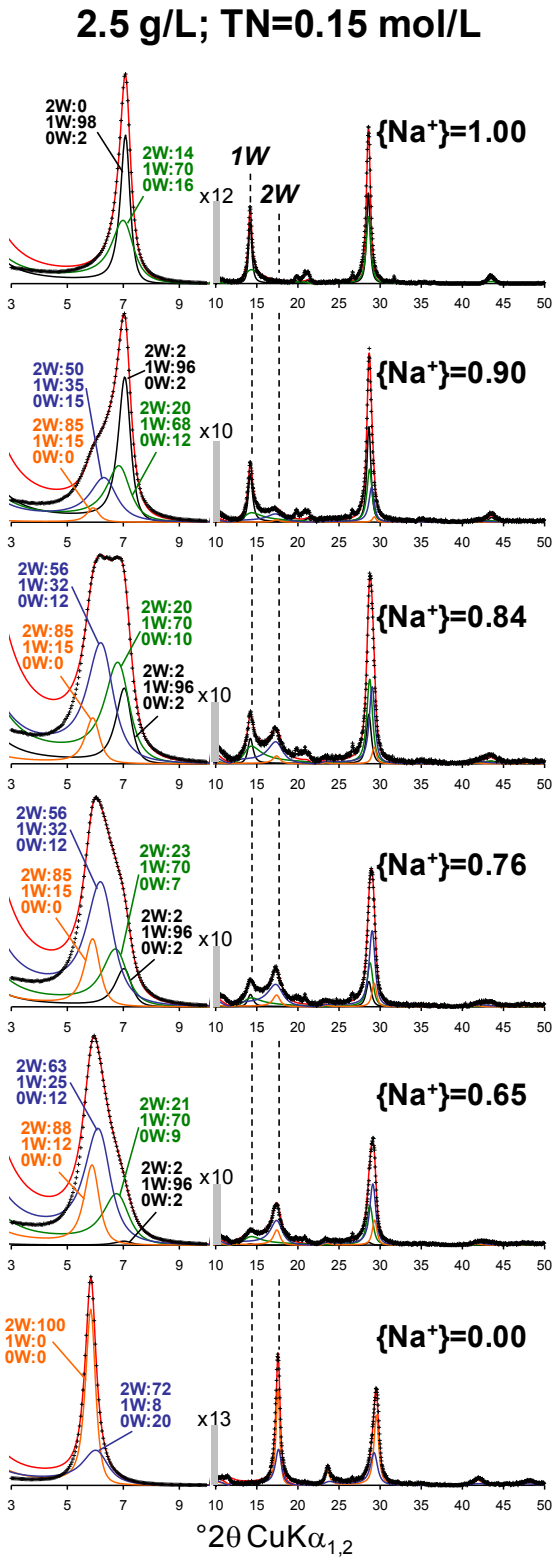

Figure 15 : Comparaison entre diffractogrammes expérimentaux (croix) et calculés (ligne en rouge) pour des échantillons filtrés et préparés à 2.5 g/L, à une normalité totale en chlorure de 0.15 M et pour différentes fraction équivalente de Na^+ en solution à l'équilibre ({Na^+}). Les barres verticales grisées indiquent que les intensités ont été multipliées pour certains domaines aux grands angles pour une question de visibilité par rapport au domaine 2-10° 2θ. Les compositions en 2W, 1W et 0W des différents interstratifiés qui ont permis de reproduire chaque diffractogramme expérimental sont reportées (reporté de Tertre et al., 2011b).

Puis, les proportions de Na et Ca interfoliaires présents dans chaque échantillon ont été obtenues en considérant une relation linéaire entre ces proportions et les proportions des différentes types de couches d'eau (2W, 1W et 0W) issues de la modélisation des diffractogrammes de rayons X. Les proportions de Na interfoliaires déduites des résultats de diffraction de rayons X ont été converties en quantités afin de contraindre les valeurs des coefficients de sélectivité des sites interfoliaires. Cela a pu être réalisé en utilisant la somme des concentrations des deux premiers sites évoqués dans Tertre et al. (2011a) ($>Xa^-$ et $>Xb^-$), qui était très proche de la CEC structurale et que nous avons donc assimilée dans Tertre et al. (2011b) à l'ensemble de la concentration des sites interfoliaires. Signalons que sans ce bon accord, nous n'aurions pas pu « mettre » de nom sur la nature de ces deux sites ($>Xa^-$ et $>Xb^-$), étant donné que la diffraction des rayons n'est sensible qu'à une proportion de feuillets et non à leur quantité (contrairement à la chimie). Enfin, nous avons naturellement fait correspondre les sites de type 3 ($>Xc^-$) dont la concentration de site représentait environ 15% de la CEC mesurée à pH=9, à l'ensemble des sites « latéraux + basaux ». Compte tenu que nous avons adopté un modèle simple à 3 types de sites, et que les coefficients de sélectivité concernant les sites interfoliaires étaient connus (ceux de $>Xa^-$ et $>Xb^-$), les coefficients de sélectivité concernant les sites de type 3 ($>Xc^-$) ont été de fait déduits automatiquement pour reproduire au mieux les isothermes expérimentales. L'ensemble des coefficients de sélectivité qui ont permis de reproduire les isothermes expérimentales pour lequel l'effet Donnan était négligeable (données à 2,5 g/L) sont reportées dans le tableau 4 et la comparaison des isothermes calculées et mesurées dans ce cas est reportée à la figure 16.

Nom du site	**Type de site**	**Concentration de site (eq/kg)**	**Observations**
$>Xa^-$	Interfoliaire	0.387	La somme des concentrations des sites interfoliaires est égale à 0.75 eq/kg. Cette valeur correspond à 85% de la CEC totale (*i.e.*, 0.88 eq/kg) et est en accord avec celle issue de précédentes études dédiées au même matériau (Nolin, 1997; Tournassat et al, 2004a).
$>Xb^-$	Interfoliaire	0.361	
$>Xc^-$	Bord + Basal	0.139	
Réaction d'échange d'ions		**log K_c (25°C) 2.5 g/L**	
$>NaX_a + H^+ = >HX_a + Na^+$		0.32	Reporté de Nolin (1997) et Tertre et al. (2009). A pH=6.2, les protons ne sont pas adsorbés significativement dans les espaces interfoliaires, mais par contre ils saturent l'ensemble des sites de bords et basaux. Afin de proposer un modèle valable sur une large gamme de pH, les valeurs de Kc pour les sites associés aux sites $>Xa^-$ et $>Xb^-$ sont données.
$>NaX_b + H^+ = >HX_b + Na^+$		2.87	
$>NaX_c + H^+ = >HX_c + Na^+$		8.86	
$>2NaX_a + Ca^{2+} = >Ca(X_a)_1 + 2Na^+$		0.4 ± 0.05	Due à la faible sensibilité des données expérimentales, les valeurs de $Kc(Na^+/Ca^{2+})$ sur les deux sites de type interfoliaire (*i.e.*, $>Xa^-$ et $>Xb^-$) sont identiques.
$>2NaX_b + Ca^{2+} = > Ca(X_b)_2 + 2Na^+$		0.4 ± 0.05	
$>2NaX_c + Ca^{2+} = > Ca(X_c)_3 + 2Na^+$		2.2 ± 1	
$>NaX_a + CaCl^+ = >CaClX_a + Na^+$		1.6 ± 0.2	Due à la faible sensibilité des données expérimentales, les valeurs de $Kc(Na^+/CaCl^+)$ sont considérées identiques pour les deux types de sites interfoliaires (*i.e.*, $>Xa^-$ et$>Xb^-$) et aucune valeur sur le site regroupant les sites de bord et basaux n'est proposée.
$> NaX_b + CaCl^+ = > CaClX_b + Na^+$		1.6 ± 0.2	
$> NaX_c + CaCl^+ = > CaClX_c + Na^+$		-	

Tableau 4 : Concentrations de site et coefficient de sélectivité interprétant l'ensemble des isothermes Na/Ca obtenues à différentes normalités en chlorure lorsque l'effet Donnan est négligeable (à 2.5 g/L dans notre cas) (adapté de Tertre et al., 2011b).

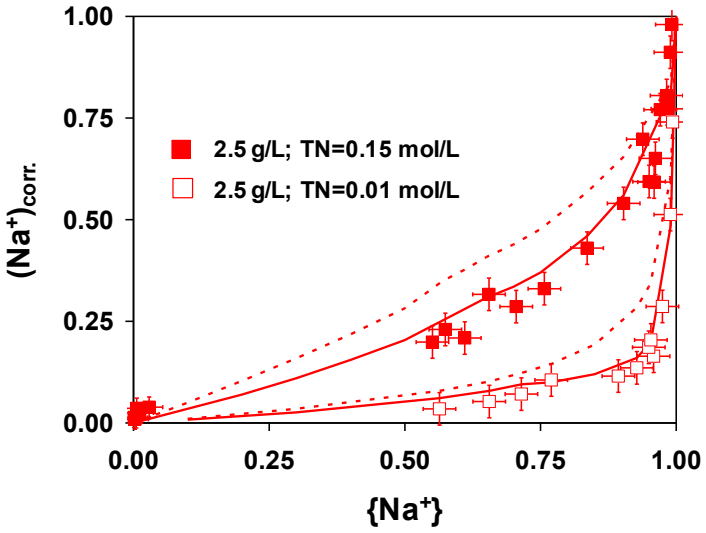

Figure 16 : Comparaison des données expérimentales (symboles) obtenues à 2.5 g/L à différentes normalité en chlorure et pour lequel l'effet Donnan est négligeable et celles prédites par notre modèle d'échange d'ions Gaines Thomas considérant la réactivité des différentes type de site (interfoliaire, basal/bord) de la montmorillonite du Wyoming (courbe en ligne continue). Les courbes prédites avec les coefficients de sélectivité interprétant les données à un plus haut rapport solide/solution (25g/L), mais pour lesquelles l'effet Donnan est significatif, sont reportées en pointillé à titre d'illustration (TN= « Total Normality » en chlorure). pH=6.2±0.1.

Mentionnons donc que le seul jeu de données thermodynamiques « vrai » est celui obtenu pour un rapport solide/solution de 2,5 g/L, et que l'effet Donnan doit être pris en compte pour l'interprétation de données qui seraient obtenues à plus haut rapport solide/solution (à toute force ionique égale par ailleurs).

Une extrapolation des données expérimentales à plus hauts rapports solide/solution a permis d'estimer des coefficients de sélectivité Na^+/Ca^{2+} apparents pour prédire la composition de l'eau bulk si l'effet Donnan n'était pas pris en compte dans des conditions où il devrait être significatif. Ceci a été réalisé en considérant un modèle simple à 1 site et en négligeant l'échange du proton et de la paire d'ions. Le coefficient de sélectivité apparent entre Na^+/Ca^{2+} pourrait varier de 0,6 à -3 en unité log pour des rapports solide/solution augmentant de 2,5 à 1500 g/L. Cette sensibilité a été testée dans le cas d'un aquifère argileux riche en smectites (30% de porosité moyenne) dont la composition initiale de l'eau porale était initialement pauvre en sodium, impacté par l'injection d'eau de mer (donc riche en sodium) par simple diffusion. A titre d'illustration, la figure 17 reporte en fonction de la profondeur dans l'aquifère différents profils de concentration de Na^+ et Ca^{2+} dans l'eau porale calculés avec les deux valeurs de coefficients de sélectivité mentionnés ci-dessus ainsi qu'avec celui proposé par Timms et Hendry (2007) tout autre paramètre égal par ailleurs (voir détail dans Tertre et al. 2011b).

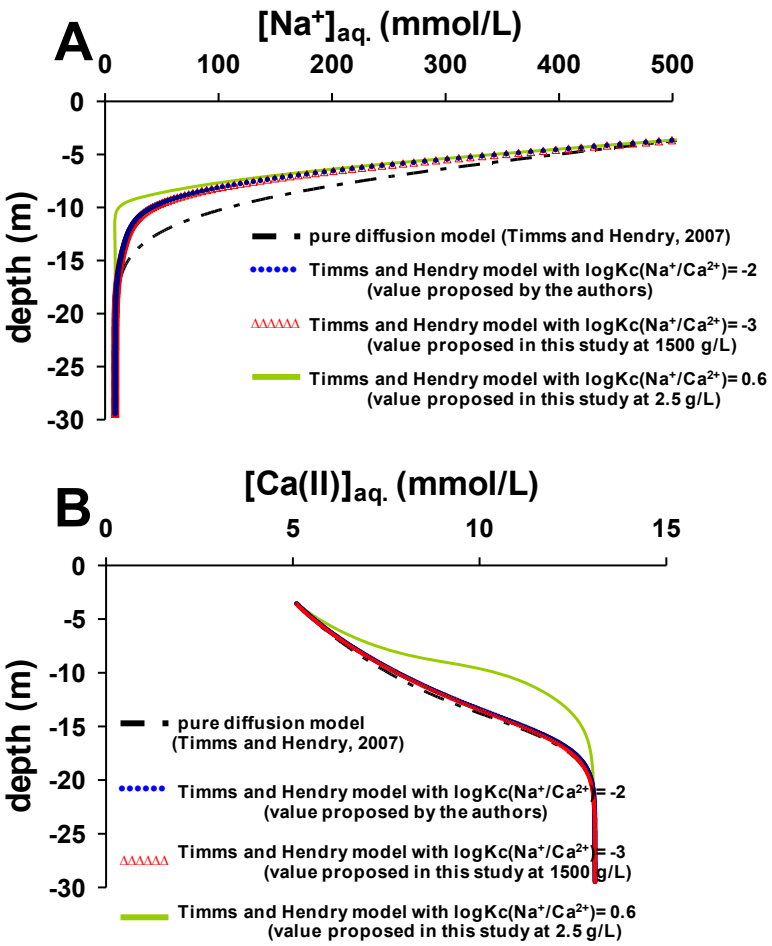

Figure 17 : Effet de la valeur du coefficient de sélectivité Na^+/Ca^{2+} sur la prédiction de la concentration de Na^+ (A) et Ca(II) (B) dans l'eau porale d'un aquitard (30% de porosité) perturbé par une arrivée d'eau salée en surface, en fonction de la profondeur. Les calculs sont réalisés en 1D et en considérant le même coefficient de diffusion pour toutes les espèces aqueuses (2.10^{-10} m^2/s) (détail dans Tertre et al., 2011b).

Nous pouvons voir que les prédictions des profils sont assez sensibles au fait de choisir soit la valeur haute du coefficient de sélectivité proposé ($logKc(Na^+/Ca^{2+})=0,6$), qui est peut être assimilé à une vraie constante thermodynamique, soit la valeur basse proposée ($logKc(Na^+/Ca^{2+})=-3$) correspondant à un coefficient de sélectivité « apparent » puisque obtenu sans prendre en compte l'effet Donnan pourtant significatif dans ce milieu argileux compacté.

2.3 Choix entre modèle de complexation de surface et d'échange d'ions

2.3.1 Mon approche personnelle

Les modèles dits d'échange d'ions (formalisme classique de type Gaines Thomas ou modèle des échangeurs d'ions) ne sont pas dédiés, par définition, à prédire les propriétés électrostatiques et électrocinétiques des minéraux argileux dont la charge structurale négative peut parfois être importante, notamment pour les minéraux argileux gonflants et les micas (0.6 charge par maille Si_4O_{10} pour une smectite par exemple). Nous pouvons donc considérer à priori qu'ils ne devraient pas être davantage développés par rapport aux modèles de complexation de surface, et en particulier les modèles CD-MUSIC, qui peuvent prédire ces propriétés électrostatiques en considérant un modèle électrostatique de l'interface solide/solution couplé à une spéciation de surface prédite par la cristallographie et la morphologie des particules.

Néanmoins, nous avons montré que pour un modèle de double couche diffuse que nous avions développé (Tertre et al., 2006a et b) tout comme pour un modèle MUSIC proposé dans la littérature (Tournassat et al., 2004a), un certain nombre d'hypothèses, parfois difficilement vérifiables à postériori, était nécessaire à postuler pour estimer certains des paramètres de ces modèles. Ceci revient essentiellement au fait que les minéraux argileux ont des structures cristallines et des propriétés morphologiques et texturales en solution aqueuse qui font l'objet de nombreux débats encore dans la littérature. Ceci contraste avec les oxydes et oxy-hydroxydes (de fer, aluminium ou titane) pour lequel le niveau de connaissance de ces propriétés est plus abouti, et pour laquelle le modèle MUSIC a d'ailleurs été initialement développé.

De plus, les modèles de complexation considèrent le plus souvent que les particules ont des surfaces planes avec des épaisseurs pour la double couche électrique de l'ordre du nanomètre, et sont dédiés le plus souvent à décrire les propriétés électrostatiques d'un système dilué de particules. Contrairement aux oxydes et oxy-hydroxydes, les minéraux argileux gonflants de type smectite (montmorillonite) forment facilement des gels ou des agrégats/flocs en solution aqueuse, en particulier pour les salinités et rapport solide/solution qui sont souvent choisies pour obtenir des isothermes d'adsorption entre deux cations (voir Tertre et al., 2011b). Notons que le choix de ces conditions physico-chimiques est souvent assez restreint afin de pourvoir obtenir une isotherme la plus complète possible, et ce pour une salinité et un rapport/solide solution les plus constants possibles tout au long de l'isotherme. Par conséquent, la notion de taille de particule dans ces conditions est une notion non triviale, et le matériau dont on étudie les propriétés d'adsorption en solution aqueuse correspond plus souvent à un agrégat/floc de particules qu'à un ensemble de particules isolées. De ce fait, les champs électriques des différentes surfaces latérales sont le plus souvent superposées, et ce même pour un rapport solide/solution relativement faible (*i.e.*, 1 g/L). Enfin, la notion de surface spécifique des sites latéraux pour un agrégat/floc de particule est tout aussi une notion non triviale.

Par ailleurs, notons que les modèles de complexation de surface ont été développés pour des solides non poreux à l'eau, ce qui n'est bien entendu pas le cas des minéraux argileux de type smectite qui ont la faculté d'incorporer de l'eau entre les feuillets constitutifs d'une particule (eau interfoliaire) mais aussi parfois entre les particules (gonflement osmotique). Enfin, le potentiel zêta, qui est le potentiel régnant dans le plan de cisaillement d'une particule (limite entre eau liée et eau bulk en première approximation) est souvent assimilé au potentiel régnant à la tête de la couche diffuse de la particule. Ce paramètre est souvent un des paramètres que cherche à reproduire certains modèles de complexation de surface, en particulier les modèles CD-MUSIC. Bien que le potentiel zêta d'une particule d'argile gonflante puisse être mesuré facilement, mentionnons qu'il est peu probable que ce potentiel soit représentatif du potentiel électrique régnant au voisinage de la couche diffuse de la particule étant donné le caractère poreux et souvent agrégé de telles particules en conditions d'isothermes d'adsorption.

L'ensemble de ces informations couplé au nombre important de site latéraux prédit par la cristallographie et la morphologie des particules (27 dont 5 sites réactifs dans l'étude de Tournassat et al. 2004a par exemple) nous

ont laissé à penser que trop peu d'études théoriques étaient disponibles à ce jour dans la littérature, contrairement à ce qu'il existe pour les oxydes/oxy-hydroxydes, pour développer plus en avant, pour l'instant, ces modèles dans le cas des minéraux argileux gonflants

Nous pensons donc que les formalismes d'échange de cations, bien qu'en apparence simplistes, peuvent être développé pour reproduire et prédire de la manière la plus robuste possible des mesurables macroscopiques. Les modèles multi-sites doivent être développés, ceci afin de rendre compte de l'hétérogénéité intrinsèque de la réactivité des différentes types de sites présents à la surface (ou aux surfaces) du minéral. Quand des informations structurales et/ou morphologiques sont présentes, il est souhaité d'essayer d'identifier la nature de chacun des sites ayant une affinité plus ou moins similaire pour un échange d'ions donné, sans pour autant que cette identification devienne une systématique. Il apparait également primordial de prendre en compte l'adsorption de tous les cations présents dans le système, même ceux que l'on n'avait pas à priori prévus au départ, comme les protons, les paires d'ions des cations divalents et des cations pouvant provenir de la dissolution du minéral argileux lors des expériences d'adsorption. Enfin, si un modèle thermodynamique est utilisé pour interpréter des données d'adsorption, il faudrait veiller systématiquement à démontrer la réversibilité du processus d'échange étudié. Ceci a été réalisé dans quelques études dans la littérature (Pan et al., 1999 ; Coppin et al., 2004 ; Koning et Comans, 2004 parmi d'autres) et dans une brève synthèse dans Tertre (2005), dans lesquels il a été mis en évidence que la réversibilité de l'adsorption lorsque des complexes de sphère interne se formaient n'était pas toujours garantie, tout du moins à l'échelle de temps d'une expérience de laboratoire. En ce qui nous concerne, la réversibilité des processus d'échange des ions majeurs sur les smectites de type montmorillonite a été démontrée dans la littérature (Nolin, 1997) tout comme celle de Zn(II) (Tertre et al., 2009), nous autorisant à proposer des modèles thermodynamiques pour interpréter des mesurables.

2.3.2 Sujets de thèses co-encadrés

En tenant compte des réflexions reportées dans le paragraphe précédent, j'ai proposé trois sujets de thèse avec mes collègues poitevins. Deux étudiants en doctorat associés à ces sujets ont débuté leurs travaux en septembre 2013. De ce fait, aucun résultat ne pourra être présenté dans ce manuscrit et seuls les objectifs seront présentés. Le troisième sujet correspond à la partie « Française » d'une thèse en cotutelle avec la Thaïlande et les résultats ont été acquis aux cours de l'été 2013. Bien que les résultats semblent prometteurs, il est encore trop tôt pour présenter ces résultats et seuls les objectifs seront là aussi présentés.

Le premier sujet de thèse est porté par Mlle Liva Dzene que je co-encadre avec Mr. Eric Ferrage de l'IC2MP de Poitiers. L'objectif principal de cette thèse est de relier la réactivité de particules de vermiculite (minéral argileux gonflant haute charge) à leurs morphologies. Ceci sera possible puisqu'une technique développée récemment au laboratoire par Mr. Fabien Hubert permet d'obtenir différentes fractions granulométriques de vermiculite ([0,1-0,2 µm], [1-2 µm], [10-20µm]); fractions qui ont déjà été finement caractérisées, tant d'un point de vue de leur cristallochimie, que de leur structure et morphologie dans le cadre du travail du Marc Reinholdt en post-doctorat au laboratoire en 2011/2012 (Reinholdt et al., 2013). En conditions insaturées en eau, l'étudiante étudiera l'hydratation en fonction de la taille des particules en utilisant la modélisation des diffractogrammes de rayons X (encadrement E. Ferrage). Puis, étant donné l'absence de gonflement osmotique de ces particules quelque soit leur taille et les conditions physico-chimique du milieu utilisé, l'étudiante aura en charge d'interpréter des isothermes d'adsorption, en utilisant le formalisme de Gaines Thomas, entre deux cations en condition saturée en eau en fonction de la taille des particules. Dans ce cadre, elle sera capable de contraindre un modèle morphologique prenant en compte la réactivité des différents types de surface (interfoliaire, latéral et basale) vis-à-vis de l'adsorption d'eau et de cations.

Le deuxième sujet de thèse est porté par Mr Valentin Robin que je co-encadre avec Mrs. Paul Sardini et Daniel Beaufort de l'IC2MP de Poitiers. L'objectif général de cette thèse est l'étude de la stabilité des minéraux argileux en contexte de réhabilitation de site d'exploitation minière d'uranium par « In Situ Recovery » (ISR). En effet, un important challenge des sites miniers et de pouvoir les réhabiliter après l'étape de production, et pour ce faire

les industriels, tout comme les chercheurs, doivent pouvoir disposer d'outils leur permettant de prédire avec une bonne confiance l'évolution du système géologique dans le temps et l'espace. Dans ce cadre, un nombre important de paramètres doit être déterminé et en particulier la composition chimique des fluides diffusant ou percolant dans le système géologique. Dans la littérature, la majorité des études portant sur l'échange des cations majeurs (Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} et K^+) sur des argiles expansibles s'est focalisée sur des argiles de type montmorillonite. Or, les smectites rencontrées dans les grès du système géologique étudié par Mr. Valentin Robin sont plus de nature beideillitique (charge tétraédrique) que de nature montmorillonitique (charge octaédrique) (Robin et al., soumise). Par conséquent, un des objectifs important de cette thèse est de réaliser des isothermes d'adsorption entre deux cations majeurs sur les fractions <0,2 µm d'une beidellite de référence et d'une extraite du site, et de proposer des coefficients de sélectivité associés (formalisme Gaines Thomas). Finalement, l'effet des coefficients de sélectivité obtenus sur l'évolution de la composition chimique de l'eau interstitielle percolant à travers le système géologique pendant une phase de réhabilitation sera évalué.

Le troisième sujet de thèse est porté par Mlle Lei Lei Aung que je co-encadre, pour la partie « Française de la thèse » avec Mlle Sabine Petit de l'IC2MP de Poitiers. Dans ce travail, notre objectif est de relier la taille et la morphologie de particules de kaolinite à leurs propriétés d'adsorption. Pour minimiser la charge permanente et contrôler au mieux la taille et morphologie des particules, nous avons fait le choix de synthétiser ces particules en laboratoire, en utilisant un protocole de synthèse hydrothermal (200/240°C) précédemment développé au laboratoire (Fialips et al., 2000). Des particules aux morphologies contrastées (hexagones et lattes) et exempt d'impureté minéralogique et de charge structurale ont d'ores et déjà été obtenues, tout comme les isothermes d'adsorption Na^+/H^+ associées. Il semblerait que les coefficients de sélectivité Na^+/H^+, basés sur un formalisme Gaines Thomas, soit fortement dépendants de la morphologie des particules si l'interprétation tient compte des concentrations des sites latéraux que prévoit la cristallographie pour les différents faces exprimées. Au jour d'écriture de ce manuscrit, la thèse ainsi qu'un papier sont en cours de rédaction.

CHAPITRE 3 : CAPACITE PREDICTIVE DES MODELES DES ECHANGEURS D'IONS POUR DECRIRE L'ADSORPTION SUR DES ASSEMBLAGES MINERALOGIQUES

L'additivité des propriétés d'adsorption des pôles purs pour décrire les propriétés d'adsorption d'un assemblage minéralogique complexe (sédiment, horizon de sol, assemblage reconstitué en laboratoire) reste difficile à démontrer quand des modèles de complexation de surface sont choisis, comme l'atteste les discussions dans Davis et al. (1998, 2004) et Payne et al. (2004). Ceci réside en grande partie dans la difficulté d'estimer avec précision les surfaces spécifiques réactives de chacun des minéraux constitutifs du mélange, tout comme les interactions électrostatiques existantes entre les différentes particules de nature différente dans l'assemblage. Cette approche est souvent dénommée dans la littérature comme étant la « Component Additivity » (CA) approche. Signalons que pour palier cette difficulté un certain nombre d'auteurs utilise ce qu'on nomme dans la littérature la « Generalized Composite » approche, qui consiste simplement à décrire la réactivité du système complexe par des sites d'adsorption génériques, sans rapport avec les propriétés d'adsorption des minéraux constitutifs du mélange (Voegelin et al., 2000; El Aamrani et al., 2002; Vulava et al., 2000 and 2002; Steefel et al., 2003; Davis et al., 2004; Tertre et al., 2008 parmi d'autres). Comme énoncé à la fin du chapitre 1, nous ne détaillerons pas certains de nos résultats obtenus avec cette approche pour un basalte (Tertre et al., 2008), étant donné qu'ils ne reposent pas directement sur les propriétés des minéraux argileux qui le constitue; idée qui est le fil directeur de ce manuscrit. A la fin du chapitre 2, nous avons énoncé des arguments pour étayer le fait qu'il y avait un intérêt à continuer à développer les modèles d'échange d'ions classiques pour les minéraux argileux, en particulier gonflants. Nous avons donc testé la capacité prédictive de ces modèles à décrire la réactivité d'assemblages minéralogiques. En somme, nous avons testé l'approche « Component Additivity » non pas en considérant les modèles de complexation de surface, ce qui est fait classiquement dans la littérature, mais en considérant des modèles d'échange d'ions, et en l'occurrence des modèles d'échangeur d'ions dans notre cas.
La première partie de ce chapitre est consacrée à la capacité prédictive du modèle des échangeurs d'ions proposé pour Zn(II) pour une montmorillonite du Wyoming, détaillé au chapitre 2 (section 2.2.1), pour décrire l'adsorption de Zn(II) sur un sédiment et un horizon Bt d'un sol relativement riches en minéraux argileux gonflants (Tertre et al., 2009). Cette partie détaillera des résultats obtenus en régime statique (expérience « en batch »). Puis, ce même modèle a été testé en régime dynamique sur différents horizons Bt de sol, à la fois pour les ions majeurs (Lu et al., 2014) et Zn(II) (Lu, 2013). Ces résultats en dynamique seront présentés dans la seconde partie de ce chapitre.

3.1 Capacité prédictive des modèles des échangeurs d'ions des pôles purs pour décrire la réactivité en régime statique d'assemblages complexes (Tertre et al, 2009).

Le modèle des échangeurs d'ions décrivant la réactivité de la montmorillonite du Wyoming vis-à-vis de Zn(II) a été détaillé au chapitre 2 de ce manuscrit. Rappelons juste que c'est un modèle multi-sites et qui prend en compte la compétition avec les protons et certains cations majeurs ubiquistes existants dans les milieux naturels (e.g., Na^+ et Ca^{2+}). Nous avons testé la validité d'un tel modèle à décrire des données d'adsorption de Zn(II) sur deux assemblages minéralogiques naturels différents, à savoir un sédiment et un horizon Bt d'un sol.

Les principales caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques de l'horizon de sol étudié sont reportées en détail dans Lions (2004). Notons que nous avons travaillé sur la fraction [80-125 µm], qui est constituée essentiellement de quartz et feldspaths (≈50 %), carbonates (≈20 %) et minéraux argileux (≈30 %). Le pourcentage massique de chacun des minéraux argileux a été évalué dans Lions (2004) semi-quantitativement par diffraction des rayons X, et ceux-ci se sont révélés être composées d'environ 62% d'illite, 16% de smectite, 12% de kaolinite et 10% de chlorite, avec 5% d'erreur sur chacune de ces valeurs. La Capacité d'Echange Cationique (CEC) de cet échantillon à pH=8 est d'environ 14±0,4 meq/100g. Par ailleurs, les minéraux présents dans la fraction <50 µm

du sédiment utilisé sont principalement du quartz, de la calcite et des minéraux argileux, avec en ce qui concerne ces derniers essentiellement des interstratifiés illite/smectite. La CEC du sédiment à pH=8 est de 19,9±4,3 meq/100g.

Nous avons fait l'hypothèse que la CEC mesurée pour chacun des deux assemblages étudiés n'était due qu'à la contribution des smectites, impliquant donc directement que les contributions des autres minéraux et du peu de matière organique présent dans les échantillons (0,4 wt% de carbone environ pour les deux assemblages), étaient négligeables dans les CEC mesurées. De plus, nous avons supposé que les propriétés d'adsorption de ces smectites étaient équivalentes à celles de la montmorillonite du Wyoming, le pôle pur pour lequel nous disposions d'un modèle d'échangeur d'ions. Par conséquent, en considérant que la CEC de la montmorillonite du Wyoming était égale à 88 meq/100g (voir données dans la section 2.2.1), nous avons supposé que la réactivité de nos assemblages était équivalente à celle de 16% et 22% de montmorillonite du Wyoming pour respectivement l'horizon Bt et les sédiments étudiés. Notons que ces hypothèses sont assez « lourdes », mais inhérentes à l'approche « Component Additivity » que nous avons choisie.

En considérant les proportions équivalentes en montmorillonite de Wyoming mentionnées ci-dessus, et en considérant le modèle des échangeurs d'ions de ce pole pur détaillé au chapitre 2, nous avons prédit les propriétés d'adsorption des assemblages minéralogiques vis-à-vis de Zn(II), et ce pour différentes concentrations de Zn(II) en solution à l'équilibre, de nature d'électrolyte (NaCl et $CaSO_4$) et de concentration de ces électrolytes (de 10^{-2} à 0,5 mol/L). A titre d'illustration, la figure 18 compare les coefficients de distribution (Kd) du Zn(II) prédits par notre modèle avec ceux mesurés expérimentalement pour les sédiments.

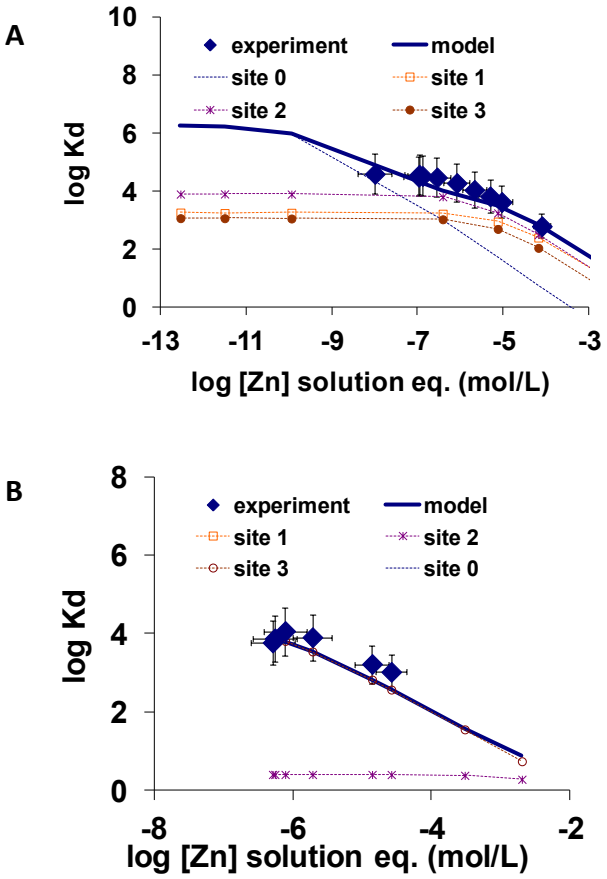

Figure 18 : Comparaison entre les coefficients de distribution mesurés (symboles) et prédits (lignes continues) de Zn(II) en fonction de la concentration de Zn(II) en solution à l'équilibre. Les isothermes sont reportées pour des sédiments et ont été obtenues dans (A) 10^{-2} M NaCl (pH=7.9±0.1) et (B) 0.5 M NaCl (pH=8.5±0.1). Dans

chaque figure, les contributions des différents sites à la courbe de rétention globale sont précisées. La contribution d'un site n'est pas représentée lorsque celle-ci est négligeable (reporté de Tertre et al., 2009).

En prenant en compte les incertitudes des données expérimentales, un bon accord est obtenu entre les coefficients de distribution mesurés et prédits. Par conséquent, étant donné que les propriétés d'adsorption de la montmorillonite du Wyoming (un pôle pur) pouvaient représenter de manière satisfaisante la réactivité des assemblages complexes, nous avons considéré que les propriétés d'adsorption de la montmorillonite étaient préservées dans les assemblages étudiés. Il semble donc que l'approche «Component Additivity » soit vérifiée lorsque des modèles basés sur la théorie des échangeurs d'ions sont utilisés, contrairement à ce qui est généralement obtenu avec des modèles de complexation de surface avec terme électrostatique. Notons néanmoins que nous devons nuancer ce propos étant donné que nous avons considéré qu'une unique phase était nécessaire pour représenter la réactivité des assemblages complexes. Cependant, il est important de mentionner que cette conclusion est en accord avec les résultats de Peynet (2003) qui avait démontré l'additivité des propriétés d'adsorption de différentes pôles purs dans des assemblages minéralogiques reconstitués au laboratoire (montmorillonite/goethite, quartz/montmorillonite) en utilisant également le formalisme des échangeurs d'ions. Rappelons que les assemblages minéralogiques utilisés dans nos études avaient été choisis pour leur faible teneur en matière organique (<0,4 wt% de carbone) et que de fait, les conclusions apportées dans cette étude ne sauraient être extrapolables aux assemblages plus riches en matière organique, tel que des horizons A de sol.

3.2 Capacité prédictive des modèles des échangeurs d'ions des pôles purs pour décrire la réactivité en régime dynamique d'assemblages complexes (Lu, 2013 ; Lu et al., 2014).

Etant donné la relative bonne capacité des modèles d'échangeurs d'ions des pôles purs à prédire les propriétés d'adsorption des assemblages minéralogiques complexes (pauvre en matière organique), nous avons testé la capacité de ces modèles à reproduire des données obtenues en régime dynamique (expérience en colonne) sur ces mêmes types d'assemblages. Nous avons d'abord réalisé les tests sur l'échange des cations majeurs (Na^+ et Ca(II) ; Lu et al., 2014) puis sur l'échange de Zn(II) avec les cations majeurs saturant initialement l'assemblage (Lu, 2013).

Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences d'adsorption en condition dynamique à l'aide de colonne de chromatographie remplies d'un horizon Bt d'un sol pauvre en minéraux carbonatés et matière organique. Pour les expériences, nous avons utilisé une fraction granulométrique [250-315 µm] tamisée à sec et saturée Ca. Ce matériel a été choisi afin d'obtenir à la fois des conditions hydrodynamiques stables dans la colonne et des surface spécifiques externes relativement importantes pour l'adsorption des cations majeurs et de Zn(II). La CEC de cet échantillon était de 13 meq/100g, équivalent, considérant l'approche choisie depuis le début de ce chapitre, à environ 15% de montmorillonite du Wyoming. Notons que l'échantillon étudié contenait environ 20/25 % de minéraux argileux, se distribuant entre illite, kaolinite et interstratifiés illite/smectite. Plusieurs expériences en colonne ont été réalisées différant par le débit et la séquence des solutions injectées.

Puis, dans un second temps nous avons construit un modèle de transport réactif couplant (1) le modèle des échangeurs d'ions proposé précédemment pour la montmorillonite du Wyoming, (2) la proportion équivalente en montmorillonite du Wyoming par laquelle l'assemblage pouvait être représenté vis-à-vis des processus d'adsorption et (3) un modèle de transport relativement simple, à savoir un modèle 1D à un type de porosité. Pour ce dernier modèle, nous avons considéré la porosité accessible à l'eau et le paramètre de dispersivité a été calculé par ajustement mathématique de courbes de percées expérimentales obtenues en colonne pour un traceur inerte. Etant donné un nombre de Péclet proche de 17, nous avons négligé les processus de diffusion

moléculaire dans le modèle de transport choisi et seuls les processus d'advection/dispersion ont été pris en compte.

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus avec les ions majeurs. Puis la seconde partie sera consacrée au zinc.

3.2.1 Résultats obtenues avec les cations majeurs (Na et Ca)

Nous avons constaté que les courbes de percées expérimentales pour deux expériences réalisées avec des séquences d'injection identiques mais à des débits différents étaient superposables (non montré ici). Ceci a suggéré l'absence d'effet cinétique, ou tout du moins que cet effet potentiel était identique aux deux débits (ou deux temps de résidence) utilisés, et que donc l'utilisation d'un modèle thermodynamique pour interpréter les données expérimentales pouvait être légitime. La figure 19 reporte à titre d'illustration la comparaison des courbes de percées expérimentales pour Ca, Na et le pH avec celle prédites par le modèle pour une des séquences d'injection choisie. Les données sont reportées en fonction du nombre de volume de pore percolé dans la colonne.

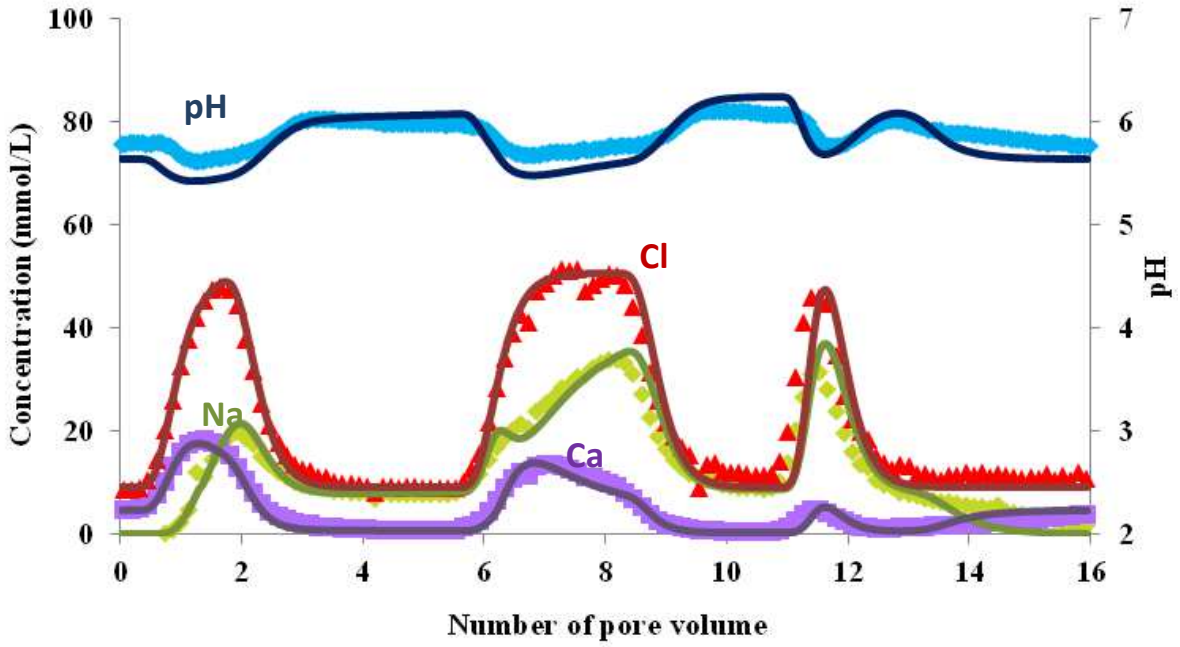

Figure 19 : Exemple de comparaison des courbes de percées expérimentales (symboles) et prédites (lignes) par le modèle proposé par Lu et al. (2014).

Nous constatons que notre modèle reproduit relativement bien les courbes de percées expérimentales pour les trois cations, et en particulier les variations de pH. Ceci suggère que même si le pH est contrôlé par l'équilibre avec le $CO_2(g)$ atmosphérique, ses variations résultent bien de réactions d'échange, et que par voie de conséquence on ne peut négliger l'échange du proton dans des échanges Na/Ca, et ce même pour des pH proches de la neutralité. Nous avons aussi testé la capacité de notre modèle à reproduire des données expérimentales qui avaient été précédemment reportées dans la littérature (Voegelin et al., 2000 ; Vulava et al., 2002). La aussi, un relatif bon accord a été observé entre nos prédictions et les données expérimentales (voir à titre d'illustration la Figure 20).

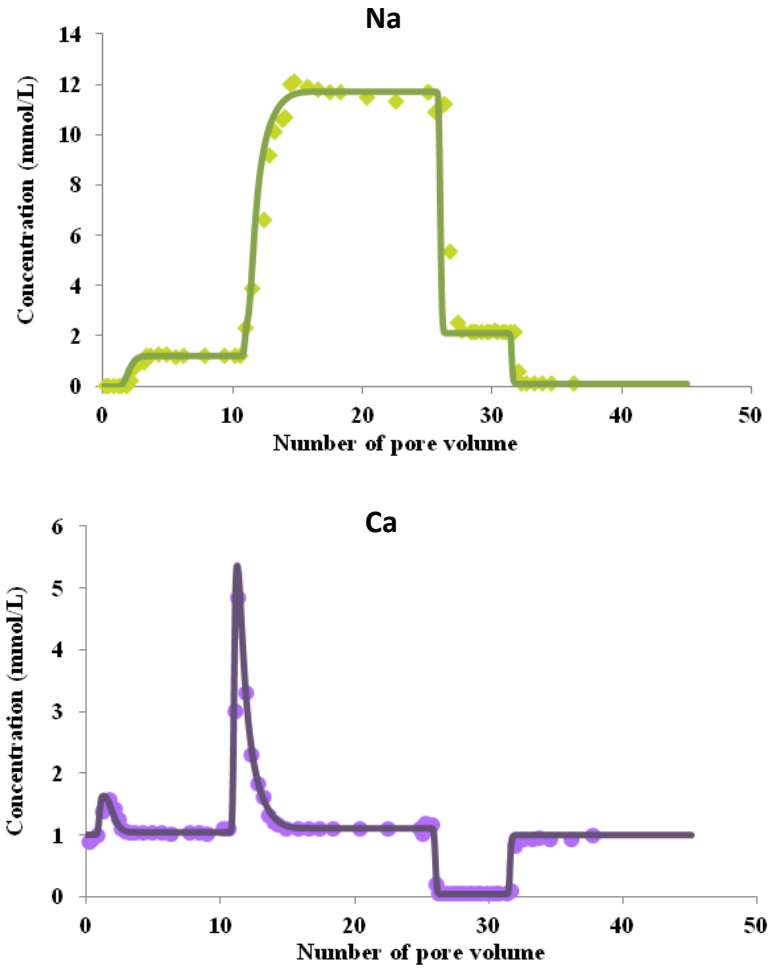

Figure 20 : Comparaison des courbes de percées expérimentales (symboles) de Vulava et al. (2002) et prédites (en ligne) par le modèle proposé par Lu et al. (2014). Les donnés expérimentales correspondent à l'expérience 2 de l'étude de Vulava et al.

Le modèle des échangeurs d'ions de la montmorillonite du Wyoming ayant montré sa bonne capacité à reproduire des données en régime dynamique pour les ions majeurs, nous l'avons testé pour Zn(II).

3.2.2 Résultats obtenues avec Zn(II)

Comme indiqué dans la section 2.2.1 consacrée à la description du modèle des échangeurs d'ions de la montmorillonite du Wyoming vis-à-vis de Zn(II), Mr Jun Lu a légèrement revisité le jeu des constantes H^+/Ca^{2+} et H^+/Zn^{2+} afin de reproduire des données d'adsorption du calcium en fonction du pH reportées de la littérature et tenir compte de la spéciation aqueuse de Zn(II). Notons que nous avons vérifié que ces légères modifications dans les coefficients de sélectivité n'altérait pas les conclusions que l'on avait apporté en 2009 concernant la bonne capacité du modèle à reproduire des données expérimentales obtenues en conditions statiques pour des assemblages minéralogiques complexes (voir section 3.1).

La thèse de Mr Lu a permis de mettre en évidence une dépendance des coefficients de sélectivité H^+/Zn^{2+} avec la nature du cation compensateur (Na^+ ou Ca^{2+}) saturant la montmorillonite du Wyoming. En effet, certains $\log K_{H+/Zn2+}$ pouvaient varier d'une unité log suivant qu'on les ait obtenus par ajustement de données d'adsorption de Zn(II) sur une Ca ou une Na-montmorillonite (voir Tableau 5).

Type de site X_i^-	Concentration de site (mol/kg)	Commentaires
X_0^-	0,005	Obtenu par ajustement des données de Baeyens et Bradbury(1997)
X_1^-	0,387	Nolin (1997)
X_2^-	0,361	
X_3^-	0,139	

Réactions d'échange d'ions	$\log K_{nH/M}^{*i}$ (25°C)	Commentaire
$X_0^-H + Na^+ \leftrightarrow X_0^-Na + H^+$	-5,1	Obtenu par ajustement des données de Baeyens et Bradbury(1997)
$X_1^-H + Na^+ \leftrightarrow X_1^-Na + H^+$	-0,32	Nolin (1997); $\log K_{H/Na}^{*i}$ sans unité
$X_2^-H + Na^+ \leftrightarrow X_2^-Na + H^+$	-2,87	
$X_3^-H + Na^+ \leftrightarrow X_3^-Na + H^+$	-8,84	
$2X_1^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_1^-)_2Ca + 2H^+$	1,02	Obtenus par ajustement de la courbe de titrage de Tournassat et al. (2004a); $\log K_{2H/Ca}^{*i}$ (kg/mol)
$2X_2^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_2^-)_2Ca + 2H^+$	1,36	
$2X_3^-H + Ca^{2+} \leftrightarrow (X_3^-)_2Ca + 2H^+$	-4,24	
$2X_0^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_0^-)_2Zn + 2H^+$	-1,72	Obtenus par ajustement des données de sorption de Baeyens et Bradbury (1997); $\log K_{2H/Zn}^{*i}$ (kg/mol)
$2X_1^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_1^-)_2Zn + 2H^+$	-0,03	
$2X_2^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_2^-)_2Zn + 2H^+$	-4,70	
$2X_3^-H + Zn^{2+} \leftrightarrow (X_3^-)_2Zn + 2H^+$	-9,57	

Tableau 5 : Comparaison des coefficients de sélectivité entre Zn^{2+} et H^+ suivant que les données sont obtenues par ajustement des données d'adsorption de Zn(II) sur une montmorillonite saturée en calcium ou sodium. Les concentrations des sites 0, 1, 2 et 3 ont déjà été reportées dans ce manuscrit dans le tableau 3. Additionnellement, les coefficients de sélectivité entre Zn^{2+} et Ca^{2+} sont reportés (reporté de Lu, 2013).

Bien que cette dépendance soit problématique d'un point de vue thermodynamique, nous nous somme aperçu que d'autres auteurs (Bradbury et Baeyens, 1999) l'avait également mis en évidence sans pour autant la mettre particulièrement en avant, et donc à en chercher les origines. Ces différences ne sont peut-être pas étonnantes quand on sait que le cation compensateur contrôle bien des propriétés des argiles gonflantes, et en particulier leurs propriétés d'hydratation et texturale. Notons néanmoins qu'à ce jour cette dépendance des coefficients de sélectivité H^+/Zn^{2+} avec la nature du cation compensateur de la montmorillonite n'est pas expliquée et mériterait d'être approfondie, notamment en menant des expériences d'adsorption de Zn(II) sur des montmorillonites pour lesquelles les teneurs en eau et l'organisation des particules seraient davantage contrôlées par rapport que ce

qui est réalisé classiquement en géochimie. Ces résultats nous rappellent que le fait d'attribuer le terme de « phase » à une smectite n'est pas garanti, et qu'il est légitime de se poser la question de savoir si deux smectites ne se différenciant que par la nature du cation compensateur (ici Na ou Ca) correspondent à la même phase, au sens thermodynamique du terme, ou pas. A la vue des résultats obtenus dans cette étude, il semblerait que non.

Néanmoins, nous avons prédit des courbes de percées du Zn(II) en considérant les deux jeux de coefficients de sélectivité mentionnés ci-dessus, et les avons comparées à une courbe de percée expérimentale obtenue avec le même matériel que celui utilisé pour l'adsorption en dynamique des cations majeurs (horizon Bt d'un sol). Les comparaisons sont reportées dans la figure 21.

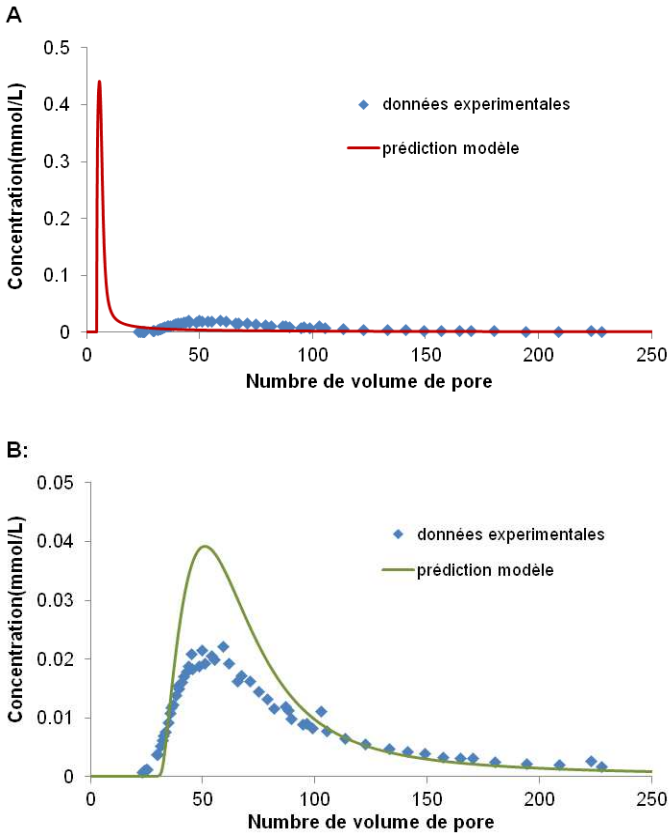

Figure 21 : Courbes de percée du Zn(II) obtenue avec 0,005 M $CaCl_2$ comme électrolyte avec un horizon Bt de sol. Comparaison entre données expérimentales et données prédites par le modèle des échangeurs d'ions ne considérant que la réactivité des phases de type smectite dans l'assemblage. Les données prédites sont calculées en considérant les coefficients de sélectivité $K^{*i}_{2H/Zn}$ obtenus respectivement par interprétation des données expérimentales de Baeyens et Bradbury (1997) et Bradbury et Baeyens (1997) en milieu Na (A) et en milieu Ca (B) pour une montmorillonite du Wyoming.

Même si l'accord est loin d'être parfait, nous constatons que la prédiction réalisée avec le jeu de coefficients de sélectivité H^+/Zn^{2+} obtenu avec une montmorillonite calcique reproduit mieux la courbe de percée expérimentale de Zn(II) que le jeu obtenu avec la montmorillonite sodique. Un simple calcul d'aire sous la courbe de percée expérimentale nous a montré qu'environ 30% du Zn(II) initialement injecté dans la colonne n'était pas ressorti et ce, même après un nombre important de volume de pore percolé (250 ; voir Figure 21)). Des pistes sont à l'étude concernant le rôle possible de traces d'hydroxydes de fer, plus ou moins amorphe, dans l'échantillon (type ferrihydrite) pouvant être à l'origine du désaccord entre les courbes prédites et mesurées, et de la longue trainée de la courbe expérimentale à des nombre de volume de pore important. En effet, cet échantillon est composé de 2,3 wt% de fer, ce qui est effectivement non négligeable.

CHAPITRE 4 : CAPACITE D'UN MODELE DE TYPE ECHANGE D'IONS A DECRIRE LES PROPRIETES D'ADSORPTION D'UN MINERAL ARGILEUX GONFLANT EN REGIMES DYNAMIQUES – PERSPECTIVES PERSONNELLES.

Comme nous l'avons montré aux chapitres 2 et 3, j'ai travaillé essentiellement sur les propriétés d'adsorption d'une montmorillonite (minéral argileux dioctaédrique basse charge) en vue de représenter les propriétés des minéraux argileux gonflants ; démarche adoptée d'ailleurs par la majorité de mes collègues « géochimistes » traitant de ce sujet. Depuis mon arrivée au laboratoire HydrASA (aujourd'hui IC2MP) en 2007, un certain nombre de discussions avec mes collègues qui venaient le plus souvent d'horizons scientifiques différents du mien (structuraliste, pédologue, pétrographe) m'a amené à conclure que ce minéral argileux gonflant n'était surement pas celui pour lequel il était le plus aisé d'obtenir des données structurales, morphologiques et surfaciques représentatives des conditions saturées en eau, et qui sont pourtant les conditions dans lesquelles les modèles d'adsorption de soluté sont généralement proposés. Ceci revenait essentiellement au fait que ce minéral forme assez fréquemment des phases de type gel ou floc lorsqu'il est immergé dans l'eau, et que par conséquence tout mesurable obtenu à l'état sec restait difficile à extrapoler aux conditions saturées en eau.

Au fil de ces discussions scientifiques, il s'est avéré qu'un minéral argileux gonflant particulier pouvait répondre davantage aux contraintes qui m'intéressait : les vermiculites (minéraux argileux gonflants haute charge), et en particulier la vermiculite de Santa Ollala pour laquelle plusieurs études structurales menées avec des états secs et humides avaient montré l'absence de gonflement osmotique dans l'eau, ouvrant ainsi la voie à utiliser avec une bonne confiance toutes données morphologiques et surfaciques obtenues à l'état sec pour contraindre des modèles représentatifs de conditions saturées en eau, comme les modèles d'adsorption de soluté. Notons que les particules de ce minéral argileux gonflant ont fait ou font encore l'objet de nombreuses autres études dans l'équipe. C'est par exemple le cas d'études dédiées aux gonflements cristallin et macroscopique en conditions insaturées (Faurel, 2012), à l'effet de la taille des particules sur (1) leur état d'hydratation cristalline (interfoliaire) (Thèse en cours Liva Dzene) et (2) leur organisation plus ou moins anisotrope en gonflement libre en insaturé (Hubert et al., 2013). Ces études sont portées par mes collègues et je ne les développerai donc pas dans ce manuscrit.

Dans ce chapitre, je reporterai dans un premier temps, le modèle d'adsorption que nous avons proposé avec le formalisme Gaines Thomas pour décrire l'adsorption des espèces Na^+ et Ca^{2+} sur une fraction [50 ; 150µm] de la vermiculite de Santa Ollala. Cette présentation sera brève étant donné que la même méthodologie que celle présentée plus en détail pour la montmorillonite du Wyoming dans le chapitre 2 a été adoptée. Puis, la capacité de ce modèle à décrire des données expérimentales obtenues en régime dynamique en milieu très dilué (faible rapport solide/solution) sera reportée et discutée dans une seconde partie. De telles données ont été obtenues soit en régime advectif/dispersif (Tertre et al. 2013) soit en régime purement diffusif (Tertre et al., en préparation). Enfin la troisième partie sera dédiée aux perspectives consacrées principalement à l'obtention et à l'interprétation de données de diffusion de soluté dans des échantillons de vermiculite compactées, et qui ont fait l'objet d'études préliminaires reportées dans la thèse de Faurel (2012) dont j'ai contribué à l'encadrement.

4.1 Modèle d'échange d'ions d'une vermiculite de Santa Ollala (Tertre et al., 2013)

Le tableau 6 reporte les paramètres du modèle d'échange d'ions (formalisme Gaines Thomas) qui nous ont permis de reproduire les isothermes d'adsorption des espèces Na^+ et Ca^{2+} sur une fraction [50, 150µm] d'une vermiculite de Santa Ollala. Ce modèle est basé sur les propriétés différentes de deux type de sites : les sites interfoliaires et l'ensemble des sites « basaux et de bord ».

Nom du site	Type de site	Densité de site (eq/kg)	Observations
$>X_a^-$	Interfoliaire	1.75	La somme des densités de site est égale à 2.1 eq/kg en accord avec la CEC totale mesurée à pH=9 par déplacement avec les ions NH_4^+. La fraction des sites de bord est de 15% de la CEC totale en accord avec les fractions reportées pour ce type de site pour d'autre minéraux argileux (voir discussion dans Tournassat *et al.*, 2003).
$>X_b^-$	Bord	0.35	
Réaction d'échange d'ions	log K (25°C)		
$>NaX_a + H^+ = >HX_a + Na^+$	2.3		Obtenus par interprétation de l'isotherme Na^+/H^+. Notons qu'à pH=6.0/5.7 (pH des courbes de percée) l'adsorption de H^+ est limitée dans les espaces interfoliaires de la vermiculite, mais H^+ sature complètement les sites de bord.
$>NaX_b + H^+ = >HX_b + Na^+$	5		
$>2NaX_a + Ca^{2+} = >Ca(X_a)_1 + 2Na^+$	0.1 ± 0.05		Obtenus par interprétation de l'isotherme Na^+/Ca^{2+} en présence de H^+ et Mg(II).
$>2NaX_b + Ca^{2+} = > Ca(X_b)_2 + 2Na^+$	2.2 ± 1		
$>2NaX_a + Mg^{2+} = > Mg(X_a)_2 + 2Na^+$	0.1 ± 0.05		Due à la faible concentration de Mg^{2+} aqueux mesurée dans nos expériences, nous n'avons pas suffisamment de sensibilité pour contraindre les valeurs des coefficients de sélectivité Na^+/Mg^{2+}. Par conséquent, ces valeurs ont été supposées égaux à celle du couple Na^+/Ca^{2+} reportées pour une montmorillonite dans la littérature (Tertre *et al.*, 2011a and b). Notons que pour la faible normalité en chlorure utilisée dans nos expériences (*i.e.*, $\leq 1.5\times10^{-2}$ eq/L), les réactions d'échange d'ions impliquant les paires d'ions $CaCl^+$ et $MgCl^+$ n'ont pas été incluses.
$>2NaX_b + Mg^{2+} = > Mg(X_b)_2 + 2Na^+$	2.2 ± 1		

Tableau 6: Concentrations de site et coefficient de sélectivité reportés de Tertre et al. (2013) pour reproduire les isothermes Na^+/Ca^{2+} et Na^+/H^+ obtenues avec la fraction [50-150 µm] de la vermiculite de Santa Ollala en mode « batch ». Couplé à un modèle d'advection/dispersion, ce modèle a aussi été utilisé pour prédire les courbes de percée obtenues avec un réacteur en circulation lorsqu'un équilibre instantané était supposé entre la phase aqueuse et la phase solide échangeuse.

Le modèle prend en compte l'échange des espèces H^+ et Mg^{2+}, espèces compétiteurs de Na^+ et Ca^{2+}, qui sont inévitables dès lors qu'un minéral argileux, qui plus est trioctaédrique, est immergé dans l'eau (dissolution) Notons qu'étant donné les teneurs en chlorure utilisées ($<2.10^{-2}$ mol/L), nous n'avons pas eu besoin d'inclure l'adsorption d'éventuelle de paires d'ions ($CaCl^+$ et $MgCl^+$) dans le modèle, contrairement à l'étude menée avec la montmorillonite du Wyoming présentée dans le chapitre 2. Notons de plus que, des données expérimentales, qui ne seront pas présentées en détail ici, nous laissent à penser que ces espèces ne s'échangeraient pas dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux gonflants haute charge, comme les vermiculites, et ce, même à des teneurs en chlorure proches de 1 mol/L.

A titre d'illustration, les figures 22A et 22B comparent respectivement les isothermes d'adsorption expérimentales entre Na^+ et Ca(II) à pH=8, et Na^+ et H^+ avec les données prédites par le modèle.

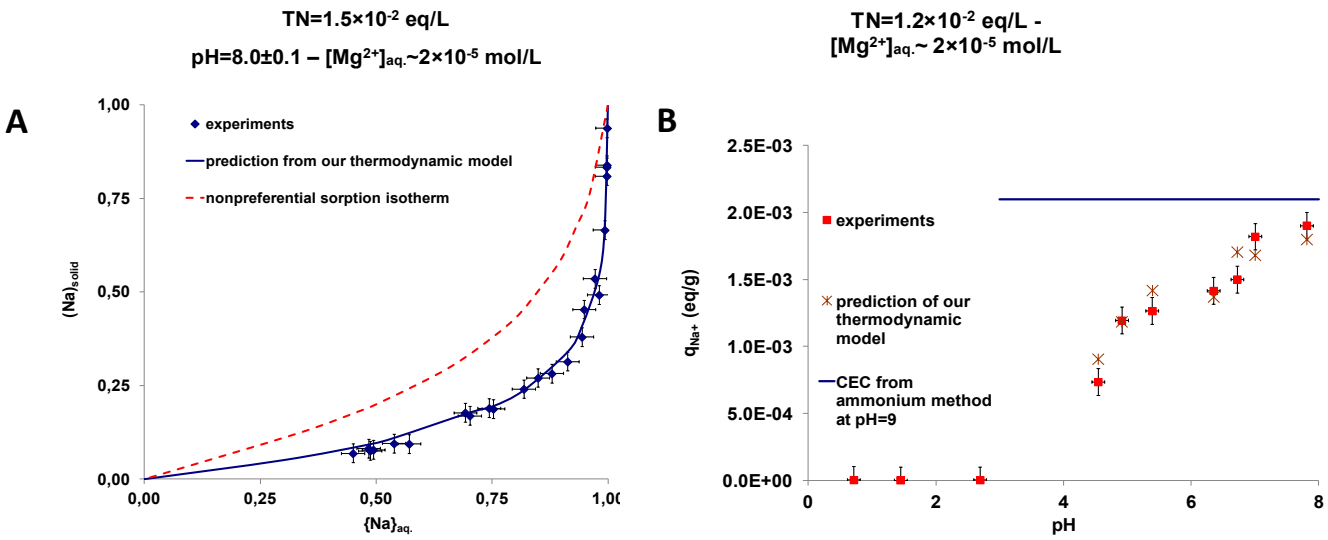

Figure 22 : Comparaison entre les données expérimentales obtenues « en batch » et celles calculées par notre modèle d'échange d'ions basé sur un équilibre thermodynamique. (A) Données de l'isotherme $Na^+/Ca(II)$, (B) données de l'isotherme Na^+/H^+. Les paramètres du modèle sont reportés dans le tableau 6 (reporté de Tertre et al., 2013).

La figure 23 reporte la spéciation globale de surface calculée par le modèle pour l'isotherme Na^+/H^+ réalisée, montrant ainsi les contributions significatives du proton et du magnésium adsorbé, et ce même pour des pH proches de la neutralité (pH=6).

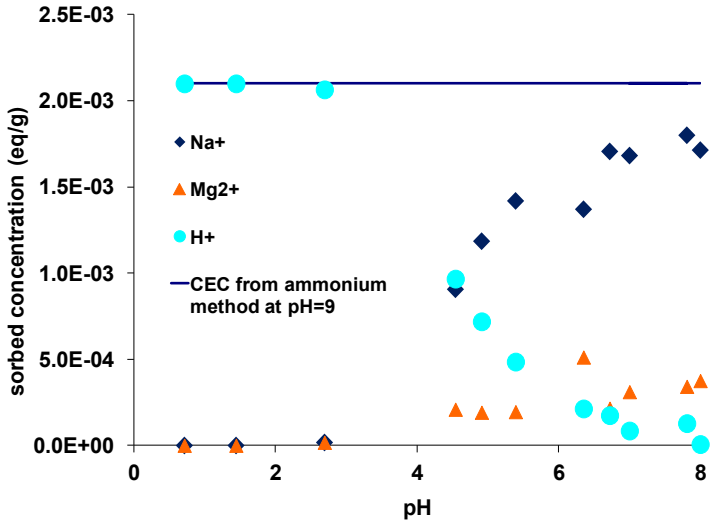

Figure 23 : Spéciation de surface de la vermiculite prédite par notre modèle d'échange d'ions interprétant l'isotherme expérimentale Na^+/H^+ (reporté de Tertre et al., 2013).

4.2 Capacité du modèle proposé à décrire des données obtenues en régime dynamique pour des milieux dilués (faible rapport solide/solution) (Tertre et al., 2013 et Tertre et al., en préparation).

Comme énoncé en introduction de ce chapitre, la capacité du modèle d'échange d'ions discuté précédemment et interprétant des données obtenues en régime statique (expériences batch) a été testée en conditions dynamiques. Dans un premier temps, nous avons réalisé des expériences d'adsorption de Na^+ et Ca(II) sur la même fraction granulométrique que celle utilisée pour les expériences « batch » ([50, 150µm]) mais en utilisant des réacteurs en circulation, permettant de travailler ainsi en régime ouvert et avec des temps de résidence des solutés en contact avec la phase échangeuse assez courts (≈60 mn). Un exemple de telles données expérimentales est donné dans la figure 24, où les résultats sont reportés en terme de rapport des concentrations mesurées dans l'effluent et l'influent en fonction du nombre de volume de pore percolé.

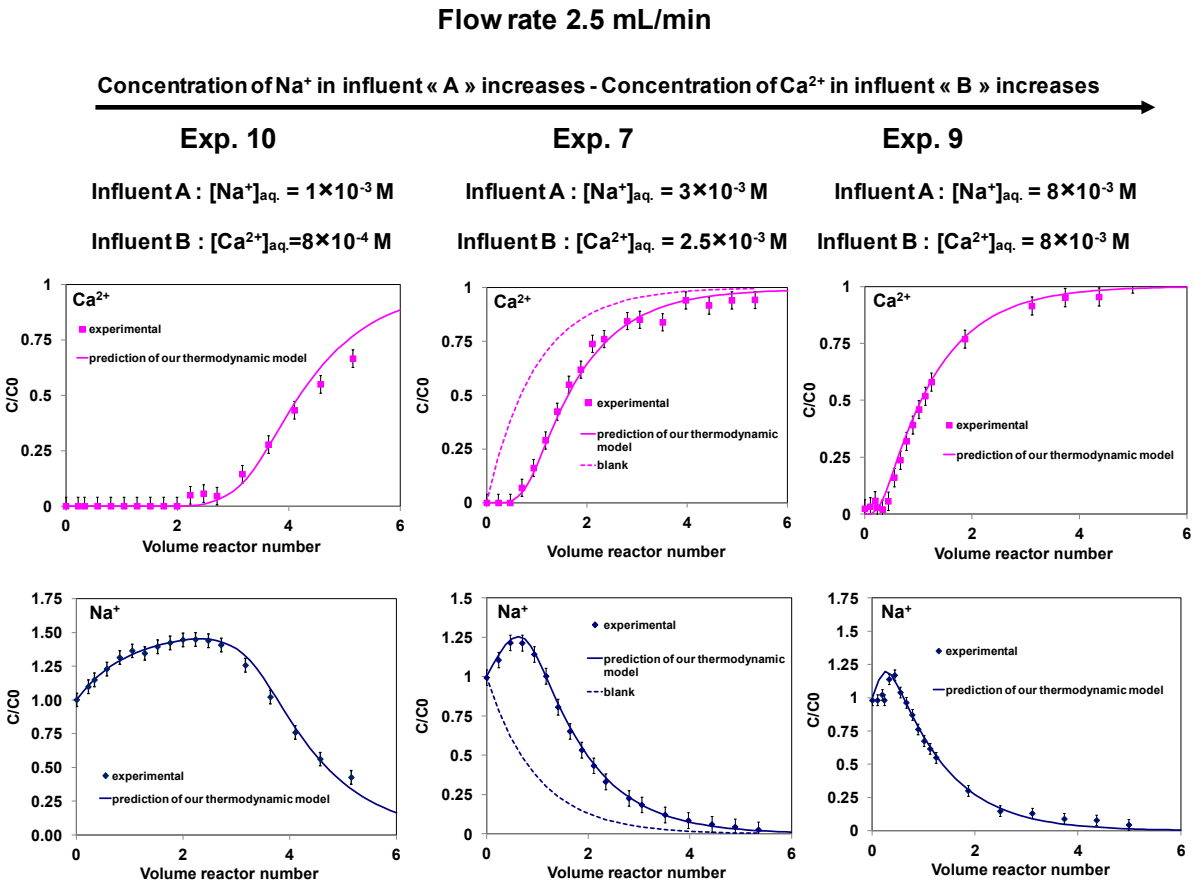

Figure 24 : Comparaison entre les courbes de percée mesurées et prédites par notre modèle pour des expériences réalisées avec un réacteur en circulation en utilisant différentes compositions chimiques de la solution d'entrée et un rapport vermiculite/solution égale à 2.5 g/L. Toutes les données ont été obtenues en utilisant le même débit (2.5 mL/min correspondant à un temps de résidence de 60 minutes environ) et les courbes prédites ont été calculées en supposant un équilibre instantané entre la solution et la phase solide échangeuse. La solution d'entrée A circule dans le réacteur pour un nombre de volume de pore percolé <0 (solution de pré-équilibration), alors que la solution d'entrée B circule lorsque le nombre de volume de réacteur percolé est supérieur à 0.

A l'aide d'un modèle d'advection/dispersion basé sur l'interprétation de courbes de percées expérimentales de Na^+ et Ca(II) en l'absence de vermiculite dans les réacteurs (pas d'échange d'ions sur le solide), couplé au modèle d'échange d'ions proposé ci-dessus (voir tableau 6), des courbes de percées ont pu être prédites en fonction des compositions chimiques des solutions d'entrées utilisées. Le bon accord entre les courbes expérimentales et prédites est montré dans la figure 24 pour certaines des expériences réalisées. Notons que pour quelques expériences réalisées avec des gradients chimiques plus faibles entre solution d'entrée et solution de sortie (non montré ici), une contribution cinétique a dû être rajoutée dans le modèle pour interpréter l'ensemble des données. Cette contribution a été assignée à la diffusion des espèces dans les espaces interfoliaires des feuillets des particules de vermiculite utilisées.

La majorité des résultats obtenus en dynamique dans cette étude a pu être prédite de manière satisfaisante en considérant le modèle thermodynamique proposé initialement en batch. Cet état de fait contraste drastiquement avec ce qui est généralement mentionné dans la littérature où les auteurs sont souvent obligés d'ajuster certains paramètres de leur modèle « statique » pour interpréter des données en dynamique (et ce pour des temps de résidence en colonne, ou avec des expériences en réacteur à circulation, similaires aux nôtres). C'est par exemple le cas de Szenknect et al. (2005), pour des sables, qui interprètent ces données obtenues en réacteur à circulation avec (1) une densité de site d'adsorption quatre fois supérieure à celle nécessaire pour interpréter ces données obtenues en batch et (2) une constante de Langmuir de deux ordres de grandeur supérieure à celle proposée pour interpréter ces mêmes données « batch ». Ceci est observé également dans l'étude de Porro et al. (2000) qui proposent différentes valeurs de coefficient de distribution (Kd) pour interpréter des résultats obtenus en « batch » et en colonne. De tels ajustements ne sont pas étonnants étant donné que les paramètres des modèles utilisés (constante de Langmuir, distribution de coefficients…) sont empiriques, ne reposant donc pas sur la thermodynamique et de ce fait sont très fortement dépendant des conditions chimiques du milieu utilisé (pH, force ionique, présence de compétiteurs…). Notons également que même lorsque des modèles thermodynamiques et plus mécanistes sont choisis, comme des modèles de complexation de surface, plusieurs auteurs doivent également réajuster systématiquement certains des paramètres de leur modèle « batch » pour interpréter correctement des données obtenues en régime advectif/dispersif (voir discussions dans Steefel et al., 2003). Nous pensons donc que notre bon accord entre la majorité des données expérimentales obtenues en dynamique et les données prédites à partir de notre modèle basé sur l'interprétation de données statiques sont à mettre en relation avec le fait que l'ensemble des espèces aqueuses susceptibles de s'adsorber sur la phase solide, tout comme la nature multi-site de la phase échangeuse (vermiculite dans notre cas) sont pris en compte.

Dans l'étude précédente, nous avons proposé un modèle couplé chimie/transport pour lequel les phénomènes de transport dominants étaient l'advection et la dispersion (diffusion négligeable). Même si ce modèle a montré sa capacité à décrire de manière satisfaisante différents jeux de données expérimentales, nous nous somme aperçus que pour certaines conditions, nous ne pouvions probablement pas négliger les phénomènes de diffusion interfoliaire à l'intérieur des feuillets des cristaux de vermiculite dans nos interprétations. Par conséquent, nous avons voulu tester la capacité de notre modèle d'échange d'ions dans le cas où le mécanisme de transport était uniquement la diffusion intra-cristalline (interfoliaire dans notre cas). Mentionnons que c'est ce mécanisme qui est dominant, à priori, dans le cas de barrières ouvragées argileuses envisagées en France pour le stockage des déchets nucléaires.

Pour cela, nous avons réalisé des expériences de diffusion en immergeant des disques de monocristaux de vermiculites de 0.5 cm de diamètre, initialement saturés Ca, dans différentes solutions de NaCl de concentrations connues. Nous avons suivi l'évolution de la quantité de calcium relarguée en solution en fonction du temps, due à l'échange avec les ions Na^+ de cette même solution. Les données expérimentales obtenues sont reportées dans la figure 25 pour quatre expériences réalisées chacune avec un disque de monocristal et une solution de concentration en NaCl connue et constante au cours de l'expérience.

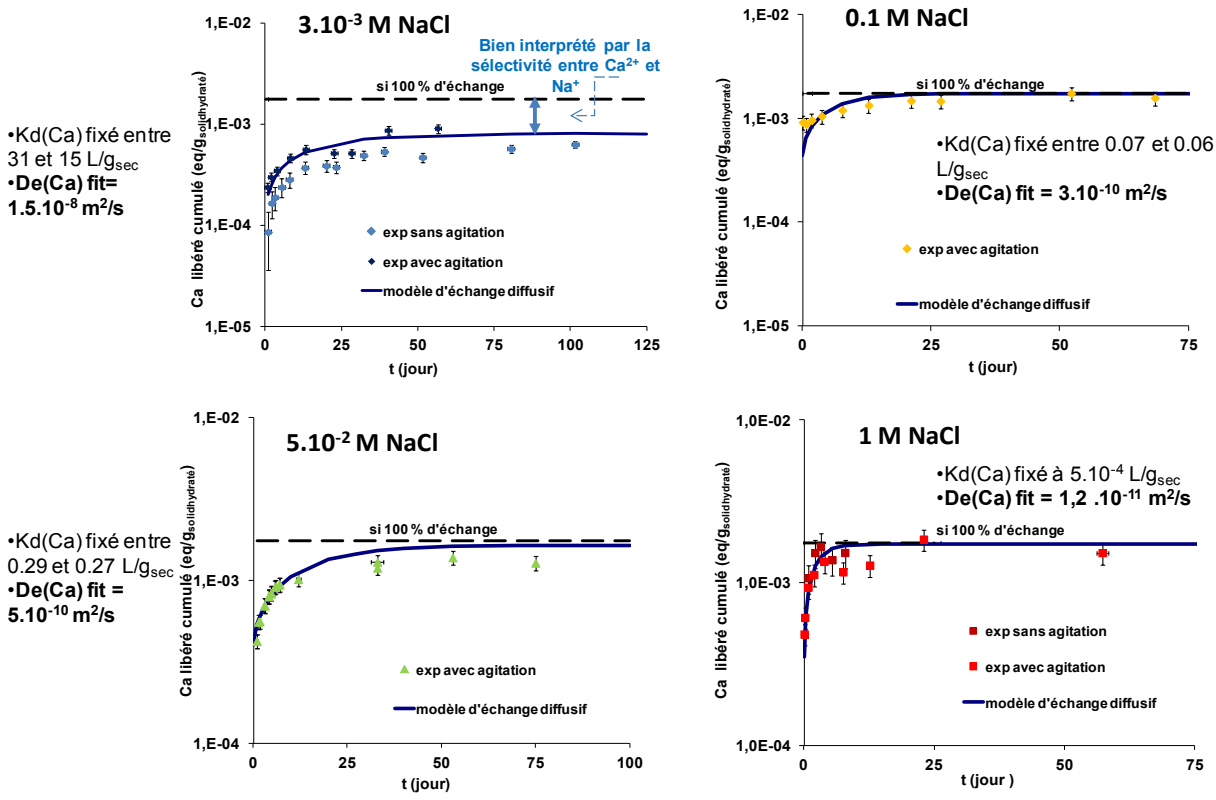

Figure 25 : Comparaison (1) des quantités de calcium libéré en fonction du temps par des disques (0.5 cm de diamètre) de monocristaux de vermiculite initialement saturés Ca dans quatre solutions de NaCl de concentrations différentes avec (2) celles calculées par notre modèle de diffusion 2D radial dont les quantités de calcium libéré à temps infini et les coefficients de distribution figurant dans la loi de diffusion utilisés sont prédits par notre modèle d'échange d'ions.

Après s'être assuré que (1) le seul mécanisme significatif de transport opérant dans le système expérimental proposé était la diffusion interfoliaire et que (2) les conditions limites pouvaient être considérées comme constantes pendant toutes les expériences, nous avons interprété nos données expérimentales avec des solutions analytiques simples de la littérature (Crank, 1975), données pour un disque de composition initiale connue et homogène. Dans un premier temps, nous avons prédit les quantités de calcium relarguées en solution à temps infini, pour chacune des concentrations de NaCl choisies, en utilisant le modèle d'échange d'ions proposé précédemment. Pour chacune des expériences, un bon accord entre les données mesurées à l'état stationnaire en solution et les prédictions calculées par notre modèle à temps infini ont été obtenues, attestant de la robustesse de notre modèle « batch ».

Puis, nous avons réutilisé ce même modèle « d'échange d'ions » pour prédire les valeurs des coefficients de distributions (Kd) paramétrant les lois de diffusion analytiques mentionnées ci-dessus et permettant d'obtenir les coefficients de diffusion effectif des solutés dans les milieux poreux. Il s'est avéré que les Kd prédits par notre modèle et injectés dans les modèles de diffusion étaient très fortement dépendants de la composition chimique de la solution et de la phase échangeuse, attestant de la non-linéarité très forte de l'échange Na/Ca à l'échelle des majeurs. Le modèle de diffusion fait intervenir une porosité accessible aux cations. Etant donné que les monocristaux de vermiculite utilisés pour les expériences ont des états d'hydratation cristalline à deux couches d'eau (De la Calle et al., 1978 et 1985), et ce, quelque soit la nature du cation adsorbé (Na ou Ca), et ne présente pas de gonflement osmotique, le volume accessible au cation pour la diffusion a été fixé à celui correspondant au volume des espaces interfoliaires des vermiculites (56% environ de porosité).

En considérant un modèle de diffusion 2D radial contraint par les Kd et porosité comme explicité ci-dessus, nous avons juste eu à « fitter » les coefficients de diffusion effectifs qui interprétaient au mieux nos données expérimentales (voir Figure 25). Ces coefficients de diffusion effectifs sont reportés dans la figure 25. Comme nous pouvons le voir, les coefficients de diffusion de Ca augmentent avec la concentration de NaCl en solution, attestant du caractère apparent de ces coefficients. Ceci avait déjà été montré entre autre par Glaus et al. (2007) pour la diffusion à l'échelle des traces de $^{22}Na^{+}$ et $^{85}Sr^{2+}$ dans des montmorillonites en poudre compactées à 1.95 g/cm^3. Les auteurs avaient interprété alors ces variations par le fait que le moteur de la diffusion n'était pas le gradient de concentration entre la phase aqueuse et la phase échangeuse « solide », comme le suppose les conditions limites des modèles utilisés classiquement, mais le gradient de concentration existant à l'intérieur de la phase échangeuse (vermiculite).

Puis, nous avons mesuré des profils de Ca, avec la sonde EDX d'un microscope électronique à balayage, dans différents disques de monocristal qui avaient été immergés pendant différentes durées dans une solution de NaCl 5.10^{-2} mol/L (voir Figure 26).

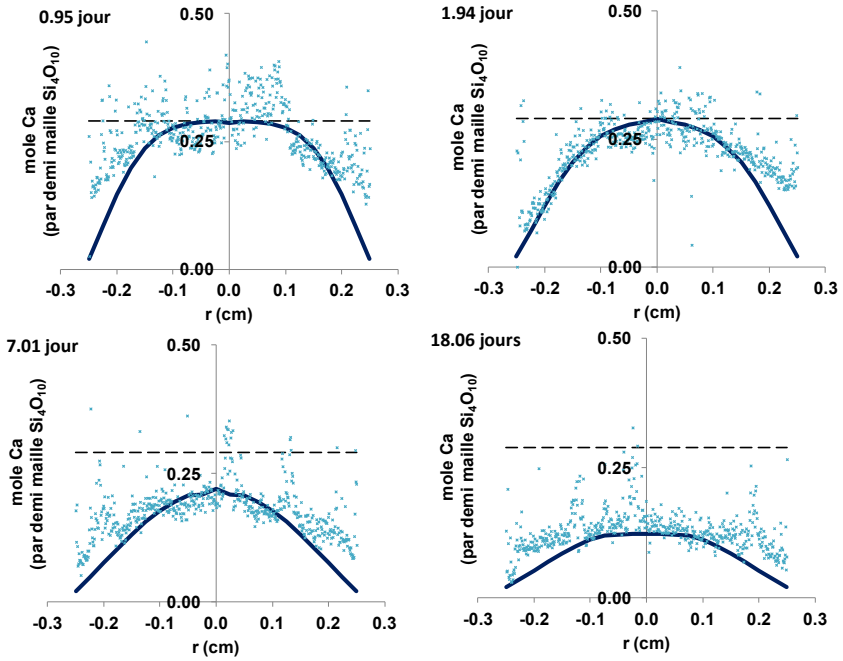

Figure 26 : Comparaison entre (1) les profils expérimentaux obtenus pour le calcium au MEB le long du diamètre de quatre disques de monocristaux immergés dans une solution de NaCl 5.10^{-2} M pendant quatre temps différents, et (2) ceux calculés par notre modèle de diffusion 2D radial en considérant une fraction de 7% de Ca non échangée à temps infini prédit par notre modèle d'échange d'ions pour ces conditions physico-chimiques.

En considérant l'éventuelle fraction de Ca non échangée de ces disques à temps infini prédite par notre modèle d'échange d'ions, nous avons « fitté » les coefficients de diffusion qui permettaient de reproduire au mieux les profils expérimentaux avec un modèle analytique (Crank, 1975). Comme pour les coefficients de diffusion effectifs interprétant les données en solution, ces coefficients se sont révélés être apparents puisque dépendant de la durée d'immersion du disque dans la solution de NaCl 5.10^{-2} mol/L, confirmant ainsi l'idée d'un moteur de diffusion lié au gradient de concentration à l'intérieur de la pastille.

Par ailleurs, nous pensons que le coefficient de diffusion effectif qui interprète au mieux les données obtenues dans une solution de 1M NaCl est celui qui se rapproche le plus d'un coefficient de diffusion self (coefficient de diffusion interfoliaire) qui pourrait être calculé par dynamique moléculaire. En effet, ce sont pour ces conditions élevées de force ionique (1M NaCl), que le gradient de concentration à l'intérieur de la pastille s'amoindrit le plus rapidement. Et de fait, la valeur de 1.2.10^{-11} m^2/s obtenu ici (voir figure 25) pour ces conditions ne diffère pas

drastiquement de celle prédite par Michot et al. (2012) (i.e., 10^{-11} m^2/s) par dynamique moléculaire pour du calcium dans une saponite haute charge à 2 couches d'eau (même état d'hydratation que nos monocristaux ; charge foliaire de 1.4 par maille). Une collaboration est en cours actuellement avec Alfred Delville de CRMD d'Orléans afin d'obtenir le coefficient de diffusion self du calcium pour la structure de la vermiculite à deux couches d'eau utilisée dans cette étude. Cette collaboration permettra également de prédire les profils de Ca dans les disques par dynamique brownienne, pour différents temps d'échange, à partir du coefficient self issu de la dynamique moléculaire. De ce fait, nous pourrons comparer les profils issus de dynamique brownienne avec ceux mesurés par MEB et ainsi conforter ou non le fait de pouvoir comparer notre valeur de $1.2.10^{-11}$ m^2/s, obtenue pour interpréter des données macroscopiques, à un coefficient de diffusion interfoliaire calculé par dynamique moléculaire (self-coefficient).

4.3 Perspectives personnelles : capacité du modèle d'échange d'ions proposé à décrire des données obtenues en régime diffusif pour des milieux argileux compactés (fort rapport solide/solution).

La majorité des études de la littérature portant sur la diffusion de solutés (cations, anions ou isotope de l'eau) dans des échantillons compactés d'argiles gonflantes a été menée en utilisant des bentonites, riches en montmorillonite (smectite basse charge) (voir synthèse bibliographique non exhaustive dans la thèse de Faurel, 2012). Dans ces études, les données de diffusion sont le plus souvent interprétées en ne considérant qu'un seul type d'espace porale pour la diffusion (bulk ou interfoliaire) et les paramètres interprétant les données expérimentales (porosité accessible, coefficient de diffusion) et en particulier ceux des cations et des anions, sont difficilement reliés à l'organisation réelle du milieu poreux. Ceci n'est pas étonnant étant donné les difficultés que nous avons déjà mentionnées (voir introduction de ce chapitre) à obtenir des informations en rapport avec la structure et l'organisation du réseau poreux constitué de telles particules en conditions saturées en eau. Citons néanmoins les études menées par Bourg et Sposito (2006; 2008; 2010) qui ont proposé un modèle double milieu, construit en considérant des nanopores (correspondant aux espaces interfoliaires des smectites) et des macropores dans lesquels la diffusion des espèces était similaire à celle dans l'eau bulk. Pour les espèces diffusant dans les espaces interfoliaires, ces auteurs ont montré que les coefficients de diffusion calculés par dynamique moléculaire pouvaient être utilisés avec une bonne confiance. Néanmoins, notons que même si ce modèle interprète bien un ensemble de jeux de données expérimentales obtenues à l'échelle macroscopique en utilisant des poudres compactées de montmorillonite ou de bentonite, il n'en reste pas moins que le modèle est très sensible à la proportion des différents compartiments poreux (interfoliaire *vs* macropores) supposée; paramètre très fortement dépendant donc de l'organisation du réseau poreux lui-même, et qui reste non trivial à quantifier expérimentalement pour des minéraux argileux gonflants de type montmorillonite compactés.

Pour palier cette difficulté, nous proposons de réaliser des expériences macroscopiques de diffusion dans des échantillons compactés de vermiculite de Santa Ollala pour lesquels l'organisation du réseau poreux, en conditions saturées en eau, pourra être plus facilement contrôlé qu'avec des particules de smectites basses charges (type montmorillonite) qui sont généralement utilisées dans la littérature ; ceci sera rendu possible grâce à l'absence de gonflement osmotique de la vermiculite dans l'eau et aux différentes contraintes morphologiques/surfaciques et d'orientation que l'on a déjà obtenues pour les particules de ce minéral (Reinholdt et al., 2013 ; Hubert et al., 2013; Prêt et al., 2013). Dans ce cadre, des essais préliminaires ont été réalisés dans la thèse de Faurel (2012), dont le titre était « Conception et mise en place d'expérience de diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes ».

Une partie importante du travail de Michael Faurel pendant sa thèse a été de développer, pour la première fois au laboratoire, un dispositif de « through diffusion » (diffusion à travers) (voir Figure 27). Ce dispositif comporte une cellule de diffusion pouvant être analysée en microtomographie de rayon X pour accéder à l'organisation

« in situ » du réseau poreux, et permet en particulier de suivre l'homogénéité de la saturation en eau et de la compaction de l'échantillon (des hypothèses souvent implicites à tout modèle de diffusion classique, mais rarement vérifiées).

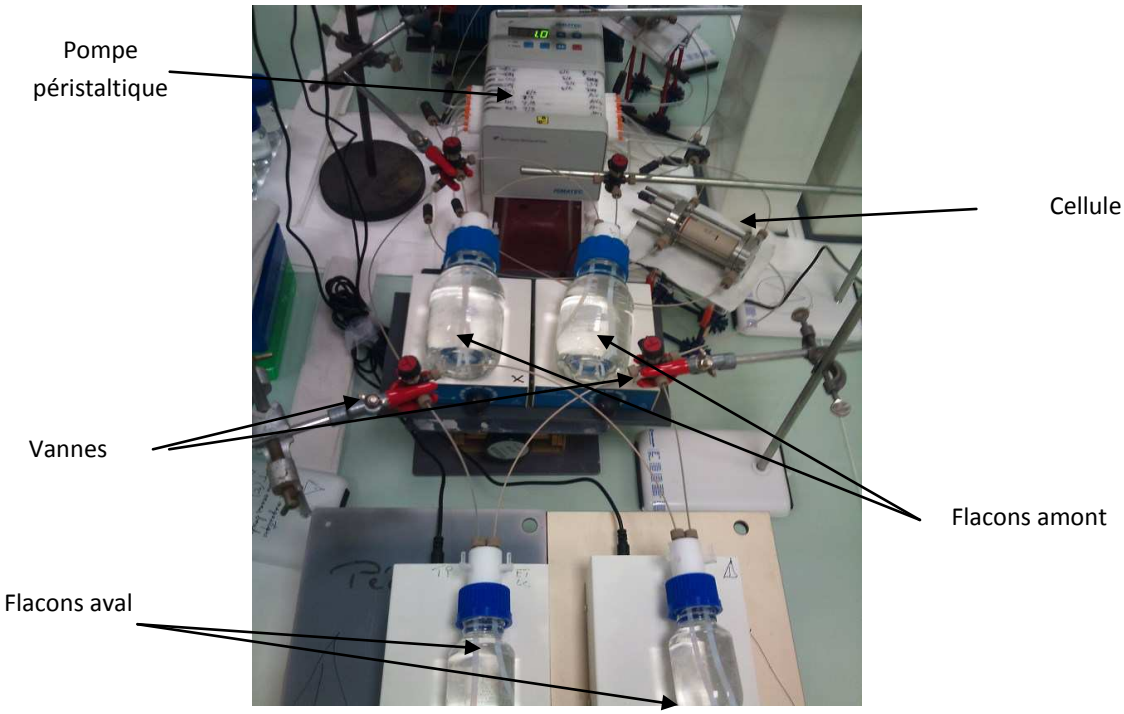

Figure 27 : Dispositif expérimental mis en place par Faurel (2012) pour des expériences de through-diffusion.

Une partie du travail a également consisté à valider le dispositif expérimental proposé en retrouvant notamment des données de diffusion publiées d'un isotope de l'eau (eau deutérée HDO) pour une kaolinite de référence (uniquement de la diffusion dans l'espace porale de type « macropores » dans ce cas). Puis, nous nous sommes efforcés de réduire au maximum et de surtout contrôler les phénomènes d'advection qui pouvaient avoir lieu dans certaines des expériences réalisées étant donné les fortes perméabilités de certains échantillons envisagés, comme des échantillons très peu compactés (i.e., forte porosité) fabriqués à partir de particules de vermiculite relativement grosses [10-20 µm]. Par ailleurs, outre les isotopes de l'eau tel que HDO, nous nous sommes également intéressés pendant cette thèse à la diffusion des anions (type Br^-) à l'échelle des majeurs. Pour cela, une attention toute particulière a été portée afin de rendre négligeable les phénomènes d'osmose (diffusion macroscopique de la molécule d'eau) et de diffusion de sel (diffusion conjointe du cation et de l'anion) pendant les expériences. Cela a été rendu possible en utilisant des réservoirs aqueux amont et aval (voir figure 27) ayant la même force ionique, la même teneur en contre-ions (Na^+ dans notre cas) et en utilisant des anions à coefficient de diffusion dans l'eau très proche (Br^- en amont, et Cl^- en aval par exemple dans nos cas).

Après avoir vérifié « in situ » l'homogénéité du taux de compaction des échantillons, des courbes de percées de diffusion d'un traceur anionique (Br^-) ont été mesurées pour des échantillons constitués de particules de taille [1- 2 µm] et [10- 20 µm] compactés entre 1 et 2 g/cm^3. Pour les expériences menées avec la fraction [10- 20 µm], la porosité accessible aux ions bromure permettant d'interpréter les données de diffusion a été en bon accord avec celle proposée généralement dans la littérature pour un anion diffusant à l'échelle des traces dans des bentonites compactées (e.g., porosité accessible environ moitié moins importante que la porosité totale de l'échantillon due à l'exclusion des anions des espaces interfoliaires). De plus, en utilisant une fraction granulométrique plus faible [1-2 µm], l'exclusion anionique de Br^- des surfaces externes des particules a pu être mise en évidence, tout comme l'adsorption significative de ces ions bromure sur les bords des particules. Ces résultats préliminaires de diffusion obtenus par Faurel (2012) et les contraintes obtenues depuis dans l'équipe (2012/2013) sur la caractérisation, l'organisation et la réactivité (échange d'ions) de ces particules de vermiculite

offrent des perspectives prometteuses pour contraindre les modèles double milieu que nous comptons utiliser *in fine* pour interpréter et prédire des données de diffusion dans des milieux compactés d'argiles gonflantes.

En utilisant et en adaptant le dispositif expérimental mis en place par Michael Faurel (voir Figure 27), nous nous focaliserons dans un premier temps à obtenir des données de diffusion d'un traceur inerte (isotope de l'eau HDO) avec la fraction [0,1-0,2 µm] à différentes densités apparentes. Etant donné les résultats obtenus avec les cations pour les monocristaux détaillés ci-dessus (voir section 4.2), nous avons bon espoir qu'un coefficient de diffusion calculé par la dynamique moléculaire pourra être utilisé pour contraindre le coefficient de diffusion interfoliaire. Ainsi nous pourrons obtenir la proportion des différents types d'eau (eau interfoliaire *vs* eau dans les macropores) permettant de reproduire au mieux les données expérimentales. Cette proportion pourra être comparée ou bien contrainte par des données de diffusion de neutrons en milieu compacté et saturé en eau; données qui seront acquises en adoptant la même démarche que celle mise en œuvre par Hubert et al. (2013) pour ces mêmes échantillons en gonflement libre en insaturé.

Puis, dans un second temps, des données de diffusion de cations (Na^+, Ca^{2+}) seront obtenues à l'échelle des majeurs en essayant de limiter au maximum les phénomènes osmotiques ou en les prenant en compte, et la capacité de notre modèle d'échange d'ions proposé précédemment à reproduire les valeurs de coefficients de distribution (Kd) nécessaires à l'interprétation des courbes de diffusion sera testée. La diffusion des cations étant envisagée à l'échelle des majeurs, l'adsorption sera fortement non-linéaire, et de ce fait pourra être prédite par notre approche thermodynamique précédemment évoquée. Ce sera également l'occasion de tester les coefficients de sélectivité obtenus dans le cadre de la thèse de Liva Dzene (voir section 2.3.2) dont un travail important sera d'interpréter des isothermes d'adsorption entre deux cations sur la base d'un modèle morphologique prenant en compte la réactivité des différents types de surface (interfoliaire, latérale et basale) de la vermiculite.

LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abend S., Lagaly G., 2000. Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions. Applied Clay Science 16, 201-227.

Avena M. J., De Pauli C. P., 1998. Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean-montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science 202, 195-204.

Beek J., Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M., Haan F.A.M., Harmsen K., Kamphorst A., Van Riemsdijk W.H., Brinkman R., Cleary R.W., Van Genuchten. M.T., Cremers A., Maes A., 1979. Physico-chemical models. In Soil Chemistry (Ed. G.H. Bolt). Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, pp.141-203.

Baeyens B., Bradbury M.H., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurements. J. Contam. Hydrol. 27, 199–222.

Bourg I.C., Sposito G., 2010. Connecting the molecular scale to the continuum scale for diffusion processes in smectite-rich porous media. Environmental Science and Technology 44, 2085-2091.

Bourg I.C., Sposito G., Bourg C.M., 2008. Modeling the diffusion of Na^+ in compacted water-saturated Na-bentonite as a function of pore water ionic strength. Applied Geochemistry 23, 3635-3641.

Bourg I.C., Sposito G., Bourg C.M., 2006. Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite. Clays and Clay minerals 54, 363-374.

Bradbury M.H., Baeyens B., 1997. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modeling. Journal of Contaminant Hydrology. 27, 223-248.

Bradbury M.H., Baeyens B., 1999. Modelling the sorption of Zn and Ni on Ca-montmorillonite. Geochimica Cosmochimica Acta 63, 325-336.

Bradbury M.H., Baeyens B., 2002. Sorption of Eu on Na and Ca-montmorillonite: Experimental investigations and modeling with cation exchange and surface complexation. Geochimica Cosmochimica Acta 66, 2325-2334.

Chapman D.L., 1913. A contribution of the theory of electrocapillarity. Phil. Mag., 25, pp 475-481.

Coppin F., Castet S., Berger G., Loubet M., 2004. Microscopic reversibility of Sm and Yb sorption onto smectite and kaolinite: an experimental evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta 67, 2515-2527.

Crank J., 1975. The mathematics of diffusion, Second Edition. Oxford University Press, London.

Davis J.A., Coston J.A., Kent D.B., Fuller C.C., 1998. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. Environmental Science and Technology 32, 2820-2828.

Davis J.A., Meece D.E., Kohler M., Curtis G.P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of Uranium (VI) adsorption on aquifer sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 3621-3641.

De La Calle C., Suquet H., Dubernat J., Pezerat H., 1978. Mode d'empilement des feuillets dans les vermiculites hydrates à 'deux couches". Clay Minerals 13, 275-297.

De la Calle C., Suquet H., Pezerat H., 1985. Vermiculites hydratées à une couche. Clay Minerals 20, 221-230.

Dzombak D.A., Morel F.M.M., 1990. Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide. Wiley, New York.

El Aamrani F.Z., Duro L., De Pablo J., Bruno J., 2002. Experimental study and modeling of the sorption of uranium (VI) onto olivine-rock. Applied Geochemistry 17, 399-408.

Everett D.H., 1972. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II. Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part I. Pure and Applied Chemistry 31, 577-638.

Faurel, M., 2012. Conception et mise en place d'expérience de diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes. Ph. D. Thesis, Univ. Poitiers.

Ferrage E., 2004. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00ℓ de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne. Ph. D. Thesis, Univ. Grenoble 1.

Ferrage E., Tournassat C., Rinnert E., Lanson B., 2005. Influence of pH on interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: a XRD profile modelling combined to an analytical and modelling chemical study. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 2797.

Ferrage E., Tournassat C., Rinnert E., Charlet L., Lanson B., 2005. Experimental evidence for calcium-chloride ion pairs in the interlayer of montmorillonite. A XRD profile modelling approach. Clays and Clay Minerals 53, 348-360.

Fialips C.I., Petit S., Decarreau A., Beaufort D., 2000. Influence of synthesis pH on kaolinite « cristallinity » and surface properties. Clays and Clay Minerals 48, 173-184.

Gaines G.L., Thomas H. C., 1953. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. The Journal of Chemical Physics, 21, 714-718.

Glaus M.A., Baeyens B., Bradbury B., Jakob A., Van Loon L.R., Yaroshchuk A., 2007. Diffusion of ^{22}Na and ^{85}Sr in montmorillonite: Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. Environmental Science and Technology 41, 478-485.

Gorgeon L., 1994. Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Thèse Université Pierre et Marie Curie, Paris

Gouy G., 1910. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. J. Phys. (Paris), 9, 457-501.

Guichet X., Fleury M., Kohler E., 2008. Effect of clay aggregation on water diffusivity using low field NMR. Journal of Colloid and Interface Science 327, 84-93.

Grahame D.C., 1947. The electrical double layer and the theory of electrocapilarity. Chemical Reviews 41, 441-501.

Harris G. L., Nicholls P. H., Bailey S. W., Howse K. R., Mason D. J., 1994. Factors Influencing the Loss of Pesticides in Drainage from a Cracking Clay Soil. Journal of Hydrology 159, 235-253.

Helfferich, 1962. Ion exchange. Mc Graw Hill, New York.

Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., 1989a. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)pxides: a new approach. 1 Model, description and evaluation of intrinsic reaction constants. Journal of Colloid and Interface Science 133, 91-104.

Hiemstra T., De Witt J.C.M., Van Riemsdijk W.H., 1989b. Multisite proton adsorption mideling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. 2. Application to various important (hydr)oxides. Journal of Colloid and Interface Science 133, 105-117.

Hiemstra T., 2010. Surface complexation at mineral surfaces: multisite and charge distribution approach. Wageningen University, Wageningen.

Huang C.P., Stumm W., 1973. Specific adsorption of cations on hydrous γ-Al_2O_3. Journal of Colloid and Interface Science 43, 409-420.

Hubert F., Bihannic I., Prêt D., Tertre E., Nauleau B., Pelletier M., Demé B., Ferrage E., 2013. Investigating the anisotropic features of particle orientation in synthetic swelling clay porous media. Clays and Clay Minerals 61, 397-415.

Koning A.D., Comans R.N.J., 2004. Reversibility of radiocaesium sorption on illite. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 2815-2823.

Kowal-Fouchard A., 2002. Etude des mécanismes de rétention des ions U(IV) et Eu(III) sur les argiles : influence des silicates. Ph. D. Thesis, Univ. Paris Sud.

Kraepiel A.M., Keller K. and Morel F.M.M., 1998. On the acid-base chemistry of permanently charged minerals. Environmental Science and Technology 32, 2829-2838.

Leroy P., Revil A., Altmann S., Tournassat, C., 2007. Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (Callovo-Oxfordian, France). Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 1087-1097.

Lions, 2004. Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, mesures in situ et modélisations. Ph.D. Thesis, ENSCP.

Lu J., 2013. Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans les sédiments naturels. Ph. D. Thesis, Univ. Poitiers.

Lu J., Tertre E., Beaucaire C., 2014. Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon. Applied Geochemistry 41, 151-162.

Ly J., Pitsch H., Stammose D., 1991. Description of actinides sorption onto clays by ion-exchange mechanism. Migration 91, Jerez de la Frontera, Espagne.

Lützenkirchen J., 2006. Surface complexation modelling. Academic Press.

Michot L.J., Bihannic I., Porsch K., Maddi S., Baravian C., Mougel J., Levitz P., 2004. Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy. Langmuir 20, 10829-10837.

Michot L.J., Bihannic I., Maddi S., Baravian C., Levitz P., Davidson P., 2008. Sol/gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition. Langmuir 24, 3127-3139.

Michot L.J., Ferrage E., Jiménez-Ruiz M., Boehm M., Delville A., 2012. Anisotropy features of water and ions dynamics in synthetic Na- and Ca-smectite with tetrahedral layer charge. A combined QENS and molecular dynamics simulations study. Journal of Physical Chemistry C, 116, 16619-16633.

Morvan M., Espinat D., Lambard J., Zemb T., 1994. Ultrasmall-angle and small-angle x-ray-scattering of smectite clay suspensions. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 82, 193-203.

Nolin, D., 1997. Rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux. Influence d'anions contenus dans les eaux naturelles. Ph. D. Thesis, Univ. Paris 6.

Parks G.A., DeBruyn P.L.., 1962. The zero point of charge of oxides. Journal of Physics Chemistry 66, 967-973.

Pan G., Liss P.S., Krom M.D., 1999. Particle concentration effect and adsorption reversibility. Colloids and Surfaces 151, 127-133.

Pauling L., 1929. The principles determining the structure of complex ionic crystals. Journal of American Chemical Society 51, 1010-1026.

Payne T.E., Davis A.D., Ochs M., Olin M., Tweed C.J., 2004. Uranium adsorption on weathered schist – intercomparison of modeling approaches. Radiochimica Acta 92, 651-661.

Peynet, V., 2003. Rétention d'actinide et de produits de fission par des phases solides polyminérales. Ph. D. Thesis, Univ. Paris 6.

Porro I., Newman M.E., Dunnivant F.M., 2000. Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. Environmental Science and Technology 34, 1679-1686.

Prêt D., Ferrage E., Tertre E., Pelletier M., Robinet J.C., Faurel M., Bihannic I., Hubert F., 2013. X-ray Tomography and Impregnation Methods to Analyze Pore Space Heterogeneities at the Hydrated State. Radioactive Waste Management, NEA/RWM/CLAYCLUB 1, 75-83.

Reinholdt M.X., Hubert F., Faurel M., Tertre E., Razafitianamaharavo A., Francius G., Prêt D., Petit S., Béré E., Pelletier M., Ferrage E., 2013. Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. Applied Clay Science 77-78, 18-32.

Robin V., Hebert B., Beaufort D., Sardini P., Tertre E., Descostes M., Regnault O., soumis. Occurrence of authigenic beidellite in the Eocene sandy sediments of the Chu-Saryssu basin (Kazakhstan).

Schindler P., Gamsjäger, H., 1972. Avid-base reactions of the TiO_2 (anatase)-water interface and the point of zero charge of TiO_2 suspensions. Kollid Z.Z. Polymere 250, 759-763.

Sposito G., Holtzclaw K.M., Charlet L., Jouany C., Page A.L., 1983. Sodium calcium and sodium magnesium exchange on Wyoming bentonite in perchlorate and chloride background ionic media. American Journal of Soil Science Society 47, 51-56.

Sposito G., 1984. Surface chemistry of soils. Oxford University press, New York, 223 pp.

Steefel C.I., Caroll S., Zhao P., Roberts S., 2003. Cesium migration in Hanford sediment: a multisite cation exchange model based on laboratory transport experiments. Journal of Contaminant Hydrology 67, 219-246.

Stern O., 1924. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. Zeitschr. f. Elektrochemistrie 30, 508-516.

Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R., 1970. Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed system. Croatica Chemica Acta 42, 223-244.

Stumm W., Hohl H., Dalang F., 1976. Interaction of metal-ions with hydrous oxude surfaces. Croatica Chemica Acta 48, 491-504.

Szenknect S., Ardois C., Gaudet J.P., Barthès V., 2005. Reactive transport of ^{85}Sr in a chernobyl sand column: static and dynamic experiments and modeling. Journal of Contaminant Hydrology 76, 139-165.

Tertre, E., 2005. Adsorption de Cs^+, Ni^{2+} et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation. Ph. D. Thesis, Univ. Toulouse 3.

Tertre E., Castet S., Berger G., Loubet M., Giffaut E., 2006a. Surface Chemistry of Kaolinite and Na-montmorillonite in Aqueous Electrolyte Solutions at 25 and 60°C: Experimental and Modeling Study. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 4579-4599.

Tertre E., Berger G., Simoni E., Castet S., Giffaut E., Loubet M., Catalette H., 2006b. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 degrees C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modeling. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 4563-4578.

Tertre E., Hofmann A., Berger G., 2008. Rare Earth Element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the "generalised composite approach". Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 1043-1056.

Tertre E., Beaucaire C., Coreau N., Juery A., 2009. Modeling Zn(II) sorption onto clayey sediments using a multi-site ion exchange model. Applied Geochemistry 24, 1852-1861.

Tertre E., Beaucaire C., Juery A., Ly J., 2010. Methodology to obtain exchange properties of the calcite surface – Application to major and trace elements: Ca(II), HCO_3^-, and Zn(II). Journal of Colloid and Interface Science 347, 120-126.

Tertre E., Prêt D., Ferrage E., 2011a. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na^+ exchange on montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and potential implications for trace elements geochemistry. Journal of Colloid and Interface Science 353, 248-256.

Tertre E., Ferrage E., Bihannic I., Michot L.J., Prêt D., 2011b. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na^+ exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of the m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. Journal of Colloid and Interface Science 363, 334-347.

Tertre E., Beaucaire C., Page, J., 2012. Ion exchange model for reversible sorption of divalent metals on a calcite surface – Implications for natural environments. Environmental Science and Technology 46, 10055-10062.

Tertre E., Hubert F., Bruzac S., Pacreau M., Ferrage E., Prêt D., 2013. Ion-exchange reactions on clay minerals coupled with advection/dispersion processes. Application to Na^+/Ca^{2+} exchange on vermiculite: Reactive-transport modeling, batch and stirred flow-through reactor experiments. Geochimica et Cosmochimica Acta, 112, 1-19.

Tessier D., Bouzigues B., Favrot J. C., Valles V., 1992. Influence of Decimetric Microrelief on Clay Texture Evolution of Hydromorphic Soils of the Garonne River - Differentiation of Vertic and Prismatic Structures. Comptes Rendus De L'Academie Des Sciences Serie Ii 315, 1027-1032.

Timms W.A., Hendry M.J., 2007. Quanfifying the impact of cation exchange on long-term solute transport in a clay-rich aquitard. Journal of Hydrology, 332, 110-122

Tombacz E., Szekeres M., 2004. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. Applied Clay Science 27, 75-94.

Tournassat,C., Neaman A., Villiéras F., Bosbach D., Charlet, L., 2003. Nanomorphology of montmorillonite particles: estimation of the clay edge sorption site density by low-pressure gas adsorption and AFM observations. American Mineralogist 88, 1989-1995.

Tournassat C., Ferrage E., Poinsignon C., Charlet L., 2004a. The titration of clay minerals. Part II. Structure based model and implications for clay reactivity. Journal of Colloid and Interface Science 273, 234-246.

Tournassat C., Greneche J.M., Tisserand D., Charlet L., 2004b. The titration of clay minerals. Part I. Discontinuous backtitration technique combined to CEC measurements. Journal of Colloid and Interface Science 273, 224-233.

Tremillon B., 1965. “Les separations par les resines échangeuses d’ions”. Monographie de chimie minérale, Ed. Gauthier-Villar, Paris.

Vanselow A.P., 1932. Equilibria of the base-exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids, and zeolites. Soil Sci. 33, 95-113.

Vasseur G., Djeranmaigre I., Grunberger D., Rousset G., Tessier D., Velde B., 1995. Evolution of Structural and Physical Parameters of Clays During Experimental Compaction. Marine and Petroleum Geology 12, 941-954.

Voegelin A., Vulava V.M., Huhnen F., Kretzchmar R., 2000. Multicomponent transport of major cations predicted from binary adsorption experiments. Journal of Contaminant Hydrology 46, 319-338.

Vulava V.M., Kretzschmar R., Barmettler K., Voegelin A., 2002. Cation competition in a natural subsurface material: prediction of transport behavior. Water Resources Research 38, 71-77.

Vulava V.M., Kretzschmar R., Rusch U., Grolimund D., Westall J., Borkovec M., 2000. Cation competition in a natural subsurface material: modelling of sorption equilibria. Environmental Science and Technology 34, 2149–2155.

White G.N., Zelazny L.W., 1988. Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates. Clays Clay Minerals 36, 141-146.

PARTIE B : Informations administratives

Emmanuel TERTRE, 37 ans.
Marié, 3 enfants (Antoine né le 24/08/2006 ; Maxime né le 05/06/2008 ; Jules né le 31/08/2011).

Maître de conférences (Section 35 des Universités)
Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)
UMR 7285 CNRS - Université de Poitiers
Bâtiment B 8, rue Albert Turpain,
86022 Poitiers cedex
Tel : +33 (0)5 49 45 36 57

Etudes et diplômes :

2007- aujourd'hui: Maître de conférences affecté au Laboratoire d'Hydrogéologie, Argile, Sols et Altérations (HydrASA, UMR CNRS/Université de Poitiers).

2007-2006: Séjour Post-Doctoral, Financement Commissariat à l'Energie Atomique. Laboratoire de Migration des Radionucléides dans l'Environnement (L3MR, Gif sur Yvette). Coll : Drs. C. Beaucaire et J. Ly. *Etudes de la rétention de polluants chimiques et radioactifs sur des assemblages minéralogiques complexes tels que des sols.*

2006-2005: Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) à l'Université de Lille1, au Laboratoire des Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires (PBDS). Colls: Drs. A. Hofmann et M. Dubois. *Construction de modèle thermodynamique pour d'adsorption des terres rares sur un materiau basaltique*.

2005-2002 : Thèse de Doctorat, Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG, Université Toulouse 3). Direction : Drs. G. Berger and S. Castet. Coll : Pr E. Simoni (IN2P3, Orsay). *Etude expérimentale et modélisation thermodynamique de l'adsorption de métaux traces sur des minéraux argileux jusqu'à 150°C.* Spécialité : Géochimie Expérimentale.

2002-2001 : DEA Chimie, Radiochimie et Rayonnements (Mention Bien), Université Paris 11, Orsay.

1999-2001 : CAPES Physique-Chimie – Enseignant titulaire dans le second degré (Bobigny).

1995-1999 : DEUG, Licence & Maitrise Physique-Chimie (Mentions Assez Bien), Université du Mans et de Rennes 1.

Articles publiés dans des revues de Rang A :

1. Lu J., **Tertre E.** & Beaucaire C. (2014). Assessment of a predictive model to describe the migration of major inorganic cations in a Bt soil horizon. *Appl. Geochem., 41*, 151-162. http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.12.009

2. Exbrayat L., Steyer P., Rébéré C., Berzion C., Savall C., Ayrault P., **Tertre E.**, Joly-Polluz G.L. & Creus J. (2014). Electrodeposition of zinc-cerai nanocomposite coatings in alkaline bath. *J. Solid State Electrochem.*, 18, 223-233. http://dx.doi.org/10.1007/s10008-013-2264-3

3. Hubert F., Bihannic I., Prêt D., **Tertre E.**, Nauleau B., Pelletier M., Demé B. & Ferrage E. (2013). Investigating the anisotropic features of particle orientation in synthetic swelling clay porous media. *Clays Clay Miner.*, 61, 397-415.

4. **Tertre E.**, Hubert F., Bruzac S., Pacreau M., Ferrage E. & Prêt D. (2013). Ion-exchange reaction on clay minerals coupled with advection dispersion processes. Application to Na^+/Ca(II) exchange on vermiculite: reactive-transport modeling, batch and mix-flow reactor experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, *112*, 1-19. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.028

5. Reinholdt M.X., Hubert F., Faurel M., **Tertre E.**, Razafitianamaharavo A., Francius G., Prêt P., Petit S., Béré E., Pelletier M. & Ferrage E (2013). Morphological properties of vermiculite particles in size-selected fractions obtained by sonication. *Appl. Clay Sc., 77-78*, 18-32. http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.013

6. Beaucaire C., **Tertre E.**, Ferrage E., Grenut B., Pronier S. & Madé B. (2012). A thermodynamic model for the prediction of pore water composition of clayey rock at 25 and 80°C – Comparison with results from hydrothermal alteration experiments. *Chem. Geol., 334*, 62-76. http://dx.doi.org.chimie.gate.inist.fr/10.1016/j.chemgeo.2012.09.040

7. **Tertre E.**, Beaucaire C. & Page J (2012). Ion exchange model for reversible sorption of divalent metals on a calcite surface – Implications for natural environments. *Environ. Sc. Techn., 46*, 10055-10062. http://pubs.acs.org.chimie.gate.inist.fr/doi/pdf/10.1021/es301535g

8. **Tertre E.**, Ferrage E., Bihannic I., Michot L.J. & Prêt D. (2011) Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na^+ exchange on montmorillonite. Part 2: Understanding the effect of m/V ratio. Implications for pore water composition and element transport in natural media. *J. Colloid Interface Sci., 363*, 334-347. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.003

9. **Tertre E.**, Prêt D. & Ferrage E. (2011). Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na^+ exchange in montmorillonite. Part 1: Chemical measurements, thermodynamic modeling and implications for trace elements geochemistry. *J. Colloid Interface Sci., 353*, 248-256. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.039

10. **Tertre E.**, Beaucaire C., Juery A. & Ly J. (2010). Methodology to obtain exchange properties of the calcite surface - Application to major and trace element: Ca(II), HCO_3^- and Zn(II). *J. Colloid Interface Sci., 347*, 120-126, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2010.03.040

11. **Tertre E.**, Beaucaire C., Coreau N., & Juery A. (2009) Modeling of Zn sorption onto clayey sediments using a multi-site and multi-component ion-exchange model. *Appl. Geochem., 24*, 1852-1861. http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.06.006

12. **Tertre E.**, Hofmann A. & Berger G. (2008). Rare Earth Element sorption by basaltic rock: experimental data and modeling results using the "generalised composite approach". *Geochim. Cosmochim. Acta*, *72*, 1043-1056. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2007.12.015

13. **Tertre E.**, Berger G., Simoni E., Castet S., Giffaut E., Loubet M. & Catalette H. (2006) Europium retention onto clay minerals from 25 to 150°C: experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochim. Cosmochim.* Acta, 70, 4563-4578. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2006.06.1568

14. **Tertre E.**, Castet S., Berger G., Loubet M. & Giffaut E. (2006) Surface chemistry of kaolinite and Na-montmorillonite in aqueous electrolyte solutions at 25 and 60°C: experimental and modeling study. Geochimica & Cosmochimica *Acta, 70*, 4579-4599. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2006.07.017

15. **Tertre E.**, Berger G., Castet S., Loubet M. & Giffaut E. (2005) Experimental study of adsorption of Ni^{2+}, Cs^{+} and Ln^{3+} onto Na-montmorillonite up to 150°C. *Geochim. Cosmochim.* Acta, 69, 4937-4948. http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2005.04.024

Articles soumis dans des revues de Rang A :

1. Robin V., Hebert B., Beaufort D., Sardini P., **Tertre E.**, Descostes M., Regnault O. Occurrence of authigenic beidellite in the Eocene sandy sediments of the Chu-Saryssu basin (Kazakhstan). Soumis à J. Sedim. Research.

Conférences invitées:

1. **Tertre E.** Cation sorption onto clay minerals from 25 to 150°C: experimental measurements, spectroscopic features and thermodynamic modelling. Mainz, Germany, 25-27 September 2009.
2. **Tertre E.** & Berger G. Sorption on clay minerals. Porto Alegre University, Brazil, 15-20 décembre 2003.

Communications nationales ou internationales avec actes:

1. Lu J., Beaucaire C. & **Tertre E** (2013)**.** Predictive model for migration of metallic cations in natural sediments. In proceedings of the fourteenth international symposium of water-rock interaction, WRI 14. Procedia Earth and Planetary Science 7, 529-532. DOI: 10.1016/j.proeps.2013.03.059
2. Robin V., Beaufort D., Sardini P., **Tertre E.**, Descostes M. & Regnault O. Authigenic smectite in the Paleogène sandy sediments of the Chu-Saryssu basin (Kazakhtan). Poster pour la 15ème International Clays Conference, Rio, Brazil,7-11 juillet 2013.
3. Hubert F., Viennet J.C., Caner L., Meunier A., **Tertre E.** & Ferrage, E., Indentification and quantification of complex soil clay mineralogy using Xray diffraction profile modeling on particle-size sib-fractions. Communication orale pour la 15ème International Clays Conference, Rio, Brazil,7-11 juillet 2013.
4. Robin V., Beaufort D., **Tertre E.**, Sardini P., Descostes M. & Regnault O. Argiles des sédiments sableux du bassin du Chu-Saryssu (Kazakhstan) et leur potentiel pour la réhabilitation des sites miniers en fin d'exploitation de l'uranium par « In Situ Recovery » (ISR). Journée de l'Uranium, Orsay, 26-27 Nov. 2012.
5. **Tertre E.**, Beaucaire C. & Page J. Ion exchange model for reversible sorption of divalent metals on calcite. Communication orale pour la Goldschmidt conference, Montreal, Canada, 24-29 juin 2012.
6. Beaucaire C., **Tertre E.**, Ferrage E., Grenut B., Pronier S. & Made B. Clay-rock alteration experiments at 80°C in closed and open conditions : application to the waste storage. Communication orale pour la Goldschmidt conference, Montreal, Canada, 24-29 juin 2012.

7. Beaucaire C., **Tertre E.**, Ferrage E., Grenut B., Pronier S. & Madé B. Hydrothermal alteration experiments at 80°C in support of a thermodynamic model of clayey pore water chemistry. Communication orale pour la réunion du Groupe Français des Argiles, Paris, 10-12 mai 2011.
8. **Tertre E.**, Ferrage E., Bihannic I., Michot L.J. & Prêt D. Influence of the ionic strength and solid/solution ratio on Ca(II)-for-Na^+ exchange on montmorillonite : implications for pore water composition and element transport in natural media. Communication orale pour la réunion du Groupe Français des Argiles, Paris, 10-12 mai 2011.
9. Prêt D**.**, Sammartino S., Faurel M., Ferrage E., Pelletier M., Bihannic I., **Tertre E**., & Villiéras F. X-ray tomography and impregnation methods to analyze pore space heterogeneities at the hydrated state. Workshop of the Nuclear Energy Agency « Clays under Nano- to Microscopic resolution ». Conférence invitée, Karlsruhe, 6-8 septembre 2011.
10. **Tertre E.**, Pacreau M., Bruzac S., Ferrage E. & Pret D. Transport and ion exchange between Na^+ and Ca^{2+} in vermiculite: modelling of experimental data obtained for static and stirred flow-through reactor methods. Communication orale pour la Goldschmidt conference, Knoxville, USA, 14-18 juin 2010.
11. Prêt D., Faurel M., Ferrage E., Pelletier M., Bihannic I., **Tertre E.** & Hubert F. Influence de l'hydratation sur l'organisation multi-échelle du réseau poreux et du squelette minéral des argiles gonflantes. Conférence invitée (45 min), 10ème Journées d'Etude sur les Milieux Poreux (JEMP), Nancy, 20-21 Octobre 2010.
12. Beaucaire C., **Tertre E.**, Coreau N., Juery A. & Legrand S. A multi site exchange model to predict contaminants sorption in sediments. Communication orale pour la Goldschmidt conference. Vancouver, Canada, 13-18 juillet 2008.
13. **Tertre E.**, Ly J. & Beaucaire C. A method to quantify reversible ion exchange processes in sorption studies: application to $H^{14}CO_3$ and ^{45}Ca onto calcite. Poster, Réunion des Sciences de la Terre, Nancy, France, 21-24 avril 2008.
14. **Tertre E.**, Coreau N., Juery A. & Beaucaire C. Modeling of Zn sorption onto clayey sediments using a multi-site and multi-componant ion-exchange model. Poster pour la Goldschmidt conference, Cologne, Germany, 19-24 aout 2007.
15. Ly J., **Tertre E.**, Beaucaire C. & Mevellec V. Is there a reversible step in 45Ca sorption onto pure calcite? Poster pour la Goldschmidt conference, Cologne, Germany, 19-24 aout 2007.
16. Castelin T., **Tertre E**. & Dubois M. Lithium sorption on oceanic sediments: a processus to equilibrate lithium mass balance calculation? Poster, Réunion des Sciences de la Terre, Dijon, France, 4-8 décembre 2006.
17. **Tertre E.,** Berger G., Castet S., Loubet M., Giffaut E., Simoni E. & Catalette H. Temperature effect on sorption of cations onto clay minerals: complexation modeling and experimental measurements up to 150°C. Communication orale pour la 13ème International Clays Conference, Tokyo, Japan, 21-28 aout 2005.
18. **Tertre E**., Berger G., Castet S., Loubet M. & Giffaut E. Experimental and modeling sorption of cations onto clays minerals up to 150°C. Communication orale pour Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement conference, Tours, France, mars 2005.
19. **Tertre E.,** Berger G., Castet S., Loubet M., Giffaut E., Simoni E. & Catalette H. Temperature effect on sorption of cations onto clay minerals: complexation modelling and experimental measurements up to 150°C. Poster pour Migration conference, Avignon, France, 18-23 septembre 2005.
20. **Tertre E**., Berger G., Castet S., Loubet M. & Giffaut E. Experimental study of adsorption of Ni^{2+}, Cs^+ and Ln^{3+} onto Na-montmorillonite up to 150°C. Poster pour la Goldschmidt conference, Copenhagen, Denmark, 5-11 juin 2004.

Encadrement doctoral et scientifique:

Co-encadrements de thèse :

2009-2012 : Encadrement à **30%** de la thèse de M. Faurel (Co direction avec A. Meunier (10%), D. Prêt (30%) et E. Ferrage (30%) de l'IC2MP de Poitiers) : Sujet financé par la Région Poitou-Charentes et intitulé «Conception et mise en place d'expériences de diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes». Rattachement à l'Ecole Doctorale Gay Lussac de l'Université de Poitiers. **Thèse soutenue** le 19 décembre 2012.
Un article **publié** dans Applied Clay Science. Financement de l'accompagnement de thèse : **ANR Jeune Chercheur POROUSCLAY**.

2010-2013 : Encadrement à **50%** de la thèse de J. Lu (Directeur : C. Beaucaire, IR HDR au CEA Saclay). Thèse CEA intitulée « Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans des sédiments naturels ». Rattachement à l'Ecole Doctorale Gay Lussac de l'Université de Poitiers.
Un acte de congrès publié pour la conférence « Water Rock Interaction » à Avignon, France, Juin 2013. Une publication dans Applied Geochemistry. **Thèse soutenue** le 6 novembre 2013.

2011-2014 : Encadrement à **50%** de la thèse en co-tutelle avec La Thaïlande de L. Aung (Directeur Français : S. Petit, IC2MP Poitiers). Titre de la thèse: « Effect of physical/thermal and chemical activation of kaolin on bleaching of rice bran oil ». Rattachement à l'Ecole Doctorale Gay Lussac de l'Université de Poitiers.

2013-2016 : Encadrement à **50%** de la thèse de V. Robin (Directeur: P. Sardini, IC2MP Poitiers). Titre de la thèse: « Etude de la stabilité des minéraux argileux en contexte de réhabilitation de site d'exploitation minière d'uranium par In Situ Recovery (ISR) ». Bourse CIFRE AREVA/IC2MP et Rattachement à l'Ecole Doctorale Gay Lussac de l'Université de Poitiers. Financement de l'accompagnement de thèse : Contrat AREVA (2013/2016).

2013-2016 : Encadrement à **45%** de la thèse de L. Dzene (Co-direction avec S. Petit (10%) et E. Ferrage (45%) de l'IC2MP de Poitiers). Sujet financé par la Région Poitou-Charentes et intitulé: « Influence de la taille et de la morphologie sur la réactivité de minéraux argileux gonflants». Rattachement à l'Ecole Doctorale Gay Lussac de l'Université de Poitiers. Financement de l'accompagnement de thèse : Contrat EDF (2013/2016) et projet PRES 2013/2015.

Encadrement d'étudiants en Master et Licence:

Fév. 2013/Aout 2013 : Encadrement à **50%** d'A. Graulout (Master 2) avec J. Labanowski (IC2MP, Equipe Chimie de l'Eau, Poitiers). Titre : « Caractérisation des matières en suspension des eaux des circuits de refroidissement de centrales nucléaires ». Financement du stage par un contrat EDF.

2009-2012 : Quatre stagiaires de Licence « Terre et Environnement » de 3ème année sur des sujets Géosciences : S. Bruzac, M. Pacreau, C. Bernadeau et H. Petit.

Fév. 2008/Juillet 2008 : Encadrement à **50%** de M. Faurel (Master 1) avec D. Prêt (IC2MP, Poitiers). Titre : «Influence des mécanismes d'échange ionique sur le gonflement de monocristaux de vermiculite ». Sujet intégré au GDR FORPRO 2008/2010.

Examinateur à des jurys de thèse:

- Thèse de Zhenxuan Li soutenue le 27 sept. 2010 à l'Université de Lille 1. Titre: Etude de la sorption du cadmium et du malonate sur la calcite – effets synergiques en système ternaire.
- Thèse de Mariem Ghayaza soutenue le 24 fév. 2012 à l'Université d'Orléans. Titre: Réactivité argiles-polluants métalliques: simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets.
- Thèse de Michael Faurel soutenue le 19 décembre 2012 à L'Université de Poitiers. Titre : Conception et mise en place d'expériences de diffusion de l'eau et de solutés dans des milieux poreux modèles d'argiles gonflantes.
- Thèse de Jun Lu soutenue le 6 novembre 2013 à l'Université de Poitiers. Titre : Développement de modèles prédictifs décrivant le couplage chimie-transport dans des sédiments naturels.

Participation à des comités de pilotage de thèse :

- Thèse de Gabrielle Bordelet effectuée au CEA de Saclay portant sur les propriétés d'adsorption de tourbe. Université d'Evry. Directeurs de thèse : C. Beaucaire (CEA Saclay) et M. Descostes (AREVA Mines La défense).
- Thèse de Jean Christophe Viennet effectuée à l'IC2MP de Poitiers et l'INRA de Nancy. Contribution des fractions fines d'argiles aux flux d'altération pour la nutrition des arbres forestiers. Directeurs de thèse : A. Meunier, F. Hubert (IC2MP Poitiers) et M.P. Turpault (INRA Nancy).

Responsabilités scientifiques et administratives :

- Animateur de l'axe thématique transversal « Eaux et Géosystèmes » de l'IC2MP (UMR 7285) de l'Université de Poitiers (Co-animation avec J. Labanowski, CR CNRS) (2012-…).
  Voir page du site web de l'IC2MP : http://ic2mp.labo.univ-poitiers.fr/spip.php?article149&lang=fr
- Membre élu du conseil de l'UFR Sciences Fondamentales et Appliqués de l'Université de Poitiers (2013-…).
- Membre élu de la commission d'expert scientifique de la section 35 de l'Université de Poitiers (2009-…).
- Titulaire de la prime d'excellence scientifique (2013-XXX).

Responsabilités ou co-responsabilité de projets/contrats:

Projet PRES (2013/2014, **responsable du projet)** : « Nanoparticules en suspension : Influence des paramètres milieux (forces ioniques, pH, surfactants) sur les conditions de stabilité. Financement accordée par le PRES Limousin-Poitou-Charentes. Collaboration avec le LASIE de La Rochelle : J. Creus.

Contrat AREVA (2013-2016, **co-responsable du contrat** avec D. Beaufort/P. Sardini) : Etude de la stabilité des minéraux argileux en contexte de réhabilitation de site d'exploitation minière d'uranium par In Situ Recovery (ISR). Correspond au contrat d'accompagnement de la thèse CIFRE de V. Robin. Collaboration avec AREVA La Défense : M. Descostes/O. Regnault.

Contrat AREVA (2012-2013, **responsable du contrat**): « Caractérisation et propriétés des minéraux détritiques de différents horizons de la Tourbe des Sagnes (Limousin) ». Collaboration avec AREVA La Défense : M. Descostes/V. Phrommavanh.

Contrat EDF (2012/2013, **responsable du contrat**) : « Caractérisation des matières en suspension des eaux des circuits de refroidissement de centrales nucléaires ». Contribue au contrat d'accompagnement du stage de M2 d'A. Graulout. Collaboration avec EDF Chatou : S. Rapenne/M. Lorthioy.

Contrat CEA (2012-2014, **responsable du contrat**): « Caractérisation et propriétés des phases néoformées lors de l'altération hydrothermale d'argilites à 80°C ». 1 article publié, 1 article en préparation. Collaboration avec le CEA de Saclay : C. Beaucaire/V. Blin.

Projet ANR Jeunes Chercheurs POROUSCLAY (2009-2013) dirigé par E. Ferrage (IC2MP Poitiers): Etude multi-échelle des propriétés structurales et dynamiques de l'eau et des ions dans les milieux poreux de smectite. **Responsable du work-package** « Influence of geometrical water confinement of ionic exchange processes ». Collaboration avec le LEM de Nancy : L.J. Michot/I. Bihannic. 4 articles publiés (dont 3 en premier auteur), 1 article soumis.

Projet GDR FORPRO (2008-2010, participation au projet dirigé par D. Prêt) : Influence de l'hydratation sur l'organisation multi-échelle du réseau poreux et du squelette minéral des argiles gonflantes. Collaborations avec l'ISTerre de Grenoble et le LEM de Nancy.

Enseignements :

Responsabilité en enseignements :

2009- aujourd'hui : Responsable pédagogique de la troisième année de la Licence « Terre et Environnement » de l'Université de Poitiers.

2012-aujourd'hui : Responsable du module « Structures et interactions Eau-Roche à petite échelle » du Master 2 « Hydrogéologie et Transferts » de l'Université de Poitiers.

2009-aujourd'hui : Co-Responsable du module « interface between clay minerals and aqueous solutions" au sein de l'International Master in Advanced Clay Science (IMACS labellisé Erasmus Mundus) et du Master National Argiles de l'Université de Poitiers.

Service complet assuré depuis 2007 excepté en 2009/2010, 2010/2011 et 2011/2012 où pour ces trois années universitaires, j'ai bénéficié d'un quart de décharge de part ma participation à l'ANR Jeune Chercheur POROUS CLAY portée par E. Ferrage (IC2MP Poitiers).

Le tableau ci dessous reporte mes principales activités d'enseignements réalisées à l'Université de Poitiers depuis 2012 :

niveau	UE	Activités d'Enseignements
Licence 3ème année « Terre et Environnement »	Sciences du sol	CM /TD: Minéralogie des phyllosilicates, formation des argiles des sols, thermodynamique et cinétique associées à la formation de ces minéraux, propriétés des minéraux argileux. TP : Mesure de capacité d'échange et de solubilité des minéraux en solution aqueuse
Licence 3ème année « Terre et Environnement »	Cristallochimie /Géochimie	CM /TD: Introduction aux interactions fluides roches, géochimie des systèmes karstiques, classifications géochimiques des éléments. TP : solubilité et précipitation de la silice amorphe, étude du système carbonate en régime ouvert à l'atmosphère ou non.
1ème du Master National Argiles et IMACS.	"interface between clay minerals and aqueous solutions"	CM /TD: Introduction à la chimie des colloïdes, processus d'adsorption, modélisation d'échange d'ions. TP : mesures d'isothermes d'adsorption, de potentiel zêta et titrage acide/base d'oxy-hydroxyde de fer.

1ème du Master « Hydrogéologie et transfert »	Stages Terrain	TP : stage de 2.5 jours sur la mesure de conductivité hydraulique et de cartographie des sols
2ème année du Master « Hydrogéologie et transfert »	Structures et interactions Eau-Roche à petite échelle	CM /TD: Rappels de thermodynamique, spéciation aqueuse, solubilité des minéraux et diagrammes de Korjinski. TP : utilisation de codes géochimiques (CHESS®, Pheeqc®)