



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET**  
**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**  
**DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES**



**MEMOIRE**  
*pour obtenir le diplôme de*  
**MAGISTER**

*Spécialité : Chimie des solides divisés*

*Thème*

*Étude des propriétés physico-chimiques  
de bentonites homoioniques pour le  
conditionnement des déchets liquides*

Soutenue le : 24/12/2006

*Présenté par :*

**BENZERROUK Leila**

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET**  
**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**  
**DEPARTEMENT DE SCIENCES EXACTES**

**MEMOIRE**  
*pour obtenir le diplôme de*  
**MAGISTER**

*Spécialité : Chimie des solides divisés*

*Thème*

*Étude des propriétés physico-chimiques  
de bentonites homoioniques pour le  
conditionnement des déchets liquides*

*Présenté par :*

**BENZERROUK Leila**

Sous la direction de Mr : A. SASSI

Soutenu publiquement devant le jury :

**Président : Mr. M.RAHMOUN**

Professeur à l'Université Ibn khaldoun

**Examineurs :**

**Mr : H.Belarbi**

Professeur à l'Université Ibn khaldoun Tiaret

**Mr : M.HAOUZI**

Professeur à l'Université Ibn Khaldoun Tiaret

**Rapporteur :**

**Mr : A. SASSI**

Chargé de cours à l'Université Ibn khaldoun Tiaret

## Remerciements

Au moment d'exposer le résultat de trois années de travail, il m'est particulièrement agréable d'adresser ici, mes remerciements d'abord au bon dieu ensuite à tous ceux qui y ont contribué d'une façon ou d'une autre.

- le mémoire a été réalisé au sein de l'Institut des Sciences exactes d'université IBN KHALDOUN (Tiaret) dirigé par Dr **SASSI.A.** chargé de cours. Je lui adresse mes premiers remerciements, d'abord d'avoir bien voulu diriger ma recherche et m'a confié un sujet d'étude particulièrement intéressant. Je tiens à lui adresser ma profonde reconnaissance.
- Je remercie particulièrement Monsieur **RAHMOUN.M**, professeur à l'université Ibn Khaldoun de tiaret et le directeur de laboratoire de synthèse et catalyse qui a accepté de présider le jury et surtout pour le temps qu'il a accepté de consacrer aux nombreux problèmes qui se sont posés tout au long de ce travail, parfois désagréables et très administratifs. Un grand merci pour la grande disponibilité qu'il a manifesté en permanence.
- Je remercie très vivement Monsieur **BELARBI.H**, Professeur à l'Université De TIARET, et responsable du magister option « chimie du solide divisé », qui a bien voulu accepter d'être examinateur de ma thèse et de participer au jury. Je le remercie sincèrement.
- Je suis très honorée que **M.HAOUZI**, professeur de physique d'être un examinateur et de participer au jury. Un grand merci.
- Mes vifs remerciements vont également à monsieur **A.Dellal**, maître de conférences et Directeur du laboratoire de Recherche à l'Institut des sciences agronomiques, d'avoir accepté d'effectuer des analyses au sein de son laboratoire
- Les messieurs très sympathiques **ABDALLI.K.** chargé de cours à l'Institut de génie civil à BAB EZZOUAR, et **H.SMAIL** maître de conférence et responsable du labo de synthèse organique et catalyse et mademoiselle **wardia**, technicienne du laboratoire que j'ai pu rencontrer pendant ma thèse. Elle a réalisé l'ensemble des observations aux analyses IR de mon matériau.
- Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur **KARAS.AEK**, Pour l'aide irremplaçable qu'il m'a apporté, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

- Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du laboratoire de chimie(Département de Sciences Exactes) de l'université Ibn Khaldoun Tiaret, de m'avoir aidé à la réalisation d'une partie de ce travail.
- Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont permis de passer des bons moments partagés dans nos recherches , je pense plus particulièrement aux exposés de monsieur Rahmoun, les séminaires en compagnie de **T.BOUMETHRED** et **K.FETTOUHI** sans oublier le phénomène de **J.BOUNOUA**.
- Une page ne serait pas suffisante pour exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes que j'ai côtoyées au cours de ces trois années. Qu'elles sachent que je leur dois beaucoup et qu'elles considèrent ce document comme un témoignage de reconnaissance.

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

- mille pensées très affectueuses pour mes proches ainsi que pour ma généreuse belle famille.
- Mon amour sans conditions pour mon amoureux.....

## **DEDICACE**

**A la mémoire de mon père**

**A la mémoire de mon grand père**

**A la mémoire de l'inoubliable DJAAFRI AMIRA**

**A ma très chère mère**

**A mes frères et sœurs**

**A mon cher époux**

A tous ceux que je porte dans mon cœur et surtout KHATHIR et ses deux petits anges, FARID et sa petite DIDOU, KHALED et son petit garçon ALYAN ainsi que sa maman, FARIDA et sa toupie SAMIR et sans oublier bien sur les quatres papillons: nounoukh, bahana,koyo et la petite lizou. Que dieu les garde.

## Résumé

Nous avons préparé deux bentonites homoioniques échangées au sodium puis au calcium ; les caractérisations (RX et IR ) rendent bien compte des résultats de ces échanges.

Nous avons ensuite étudié les interactions eau- argile par mesure de la conductivité pour mettre en évidence les mécanismes d'hydratation des bentonites et l'influence des cations échangeables ceci constitue un apport pour l'étude des propriétés de surface de ces matériaux.

Les mesures de surfaces spécifiques et de la CEC par le bleu de méthylène et l'éthylène glycol offrent des résultats comparables à ceux obtenus par d'autres méthodes ; nous avons testé ces matériaux pour la solidification et le conditionnement des déchets liquides dans un procédé facilement exécutable à l'échelle de laboratoire ; le malaxage à l'argile et à un liant confère au produit une résistance remarquable en tant que barrière de stockage.

**Mots clefs** : Bentonite, polluant, piégeage, matière organique, adsorption, solidification, déchets liquides

## ABSTRACT

We have prepared two homoionic bentonites exchanged with sodium then with calcium; the characterizations (X-ray and IR) well testify these exchanges results.

We have then studied water clay interactions by measuring the conductivity to put into evidence bentonites hydration mechanisms and the influence of the exchangeable cations. this constitutes a step to study the surface properties of these materials.

The measures of Specific area and the CEC by the methylene blue and the ethylene glycol offer results comparable with those obtained by other methods; we have tested these materials for the solidification and the conditioning of liquid waste in an easy executable process on the laboratory scale; the clay malaxing and a binder impart on the product a remarkable resistance as a barrier of storage.

Key words: bentonite, pollutant, trapping, organics compounds, adsorption, Solidification, liquids wastes.

## Liste des tableaux

<b>Page</b>	<b>N°</b>	<b>Titre</b>
<b>Chapitre I</b>		
7	I.1	Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1
<b>Chapitre II</b>		
31	II.1	Les normes de quelques ions métalliques
34	II.2	Paramètres caractéristiques des lixiviats
<b>Chapitre III</b>		
50	III.1	Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques
<b>Chapitre IV</b>		
51	IV.1	Composition chimique de l'argile de Maghnia
51	IV.2	Composition chimique de l'argile de M'zila
55	IV.3	Résultats de l'analyse par RX pour argile brute
57	IV.4	Résultat de l'analyse par RX pour bentonite purifiée
59	IV.5	Regroupe les principales raies de la phase argileuse
68	IV.6	Adsorption de BM sur la bentonite de Maghnia
72	IV.7	Mesures physico-chimiques d'un rejet urbain de Tiaret



74 IV.8 Etude comparative par lixiviation du produit  
brut et malaxé

## Liste des figures

<b>Page</b>	<b>N°</b>	<b>Titre</b>
<b>Chapitre I</b>		
2	I.1	La couche tétraédrique
3	I.2	La couche octaédrique
4	I.3	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates
5	I.4	Représentation d'un feuillet d'une Kaolinite
6	I.5	Représentation d'un feuillet d'une smectite
6	I.6	Représentation d'un feuillet d'une Illite
9	I.7	Représentation schématique de la couche interfoliaire
15	I.8	Gonflement de la montmorillonite de Wyoming
24	I.9	Représentation de la double couche
25	I.10	Représentation schématique de la distribution des ions dans la double couche suivant les trois théories

## **Chapitre III**

- 41**    **III.1**    Type de surfaces des argiles
- 45**    **III.2**    Détermination de la surface spécifique des argiles par adsorption d'éthylène glycol
- 46**    **III.3**    Classification d'Atterberg
- 49**    **III.4**    Cation de bleu de méthylène
- 50**    **III.5**    Complexation de la montmorillonite par bleu de méthylène dans différentes conditions

## **Chapitre IV**

- 54**    **IV.1**    Protocole à suivre pour un échange sodique et un échange calcique
- 56**    **IV.2**    Spectre DRX de la bentonite naturelle
- 58**    **IV.3**    Spectre DRX pour bentonite purifiée et sodée
- 61**    **IV.4**    Spectre IR de la bentonite naturelle
- 63**    **IV.5**    Spectre IR de la bentonite purifiée et sodée
- 65**    **IV.6**    Variation de la conductivité en fonction de la pression relative de vapeur d'eau de la

- bentonite sodique à différentes fréquences de mesure
- 66 IV.7** Variation de la conductivité en fonction de la pression relative de vapeur d'eau de la bentonite calcique à différentes fréquences de mesure
- 67 IV.8** Quantité de BM adsorbée en fonction de la quantité de BM ajoutée par Mont-Na
- 67 IV.9** Quantité de BM adsorbée en fonction de la quantité de BM ajoutée par Mont-Ca
- 68 IV.10** Isotherme d'adsorption de BM par bentonite de Maghnia
- 69 IV.11** Isotherme d'adsorption de  $[Hg^{+2}]$  sur le système bent-sol à différents Ph
- 70 IV.12** Isotherme d'adsorption de  $[Pb^{+2}]$  sur le système : 1-bent-sol  
2- bent-naturelle
- 73 IV.13** Résistance à la compression d'échantillon malaxé à différents taux de ciment

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I. Généralités sur les argiles

I-1. Introduction

I -2. Minéralogie, structure et propriété chimiques des argiles

I -2.1. Minéralogie et cristallographie des argiles

I -2.2. Types structuraux et classification des argiles

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

I-2.3.1 Généralités

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

I -3. Organisation texturale des matériaux argileux

I -3.1. Organisation de la phase solide

I -3.1.1. Définitions

I -3.1.1-a. Les feuillets

I -3.1.1-b. La particule

I -3.1.1-c. L'agrégat

I-3.2. Les différents types d'eau

I-4. Hydratation des matériaux argileux

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

I-4.2. Rôle des cations échangeables

I-5. Propriétés macroscopiques

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

I-5.2. propriétés hydrauliques

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

I-5.2.1-a. Minéralogie

I-5.2.1-b. Valence du cation

I-6. Relations texture du matériau-propriétés macroscopique

I-7. Rétention des métaux par les argiles

I-7.1.1. Influence du pH

I-7.1.2. Cinétique de fixation

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

I-7.2.1-a Isotherme d'adsorption de Freundlich

- I-7.2.1-b. Isotherme d'adsorption de Langmuir
- I-7.3. Modèle d'échange ionique: aperçu général
- I-7.4. Modèle de complexation de surface
- I-7.5. Théorie de la double couche diffuse

## **CHAPITRE II. POLLUTION DES EAUX**

- II.1. Introduction
- II.2. l'eau et la pollution
  - II.2.1. Caractéristique naturelle
  - II.2.2. l'eau et la pollution
- II.3. définition
- II.4. Les causes de pollution
- II.5. L'évolution des causes
- II.6. Eaux résiduaires
  - II.6.1. Classification des eaux résiduaires
    - II.6.1.1. Les eaux résiduaires urbaines :
      - II.6.1.1-a les eaux usées domestiques
      - II.6.1.1-b les eaux usées de ruissellement
      - II.6.1.1-c les eaux usées industrielles
- II.7. Les types de pollution
  - II.7.1. pollution physique
    - II.7.1.1 pollution mécanique
    - II.7.1.2. pollution thermique
    - II.7.1.3. Pollution radioactive
  - II.7.2. Pollution chimique :
    - II.7.2.1. pollution par les micropolluants
    - II.7.2.2. pollution microbiologique
  - II.7.3. pollution organique
  - II.7.4. pollution inorganique
- II.8. pollution par les métaux lourds
  - II.8.1. les normes de quelques métaux lourds
  - II.8.2. origine de la pollution métallique
- II.9. limitation des pollutions
- II.10. Définition et origine des polluants

II.10.1. Matière en suspension ( MES)

II.10.2. Matière organique

II.10.3. Produits azotés

II.10.4. Le lixiviat

II.11. Dépollution des eaux

II.11.1. Epuration biologique

II.11.2. Techniques membranaires

II.11.3. lagunage

II.12. Epuration physicochimique

II.12.1. la distillation

II.12.2. Osmose inverse

II.12.3. Ozonation

II.12.4. L'adsorption

### **CHAPITRE III. Techniques et méthodes de caractérisation**

III.1. Introduction

III.2. Caractérisation minéralogique des phases phylliteuses

III.2.1. Détermination des phases phylliteuses par la Diffraction des Rayons X

III.2.2. Spectroscopie infra rouge

III.3. Analyse thermique

III.3.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

III-3.2. Analyse thermogravimétrie (ATG)

III.4. Analyse volumétrique

III.5. Détermination des surfaces spécifiques

III.5.1. Mesure de la surface spécifique par adsorption d'éthylène glycol.

III.6. Analyse chimique

III.7. Analyse granulométrique

III.8. Analyse minéralogique

III.8.1. Test au KCl

III.8.2. Gonflement aux polyalcools

III.8.3. Test de HOFFMAN Klemen

III.9. Hydratation de la bentonite par mesure de conductivité

III.10. Mesure de la capacité d'échange cationique CEC

III.10.1. Echange par l'ion cobaltihexamine

III.10.2. Méthode au bleu de méthylène

## **CHAPITRE IV. Résultats et discussions**

IV.1. introduction

IV.2. caractérisation physicochimique des bentonites

IV.2.1. caractérisation du matériau à l'état initial

IV.2.1.1. Origine

IV.2.1.2. Composition chimique

IV.2.2. Purification des échantillons en vue de leur étude minéralogique

IV.2.3. Diffraction des rayons X pour argile brute

IV.2.4. Diffraction des rayons X pour argile purifiée et sodée

IV.2.5. Spectroscopie infra rouge pour argile brute

IV.2.6. Mesure de l'acidité

IV.2.7. Spectroscopie infra rouge pour argile purifiée et sodée

IV.3. Etude de l'hydratation des bentonites échangées aux Na et Ca par mesure de la conductivité.

IV.4. mesure de CEC et les surfaces spécifiques ( méthode colorimétrique au bleu de méthylène)

IV.5. rétention du plomb et du mercure

IV.5.1. Isotherme d'adsorption du plomb sur la bentonite

IV.5.2. Isotherme d'adsorption du mercure sur la bentonite

IV.6. Mesure de DBO5 et DCO sur des eaux polluées

IV.6.1. Mesure de la demande biochimique en oxygène

IV.6.2. Mesure de la demande chimique en oxygène

IV.7. action des bentonites préparées et la solidification des déchets liquides

IV.7.1. Introduction

IV.7.2. Procédé de solidification

Conclusion générale

Références bibliographiques



## I-1. Introduction

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

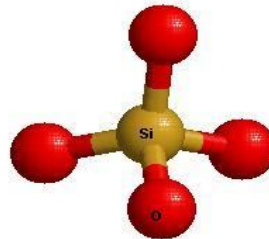
Donc, par leur fort potentiel de gonflement, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions, les bentonites à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets. (Shackelford et Al, 2000 ; Egloffstein, 2001).

## I-2. Minéralogie, structure et propriétés chimiques des argiles

### I-2.1. Minéralogie et cristallographie des argiles

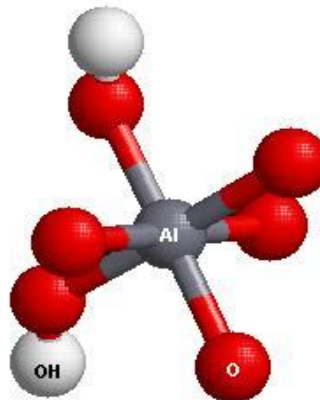
Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique;



**Figure I.1 la couche tétraédrique**

- La couche octaédrique.



**Figure I.2 la couche octaédrique**

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches (Figure I.3).

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>) et tétraédriques O<sup>2-</sup> (Caillère et Al, 1982).

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

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

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

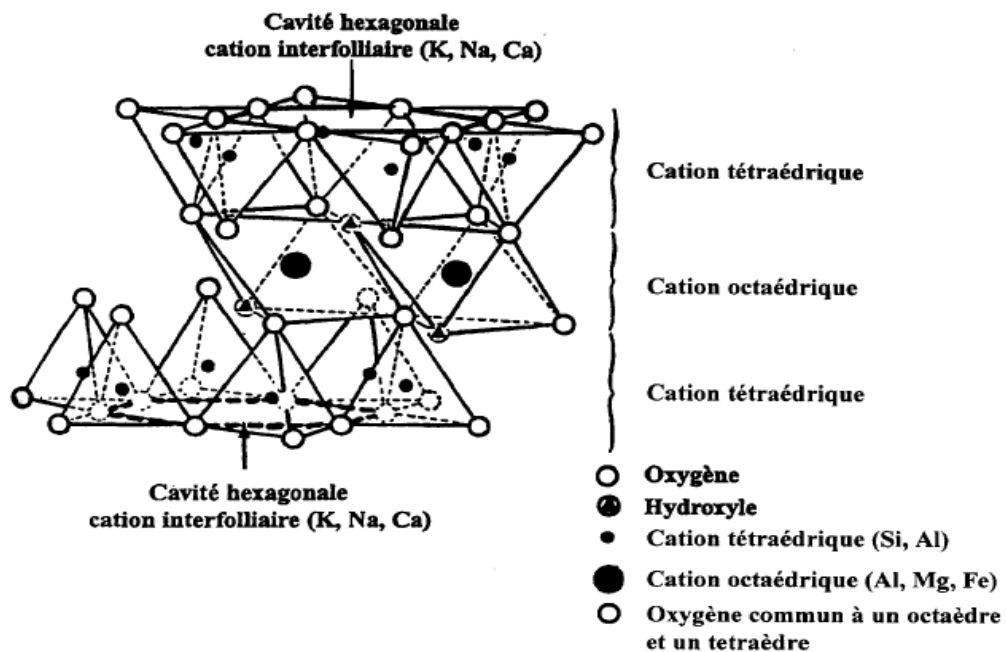


Figure I.3 Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

## I-2.2. Types structuraux et classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

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

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

**Minéraux à 10Å** :Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche

octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10Å.

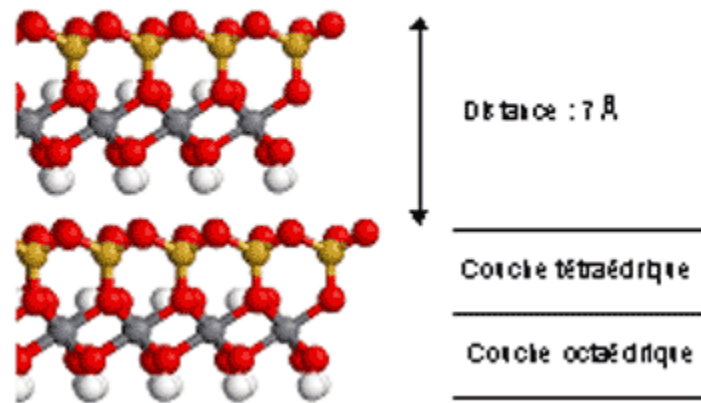
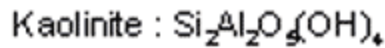
**Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires

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

Les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites.

**Kaolinite** : dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(Si_2)(Al_2)O_5(OH)_4$  par demi-maille (Pédro, 1994).  
Figure I.4.

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets. La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

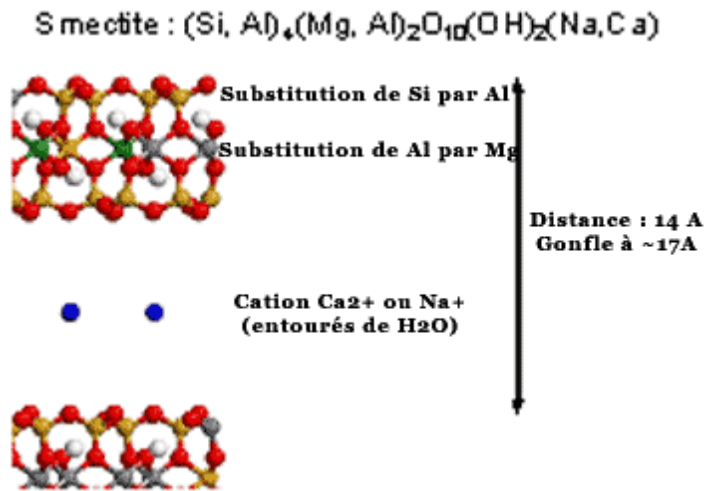


**Figure I.4 représentation d'un feuillet d'une kaolinite**

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

Figure I.5.

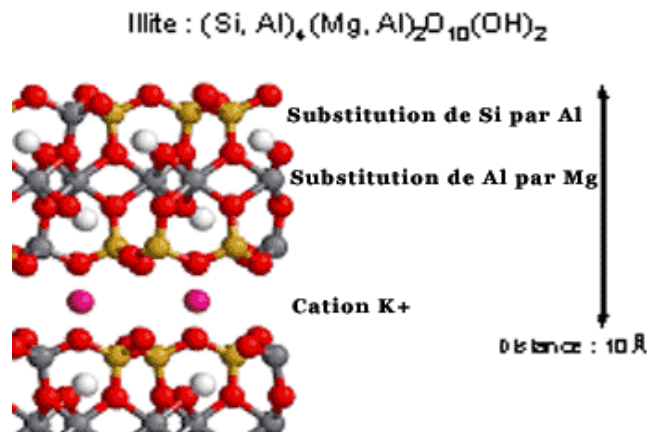
A titre d'exemple, la montmorillonite est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique.



**Figure I.5** représentation d'un feuillet d'une smectite

**Illite** : comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires. Figure I.6

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



**Figure I.6** représentation d'un feuillet d'une illite

**Tableau I-1 Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1**

feuille	Charge Par maille	Diocatédrigue	Triocatédrigue
1:1	0	Kaolinite $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Antigorite $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\neq 0$		Berthierines $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}^{+2}_{6-x}\text{M}^{+3}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\neq 0$	Pyrophyllite $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Talc
2:1		SMECTITES	
	0.4 à 1.2	<b>Montmorillonite</b> $(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_y$ Beidellite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_x$	Hectorite $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}^+_y$ Saponite $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4,$ $\text{M}^+_x$
	1.2 A 1.8	Illites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}^{+2}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}^{+}_{x+y}$	Vermiculites $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}^{+3}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}^{+}_{x-y}$
	2	Micas	
		Muscovite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{K}^+_2$	Phlogopite $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{K}^+_2$
	4	Margarite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{Ca}^{+2}_2$	Clintonite $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2,$ $\text{Ca}^{+2}_2$

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

#### ***I.2.3.1. Généralités***

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

- Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van der Waals dans le cas des minéraux 2:1 type talc ou pyrophyllite .
- Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique . Ces cations peuvent être soit «secs» soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ .(Pédro, 1994).

#### ***a-Phyllosilicates non-expansibles***

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

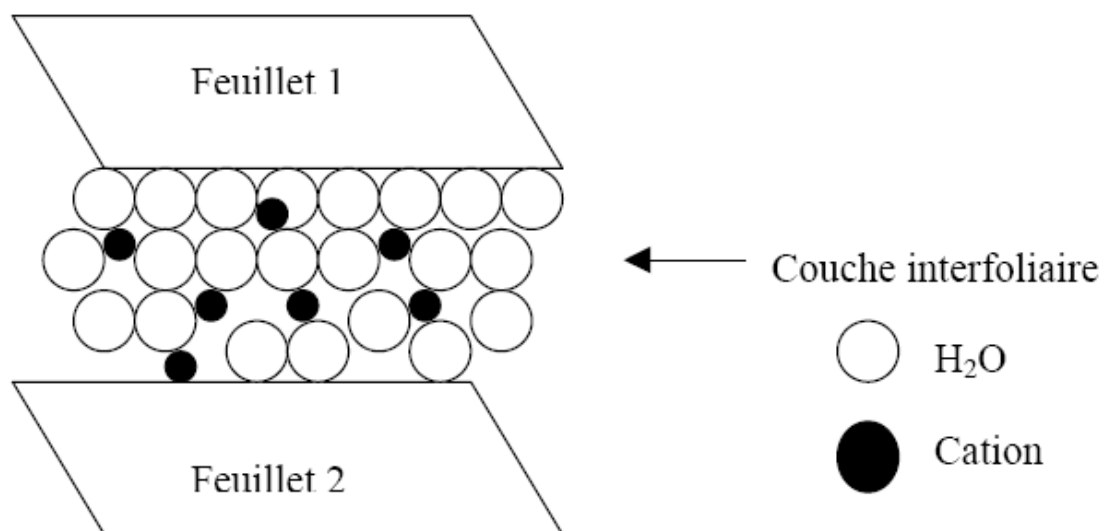
#### ***b-Phyllosilicates expansibles***

Dans ce cas les cations compensateurs sont hydratés et la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourt à leur écartement. On parle alors de minéraux expansibles. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations



interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (Figure I.7).

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



**Figure I.7. Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés.**

#### 1.2.3.2. La CEC: Origine et méthodes de mesures

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

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

- **Les phénomènes de bordure (CEC externe) :**

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

- **Mesures de la CEC**

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

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

1. Le pH peut être fixé à une valeur arbitraire qui est généralement pH 7. L'abaissement ou l'élévation du pH nécessite alors l'introduction d'un acide ou d'une base dans la suspension. Le cation choisi comme témoin est alors mis en compétition plus ou moins poussée avec le cation de l'acide ou de la base (généralement  $H^+$  ou  $Na^+$ ). Le risque est donc d'engendrer une diminution de la quantité de cation témoin fixé, et de sous-estimer la CEC.

2. Le pH est fixé à une valeur particulière correspondant soit au point de charge nulle, soit au point isoélectrique.

3. Le pH n'est pas imposé. La mesure est réalisée à pH non fixé. Ce dernier dépendra de la solution utilisée pour la mesure et de l'argile étudiée (effet tampon caractéristique de chaque famille d'argile). L'inconvénient de cette méthode est que le

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

B) Le second point problématique lors de la mesure de la CEC est le choix du cation témoin.

Une revue rapide de la littérature montre que ce choix est très vaste et qu'un grand nombre de cations ont déjà été proposé pour servir d'indicateur.

Ces cations ont été utilisés sous forme non complexée tels que le calcium, le sodium, le potassium, le magnésium, le baryum, l'ammonium, mais également sous forme de complexes organiques, tels que l'acétate d'ammonium, l'argentthiourée, la cobaltihexamine, ou encore l'éthylènediamine de cuivre, ou des ions alkylammonium.

Les CEC mesurées sur un même échantillon avec différents cations témoins, peuvent varier de façon très significative.

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

### ***1.3. Organisation texturale des matériaux argileux***

Grâce à l'utilisation de techniques expérimentales, les différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, définissant, aussi, différents types de porosité.

#### ***1.3.1. Organisation de la phase solide***

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

##### ***1.3.1.1. Définitions***

###### ***1.3.1.1-a. Les feuillets***

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique,

l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Séparés les uns des autres par une quantité d'eau variable, ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices que nous appellerons particules.

###### ***1-3.1.1-b. La particule***

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

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

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

La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale dans le plan *ab*, est particulièrement importante.

Si nous restons limité à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique au Rayons X des réflexions 001, à une dizaine de feuillets .

### **I.3.1.1-c. L'agrégat**

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

Le dernier niveau d'organisation est constitué par les super-agrégats, où se regroupent les agrégats. Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature du matériau considéré, l'organisation sera plus ou moins poussée. Il en résulte différents types de structuration.

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

### I.3.2. Les différents types d'eau

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

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

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

- L'eau capillaire située dans les espaces interparticulaires des argiles partiellement saturées Elle coexiste avec l'air. à l'échelle de l'agrégat:
- L'eau libre qui se trouve dans l'espace inter-agrégat (Gaboriau, 1991). Elle s'écoule entre les grains.

Les matériaux argileux, en tant que matériaux naturels, sont soumis à de nombreuses contraintes environnementales, de genèse ou d'évolution. Leurs applications industrielles se diversifient (stockage de déchets, traitement des eaux, industries pharmaceutiques, pétrolière, cosmétique, fonderie).

### I.4. Hydratation des matériaux argileux

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

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

La propriété commune à tous les phyllosilicates à CEC non nulle est de gonfler, en présence d'eau, pour former des solides hydratés, des gels et/ou des suspensions plus ou moins stables.

La pénétration des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires détermine une augmentation du volume, et donc l'apparition d'une pression de gonflement. Il peut y avoir d'une à quatre couches d'eau en fonction de la quantité d'eau entre les feuillets.

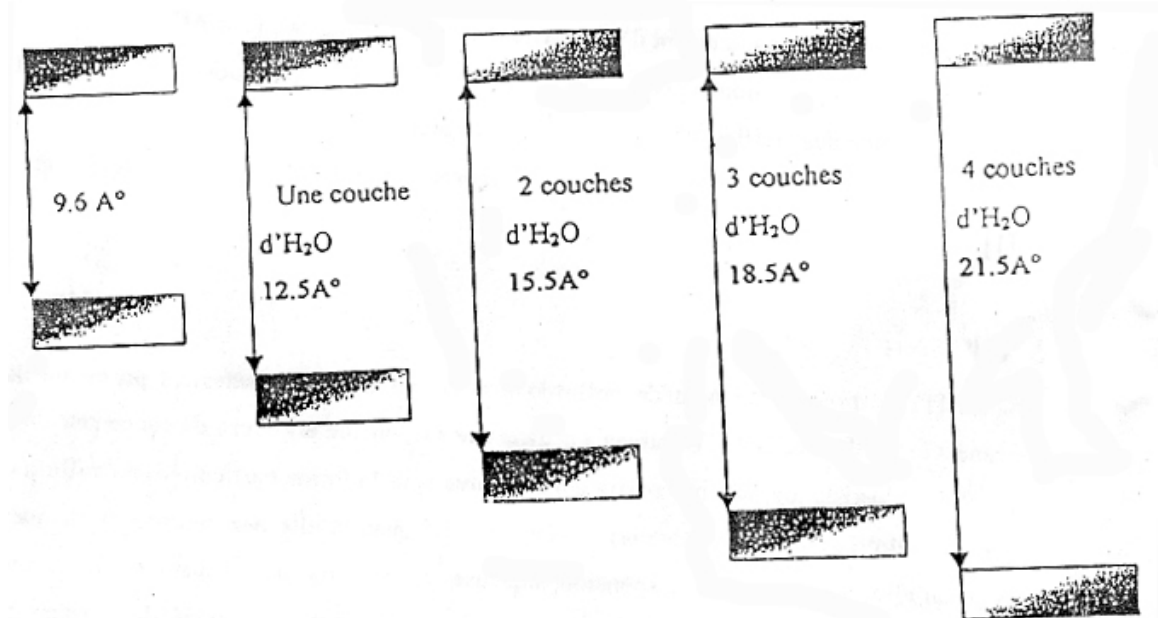
Pendant l'hydratation d'une montmorillonite initialement sèche, l'espace interfoliaire va augmenter suite à l'hydratation. Lors de ce phénomène, l'écartement des feuillets d'argile sera d'autant plus faible que le rayon ionique hydraté du cation compensateur sera petit. Il s'agit d'un gonflement intracristallin.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

Dans le cas d'une Montmorillonite-Na il existe aussi un *gonflement osmotique* qui résulte de la formation d'une couche diffuse. L'épaisseur de celle-ci, qui dépend de l'ion considéré et des caractéristiques de la solution, peut atteindre 100 nm. La raison du gonflement osmotique est la différence de concentration entre la solution interne (Na<sup>+</sup> dans l'espace interfeuille) et externe, avec une concentration inférieure en Na<sup>+</sup>.

A deux échelles différentes, on observe les processus suivants:

- la pénétration des molécules d'eau entre les particules élémentaires ; c'est la dispersion interparticulaire.
- la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets qui constituent une particule.

Ce phénomène d'hydratation interfeuille augmente la distance entre les feuillets. Des études par Diffraction des Rayons X (DRX) de phyllosilicates hydratés sous pression relative contrôlée ont montré que l'eau s'y organise en couches moléculaires planes . D'autres auteurs ont montré l'existence, pour des pressions relatives d'eau croissantes, d'hydrates successifs à 1, 2, 3 et 4 couches d'eau auxquelles correspondent des distances basales de 12,5; 15,5; 18,5; 21,5 Å respectivement.



**Figure I.8 Gonflement de la montmorillonite du Wyoming**

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

#### I.4.2. Rôle des cations échangeables

Le gonflement tel que nous venons de le décrire peut être qualifié d'idéal. Il n'est en fait observé que sous des conditions bien précises, dépendant du couple matériau-cation compensateur. Hendricks et al. (1940) se sont les premiers intéressés à préciser le rôle des cations échangeables sur le début de l'hydratation. Il ressort des nombreuses études ultérieures qu'il existe deux groupes de cations compensateurs:

- Ceux qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{Ag}^+$ ;
- Ceux qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral):  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

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

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

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

**Un certain nombre de travaux ont montré que la présence des certains métaux comme cations échangeables pouvait diminuer le gonflement interfoliaire. Certains essais fait avec des cations d'un grand rayon ionique tels que le plomb ou le césium ont montré le rôle des «grands cations» à la diminution de la capacité d'hydratation interfoliaire.**

## I.5. Propriétés macroscopiques

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

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

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

**Argiles non gonflantes**: Illite et Kaolinite. Les propriétés de rétention d'eau de ces argiles sont très nettement inférieures à celles de smectites. Dans le deux cas, les particules argileuses, constituées de feuillets fortement associés les uns aux autres, sont peu déformables. Très schématiquement, lorsque des matériaux de ce type subissent une contrainte hydrique ou mécanique, les particules se rapprochent sans se



déformer jusqu'à ce qu'elles forment des édifices stables (limite de retrait). La porosité qui reste élevée est d'une taille voisine de celle des particules. Ceci explique que ces argiles soient plus perméables et moins plastiques que les smectites.

## I.5.2. Propriétés hydrauliques des matériaux

### ***I.5.2.1. La perméabilité. Les facteurs qui l'influencent***

La perméabilité est la propriété la plus importante d'une argile dans le contexte de son utilisation comme barrière d'étanchéité dans une décharge.

Dans le cas des centres de stockage de déchets ou des bassins de lixiviats, les argiles seront soumises au contact de solutions complexes. La composition chimique des solutions peut changer la performance et le comportement macroscopique de l'argile. Les substances chimiques présentes dans le lixiviat peuvent avoir certains effets sur la perméabilité.

Différents auteurs ont rapporté des résultats sur le fait que lorsque des solutions chimiques étaient en contact d'une barrière argileuse, le matériau subissait des effets significatifs sur sa conductivité hydraulique finale. Les composés organiques et inorganiques affectent la perméabilité des argiles par modification de leur texture. Parmi les plus agressifs, les acides provoquent la floculation et attaquent la structure cristalline, spécialement la couche octaédrique; les bases provoquent une dispersion et attaquent la couche tétraédrique.

#### ***I.5.2.1-a. Minéralogie***

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

Dans un matériau argileux complexe, la conductivité hydraulique diminue avec l'augmentation du pourcentage des minéraux du groupe de la smectite. Ce pourcentage est indirectement reflété par la capacité d'échange cationique

#### *1.5.2.1-b. Valence du cation*

L'échange ionique du sodium monovalent par des cations bivalents  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  réduit

l'espace entre les feuillets. L'augmentation de l'attraction intracristalline de la part des cations bivalents amène une certaine réduction du volume. L'hydratation se limite à quelques couches d'eau. Contrairement à la bentonite sodique, caractérisée par une dispersion intraparticulaire maximum, la bentonite calcique est composée d'agrégats plus grands et d'une microstructure plus agrégée. La diminution de l'espace poral crée des chemins de percolation plus longs autour de la particule argileuse dont la conséquence est une augmentation de la perméabilité.

Shackelford et al. (2000), ont fait des essais de percolation d'une bentonite avec des solutions de  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{LiCl}$  et de l'eau désionisée. La valeur la plus forte de la conductivité hydraulique est trouvée pour la solution du cation bivalent qui présente la couche diffuse la moins épaisse.

En contraste, la perméabilité mesurée avec la solution de  $\text{LiCl}$  (cation monovalent), présente la valeur la plus proche de celle mesurée avec l'eau déionisée. Ces résultats sont confirmés par le gonflement libre bien plus important observé en présence de  $\text{LiCl}$ . L'influence de la valence est aussi bien mise en évidence par les résultats d'autres travaux.

### ***I-6. Relations texture du matériau - propriétés macroscopiques***

Dans la mécanique des sols les matériaux argileux sont classés, en particulier, sur la base de leurs limites d'Atterberg qui sont des indicateurs de leur comportement macroscopique. D'un autre point de vue, les matériaux argileux, en particulier, les phyllosilicates 2:1, en général, sont présentés par les minéralogistes selon la charge des feuillets, et le pourcentage de feuillets illite smectite. De nombreuses études ont été réalisées sur les argiles smectitiques, en général pures, notamment sur leurs propriétés de rétention et leur capacité d'adsorption d'eau. Par contre, les études rhéologiques en génie civil s'appuient sur des sols argileux naturels à argile de type smectite, en raison d'instabilité des constructions reposant sur ces matériaux gonflants.

Ces dernières années, certains auteurs ont tenté de montrer que l'évolution microstructurale contrôle la plupart des propriétés rhéologiques, hydrauliques et thermiques.

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

#### I-7. Rétention des métaux par les argiles

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide.

Ces mécanismes sont:

- la précipitation, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral. Elle résulte d'une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène;
- l'absorption, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide;
- l'adsorption, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous;
- l'échange d'ions, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (ex : interfoliaire), par un ion présent à l'état dissous.

Dans ce mémoire, on se limitera à l'adsorption et à l'échange d'ion.

### I.7.1. Affinité des métaux lourds

- *Adsorption de sphère externe*

Les cations peuvent se fixer en «sphère externe», à la surface des argiles. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs :

La valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. A valence égale se sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe.

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

- **Adsorption de sphère interne**

Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique  $M^{2+}$  à former des complexes de sphère interne et sa tendance à former des complexes en solution, en particulier du type MOH.

#### ***1.7.1.1. Influence du pH***

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

#### ***1.7.1.2. Cinétique de fixation***

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

fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures, jusqu'à des durées dépassant 24 heures).

La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases :

- La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux.
- La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur de l'oxyde. Le métal forme de façon quasi irréversibles plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixation internes.

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

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

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

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

$$S = KF.C^n$$

avec :

KF: capacité d'adsorption;

n: intensité d'adsorption.

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

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

$$\log S = \log KF + n.\log C$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie.

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

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

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

$$\text{avec: } K_L C_{eq} = \theta / 1 - \theta$$

Ou  $K_L$  : représente la constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir.

$C_{eq}$ : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

$\theta$  : Degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.

$\theta = q/q_m$  la relation revient

$$q = q_m (K_L C_{eq} / 1 + K_L C_{eq})$$

La linéarisation de cette relation donne:

$$C_{eq} = 1/K_L q_m + C_{eq}/q_m \quad (2)$$

On trace graphiquement  $C_{eq}/q$  en fonction de  $C_{eq}$ , on doit obtenir une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_L q_m$

On posant  $q = x/m$

$x$  : représente la quantité adsorbée de l'ion métallique étudié.

$m$  : la masse de l'adsorbant.

La relation (2) devient:

$$1/x/m = 1/q + 1/q_m K_L 1/C_{eq} \text{ avec :}$$

$K_L$  la constante d'équilibre de Langmuir se déduit à partir de  $1/K_L q_m$  et la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ .

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

- un seul type de sites de surface;
- un seul type d'adsorbant;
- réaction instantanée et réversible;
- pas d'interactions entre les espèces adsorbées.

Contrairement à l'isotherme de Freundlich, l'existence d'une valeur de plateau implique un nombre fini de sites d'adsorption et explique la plus large utilisation de l'isotherme de Langmuir (ou d'équations dérivées) pour l'étude de l'adsorption de métaux (Al, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg) par exemple sur des argiles.

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

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

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



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

### I.7.4. Modèle de complexation de surface

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

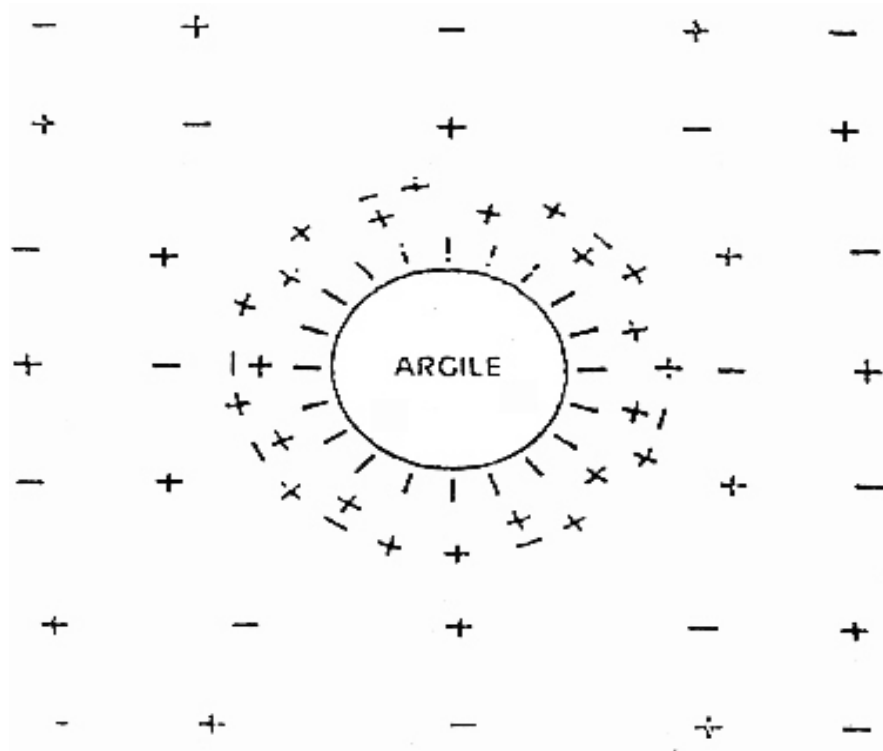
Les modèles de complexation de surface se sont construits sur la base de la théorie de la double couche électrique en intégrant plusieurs paramètres importants tels que l'influence de la force ionique, la variation de pH, la spéciation des éléments dissous et la complexation de sites de surface. Tous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

Le principal modèle de complexation de surface est la dénomination suivante:  
-double couche diffuse.

### I.7.5. Théorie de la double couche diffuse

Cette théorie propose l'existence d'une couche de solution, à l'interface solide-solution, présentant des caractéristiques différentes de celles de la solution éloignée du

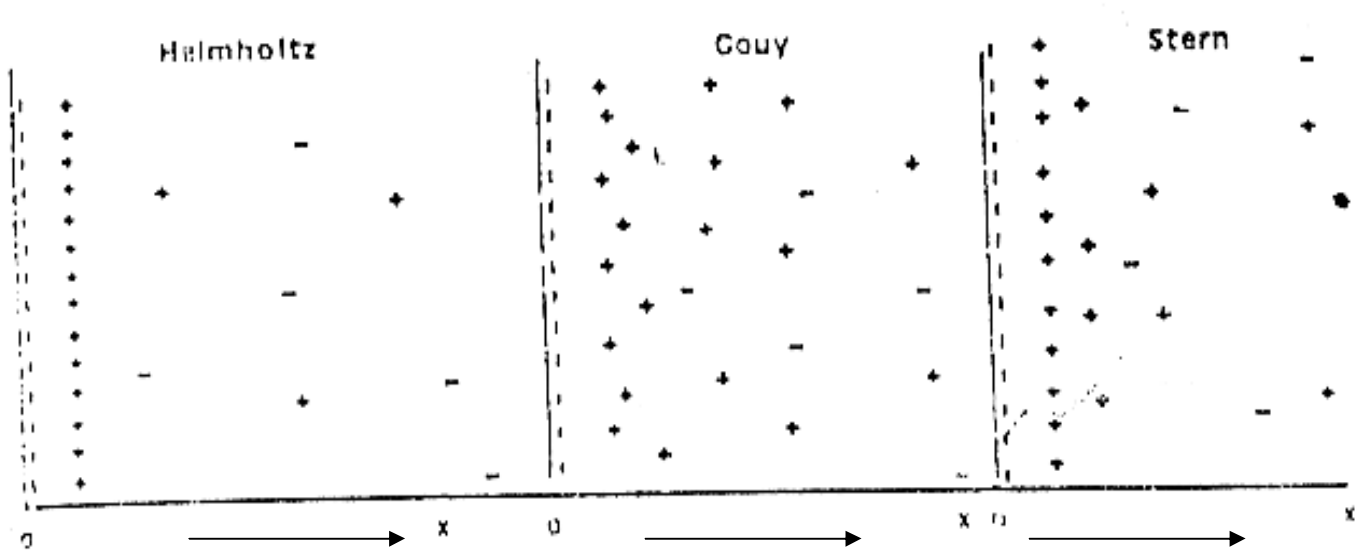
solide. Cette couche à la surface du solide est composée de deux parties : la plus proche de la surface est la couche compacte, la plus externe est la couche diffuse.



**Figure I.9 Représentation schématique de la double couche**

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





**Figure I.10** Représentation schématique de la distribution des ions dans la double couche suivant les trois théories.

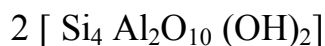
### III.1. Introduction :

L'étude de la structure de la montmorillonite a fait l'objet de plusieurs hypothèses dont la plus utilisée est celle de **hoffman, marshall** et **Hendricks**.

Selon ces auteurs, sa structure présente une configuration géométrique basée sur celle des pyrophyllites, ou un plan de cation  $Al^{+3}$  est compris entre deux plans de cations  $Si^{+4}$ .

Le cation  $Al^{+3}$  se situant dans un octaèdre formé de 4 atomes d'oxygènes et de deux groupements hydroxyles et le cation  $Si^{+4}$  se situant dans un tétraèdre formé de 4 atomes d'oxygènes.

La montmorillonite idéale possède la formule chimique suivante :



La composition chimique théorique de la montmorillonite, tenant compte de la présence des cations compensateurs et de l'eau est:



Ou:

M: représente les cations échangeables

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

X : nombre de cations compensateurs  $0.25 < X < 0.5$

Dans la structure de la montmorillonite, on définit 3 types de surfaces :

-surfaces basales, qui correspondent aux régions extérieures du feuillet.

- surfaces internes, qui se trouvent dans l'espace interfoliaire.
- Surface latérale qui concerne l'épaisseur des feuillets.

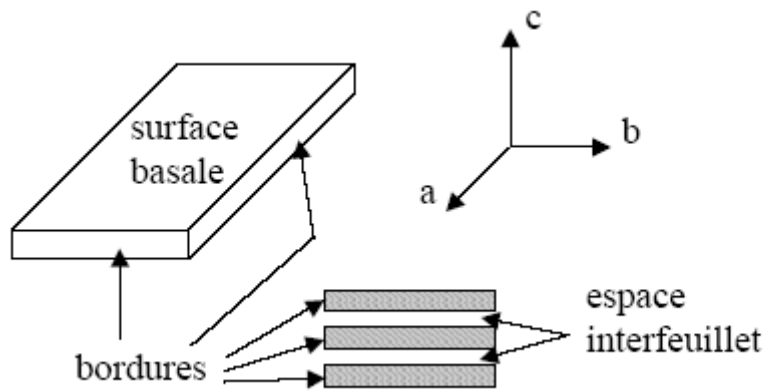


Figure-III-1 type de surfaces des argiles

### III.2. caractérisation minéralogique des phases phylliteuses

#### III.2.1. Détermination des phases phylliteuses par la Diffraction des Rayons X

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

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

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

Deux méthodes expérimentales peuvent être utilisées :

#### a- Diffraction des rayons X (D.R.X)

L'analyse radiocristallographie permet l'identification des espèces cristallines. La diffraction des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude de la structure des argiles.

## **b- Méthodes des plaquettes orientées**

La tendance à l'orientation préférentielle des minéraux argileux due à leur morphologie, peut être avantageusement exploitée.

L'orientation obtenue par sédimentation se fait parallèlement aux plans de base (001), ce qui favorise la réflexion des rayons X et donne des raies (001) très intenses.

Les raies correspondant aux plans (hkl) et (0k0) sont représentatives de la structure du feuillet de l'argile et peuvent être exploitées pour suivre la stabilité du réseau lors des traitements thermiques.

### **III.2.2. Spectroscopie infrarouge**

Cette méthode d'analyse est considérée comme une technique complémentaire de la diffraction des rayons X. Elle peut fournir des renseignements très précieux sur l'identification des liaisons internes de la structure ainsi que sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre argile.

Le principe consiste en la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, par l'étude des vibrations du réseau et des espèces formant les piliers après pontage. Elle permet aussi de différencier un matériau dioctaédrique d'un autre trioctaédrique.

## **III.3. Analyse thermique**

### **III.3.1. Analyse thermique différentielle (ATD)**

Cette analyse est une bonne technique d'étude complémentaire.

**Elle permet de donner des renseignements sur l'état d'hydratation et sur les modifications de structure subies par un matériau à la suite d'un traitement thermique.**

Les courbes enregistrées comportent des accidents thermiques (endothermiques ou exothermiques) qui permettent l'identification de la nature du minéral par comparaison avec des courbes types.

### **III.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique est basée sur la détermination des pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage, ces pertes de poids sont enregistrées en fonction d'une élévation de la température.

### **III.4. Analyse volumétrique**

L'analyse volumétrique est une méthode qui permet d'accéder aux surfaces spécifiques et aux porosités des argiles.

### **III.5. détermination des surfaces spécifiques**

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

Pour une montmorillonite du Wyoming-Ca, **Gaboriau (1991)**, a trouvé une valeur de 39 m<sup>2</sup>/g, tandis que, **Auboiroux (1998)** a estimé cette valeur de 46 m<sup>2</sup>/g. Comme la surface externe est liée à la taille des particules accessibles, la forte valeur de l'échantillon de Maghnia laisse prévoir une faible taille des particules pour cet échantillon.

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

#### **III.5.1. La méthode de BET:**

Elle consiste en une physisorption d'un gaz à une température proche de sa température de liquéfaction selon le principe de la méthode de **Brunauer, Emmet et Teller (BET)** développée d'après la théorie de Langmuir.

**Ils ont établi l'équation de l'isotherme en tenant compte de la formation de multicouches dès le début de l'adsorption.**

**Il est supposé qu'à l'équilibre, la vitesse de formation des couches est égale à leur vitesse de disparition, ce qui permet de formuler l'équation BET**

$$P/v(p^\circ - p) = 1/(v_m c) + [(c-1)/v_m c] \cdot p/p^\circ$$

Où :

P : pression d'équilibre

P° : pression saturante

V : volume adsorbé à la pression d'équilibre

V<sub>m</sub> : volume de gaz correspondant à une monocouche

C : constante

P /p° : pression relative

En rapportant les valeurs  $p/v(p^\circ - p)$  en fonction de la pression relative  $p/p^\circ$  pour les valeurs de ce rapport comprise entre 0.05 et 0.35, on déduit la valeur de  $v_m$ , le volume de gaz correspondant à une monocouche à partir de la pente et la valeur de l'ordonnée à l'origine et par conséquent la surface spécifique du solide.

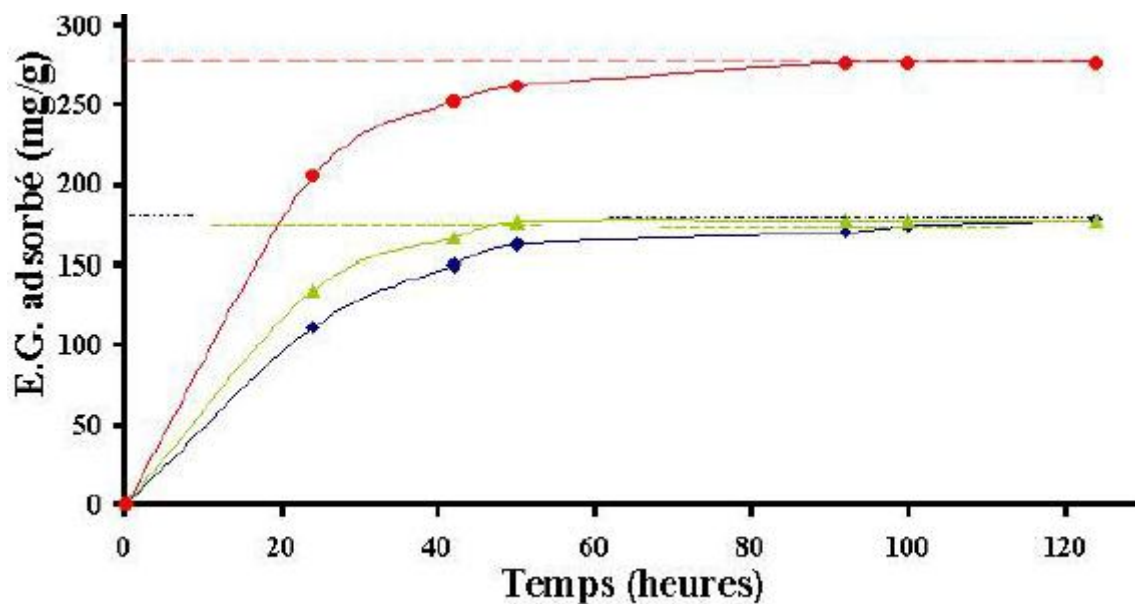
### III.5.2 Mesure de la surface spécifique par adsorption d'éthylène - glycol

Cette méthode permet d'accéder à la surface totale de la phase gonflante et cela indépendamment du mode d'association des feuillets.

Les molécules polaires, telles que les polyalcools, ont accès à l'espace interfoliaires des argiles, et sont donc utilisées pour mesurer la surface spécifique totale des argiles. Cette méthode a été proposée par **Dyal et Hendriks (1950)**.

L'intérêt de ce protocole est que la valeur d'encombrement moléculaire de l'éthylène glycol est indépendante de la nature du cation compensateur de charge. Elle est égale à 2.22 m<sup>2</sup>/mg d'éthylène glycol.

On trace ainsi une courbe d'adsorption d'EG en fonction du temps de contact avec l'éthylène glycol (Figure III-2). La valeur correspondant au plateau de la courbe est considérée comme représentative de la quantité d'EG nécessaire pour le recouvrement mono moléculaire de la surface accessible.



**Figure III. 2. Détermination de la surface spécifique des argiles par adsorption d’Ethylène Glycol**

### III.6. Analyse chimique

La bentonite naturelle renferme en plus de la silice et de l’alumine, d’autre impureté à base d’oxydes de métaux.

Le rapport silice / alumine est un indice caractéristique de la montmorillonite. il est compris entre ( 2,05 et 3,5) .

Les impuretés résultent des substitutions partielles au sein de feuillets et influent sur les propriétés adsorbantes.

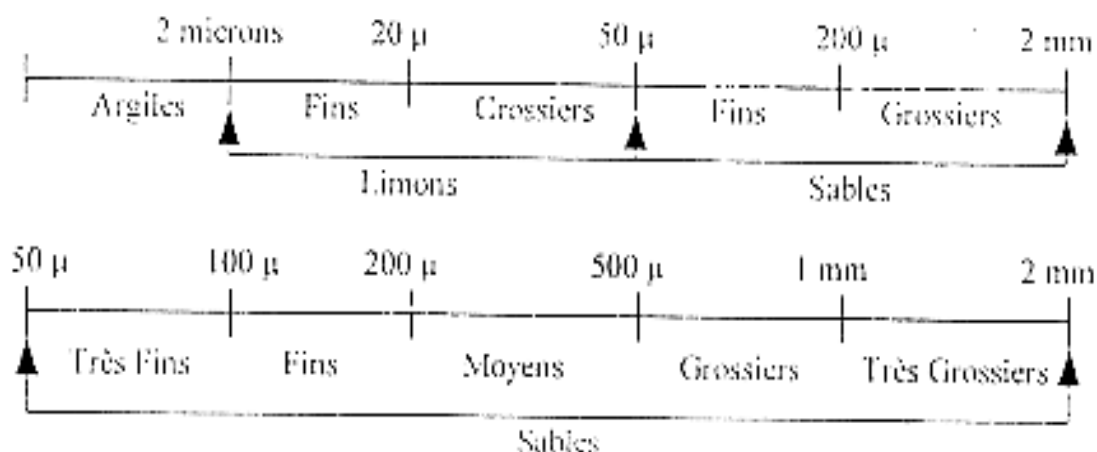
La composition chimique est déterminée par plusieurs méthodes, parmi lesquelles on cite l’analyse par la voie chimique ou la fluorescence X.

**Cette méthode de dosage consiste à prélever une quantité précise de bentonite séchée à 110°C pour en faire une perle. Celle-ci est chauffée à 1000°C pour transformer les constituants de la bentonite en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques.**

### III.7. Analyse granulométrique

L’analyse granulométrique a pour but de déterminer les pourcentages des différentes fractions de particules minérales constituant ce matériau.

**D’après la classification d’Atterberg, les argiles sont des particules de dimension inférieures à 2µm.**



### ***III.8. Analyse minéralogique***

La détermination du type d'une argile est basée sur les propriétés de gonflement. On emploie alors différents tests (en particulier au KCl, l'éthylène glycol et le test de Hoffman Klemen.

#### **III.8.1. test au KCl**

Ce test est réalisé généralement dans le but de différencier les smectites des vermiculites. L'argile sera traitée au minimum 3 fois par KCl (1N) pendant 1 heure, séchée à 25°C puis à 110°C. Par diffraction X on observe une fermeture des feuillets à 10A° attribuée au vermiculites, alors que la distance  $d_{001}$  pour les smectites est de 12A°.

#### **III.8.2. Gonflement aux polyalcools**

Dans le but de savoir si l'on est en présence d'une smectite gonflante ou non, un traitement aux polyalcools est effectué. On remplace l'eau interfoliaire par une substance organique polaire. L'éthylène glycol est le plus souvent utilisé pour ce traitement.

La diffraction X met en évidence le gonflement par augmentation de la distance interfoliaire, en effet celle-ci passe de 10A° à 17A° après traitement.

#### **III.8.3. Test de Hoffman Klemen**

**Ce test quant à lui permet de distinguer parmi les smectites un minéral dioctaédrique d'un minéral trioctaédrique.**

Le procédé consiste à saturer l'argile par du lithium à l'aide de 3 traitements de 2 heures au chlorure de lithium (1N). Un lavage de cette argile traitée est suivi par un séchage puis une calcination à 300°C.



Le matériau obtenu est ensuite traité par l'éthylène glycol. La fermeture irréversible des feuillets à  $9.6\text{\AA}$  d'une smectite gonflante indique qu'il s'agit d'un minéral dioctaédrique. Ce résultat est expliqué par la migration du lithium dans les sites octaédriques vacants compensant ainsi le déficit de charges positives du cristal.

### **III.9. Hydratation de la Bentonite par mesure de conductivité**

Les échantillons sont conditionnés sous forme de films séchés puis placés entre 2 électrodes en cuivre dans la cellule de mesure. L'ensemble ainsi constitué est assimilé à un circuit R C en parallèle, l'application d'un champ alternatif de fréquence donnée s'accompagne d'une réponse fournie par le système et grâce à un analyseur d'impédance on peut relever les valeurs de conductivité et de la capacité.

Par l'intermédiaire d'un bain cryostatique qui fixe la température entre  $-30$  à  $16^{\circ}\text{C}$

La température détermine la pression de vapeur d'eau à laquelle sera soumis l'échantillon.

La cinétique d'adsorption dure environs 20 heures

### III.10. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

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

Les mesures de CEC ont été effectuées sur les échantillons échangés au Ca.

#### III.10.1. Echange par l'ion cobaltihéxamine

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de déplacement des cations échangeables par l'ion cobaltihéxamine  $[(\text{Co}[\text{NH}_3]_6)^{3+}]$ . Cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité et aussi car l'ion cobaltihéxamine a un pouvoir de déplacement très élevé de l'ensemble des cations échangeables. La méthode a été initialement décrite par **Morel (1957)**.

#### III.10.2. Méthode au bleu de méthylène

Cette méthode consiste à échanger le sodium de l'argile par le cation de bleu de méthylène dont nous présentons la formule chimique sur la figure III.4 et à doser le surnageant par une méthode colorimétrique.

La capacité d'échange cationique est déterminée à partir de la saturation de la courbe d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile, et connaissant la surface occupée par une molécule de réactif on peut estimer la surface spécifique de l'adsorbant.

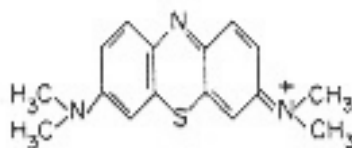


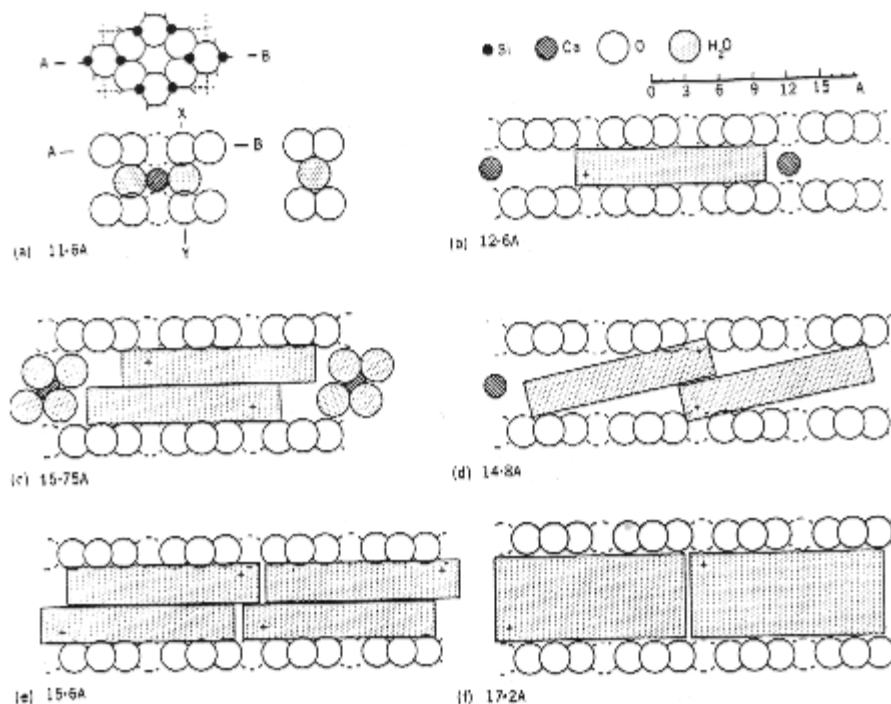
Figure III.4 Cation de bleu de méthylène.

Cette méthode est plus précise pour la montmorillonite que pour d'autres phyllosilicates. En effet, dans le cas de la bentonite, la surface du feuillet par charge déficitaire est du même ordre de grandeur que la surface couverte par un ion de bleu de méthylène.

Une fois la kaolinite et l'illite saturées par le bleu de méthylène seront bleues mais la montmorillonite la couleur est blanc cassé donc on peut considérer cette molécule comme étant un test rapide pour identifier la nature de l'argile.

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface.

L'adsorption de bleu de méthylène par la montmorillonite continue d'augmenter et par conséquent notre argile gonfle de 11,6 Å jusqu'à 17,2 Å.



**Figure III.5 complexation de la montmorillonite par BM dans différentes conditions.**

Dans le tableau III-1 figurent les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées (**Dejou, 1987**).

**Tableau III.1. Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques**

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

### ***IV.1 Introduction***

La bentonite est une smectite dioctaédrique à empilement successif de feuillets séparés par des molécules d'eau entraînant un écart des plans réticulaires.

La montmorillonite est une smectite cristallisant dans un système monoclinique, le groupe le plus probable est  $C_{2/m}$ , les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$A = 5.2\text{\AA} \qquad 8\text{\AA} < b < 9.2 \qquad 95^\circ < \beta < 100^\circ$$

Le paramètre  $c$  n'est pas constant, sa valeur dépend de la nature des cations localisés entre les feuillets et de degré d'hydratation.

## **IV.2 Caractérisation physicochimique des bentonites**

### **IV.2.1 Caractérisation du matériau à l'état initial :**

#### **IV. 2.1.1 Origine**

La bentonite utilisée dans notre travail, est une bentonite naturelle, extraite du gisement de Hammam- Boughrara à Maghnia et celle de M'ZILA à MOSTAGANEM, d'appellation commerciale bentonite de forage.

#### **VI.2.1.2 Composition chimique**

L'analyse chimique de notre échantillon d'argile naturelle a été effectuée sur un spectromètre, les teneurs des différents éléments contenus dans notre argile sont résumés dans ces tableaux.

**TABLEAU IV.1 Composition chimique de l'argile brute (MAGHNIA)**

élément	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	BaO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PF	TOTAL	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	65.2	17.5	2.1	4.25	0.28	0.06	0.10	1.07	1.77	0.72	10.33	<b>93.05</b>	3.72

**TABLEAU IV.2 Composition chimique de l'argile brute (M'zila)**

élément	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	TOTAL	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
%	69.36	14.93	3.97	2.11	0.44	0.14	1.55	2.08	94.58	4.64

Les résultats de l'analyse chimique donnés au tableau montrent :

- Des rapports de silice/alumine (3,72/ 4,64) caractéristique de la montmorillonite. Sa valeur varie dans le domaine [2.5, 5].
- Une teneur importante en magnésium et en fer.
- Une teneur globale en alcalins relativement faible.

La phase argileuse se compose essentiellement de la montmorillonite avec de faible quantité d'illite et de kaolinite.

#### **IV.2.2 Purification des échantillons en vue de leur étude minéralogique**

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

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

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

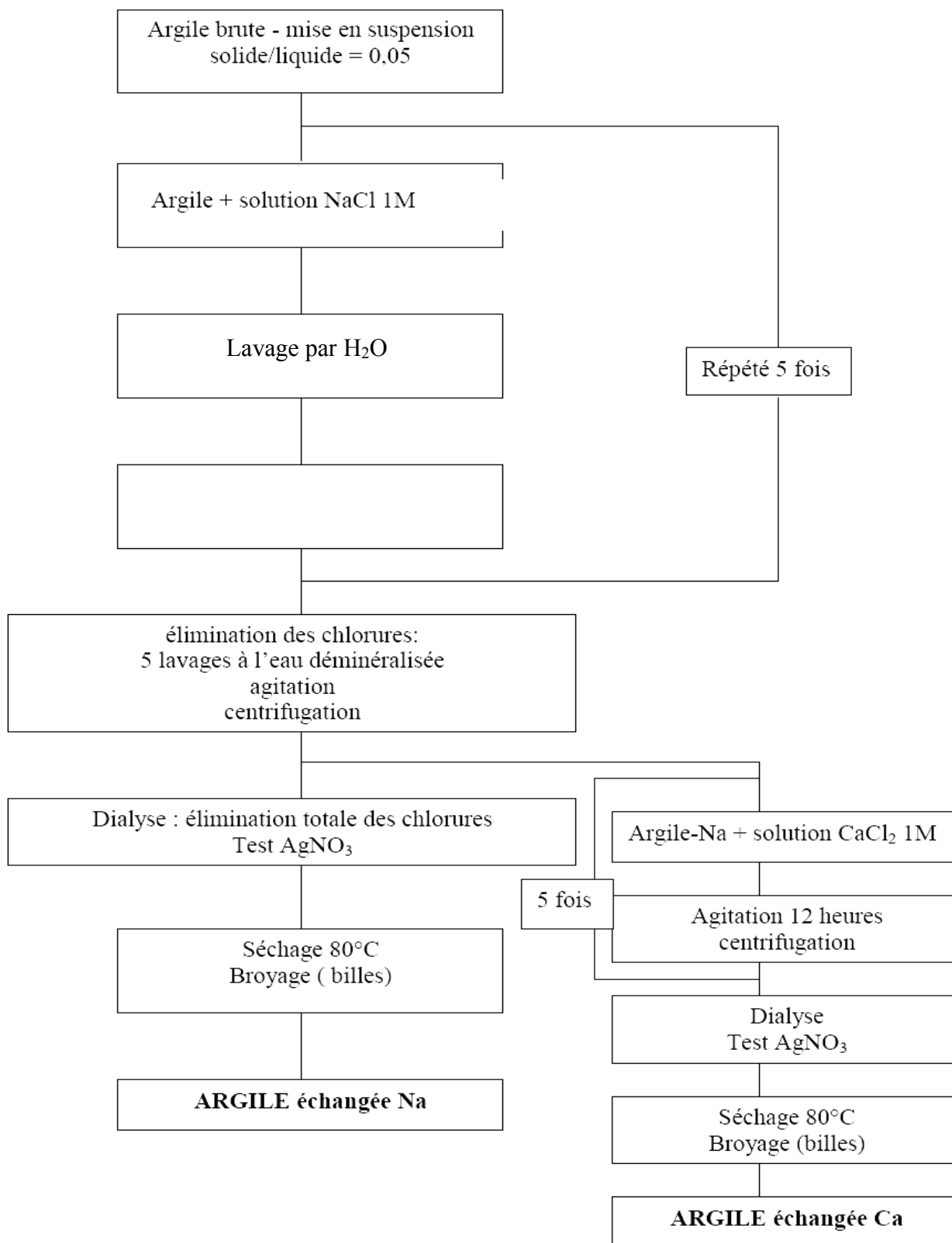
Le temps d'agitation est de 17 heures. Après échange, les suspensions ont été centrifugées, dans une centrifugeuse FIRLABO modèle SV8, à 4500 tr/min durant 20 minutes.

Les impuretés, constitués de phases denses et grossières sont localisées à la base des tubes et éliminées manuellement. Après centrifugation, la phase argileuse (<2µm)

est récupérée. Cette procédure a été répétée 5 fois. Au début de chaque cycle, la solution NaCl 1M a été renouvelée. L'échange cationique s'opère à chaque cycle avec un excès de Na apporté par la solution.

Une fois les cinq cycles terminés l'excès de chlorure est éliminé par une série de lavages. L'argile a été lavée par des cycles de mise en suspension dans de l'eau distillée suivie d'une centrifugation. Par renouvellement successif de l'eau toutes les 12 heures, les ions chlorures sont totalement éliminés. L'absence finale de chlorures est vérifiée par le test au nitrate d'argent.

La fraction argileuse est, ensuite, récupérée et séchée à l'étuve à 80°C. Elle est ultérieurement broyée dans un broyeur jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Cette argile purifiée et échangée est appelée sodique. L'argile échangée calcique a été préparée à partir de l'argile échangée sodique. Le même protocole a été utilisé en prenant une solution de CaCl<sub>2</sub>.



ASTM, nous permet ainsi de mettre en évidence les différentes phases existantes.

Les résultats de l'analyse aux rayons X sont donnés par le tableau suivant :



**Tableau IV.3 : résultats de l'analyse par RX**

<b>2θ</b>	<b>d (Å)</b>	<b>Phase</b>
6,36	13,66	(001) Montmorillonite
11,70	7,51	(002)Montmorillonite
13,94	6,374	NI
19,88	4,461	(100)Montmorillonite
20,86	4,253	(100)quartz
22	4,036	(101)Dolomite
23,67	3,755	(004)Montmorillonite
25,86	3,441	Cristobalite
26,70	3,336	(011)quartz
27,64	3,223	NI
27,91	3,193	NI
29,42	3,032	(104)Calcite
34,91	2,567	(105)Montmorillonite
36,01	2,491	(110)Calcite
36,69	2,446	(131)Illite
37,91	2,37	(003)Kaolinite
38,36	2,44	(202)Kaolinite
39,61	2,273	(113)Calcite

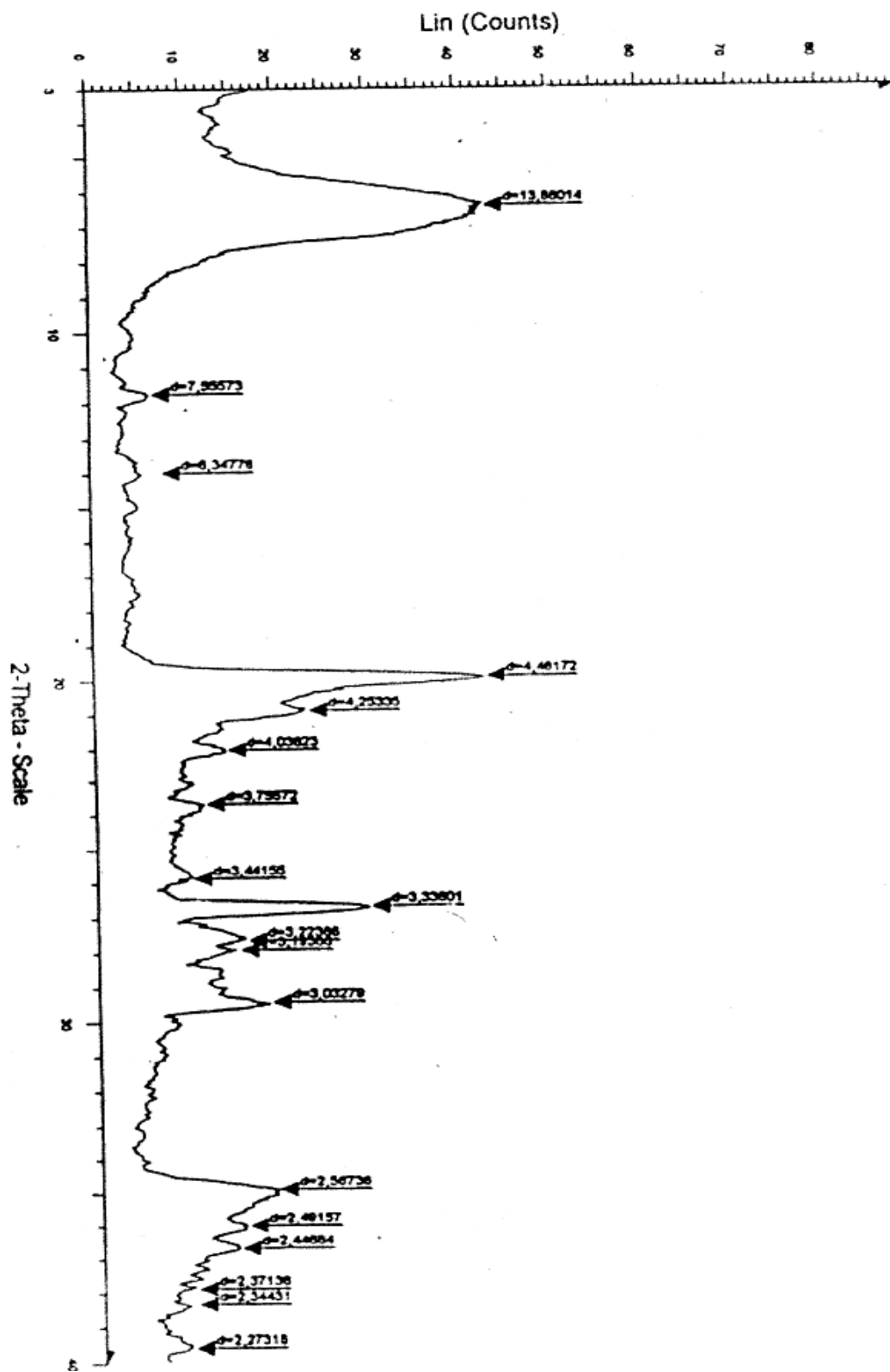


Figure IV.2 Spectre DRX de la bentonite brute

#### IV.2.4. Diffraction aux rayons X pour argile purifiée et sodée :

Le diffractogramme pour l'argile purifiée et sodée est donné sur la (fig IV.3)

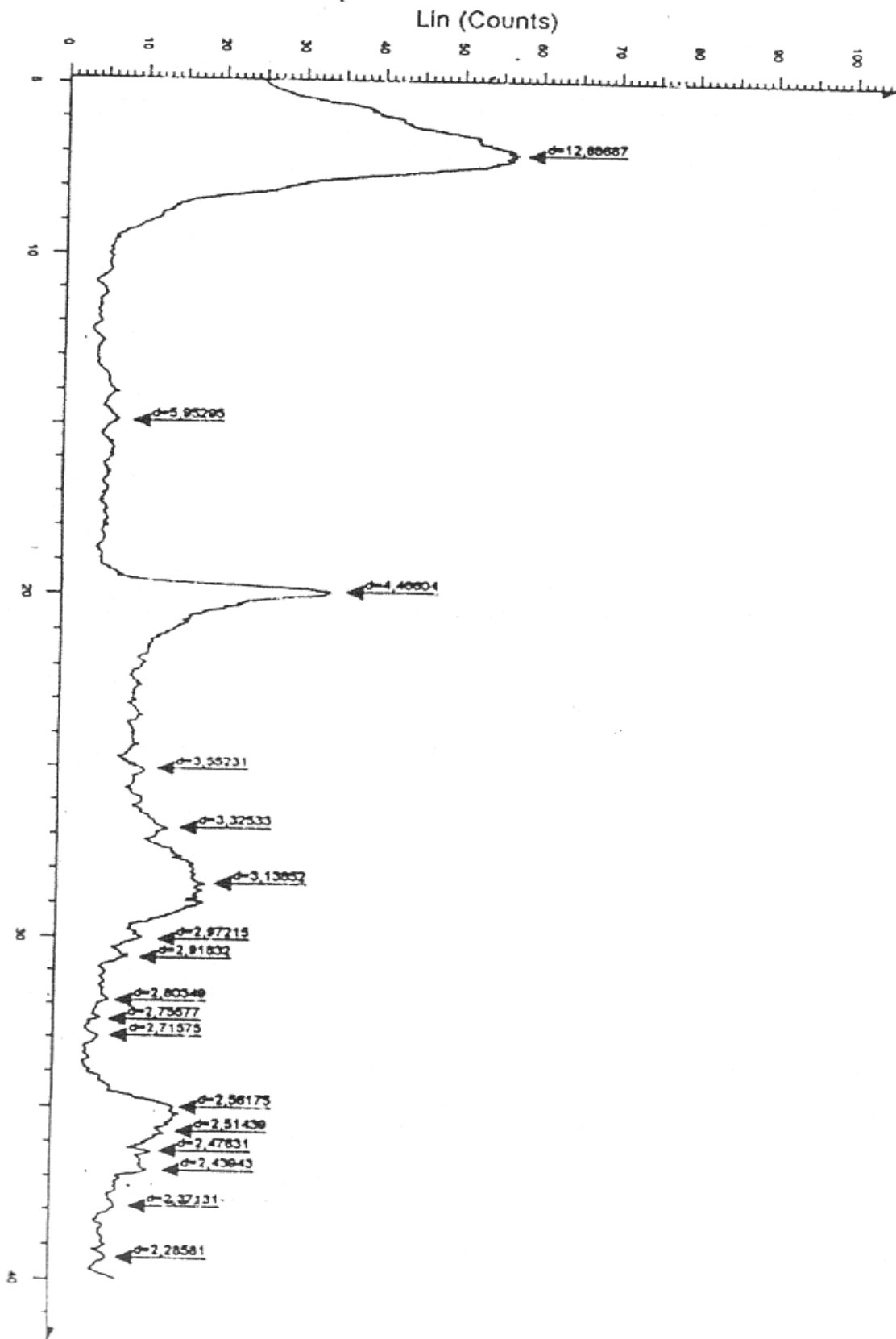
Le spectre montre que l'opération de purification a permis de réduire le pourcentage des impuretés contenu dans notre échantillon, et indique que la phase argileuse se compose essentiellement de la montmorillonite avec de faible quantité d'illite et de kaolinite.

**Tableau IV.4 : résultats de l'analyse par RX pour bentonite purifiée**

2 $\theta$	6.96	19.86	36.81	37.91
d(Å)	12.686	4.466	2.439	2.37
Phase	(001) montmorillonite	(001) montmorillonite	(131) illite	(003) kaolinite

Le spectre (figure IV.2) révèle que l'argile brut contient des impuretés de carbonate et quartz. La purification a permis de les éliminer.

La fraction argileuse de notre matériau est constituée en grande proportion de montmorillonite.



FigureIV.3 Spectre DRX d'une argile purifiée et sodée

### **IV.2.5 Spectroscopie IR pour argile brute**

L'analyse par spectroscopie infrarouge de notre argile a été faite au laboratoire de sûreté de la wilaya d'Oran. L'appareil utilisé est de marque PHILLIPS PU 9714.

Les spectres ont été réalisés entre 4000 et 500  $\text{cm}^{-1}$ . La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium (KBr).

Le spectre de notre échantillon naturel est donné par la figure (IV.4).

On distingue des bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines et celles liées à la phase argileuse.

#### **IV.2.5.a Bandes caractéristiques de la phase argileuse**

##### **Les groupements OH**

Ils sont caractérisés par 2 bandes d'absorption entre 3800-3400  $\text{cm}^{-1}$  et 1700-1600  $\text{cm}^{-1}$  la première est caractéristique de la montmorillonite.

Dans notre cas la bande qui se situe à 3625  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des groupements OH de l'eau de constitution, et celle située à 3415  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations OH des liaisons de l'eau adsorbée.

La deuxième bande, qui se situe à environ 1632  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation H-OH dues aux molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

##### **Liaisons Si-O**

On note la présence d'une bande intense d'adsorption entre 1200 et 900  $\text{cm}^{-1}$  dans la montmorillonite, cette bande est généralement centrée à 1100  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour notre argile cette bande apparaît à environ 1121  $\text{cm}^{-1}$ . Le déplacement vers les basses fréquences est dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents substitués au silicium et à la présence d'ions ferrique dans les sites octaédriques qui perturbent les vibrations Si-O.

### **Groupement Si-O-M (M : métal en position octaédrique)**

Les vibrations de déformation de Si-O-Al se manifestent pour les montmorillonites par un pic à  $550\text{ cm}^{-1}$ . Nous observons en outre un pic à environ  $468\text{ cm}^{-1}$  qui serait dû à la présence de Mg en sites octaédriques.

### **Groupe M-OH**

La région de  $950\text{ cm}^{-1}$  à  $600\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de M-O-H.

La position de cette bande est fortement influencées par la nature du cation auquel est lié le groupement hydroxyle.

Dans le cas des montmorillonites, les vibrations Al-O-H se manifestent par un pic à  $915\text{ cm}^{-1}$ . Dans notre cas, ce pic apparaît à  $912\text{ cm}^{-1}$ .

### **IV.2.5.b bandes caractéristiques des impuretés cristallines**

Les bandes spécifiques des calcites apparaissent aux environs de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . L'échantillon contient également de la silice libre cristallisée (quartz) dont la bande d'adsorption la plus intense se situe à  $1080\text{ cm}^{-1}$ . Elle est difficilement mise en évidence puisque masquée par la bande de liaison Si-O (aux environs de  $1000\text{ cm}^{-1}$ ), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre.

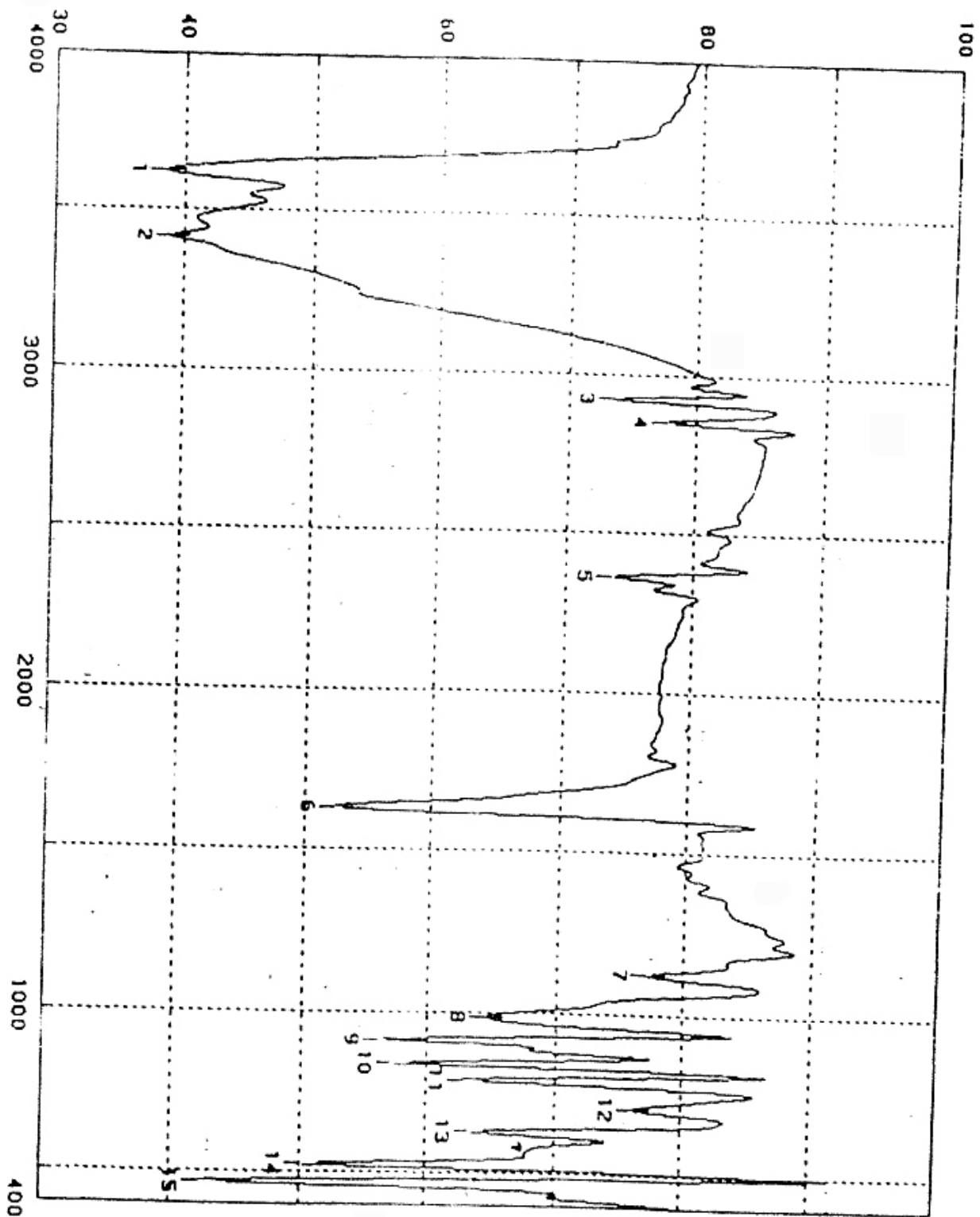


Figure IV.4 Spectre IR d'une bentonite brute

#### IV.2.6 Mesure de l'acidité

Le pH de notre suspension argileuse a été mesuré par la méthode électrométrique en utilisant un pH mètre. Notre argile a un caractère basique, son pH est de 9.8, cela

peut être expliqué par la présence des sels basiques tel que les carbonates et les bicarbonates.

Les différentes analyses nous ont montré que notre argile contenait beaucoup d'impuretés dont il faut se débarrasser avant leur utilisation. Le procédé de purification se fait en 2 étapes :

### **1- Sédimentation**

La sédimentation est une méthode fondée sur la relation existant, pour un liquide donné entre la taille des particules et leur vitesse de chute donnée par la loi de Stokes

La méthode choisie pour cette première opération est l'agitation pendant 2 heures à l'aide d'un barreau magnétique d'une suspension de montmorillonite dans une éprouvette d'un litre de capacité remplie d'eau distillée.

Pour nos préparations, nous avons prélevé la suspension sur une hauteur de 10 cm après environ 17 h de sédimentation, l'argile ainsi recueillie subit une nouvelle dispersion en milieu 2 fois plus dilué. Cette nouvelle suspension est donc mise à sédimenter et le processus de récupération de l'argile est le même que la première fois. La sédimentation nous a permis d'éliminer une quantité appréciable de quartz et la récupération d'une montmorillonite d'un diamètre inférieur à  $2\mu\text{m}$ .

### **2-Traitement chimique**

**Attaque par HCl** : dans le but de détruire les carbonates qui se trouvent dans les particules argileuses, la suspension d'argile est attaquée par une solution d'acide chlorydrique (0.05N) pendant 2h sous forte agitation.

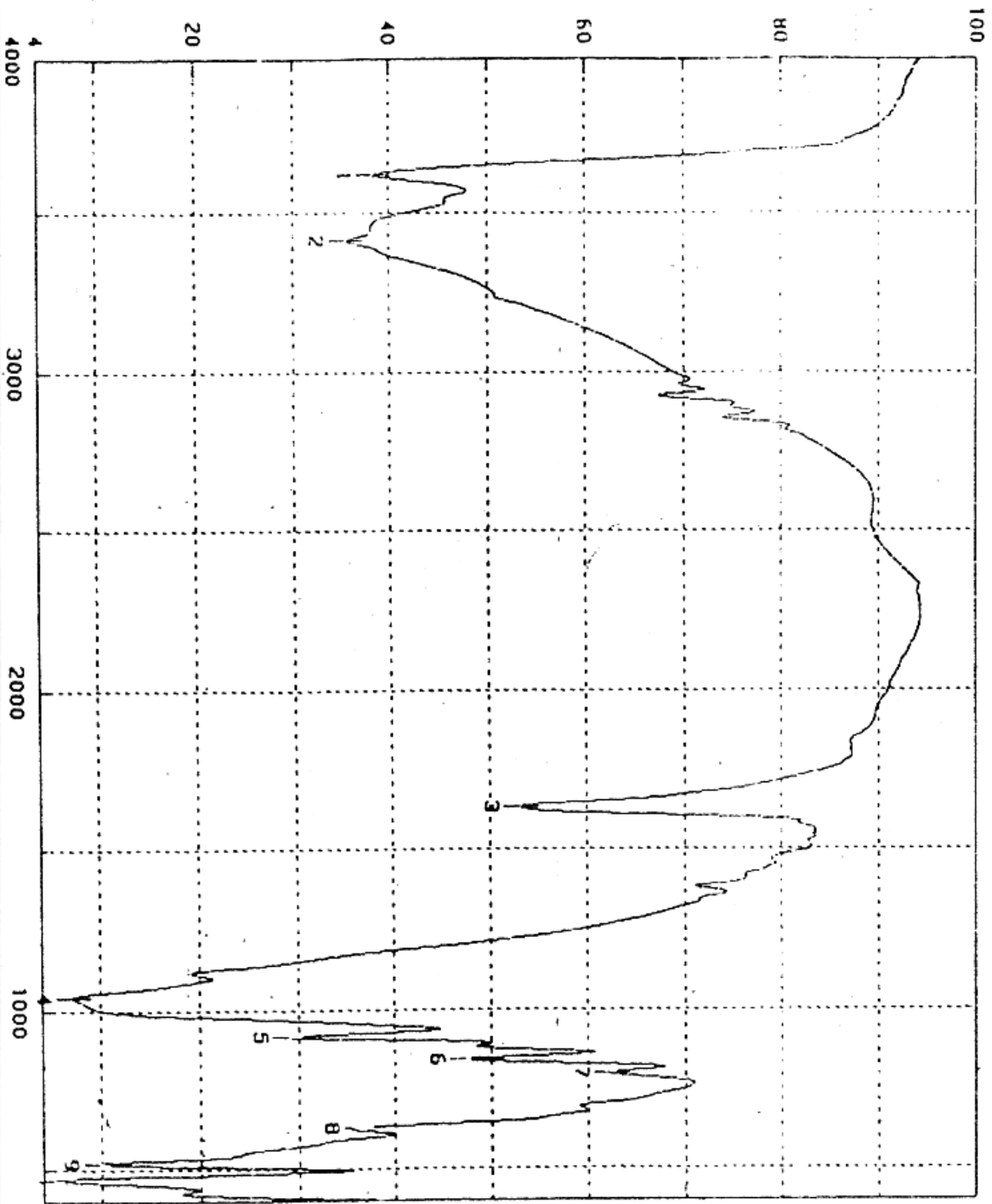
Des lavages à l'eau distillée sont effectués pour éliminer les chlorures.

**Traitement à l'eau oxygénée** : L'argile récupérée est ensuite traitée par  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30 volumes pendant 2h afin d'éliminer les matières organiques.

#### ***IV.2.7 Spectroscopie IR pour bentonite purifiée et sodée***

On remarque sur la figure IV.5 la disparition de quelques bandes caractérisant les impuretés est mis en évidence après purification.





**Figure IV.5 Spectre IR de la bentonite purifié et sodée**  
**IV.3 Etude de l'hydratation de la bentonite de M'ZILA échangée au Na et Ca**

Les mécanismes intimes d'hydratations des bentonites aux premiers stades du gonflement ont été étudiés par la méthode de spectroscopie d'impédance (conductivité).

L 'analyseur d'impédance totalement informatisé nous fourni les variations de la conductivité en fonction de la fréquence pour différentes pressions de vapeur sur les 2 bentonites (sodique et calcique).

Le domaine de fréquence exploré varie de 1 Khz à 1Mhz.

Sur la (fig.IV.6) sont représentés les variations à 25°C de la conductivité en fonction de la fréquence relative à la bentonite sodique hydratée sous différentes pressions de vapeur.

La conductivité croit linéairement sur un vaste domaine de fréquence, on retrouve expérimentalement la loi :  $\sigma = A \omega^s$

s : la pente

$\omega$  : la pulsation du champs appliqué

Sur la (fig.IV.7) sont représentés les variations à 25°C de la conductivité en fonction de la fréquence relative à la bentonite calcique, on retrouve la même loi.

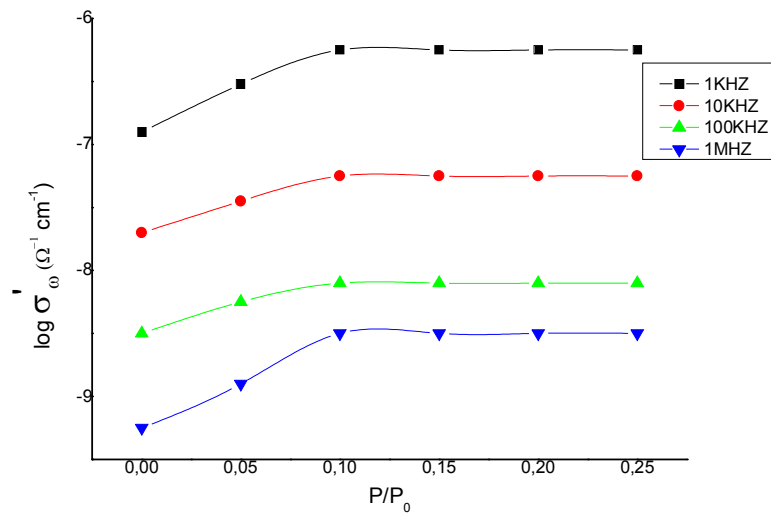
On remarque que la conductivité reste pratiquement constante jusqu'à la valeur  $P/P^0 = 0.1$

Analyse et interprétation des résultats :

Les mesures montrent qu'une conductivité apparaît lorsque les échantillons sont soumis à un champ alternatif ; elle est reliée le plus souvent à la pulsation du champ imposé par l'expression :  $\sigma = A \omega^s$

Cette conductivité est due à un transport de charges par sauts discrets entre les sites localisés.

D'après des études de ELLIOT et GIUNTINI (thèse A.SASSI) le transport du courant est attribué aux déplacements des protons.



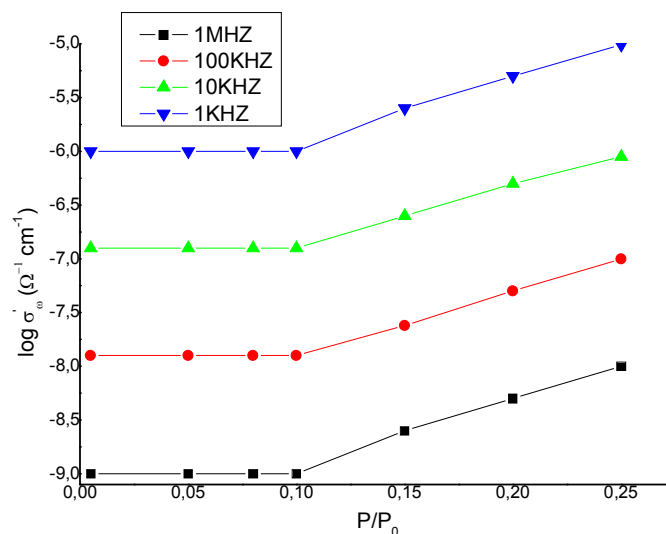
**Figure IV.6 Variations de la conductivité en fonction de la pression relative de vapeur d'eau de la Bentonite sodique à différentes fréquences de mesure**

On remarque que pour la bentonite sodique pour des pressions de vapeur d'eau relatives  $P/P^{\circ} < 0.1$  la conductivité varie d'une manière linéaire avec le rapport  $P/P^{\circ}$ .

Les feuillets ne sont pas encore ouverts, on assiste à une adsorption sur les surfaces externes et latérales des particules ( macrogonflement )

Dans le domaine  $0.1 < P/P^{\circ} < 0.3$  existence d'un palier ceci se traduit par l'écartement des feuillets, l'eau occupe les espaces interfoliaires et se trouve piégée entre les feuillets.

Elle ne contribue pas au phénomène de conduction, le remplissage se poursuit jusqu'à l'obtention de la première couche ( microgonflement ).



#### **Figure IV.7 Variations de la conductivité en fonction de la pression relative de vapeur d'eau de la Bentonite calcique à différentes fréquences de mesure**

Pour la bentonite calcique l'ouverture des feuillets s'effectue dans le domaine  $P/P^\circ < 0.1$  toute l'eau se trouve localisée entre les feuillets (micro gonflement) et ne participe pas à la conduction (un palier).

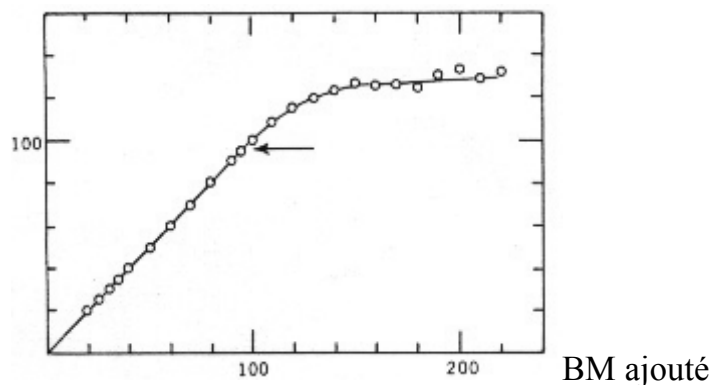
Lorsque  $0.1 < P/P^\circ < 0.3$  La conductivité croit de manière linéaire pour une fréquence donnée, dans ce cas l'eau n'affecte pas les espaces inter foliaires, elle se trouve localisée sur les surfaces externes et latérales des feuillets ( macrogonflement ) cet état est appelé à 2 couches d'eau.

#### **IV.4 Mesure de la CEC :**

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour estimer la capacité d'échange cationique d'une argile. Les différents procédés consistent à remplacer les cations compensateurs par d'autres éléments dans l'espace interfoliaire puis de doser les concentrations résiduelles de ces éléments.

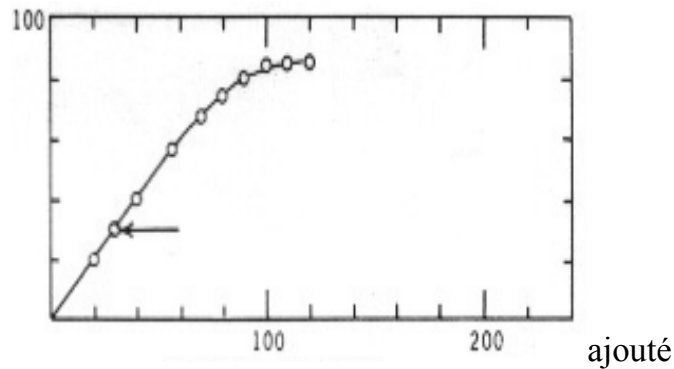
Dans notre travail, nous avons déterminé la CEC par la méthode colorimétrique au bleu de méthylène.

BM adsorbé



**Figure IV.8 quantité de BM adsorbée en fonction de la quantité de BM ajoutée par mont-Na**

adsorbé



**Fig.IV.9 quantité de BM adsorbée en fonction de la quantité de BM ajoutée par mont-Ca**

La capacité d'échange cationique est déterminée à partir de la saturation de la courbe d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile, et connaissant la surface occupée par une molécule de réactif on peut estimer la surface spécifique de l'adsorbant.

$$S = q_m \cdot \sigma_m \cdot N$$

soit :

$q_m$  : quantité en (meq) de bleu de méthylène adsorbé par 100 g d'argile.

$\sigma_m$  : surface occupée par une molécule de BM en  $\text{Å}^2$

$N$  : nombre d'avogadro

$S$  (surface spécifique) est exprimée en  $\text{m}^2 / \text{g}$ .

La manipulation est réalisée dans des erlenmeyers de 250 ml contenant  $40 \text{ cm}^3$  de la suspension d'argile et un volume variable de solution de BM. La suspension ajustée à  $125 \text{ cm}^3$  par l'eau distillée est alors agitée pendant 1 heure à température ambiante.

Après centrifugation, la concentration de BM du surnageant est mesurée par colorimétrie à une longueur d'onde de 665 nm.

L'isotherme est obtenue en traçant la quantité de BM fixée en fonction de celle qui a été ajoutés.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV-6 et l'isotherme d'adsorption est représentée sur la figure.(IV.10)

**Tableau IV.6 : Adsorption du BM sur la bentonite de maghnia**

<b>V<sub>A-Na</sub> (ml)</b>	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
<b>V<sub>BM</sub> (ml)</b>	15	30	45	55	60	65	70	75	80	85
<b>V<sub>total</sub> (ml)</b>	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
<b>Ci(BM) Meq-g/100g</b>	17.56	35.12	52.68	64.40	70.25	76.10	81.95	87.8	93.66	105.37
<b>Abs</b>	0.224	0.266	0.06	0.06	0.055	0.060	0.070	0.069	0.108	0.163
<b>Ce(BM) Meq-g/100g</b>	1.96	2.12	0.68	0.4	0.65	1.1	0.65	1.2	6.16	16.37
<b>Γmeq-g/100g</b>	15.6	33	52	64	69.6	75	81.3	68.6	87.5	98

V: volume

A-Na: argile sodée

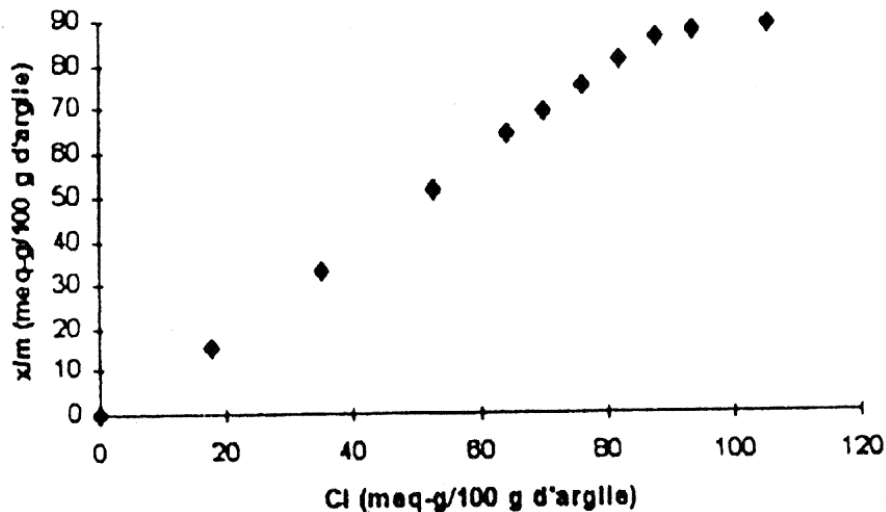
BM: bleu de méthylène

Abs: absorbance

Γ: quantité de BM fixée en meq-g/100g d'argile sodée

Ce: concentration à l'équilibre

Ci: concentration initiale



**Figure IV.10 isotherme d'adsorption de BM par bentonite de MAGHNIA**

A partir du plateau de l'isotherme, nous déduisons la CEC de notre échantillon qui est de 86.6 meq/100g d'argile

La surface totale de notre argile est donc :  $S = 81.3.130.10^{-25} \cdot 6.023.10^{23}$

$S = 636.57 \text{ m}^2/\text{g}$

#### ***IV.5 Rétention du plomb et du mercure :***

Nous avons contribué dans ce travail et à l'échelle de laboratoire des utilisations de bentonite et des échantillons de sol de la région de tiaret.

Le choix a porté sur deux métaux le plomb et le mercure .

##### **IV.5.1 isotherme d'adsorption du plomb sur la bentonite :**

Dans une première étape, nous avons préparé les systèmes argile (bentonite de M'ZILA), sol( région de tiaret) d'une part et d'autre part la bentonite naturelle; nous avons opéré sur des solutions contenant au préalable des ions plomb et mercure( généralement des chlorures de métaux).

#### IV.5.2 isotherme d'adsorption du mercure sur la bentonite :

Le même procédé expérimental a été répété pour les mêmes concentrations.

Les différentes isothermes sont données par les courbes illustrées sur les figures

(IV.11) et (IV.12).

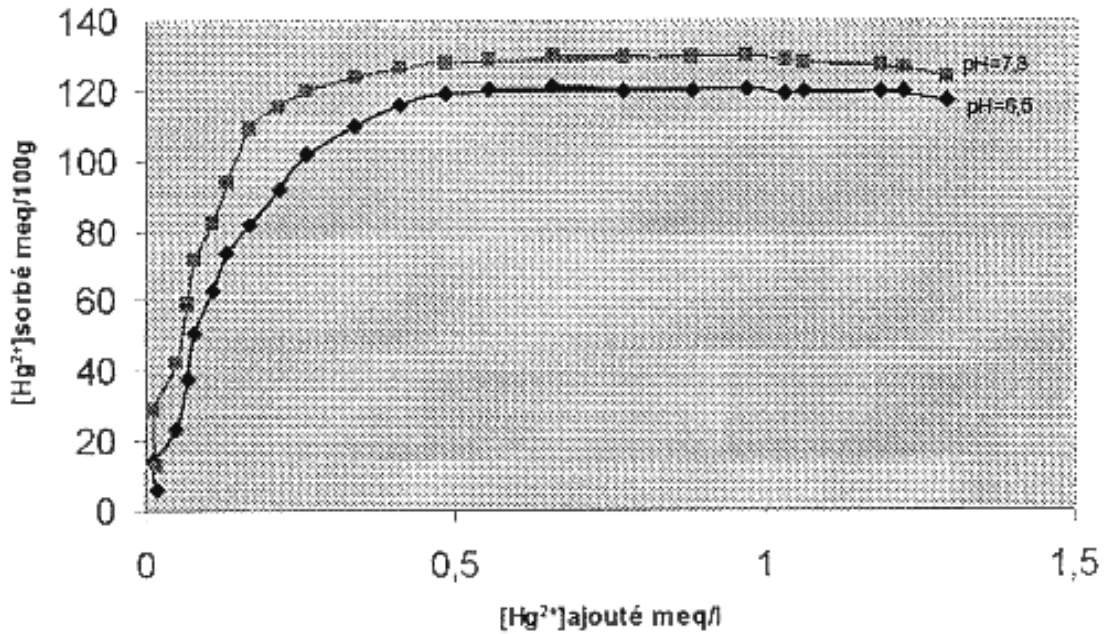


Figure IV.11 isotherme d'adsorption de Hg pour différents pH

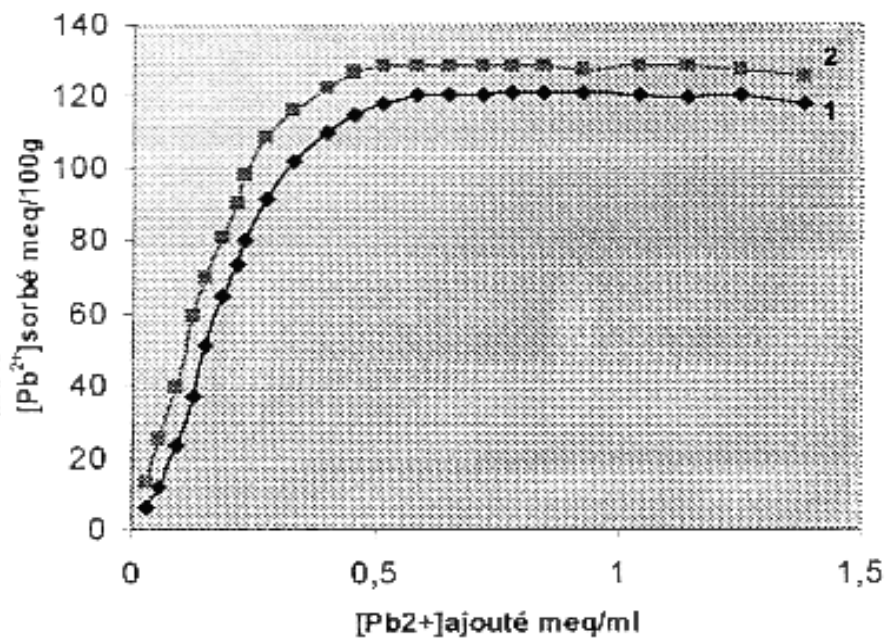


Figure IV.12 isotherme d'adsorption du Pb pour différents pH

1- bentonite+sol



## **2- bentonite naturelle**

Dans une deuxième étape, nous avons préparé les mélanges composés du système: déchet liquide bentonite ciment pour les études de lixiviation qui seront faites au laboratoire.

### **IV.6 MESURE de DBO5 et DCO sur des eaux polluées :**

#### **IV.6.1 Mesure de la demande biochimique d'oxygène DBO5:**

La DBO est la quantité d'oxygène nécessaire aux micro organismes aérobies de l'eau pour oxyder les matières organiques, dissoutes et en suspension dans l'eau. Il s'agit donc d'une consommation potentielle d'oxygène par voie biologique. Ce paramètre constitue un bon indicateur de la teneur en matières organiques biodégradable d'une eau (toute substance organique biodégradable polluante va entraîner une consommation d'oxygène au cours des procédés d'autoépuration.

#### **Principe**

La DBO est mesurée au bout de 5 jours (DBO5), à 20°C (temps favorable à l'activité des micro-organismes consommateurs d'oxygène à l'obscurité (afin d'éviter toute photosynthèse parasite).

Deux échantillons sont nécessaires : le premier sert à la mesure de la concentration initiale en oxygène, le second à la mesure de la concentration résiduaire en oxygène au bout de 5 jours. La DBO5 est la différence entre les concentrations. Les mesures seront effectuées sur un même volume et le second échantillon sera conservé 5 jours à l'obscurité et à 20°C.

Afin de mesurer la totalité de la demande, l'oxygène ne doit pas devenir limitant de l'activité microbienne. En effet une eau abandonnée dans un flacon fermé consommera rapidement l'oxygène ; il faut donc s'assurer au préalable que cet oxygène suffira largement à la consommation des micros organismes. On utilise pour cela la méthode des dilutions, ou l'échantillon à doser est dilué dans une quantité d'eau.

#### **Résultats :**

La lecture de la valeur directement qui correspond au 5<sup>ème</sup> jour en mg/l.

#### **IV.6.2 Mesure de la demande chimique en oxygène :**

La DCO permet d'apprécier la concentration en matière organique ou minérales dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire pour leur oxydation chimique totale.

##### **Principe :**

On évalue la quantité d'oxygène en mg/l, utilisée par les réactions d'oxydations catalytiques.

La mesure du résidu de réactifs au bout de 2h. L'oxydation s'effectue à chaud et en milieu acide, en présence d'un excès d'oxydant.

##### **Résultats**

Le colorimètre étalonné peut lire directement la DCO en mg/l.

Les valeurs de la demande chimique en oxygène et la demande biochimique en oxygène indiquent la teneur des eaux polluées en matière dégradables.

## IV.7 Application à la solidification des déchets liquides:

### IV.7.1 Introduction

Les mélanges de déchets liquides, de bentonite et de ciment dans des proportions bien définies permettent d'obtenir des charges solides facilement exploitables qui peuvent immobiliser la charge polluante dans le temps et résister aux différentes contraintes d'exploitation.

Dans ce travail, nous avons prévu le piégeage et le conditionnement des rejets issus d'effluents industriels et urbains, ceci prévoit le comportement de la charge à long terme ; les matériaux réagissant doivent constituer de véritables barrières afin de limiter la migration des micropolluants.

La fixation s'effectue par :

- une barrière chimique basée essentiellement sur les propriétés de rétention (adsorption, précipitation et substitution).
- une barrière mécanique basée sur l'addition de produits cimentaires (liants hydrauliques).

Dans cette étude nous avons considéré un ciment du commerce répondant aux normes de construction ; l'eau est le facteur essentiel qui influe sur la mobilité des micropolluants.

**Tableau IV.7 Mesures physicochimiques d'un rejet urbain de Tiaret**

Paramètre	Mesure
pH	6,5
Odeur	caractéristique d'égout
Couleur	grise
DBO5	115 g/l
DCO	345g/l
MO	30 à 50%
MS	2 à 3%
% eau	40 à 60%

#### IV.7.2 Procédé de solidification:

Il repose sur le malaxage du rejet à l'état pâteux avec la bentonite et du ciment.

Nous avons considéré des taux de ciment variant de (2 à 7%) pour confectionner des éprouvettes destinées aux mesures d'écrasement

Les échantillons sont séchés à la température de 18°C pendant une durée de 15 jours ; les résultats sont portés sur le graphique (Figure IV.11 ).

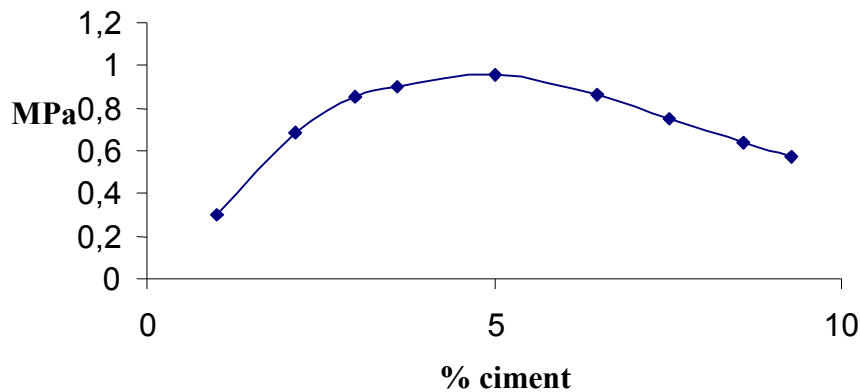


Figure IV.13 Résistance à la compression d 'échantillon malaxé à différents taux de ciment

On remarque que pour une durée de séchage de 15 jours, le taux de ciment optimal est de l'ordre de (4 à 5%).

La composition suivante a été retenue dans le cadre de cette étude :

Bentonite	43%
Eau	30%
Déchet	22%
Ciment	5%

Etude de la lixiviation au laboratoire

Mise sous casier :

Produit malaxé (200g)

Eau (2 l)

Afin de comparer les résultats de cette lixiviation , nous avons utilisé les mêmes quantités de déchets bruts et déchets malaxés selon le protocole expérimental déjà évoqué et après une centrifugation , on analyse les phases aqueuses ; on a constaté une

nette amélioration des propriétés physiques et chimiques de déchets; les résultats sont portés sur le tableau IV.8 et la figure (IV.14)

**Tableau IV.8 Etude comparative par lixiviation du produit brut et malaxé**

	Déchet à l'état brut	Déchet malaxé
PH	6,3 à 6,8	7,8 à 8,4
Couleur	Grise	Incolore
Odeur	D'égouts	Inodore
DBO5 mg/l	Plus de 500	25
DCO mg/l	Plus de 1500	54
COT mg/l	4500	4,5

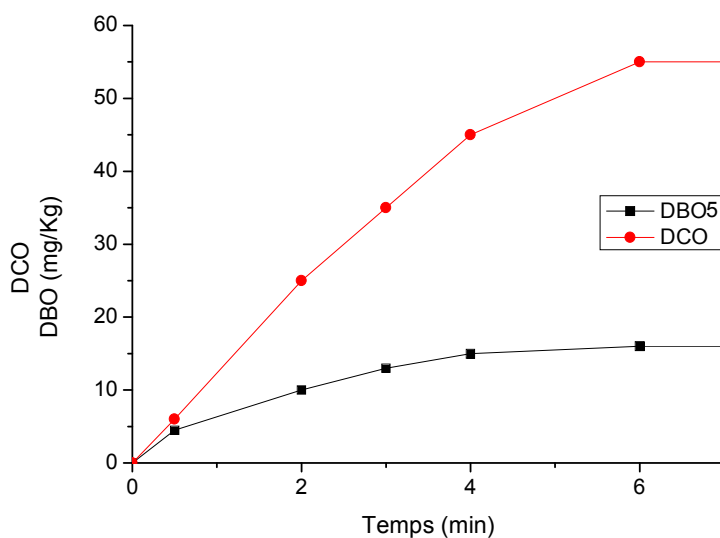


Figure IV.14 étude de lixiviation sur produits malaxés en fonction du temps

Les essais sur site doivent être effectués pour des périodes de plus de six mois en tenant compte de la pluviométrie. Ceci n'a pas pu être réalisé par absence de site et des conditions opératoires.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**Alawaji H. A. (1999)** –Swell and compressibility characteristics of sand-bentonite mixtures inundated with liquids. *Applied Clay Science*, 15, 411-430.

**Alberga L., Holm T., Tiravanti G., Petruzelli D. (1994)** –Environ. Technol. 15, 245. et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, 262 p

**Auboiroux.M.(1998)**- Affinité de différents cations métalliques (  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  ) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et application. Thèse université d'Orléans. France.

**Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M. (2000)** –Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces*, 166, 153-159.

**Beaulieu J. (1979)** –Identification géotechnique des matériaux argileux naturels par la mesure de leur surface au moyen du bleu de méthylène. Thèse 3<sup>me</sup> cycle. Univ Orsay.

**Ben Rhaiem H., Pons C. H., Tessier D. (1987)** -Factors affecting the microstructure of smectites. Role of cation and history of applied stresses. *Proceeding of international Clay Conference*, Denver, 1985, ed. Schults L.G., Van Olphen H. And Mumpton F.A., 292-297

**Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C.H., Ben Haj Amara. A. (1998)** -Evolution of the microstructure of Interstratified Ca-saturated Clays during Dehydration. SAXS and HRTEM analysis. *Clay Minerals*. 33,619-628.

**Ben Rhaiem H., Tessier D., Ben Haj Amara A., Pons C. H. (1999)** -Microstructure of three highly hydrated mixed-layered Ca-exchanged clays. In: Proc. Intern. Clay Conf. Ottawa. 435-442.

**Ben Rhaiem H. (1999)** –Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture

**Ben Brahim J. (1985)** –Contribution à l'étude des systèmes eau-argile par diffraction des rayons X. Structure des couches insérées et mode d'empilement des feuillettes dans les hydrates homogènes à deux couches d'eau de la beidellite Na. Thèse de doctorat ès Sciences, Université d'Orléans, 183p.

**Bereket G., Aroguz A. Z., Ozel M. Z. (1997)** -Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. Journal of Colloid and interface science. Vol 187, Iss 2, pp 338-343.

**Bérend I. (1991)** –Mécanismes d'hydratation des montmorillonites pour des pressions relatives inférieures à 0.95. Thèse d'Université, INPE.

**Bergaya F., Vayer M. (1997)** -CEC of Clays. Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, Applied Clay Science, 12 275-280.

**Bradley W. F., Clark G. F., Grim R. E. (1937)** –A study of the behavior of montmorillonite on wetting. Z. Krist 97, 216-222.

**Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982)** -Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2. Paris :Masson. 184p et 189 p.

**Calvet S., Prost R. (1970)** –Cation migration into empty octahedral sites and surface

properties of clays. *Clay and Clay Minerals*, 19, 175-186.

**Claude Cosandey, Mark Robinson** Hydrologie continentale - Armand Colin 2000

**D. Stephan** thèse de doctorat, université Louis Pasteur, Strasbourg d'épuration 15 juin 1998

**Dejou, J. (1987)** –La surface spécifique des argiles, sa mesure, relation avec la CEC et son importance agronomique. In : La capacité d'échange cationique et la fertilisation des sols. Amyet Y. ed., 72-83.

**Drits V. A., Tchoubar C. (1990)** –X-ray diffraction by disordered lamellar structures : Theory and application to microdivided silicates and carbons. Springer Verlag. New York, Berlin, Heidelberg, 371p.

**Drits V. A., Kossovskaya A. G. (1991)** –Clay minerals : Smectites and mixed-layer formation. Moscow, Nauka (in russian), 212p.

**Egloffstein T. A. (2001)** -Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotextiles and Geomembranes*, Vol. 19, Iss.7, p. 427-444

**Eltantawy I. M., Arnold P. M. (1974)** –Ethyleneglycol sorption by monoionic montmorillonites. *J. of Soil Science*, 25, 99-110.

**Evans L. J. (1989)** –Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1046-1056.

**Faisandier K. (1997)** –Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse, Université d'Orléans.



**Faisandier K., Pons C. H., Tchoubar D., Thomas F. (1998)** –Structural organization of Na and K-montmorillonite suspension in response to osmotic and thermal stresses. *Clays and Clay Minerals*, 46, 636-648.

**Gaboriau H. (1991)** -Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. Thèse Université d'Orléans. France, 273 p. 238

**Gaines G. L., Thomas H. C. (1953)** –Adsorption studies on clay mineral : II. A formulation of thermodynamics of exchange adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 21, 714- 718.

**Gasmi N., Al-Mukhtar M., Ariguib N. K., Bergaya F. (2000)** –La nature du cation compensateur et le comportement rhéologique des argiles : une dépendance intime. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 330, 385-390.

**Gaucher E. (1998)** –Interaction eaux-argiles. Thèse d'Université, Paris VII, 224p.

**Glaeser R. (1953)** -Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de

**Guide du BRGM (1997)** –Mise ne oeuvre de matériaux rapportés destinés au confinement des centres de stockage : Guide technique. Orléans, 214p.

**Güven N. (1991)** –Smectites. In : *Hydrous phyllosilicates, Reviews in Mineralogy*, Vol. 19, ed., S. W. Bailey, 497-559.

**Guyonnet D., Côme B., Ouvry J. F., Barrès M. (1998)** –Concepts de stockage de déchets. Un essai de définitions dans une logique d'impact. In : *Déchets-Science et Techniques*, 9, 39-44.

**Hendricks S. B., Nelson R. A., Alexander L. T. (1940)** –Hydratation mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1457- 1464.

**J. Matricon.** Vive l'eau. Découvertes Gallimard. 2000

**Mamy J. (1968)** –Recherche sur l'hydratation de la montmorillonite : propriétés diélectriques et structure du film. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris.

**Manceau A., Charlet L., Boisset M. C., Didier B., Spadini L. (1992)** –Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxydes. From microscopic to macroscopic. Applied Clay Science, 7, 201-223.

**Mantin I., Glaeser R. (1960)** - Fixation des ions cobaltihaxamine par les montmorillonites acides. Bull Gr. Fr. Argiles, 12, 83-88.

**Marcos L. (2001)** –Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse, Ecole des Mines de Nantes, 281p.

**Mason, M., Weaver, W. (1924)** – The settling of small particles in a fluid. Physiological Reviews, 23 , pp.1013-1018.

**Méring J., Glaeser R. (1954)** –Sur le rôle de la valence des cations échangeables dans la monmorillonite. Bull. Soc. Franc. Minér. Crist., LXXVII, 519-530 .

**Mering J., Oberlin (1971)** –The smectites. Electron optical investigation of Clays. Mineralogical Society, London, 135-145.

**Mesri G., Olson R. E. (1971)** –Mechanisms controlling the permeability of clays. Clay and Clay Minerals, 19, 151-158.

**Mitchell J. K., Madsen F. T. (1987)** –Chemical effects on clay hydraulic conductivity. In : Woods. R.D. (Ed.) Geotechnical Practice for Waste Disposal'87. ASCE, 87-116.

**Mitchell J. K. (1993)** –Fundamentals of soil behavior. 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley and Sons. Inc. New York, 437p.

**Morel (1957)** – Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles. Bull. Gr. Fr. Argiles, 12, 3-8.

**Norrish K. (1954)** -The swelling of montmorillonite. Disc. Faraday Soc. 18. 120-133.

**Norrish K., Raussel-Colom J. A. (1963)** –Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. Tenth National Conf. Clays and Clays Minerals, 123-149

**P. Danis.** Dessalement de l'eau de mer. Techniques de l'Ingénieur, J 2700. Juin 2003

**P.Lessard, N.Tremblay, B.Lavallée.** Vecteur environnement, volume 36, n° 3, mai2003, page 65 à 74. Environnement et Technique - Octobre 2001

**Pédro G. (1981)** –Les grands traits de l'évolution cristalochimique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. Soc. Italiana di Mineralogia et Petrologia.

**Pédro G. (1994)** –Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.

**Perrier E. (1994)** –Structure géométrique et fonctionnement hydrique des sols. Simulation exploratoire. Thèse Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 243p.

**Pons C. H., Rouddeaux F., Tchoubar D. (1981)** -Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude du système eau-montmorillonite-Na en fonction de la température. Clay Minerals, 16, 23- 42.

**Pons C. H., Rousseaux F., Tchoubar D. (1982)** –Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. Clay Minerals, 17, 327-338.

**Pothier C. (2001)** -Etudes des propriétés de confinement de matériaux argileux pour barrières ouvrages de stockages de déchets. Thèse Université d'Orléans. France.  
164 p.

**Pusch R., Schomburg J. (1999)** –Impact of microstructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay. Eng. Geology, 54, 167-172.

**Ravina I., Gurovich E. (1977)** –Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations. Soil Science Society of America Journal, 41, 319-322.

**Rémy J. C., Orsini L. (1976)** - Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. Science du Sol. 4, 269-275.

**Reynolds R. C. (1980)** –Interstratified clay minerals. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineralogical Society London, 249-303.

**Robert et Tessier (1974)** -Méthode de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques. Annales Agronomiques, 25, (b), 850-882.

**Roehl K.E., Czurda K. (1997)** –Experimentale untersuchungen zur retardation und Bindungsformen von Schwermetallen in tonigen Deponiebarrieren. Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 46, 197p.

**Roehl K.E., Czurda K. (1998)** -Diffusion and solid speciation of Cd and Pb in clay liners. Applied Clay Science. 12. pp 387-402.

**Sassi A. ( Thèse USTL 1987)** « propriétés de transport dans une montmorillonite »

**Schlosser (1984)** -Elements de mécanique des sols. Pont et Chaussées, Paris. 151 p

**SEDIF** (Syndicat des eaux d'île de France)

**Shackelford C. D., (1994 )** –Waste-soil interactions that alter hydraulic conductivity. In : Hydraulic conductivity and waste contaminant transport in soil. ASTM STP 1142, David D. Daniel, Stephen J. Trautwein ed. Philadelphia, USA, 111-168.

**Shackelford C. D., Craig H., Benson C. H., Katsumi T. , Edil T. B., Lin L. (2000)**

Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids.

Elsevier Science, 18, 133-161.

**Shang C., Thompson M. L. (1995)** –Transmission X-ray diffraction technique for measuring crystalline swelling of smectites in electrolyte solutions. *Clays and Clay Minerals*, 43, (1), 128-130.

**Studds P. G., Stewart D. I. Cousens T. W. (1996)** –The effect of ion valence on the swelling behavior of sodium montmorillonite. *Engineering Technics Press*. 139-142.

**Suquet H., Pezerat H. (1988)** –Comments on the classification of trioctahedral 2 :1 phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 36, 184-186.

**Tessier D. (1987)** –Mineralogical characterization of 2 :1 clays in soils importance of the clay texture. *Proc. Inter. Caly Conf. Denver*. Ed. Schultz, Van Olphen & Mumpton, 78-84.

**Touret O., Pons C. H. (1989)** –Etude de la repartition de l'eau dans les argiles saturées aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, 25, 217-223.

**Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y. (1990)** –Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg<sup>2+</sup> aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, 25, 217-233.

**Turki.F. (1987)** –Hydratation des minéraux argileux gonflants. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 220p.

**Van Olphen H. (1977)** –An introduction to colloid chemistry. Eds. John Wiley and sons, London, 202p.

**Velde B. (1985)** –Clay minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence. Amsterdam, Elsevier, 427p.

**Viraraghavan T., Kapoor A. (1994)** –Adsorption of mercury from wastewater by bentonite. *Applied Clay Science*, 9, 31-49.

**Wagner J. F., Egloffstein T. (1990)** -Advective and/or diffusive transport of heavy metals in clay liners, 6<sup>th</sup> Int, IAEG Congr. Proc., vol. 2. Rotterdam, pp. 1483-1490.

**Wierenga P. J., Brusseau M. L. (1995)** –Water and contaminant transport in the vadose zone. Environmental Hydrology, Water Science and Technology Library. 15, Chap., 6, Ed. Vijay P. Sin

**W.J.MASSCHELEN** Processus unitaires du traitement de l'eau potable

**WW Eckenfelder, Lavoisier:** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles.