

N° ORDRE : 123

50376
1987
49

50376
1987
49

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS

MEMOIRE

Présenté en vue d'obtenir le

DIPLOME SUPERIEUR DE RECHERCHE

par

Christian BARDEL

ETUDE DE LA FIXATION DU CADMIUM, DU PLOMB ET DU ZINC PAR
UN SOL ARGILEUX DE LA REGION DE DESVRES.

Soutenu le 2 AVRIL 1987



S O M M A I R E

INTRODUCTION.

CHAPITRE I - LES POLLUANTS METALLIQUES ET LES MINERAUX ARGILEUX.

- 1 - Les sources de pollution métallique..... 4
- 2 - Les effets biologiques des métaux..... 5
- 3 - Les constituants minéraux..... 6

CHAPITRE II - ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DU SUBSTRAT.

- 1 - Etude par microsonde et microscopie électronique..... 14
- 2 - Caractérisation du substrat..... 17
- 3 - Etude thermique..... 24
- 4 - Etudes spectroscopiques..... 26
- 5 - Teneurs en zinc, plomb et cadmium dans le substrat..... 28

CHAPITRE III - FIXATION DES POLLUANTS SUR L'ARGILE.

- 1 - Capacités de rétention..... 31
- 2 - Etude de l'adsorption..... 37

CHAPITRE IV - INFLUENCE DU pH ET DE DIVERS IONS SUR L'ADSORPTION.

- 1 - Influence du pH..... 53
- 2 - Influence de divers ions..... 56
- 3 - Etude de la sélectivité entre polluants..... 58

CHAPITRE V - INFLUENCE DE LA PHASE CARBONATE DE CALCIUM SUR LA

FIXATION DES CATIONS.

- 1 - Préparation du matériau décarbonaté..... 60
- 2 - Fixation des cations..... 60

CHAPITRE VI - ETUDE DE LA PENETRATION DES POLLUANTS DANS L'ARGILE.

1 - Le cadmium.....	71
2 - Le plomb.....	76
3 - Effet de l'eau de pluie.....	82
CONCLUSION.....	83
BIBLIOGRAPHIE.....	86
ANNEXE	89

Lorsqu'un produit industriel est mis en décharge, il est soumis à l'action des eaux de pluie ou de ruissellement qui peuvent l'entraîner tout entier ou en partie dans le sol sous forme de solutions. Le devenir des produits chimiques contenus dans ces solutions résulte de la superposition de nombreux facteurs. Les principaux tendent à faire migrer, à fixer ou à détruire les produits. Ils dépendent de la nature du produit, des conditions extérieures (température, humidité, fréquence des pluies ou de la sécheresse,...), de la nature du substrat et de l'interaction de ce dernier avec le produit. Lorsqu'un polluant est déposé sur le terrain, il serait intéressant de connaître, à tout moment et en chaque point du site de décharge, sa nature et sa concentration.

Une approche simple du problème est de considérer une portion cylindrique du sol et d'y étudier, en fonction des conditions expérimentales et de la profondeur, les transformations que subit le produit. Il est alors possible de prévoir la pollution éventuelle du sous-sol ou de la nappe phréatique.

Dans ce mémoire, nous avons étudié le pouvoir de fixation par un sol argileux du plomb, du zinc et du cadmium. Le substrat utilisé est celui du site de la décharge industrielle contrôlée de France-Déchets à Menneville près de Desvres (62). Pour rester proche des conditions naturelles, les

expériences de fixation ont été menées par percolation de solutions de polluants sur des colonnes cylindriques du substrat.

La première phase du travail a consisté en la détermination de la constitution minéralogique et chimique du matériau. Sa connaissance était nécessaire pour orienter les études ultérieures de fixation des cations métalliques. Les résultats nous ont amenés à étudier les phénomènes d'adsorption par le minéral des polluants, puis de les affiner en ne considérant que la fraction argileuse et à observer les transformations subies par les particules argileuses.

L'autre axe de notre recherche a été de suivre la pénétration de polluants afin d'évaluer les risques de pollution du site de décharge et de déterminer les limites théoriques de stockage des produits étudiés.

CHAPITRE 1

LES POLLUANTS METALLIQUES ET LES MINERAUX ARGILEUX

2- LES EFFETS BIOLOGIQUES DES METAUX (2) (3)

Absorbés en quantités plus ou moins importantes, le plomb et le cadmium peuvent présenter des effets toxiques très sérieux pour la santé de l'homme, le zinc ayant des effets nocifs moins prononcés. L'absorption de ces polluants peut être directe (atmosphère, eau de boisson) ou indirecte (aliments ayant préalablement fixés les métaux, vaisselle).

Le plomb est responsable du saturnisme, du dérèglement de la production d'hémoglobine, des perturbations des fonctions rénales, de la dégradation des systèmes nerveux et de divers troubles secondaires.

Le cadmium provoque des lésions rénales, le dérèglement de la production d'hémoglobine, des accidents cardiaques, des désordres pulmonaires, des cancers et différents effets secondaires.

Le zinc est reconnu pour avoir des effets bénéfiques pour l'homme lorsqu'il est absorbé par l'intermédiaire d'aliments et d'eau de boisson, mais il devient toxique lorsqu'il est inhalé sous forme de fumées. En outre lorsque sa concentration dans l'eau dépasse 8 mg.l^{-1} , il lui confère un goût désagréable.

Des concentrations maximales en plomb, cadmium et zinc, pour les eaux de boisson, ont été imposées, elles sont respectivement de $50 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$, $5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$, et 5 mg.l^{-1} ; (4). Il est à noter que dans certaines régions à forte concentration industrielle, l'air ambiant peut contenir jusqu'à $8 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ de plomb et que cet élément peut se trouver à quelques centaines de $\text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ dans les eaux de rivières. Une estimation des quantités de plomb émises dans l'atmosphère aux USA durant l'année 1968, montre qu'approximativement 98% de la teneur en plomb est due à la combustion de l'essence (5). Le rejet du plomb dans l'environnement par le trafic autoroutier est donc un problème qui touche tous les pays industrialisés.

3- LES CONSTITUANTS MINÉRAUX (6)

L'analyse granulométrique des terres permet de les classer suivant le diamètre de leurs particules.

argile fine		\varnothing	<	2.10^{-4} mm	
argile grossière	2.10^{-4} mm	<	\varnothing	<	2.10^{-3} mm
limon	2.10^{-3} mm	<	\varnothing	<	2.10^{-2} mm
sable fin	2.10^{-2} mm	<	\varnothing	<	2.10^{-1} mm
sable grossier	2.10^{-1} mm	<	\varnothing	<	2 mm
gravier	2 mm	<	\varnothing	<	20 mm
caillou		\varnothing	>	20 mm	

Pour notre étude, nous avons utilisé un substrat d'argile grossière.

a) Constitution cristallographique des minéraux argileux

Les propriétés des argiles sont liées à leur constitution cristallographique. Les minéraux argileux sont composés de cristaux aplatis dont la structure est déterminée par les ions oxygène.

Il existe deux types d'assemblage, le "compact" et "l'hexagonal".

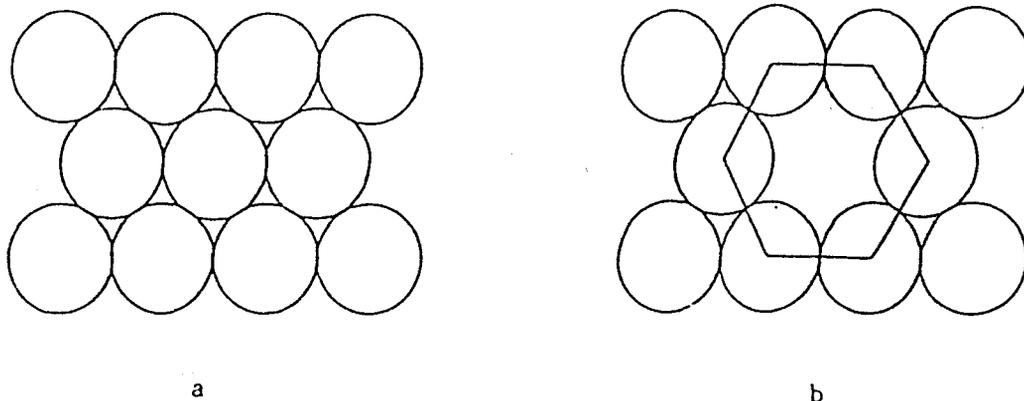


Figure 1 - Répartition des ions oxygène dans le plan de la couche

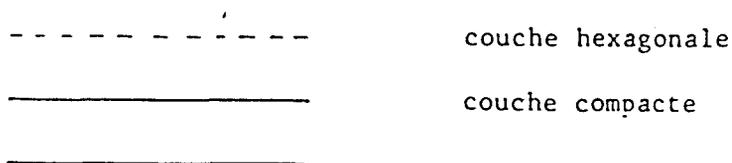
a - couche compacte

b - couche hexagonale

Dans le cristal, ces couches sont surperposées suivant diverses combinaisons en feuillets. Le matériau argileux résulte de la superposition de ces feuillets et selon la constitution et la répartition de ces derniers, les argiles ont été classées en divers groupes. On distingue surtout trois grands groupes pour lesquels l'édifice est assez simple:

1) Famille à 7 Å

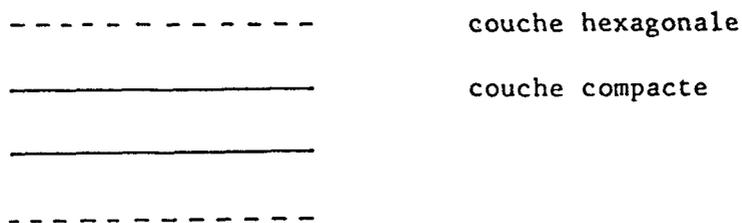
Le feuillet est formé d'une couche hexagonale et de deux couches compactes, son épaisseur est de l'ordre de 0,7 nm. Le minéral type est la kaolinite.



2) Famille à 10 Å

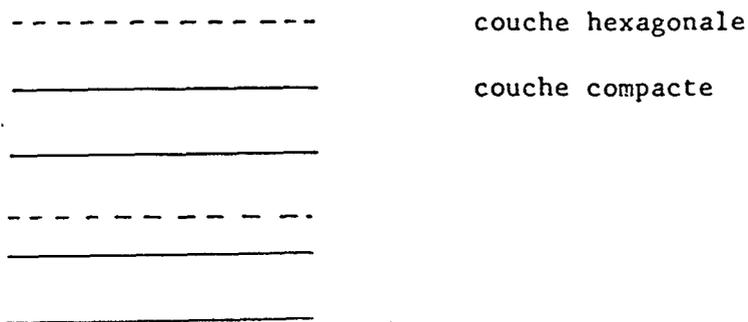
Le feuillet est constitué de deux couches hexagonales et de deux couches compactes, il a une épaisseur d'environ 1 nm.

Les feuillets peuvent être plus ou moins liés les uns aux autres (illite) ou se séparer (montmorillonite).



3) Famille à 14 Å

Un feuillet du type précédent est disposé alternativement avec deux couches compactes. L'épaisseur de l'ensemble est d'environ 1,4 nm. C'est le groupe des chlorites.



Ces assemblages d'ions O^{2-} forment une ossature dans laquelle vont s'insérer des cations, tels que Si^{4+} , Al^{3+} et Fe^{3+} en site tétraédrique et Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Li^+ en site octaédrique. Les sites tétraédriques sont situés entre une couche hexagonale et une couche compacte, les sites octaédriques sont situés entre deux couches compactes.

Des ions de taille plus importante, tels que Ca^{2+} , Na^+ ou K^+ ne peuvent pas se loger dans ces sites.

Il existe un volume élémentaire englobant toutes les propriétés du cristal, il est appelé maille.

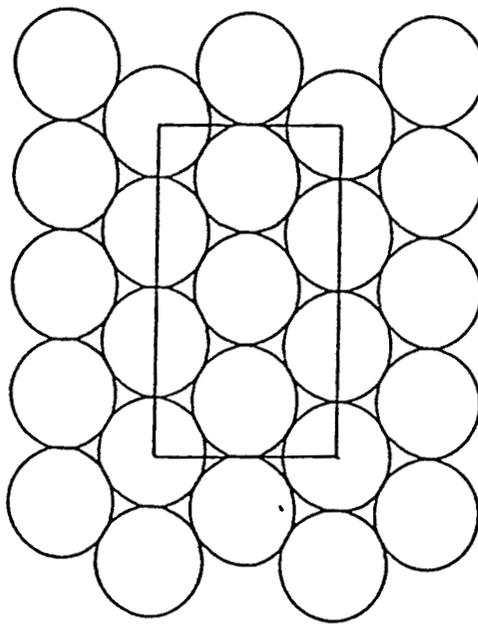


Figure 2 - Le rectangle représente la section de la maille découpée dans le feuillet au niveau d'une couche compacte.

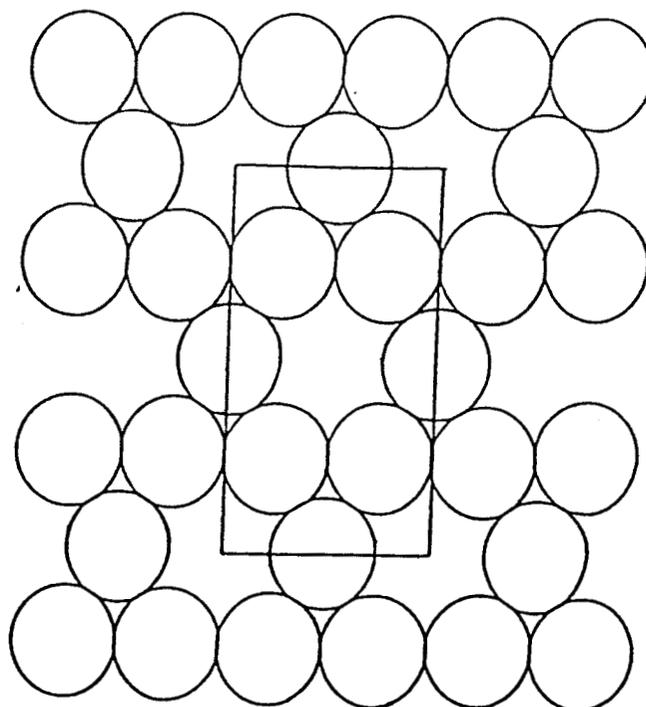


Figure 3 - Le rectangle représente la section de la maille découpée dans le feuillet au niveau d'une couche hexagonale.

Dans ces minéraux, la maille est un prisme droit à base rectangulaire renfermant, pour chaque couche, 6 ions oxygène. Les paramètres cristallographiques sont la longueur du rectangle de base (a), sa largeur (b) et la hauteur de la maille (c). Le dernier paramètre dépend donc du mode de superposition et du nombre de couches constituant le feuillet.

Il en résulte:

- $3 \times 6 = 18$ ions O^{2-} pour la famille à 7 Å
- $4 \times 6 = 24$ ions O^{2-} pour la famille à 10 Å
- $6 \times 6 = 36$ ions O^{2-} pour la famille à 14 Å

Au niveau de la maille, les charges négatives apportées par les ions O^{2-} doivent être compensées par celles amenées par les cations.

Prenons comme exemple la kaolinite:

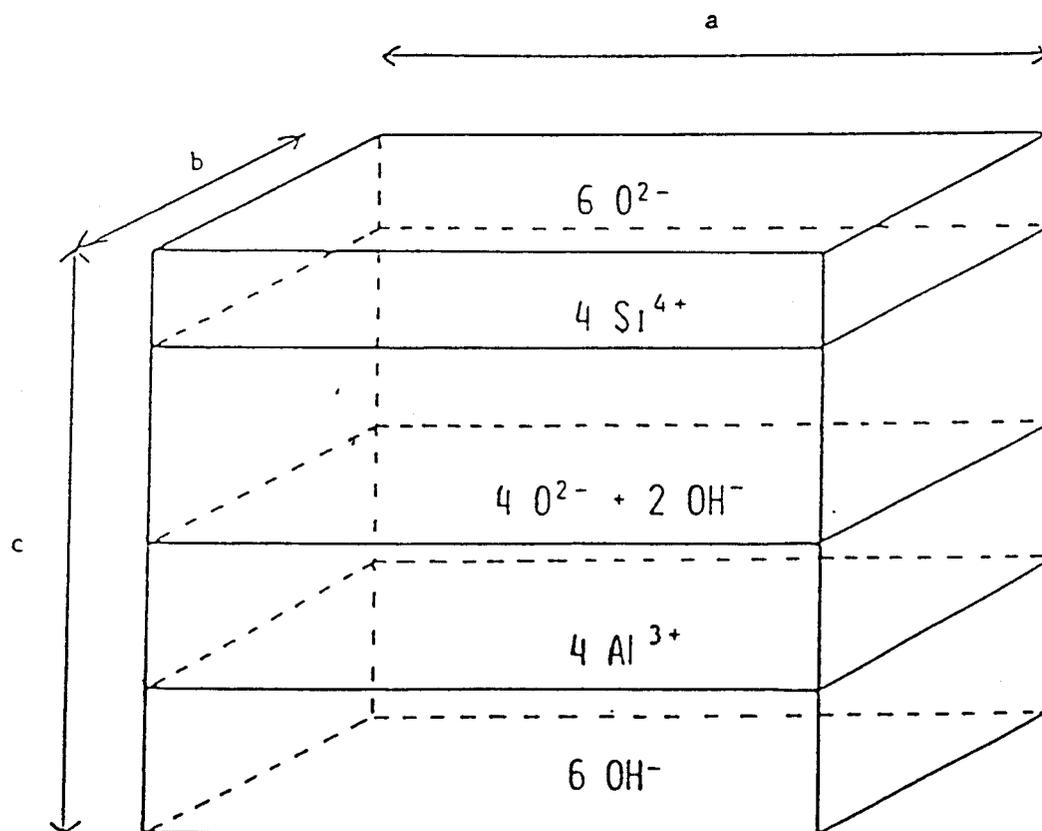


Figure 4 - Représentation de la maille d'un feuillet de kaolinite.

Sachant que 1 OH^- est équivalent à $1 \text{ O}^{2-} + 1 \text{ H}^+$, nous avons:

- 18 O^{2-} , soit 36 charges négatives

- $4 \text{ Si}^{4+} + 4 \text{ Al}^{3+} + 8 \text{ H}^+$, soit $16 + 12 + 8 = 36$ charges positives.

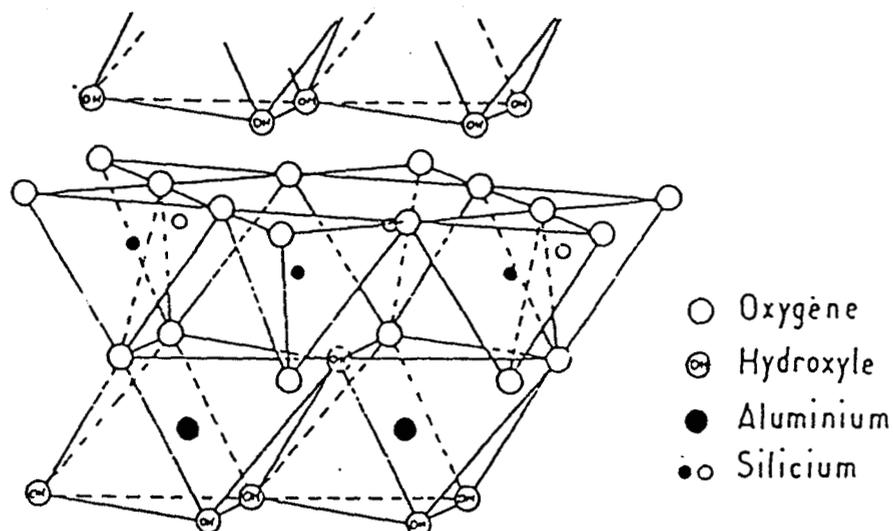


Figure 5 - Structure d'un feuillet de kaolinite. (7)

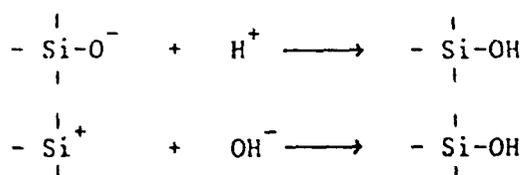
b) Capacité d'échange des argiles

Les possibilités de substitution de cations qui apparaissent essentiellement dans les minéraux de la deuxième et de la troisième famille vont provoquer des déficits locaux de charges positives tels que la substitution d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} . Ce déficit est compensé par la fixation de gros cations comme le potassium, qui se situent entre les feuillets, c'est le cas du mica.

Quand un cristal est plongé dans une solution aqueuse, les ions K^+ situés sur la surface sont remplacés par des cations présents dans la solution. Ce phénomène est à l'origine de la capacité d'échange de l'argile.

Il existe d'autres possibilités d'échange d'ions.

Lors du bris d'un cristal, il y a, à sa superficie, des liaisons Si-O qui se rompent. Les ions H^+ ou OH^- de la solution réagissent alors pour former des liaisons Si-OH suivant les réactions:

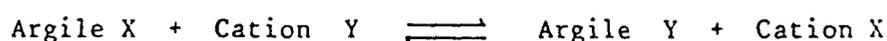


Les ions H^+ ainsi fixés sur le minéral peuvent être échangés avec les cations des électrolytes présents.

Des phénomènes identiques se produisent avec les liaisons mettant en jeu les ions Al^{3+} , mais les échanges se font alors entre les ions OH^- et les anions électrolytes.

Cependant, si tous les cations peuvent se substituer aux ions H^+ , seuls les anions formant des liaisons très stables avec l'élément aluminium peuvent s'échanger avec les ions OH^- (anions phosphoriques et organiques). (8)

Les échanges observés entre les particules d'une suspension d'argile et une solution saline peuvent être schématisés par la relation:



- X représente les cations fixés initialement sur le minéral
- Y représente les cations de la solution mise au contact de l'argile

L'équation ci-dessus implique la possibilité, par des contacts successifs de l'argile X avec une solution pure d'un sel du cation Y de remplacer tous les cations X du minéral par des cations Y de la solution.

La capacité d'échange de l'argile est la quantité de cations Y ainsi échangée, elle est exprimée, en général, en milliéquivalents par 100 g d'argile.

Il est à noter que les dimensions des ions peuvent constituer un obstacle à leur fixation par les minéraux argileux. La pénétration de la substance d'échange à l'intérieur des particules est conditionnée par les dimensions des voies de cheminement internes du minéral, dimensions fixées par la structure des feuillets.

CHAPITRE II

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE DU SUBSTRAT

Le but principal de l'étude étant d'évaluer le pouvoir de rétention de cations métalliques par un sol de décharge industrielle, le substrat utilisé est un minéral naturel. Pour le caractériser, les techniques d'analyse classiques sont mises en oeuvre.

1 - ETUDE PAR MICROSONDE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUES.

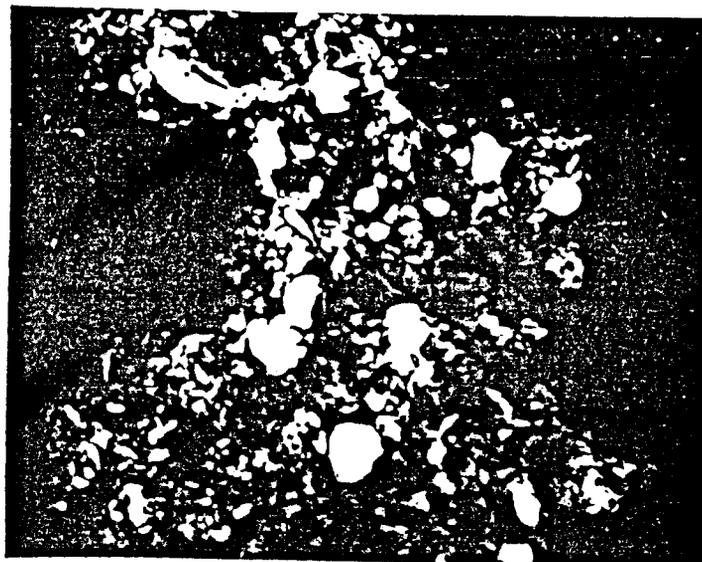
Les images de répartition obtenues, sur une dispersion du substrat, par microsonde électronique (fig 6) montrent que les éléments aluminium et silicium sont présents simultanément et uniformément répartis dans la majeure partie du volume observé. Cependant, certaines particules semblent contenir beaucoup de silicium et très peu d'aluminium. Une analyse quantitative de ces éléments, ainsi que du calcium, permet de déterminer pour chaque particule les rapports atomiques Si/Al et Ca/Si. Une série de ces mesures est donnée à titre indicatif dans le tableau I.

Les résultats obtenus amènent plusieurs constatations:

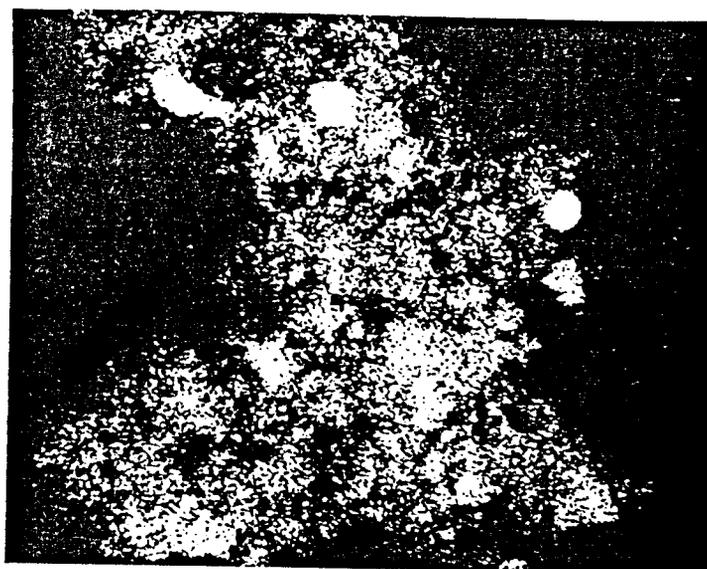
- Les rapports Si/Al varient de 1,48 à 2,44 avec une majorité de valeurs proches de 2, sauf pour deux mesures pour lesquelles l'aluminium est presque absent de la particule observée.

- Les rapports Ca/Si, sauf pour six mesures, ont en général une valeur proche de $0,20 \pm 0,05$ avec des extrêmes à 0,10 et 0,39. Pour les deux particules fortement chargées en silicium, il n'est pas possible de calculer un rapport Ca/Si. Par contre, quatre valeurs très grandes par rapport à la moyenne sont obtenues pour des concentrations faibles à la fois en silicium et aluminium.

a



b



↔
10 μm

c

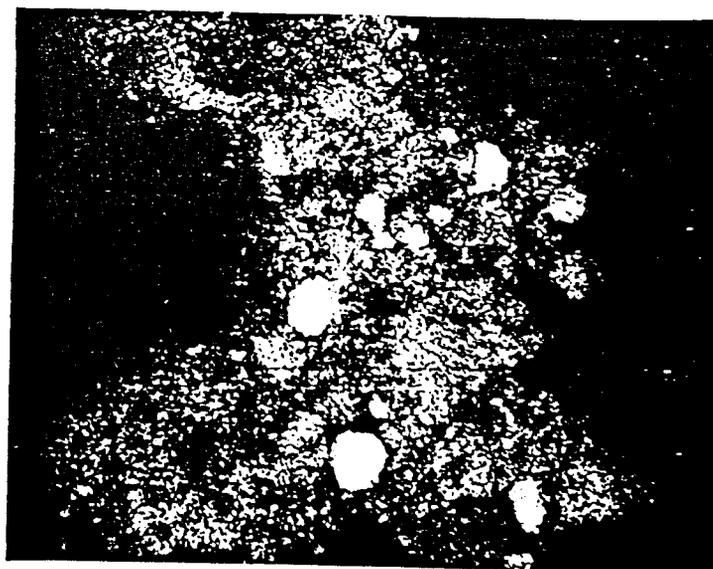


Figure 6 - a: Image électronique des particules analysées

b: Image X de la répartition de l'aluminium

c: Image X de la répartition du silicium

Concentration atomique par particule exprimée en %			rapport atomique	
Si	Al	Ca	Si/Al	Ca/Si
16,07	7,58	4,82	2,12	0,30
15,83	9,68	2,22	1,64	0,14
28,66	0,03	< 0,01	955	-
12,30	5,81	3,20	2,11	0,26
0,35	0,15	15,52	2,33	44,34
28,99	0,02	< 0,01	1450	-
11,93	5,92	2,50	2,01	0,21
0,47	0,24	12,86	1,96	27,36
11,41	5,64	2,17	2,02	0,19
11,49	6,39	2,18	1,80	0,19
13,80	6,62	3,31	2,08	0,24
14,67	7,99	3,23	1,84	0,22
0,19	0,10	12,33	1,90	64,90
15,50	8,01	3,87	1,93	0,25
11,96	7,02	2,03	1,70	0,17
10,20	5,43	1,53	1,88	0,15
12,85	8,67	1,28	1,48	0,10
0,26	0,11	12,26	2,44	47,15
14,56	7,43	5,68	1,96	0,39
11,30	5,62	2,60	2,01	0,23



Tableau I - Analyse quantitative du substrat par microsonde électronique.

Il semble donc logique de penser que le substrat est en majeure partie composé d'aluminosilicates divers (argiles) plus ou moins chargés en calcium, mélangés avec deux types de composés, l'un très riche en silicium et l'autre à forte concentration relative en calcium.

D'autres images électroniques du substrat obtenues par microsonde électronique (fig 7) ou microscope électronique à transmission (fig 8) confirment cette hypothèse. En effet, apparaissent au sein des particules argileuses des squelettes de protozoaires, du genre foraminifères à capsule calcaire, origine probable des fortes concentrations en calcium. En outre, les particules sont de trois types différents:

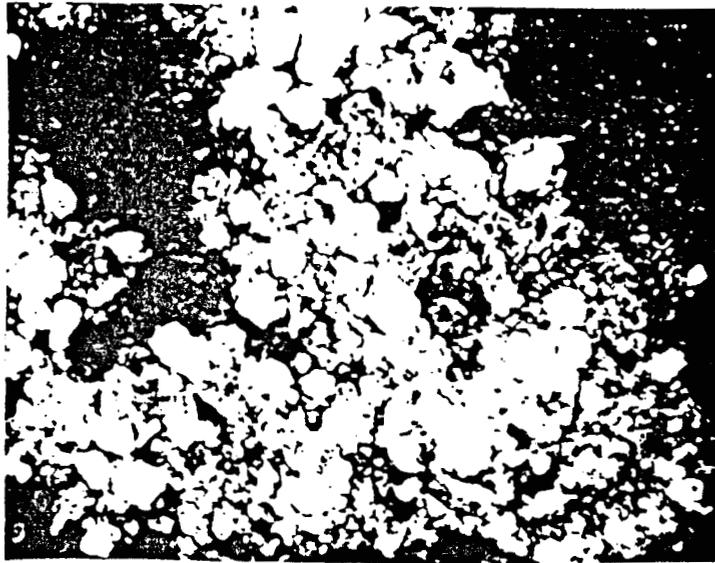
- aspect fripé et bords enroulés caractéristiques de la montmorillonite (9).
- très fines particules de quelques dizaines de nanomètres de diamètre qui rappellent l'illite (10).
- plaquettes hexagonales avec des déformations, surtout des élongations, rencontrées dans la kaolinite (11).

Lorsque l'échantillon est bien dispersé, il est possible d'apercevoir des particules présentant des angles de 120 degrés, caractéristiques des minéraux phylliteux (fig 8). (9).

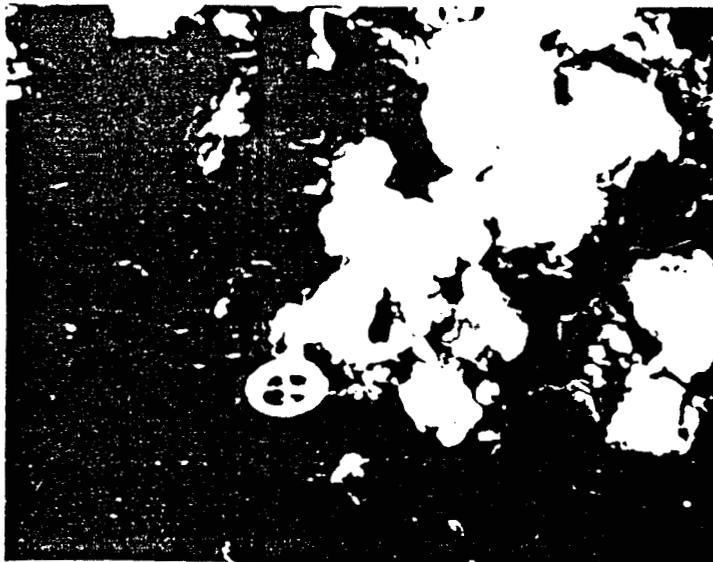
2 - CARACTERISATION DU SUBSTRAT

Afin de toujours travailler sur un échantillon de substrat identique, le minéral est gardé, préalablement à toute expérience, à l'étuve à 200°C pendant 24 heures. La perte massique enregistrée est de 8% après ce séjour.

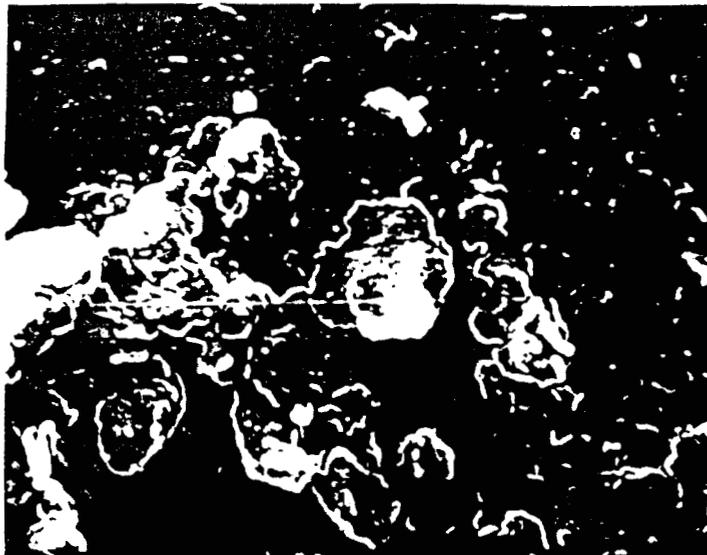
Les matières organiques sont en faible quantité, puisque la détermination du carbone organique total (C.O.T.) donne une teneur de l'ordre de 0,2% en masse.



↔
10 μm



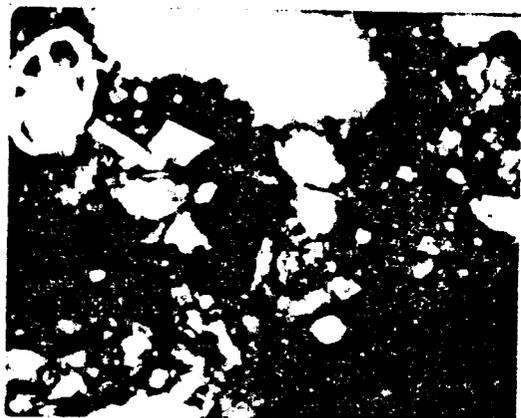
↔
2 μm



↔
2 μm



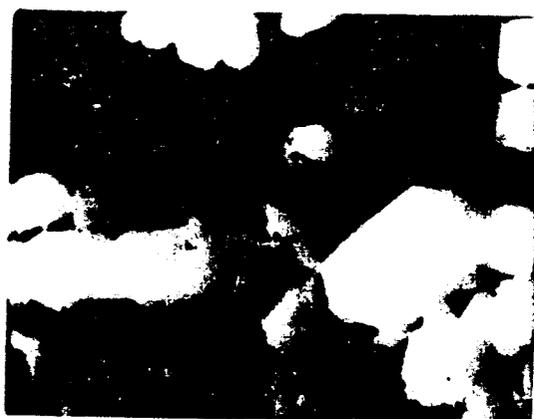
Figure 7 - Images électroniques du substrat obtenues par microsonde électronique.



↔
1 μm



↔
0,5 μm



↔
1 μm



↔
1 μm



Figure 8 - Images électroniques du substrat obtenues au microscope électronique à transmission.

Pour vérifier la provenance du composé riche en calcium, deux dosages sont effectués sur le substrat :

- le calcium est dosé par absorption atomique après minéralisation de l'échantillon par l'acide nitrique concentré et chaud. La teneur massique en Ca^{2+} est de 12,2%, soit 30,5% en CaCO_3 .

- le dosage des ions carbonate est réalisé par mesure du volume de dioxyde de carbone dégagé après attaque du minéral par l'acide chlorhydrique décimormal. La teneur exprimée en CO_3^{2-} est de 17,6% en masse, soit 29,3% en CaCO_3 .

La concordance entre ces deux résultats est bonne, puisque l'excès de Ca^{2+} peut être dû au calcium adsorbé par la fraction argileuse du substrat, comme l'indique l'analyse par microsonde électronique. Il y a donc environ 29% en masse de carbonate de calcium dans le substrat sec.

Il est hélas impossible de quantifier la teneur dans le minéral du composé riche en silicium, qui semble être de la silice.

a - Composition minéralogique de la fraction argileuse.

L'analyse de la fraction argileuse est effectuée sur du substrat traité par l'acide chlorhydrique pour en éliminer le carbonate de calcium

La détermination qualitative et quantitative des composants argileux est réalisée par diffraction des rayons X. Le spectre obtenu présente des pics caractéristiques du type d'argile présent, leur position étant fonction de l'équidistance du minéral. Cette dernière est égale à l'épaisseur du feuillet à laquelle s'ajoute la distance entre deux feuillets consécutifs (espace interfoliaire). Lorsqu'il existe plusieurs genres d'argiles dans le même échantillon, le calcul des aires des pics permet de déduire les pourcentages des différents types d'argile.

La kaolinite et l'illite ont une équidistance constante et respectivement égale à 0,7 et 1 nm (12). Par contre, la montmorillonite a une équidistance variable. Cette variabilité est due à la possibilité de gonflement de ce minéral. A l'état normal, l'équidistance est de 1 nm et peut prendre les valeurs 1,25 nm quand l'argile est saturée en chlorure de potassium, 1,5 nm dans le cas d'une saturation en chlorure de calcium et 1,75 nm quand le gonflement est obtenu avec le glycérol (12).

Pour mener à bien l'étude, il est nécessaire de procéder à une expérience sur trois échantillons différemment traités avant irradiation.

- aucun autre traitement que la décarbonatation (fig 9 A).
- chauffage à 550°C (fig 9 B).
- saturation par le glycérol (fig 9 C).

Les trois spectres obtenus diffèrent beaucoup les uns des autres :

- le spectre A comporte trois pics à 0,7 - 1 et 1,5 nm qui sont dus pour le premier et le troisième à la présence respectivement de kaolinite et de montmorillonite chargée en calcium. L'illite et la montmorillonite non calcique peuvent toutes les deux produire le deuxième pic.

- un seul pic à 1 nm compose le spectre B et peut être dû à la présence d'illite ou de montmorillonite. La disparition du pic à 0,7 nm confirme la présence de kaolinite, car celle-ci est dégradée à une température supérieure à 500°C (13).

- trois pics de nouveau, mais situés à 0,7 - 1 et 1,75 nm, caractérisent le spectre C. La montmorillonite étant saturée en glycérol, le deuxième pic est bien dû à la présence d'illite et il y a confirmation de celle de la kaolinite

MCa

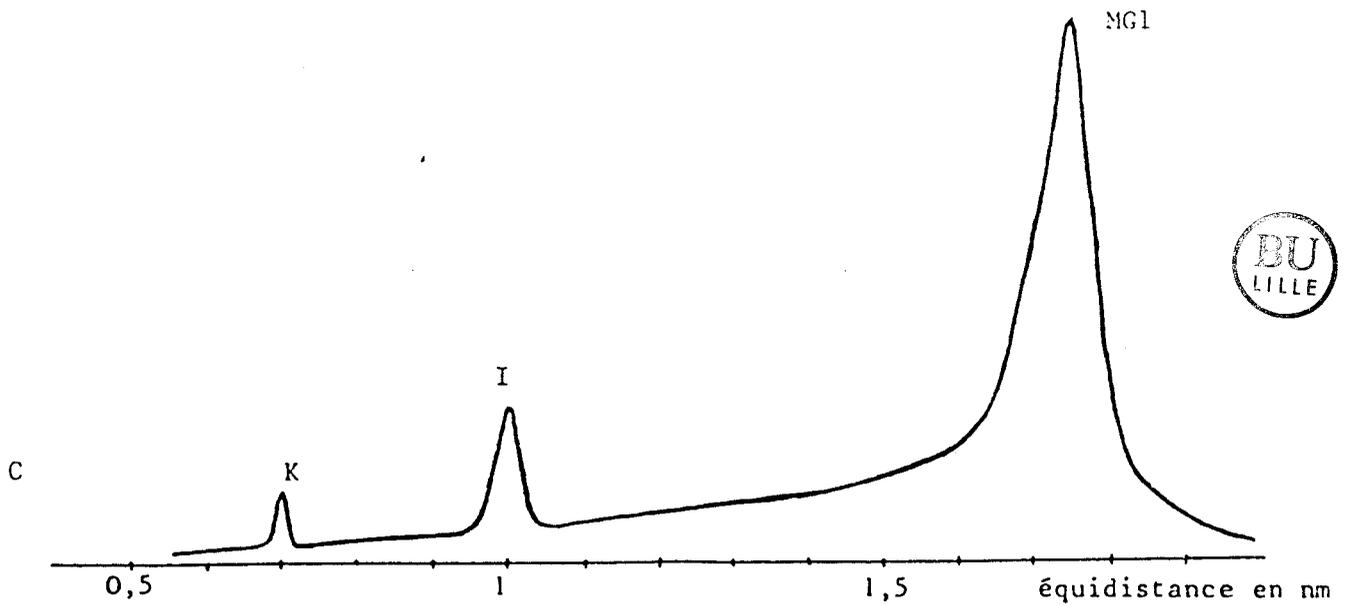
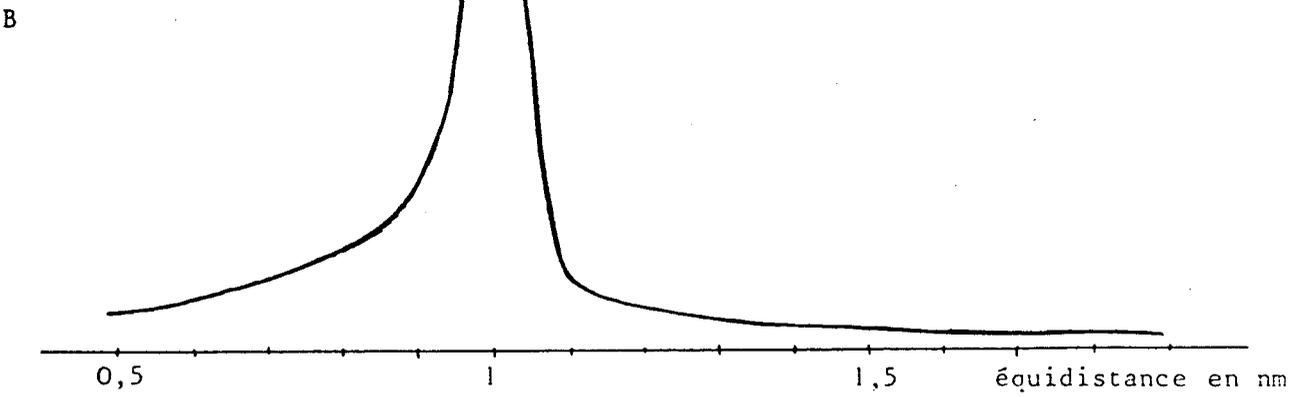
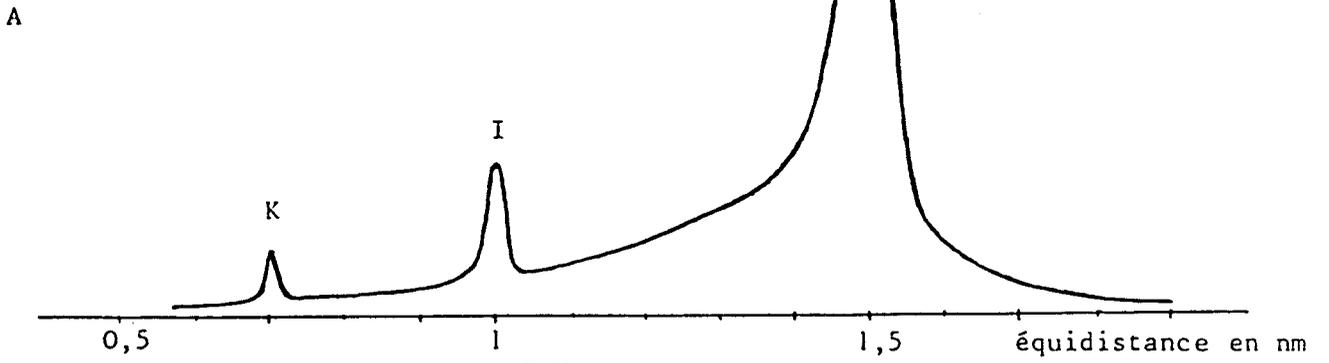


Figure 9 - Spectres de diffraction X de la fraction argileuse

Les mesures d'aires des pics, réalisées sur les spectres A et C donnent une composition en masse de la fraction argileuse égale à :

- 85 % de montmorillonite calcique
- 10 % d'illite
- 5 % de kaolinite

Ce résultat est en accord avec ceux trouvés par T. HOLTZAPFFEL sur des argiles de la région de Wissant (14).

b- composition chimique de la fraction argileuse.

Le dosage des éléments majeurs de la fraction argileuse est effectué par microsonde électronique et les résultats exprimés en oxydes sont regroupés dans le tableau II.

oxyde	% massique
SiO ₂	60,4
Al ₂ O ₃	24,1
K ₂ O	5,6
Fe ₂ O ₃	5,3
MgO	2,4
CaO	1,3
Na ₂ O	0,5
TiO ₂	0,3



Tableau II- Composition chimique de la fraction argileuse.

3 - ETUDE THERMIQUE

Elle est effectuée sur le minéral servant à l'étude des phénomènes d'adsorption.

a - Analyse thermogravimétrique (A T G).

Par cette méthode, il est possible d'enregistrer les variations de la masse du composé en fonction de la température. Elle est donc tout indiquée pour étudier les transformations du minéral sous l'action de la chaleur.

Le thermogramme obtenu (fig 10 a) sous atmosphère naturelle et avec une vitesse de chauffe de 200°C par heure présente une première perte de masse rapide de 8% de la masse initiale jusqu'aux environs de 200°C, correspondant à l'eau hygroscopique et concordant avec celle enregistrée à l'étuve. Une deuxième variation de masse, plus lente, observée entre 250 et 600°C est due au départ d'eau d'hydratation puis à la dégradation de la kaolinite, elle représente 4% de la masse initiale. Vers 600°C commence la décomposition du carbonate de calcium, la perte de masse correspondante proche de 8% confirme la teneur en CaCO_3 du substrat trouvée précédemment. A partir de 850 °C une très lente et très faible variation est enregistrée.

Si l'échantillon est laissé à l'air libre, après refroidissement il subit une réhydratation partielle de l'ordre de 2%.

b - Analyse thermique différentielle (A T D)

Cette technique basée sur la mesure de la différence de température entre un échantillon et une substance de référence soumise à la même loi d'échauffement est complémentaire de l' A.T.G. Elle permet d'apprécier l'exothermicité ou l'endothermicité d'un phénomène chimique ou physique.

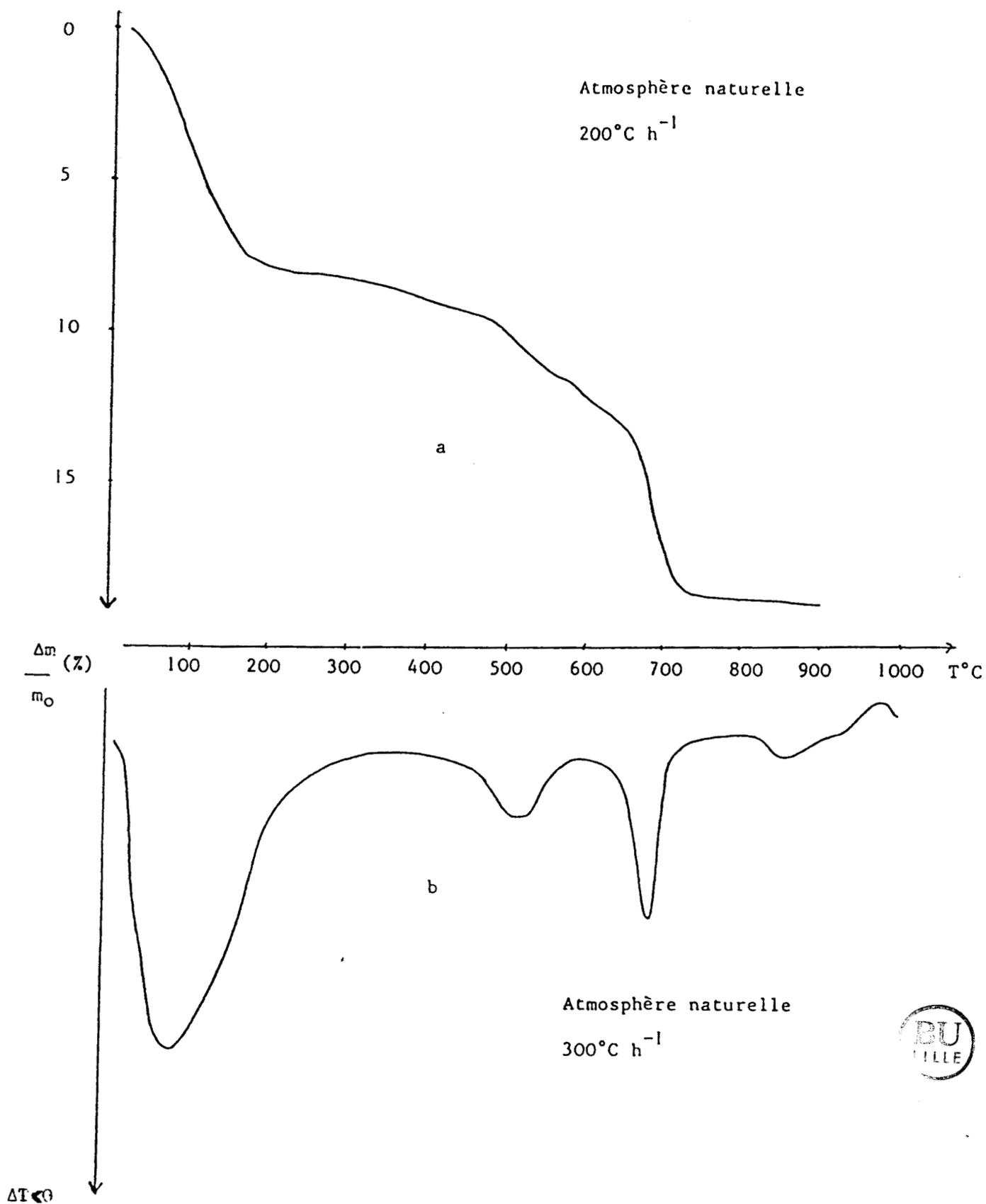


Figure 10 - Etude thermique du substrat.

a : courbe A.T.G.

b : courbe A.T.D

Réalisée sous atmosphère naturelle et à 300°C par heure d'échauffement, en utilisant l'alumine calcinée comme matériau de référence, l'expérience est caractérisée par une courbe mettant en évidence cinq phénomènes (fig 10 b).

Le premier pic endothermique entre 50 et 200°C confirme le départ de l'eau hygroscopique. Celui observé vers 550°C correspond à la dégradation de la kaolinite (13), le départ de l'eau d'hydratation, trop faible et trop lent, n'est pas mis en évidence. Le troisième pic endothermique, très prononcé, est dû à la décomposition du carbonate de calcium, il s'amorce vers 600°C. Le phénomène endothermique apparaissant vers 850°C et lié à la perte de masse enregistrée précédemment est causé par le départ des derniers groupements hydroxyles de l'argile (15). Le pic exothermique vers 950°C serait caractéristique, selon HENIN (9) d'une montmorillonite non chargée en ions monovalents, ce qui confirmerait la charge calcique du substrat.

4 - ETUDES SPECTROSCOPIQUES.

a - Spectroscopie Infra-Rouge

Le minéral est finement broyé puis pastillé sous pression de 10^9 Pa avec du bromure de potassium rigoureusement sec.

Les pics et bandes d'absorption du spectre obtenu (fig 11.) sont attribués aux divers composants du matériau par comparaison avec des spectres référencés dans la bibliographie (16 et 17).

b - Diffraction des Rayons X.

Le cliché de poudre du substrat (fig 12) présente les raies caractéristiques des principaux constituants mis en évidence précédemment (CaCO_3 et Montmorillonite).

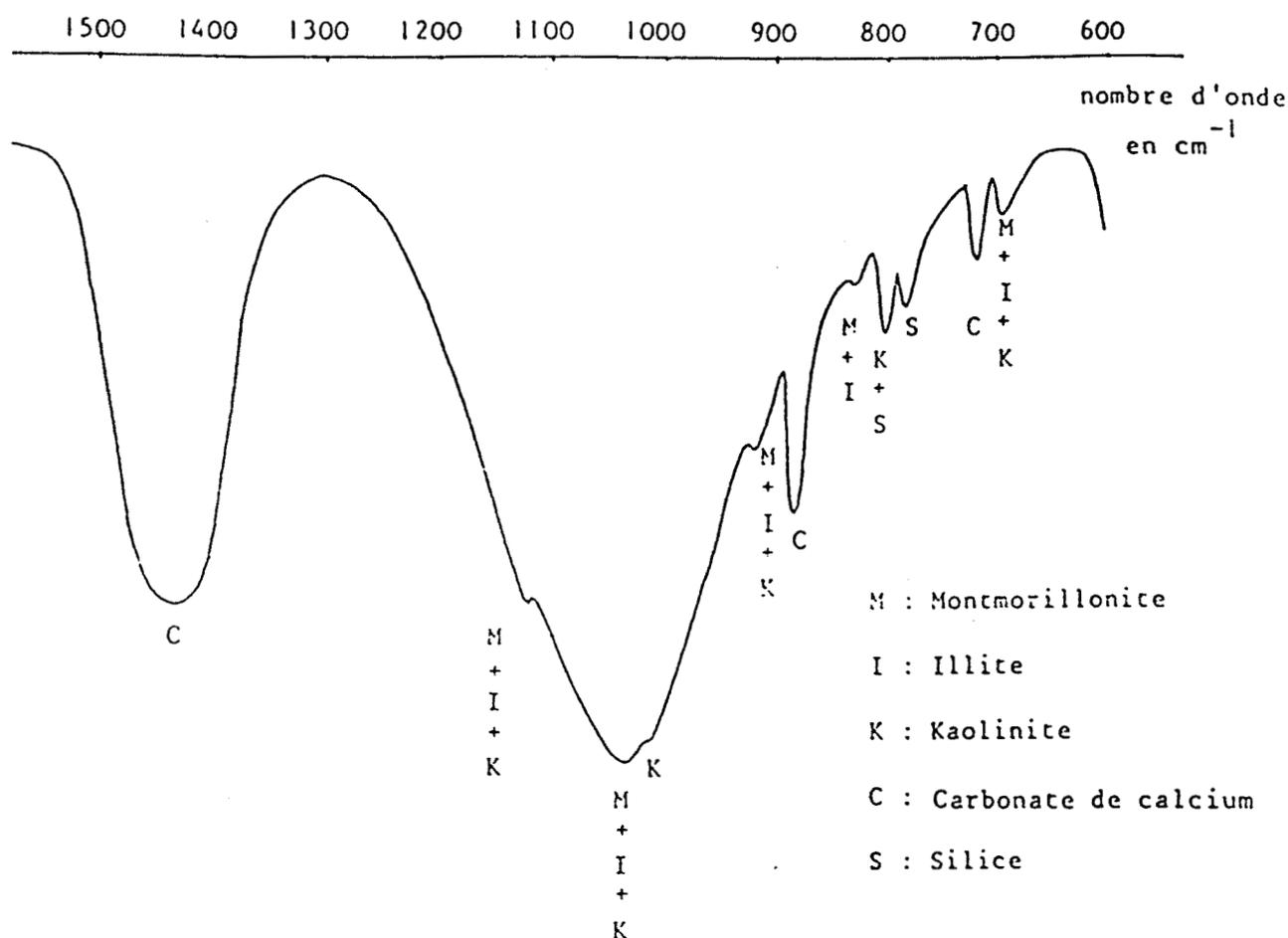


Figure 11 - Spectre Infra-Rouge du minéral

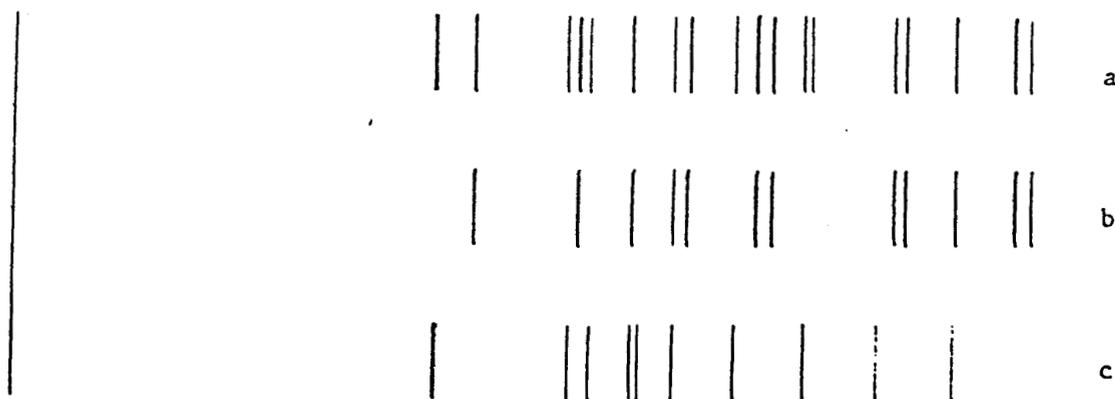


Figure 12 - Spectres de diffraction des Rayons X.

- a - Minéral
- b - Carbonate de calcium
- c - Montmorillonite

5 - TENEURS EN ZINC, PLOMB ET CADMIUM DANS LE SUBSTRAT.

Les polluants métalliques retenus pour notre étude sont dosés par polarographie impulsionnelle sur électrode à goutte de mercure tombante après minéralisation du substrat. La concentration des ions métalliques dans les solutions sont déterminées par la méthode des ajouts dosés. Les additions successives de quantités connues de l'espèce à doser donnent une série de mesures d'intensité du courant de diffusion correspondantes. Le report de ces intensités en fonction de la concentration cumulée de l'espèce sur un graphe, permet la détermination graphique de la concentration recherchée (fig 13).

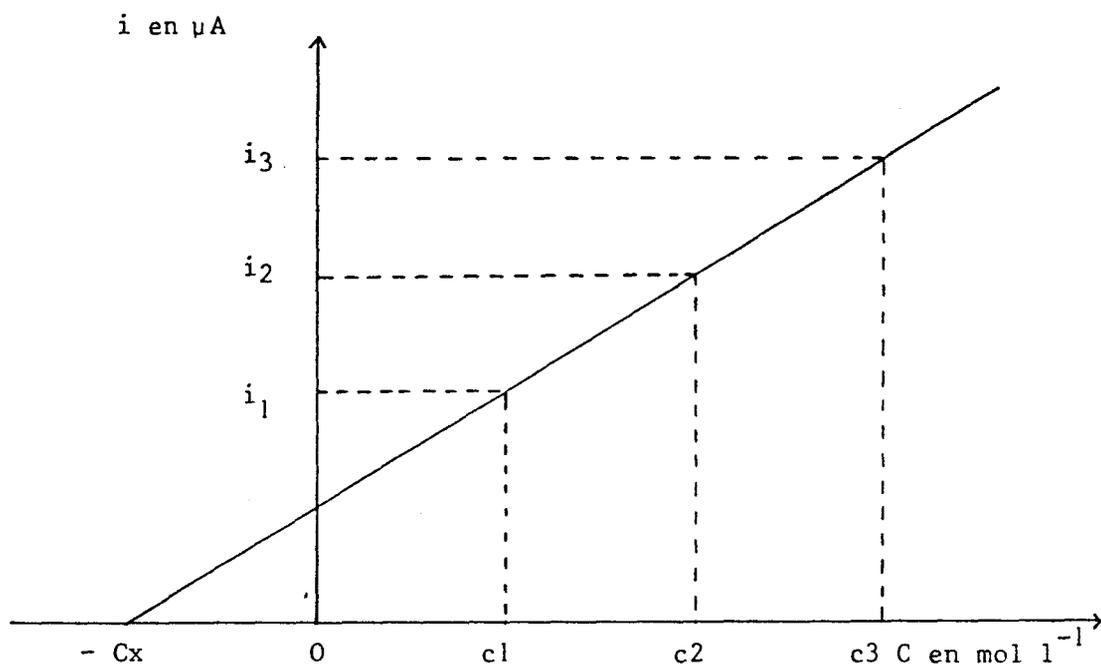


Figure 13 - Détermination graphique d'une concentration en polarographie par la méthode des ajouts dosés.

Les résultats obtenus exprimés en oxydes sont donnés dans le tableau III.

oxyde	% massique
ZnO	0,007
PbO	0,002
CdO	0,00006

Tableau III - Teneurs en plomb, zinc et cadmium du substrat

La teneur initiale dans le substrat en ions métalliques étudiés étant très faible, il n'y a pas d'obstacle fondamental à l'étude de leur rétention par le minéral choisi. Mais la composition du produit naturel montre que celui-ci est loin d'être un minéral purement argileux, ce qui implique que les phénomènes de fixation risquent de différer de ceux rencontrés avec des suspensions d'argiles pures.



CHAPITRE III

FIXATION DES POLLUANTS SUR L'ARGILE

1 - CAPACITES DE RETENTION

a) Préparation de l'argile calcique

L'ion Ca^{2+} représentant 80 à 90% de l'ensemble des cations échangeables (18), il est habituel d'étudier l'adsorption des cations sur une argile saturée en calcium. La préparation du minéral argileux comprend deux phases:

- 100 grammes d'argile brute finement broyée sont lavés avec 3 litres d'acide chlorhydrique 0,02 N sous agitation, afin d'éliminer les cations initialement fixés. Après décantation, la liqueur surnageante est éliminée et le lavage est renouvelé 2 fois. L'argile est rincée à l'eau distillée jusqu'à disparition de l'acidité de la solution.

- Le minéral est ensuite agité avec une solution de chlorure de calcium à 30 gl^{-1} . Ce traitement est effectué 3 fois, plusieurs rinçages à l'eau distillée permettent d'éliminer l'excès de chlorure de calcium. Après filtration l'argile est gardée au dessiccateur sous vide. Le dosage du carbonate de l'argile ainsi préparée montre que le traitement à l'acide chlorhydrique entraîne une dégradation partielle du carbonate de calcium (environ un tiers). L'analyse thermogravimétrique (fig 10 a) indiquant une présence d'eau hygroscopique jusque 200°C , il est indispensable de maintenir le substrat dans une étuve à cette température pendant 24 heures avant l'utilisation.

b - Préparation des colonnes d'adsorption

Les colonnes utilisées sont en verre d'environ 40 cm de hauteur et de 1 cm de diamètre intérieur. Le robinet est à corps en téflon, afin de ne pas mettre de graisse sur le rodage évitant ainsi tout risque de contamination. Un gramme d'argile est déposé dans une colonne contenant sensiblement 5 ml d'eau distillée. Les particules argileuses tombent dans le fond de la colonne par gravité sur un tampon de coton hydrophile. Cette technique évite la présence

de bulles d'air dans la masse argileuse. Lorsque la décantation est terminée, l'excès d'eau est soutiré par le bas de la colonne sans que l'argile soit mise à sec. La colonne est alors prête à l'emploi.

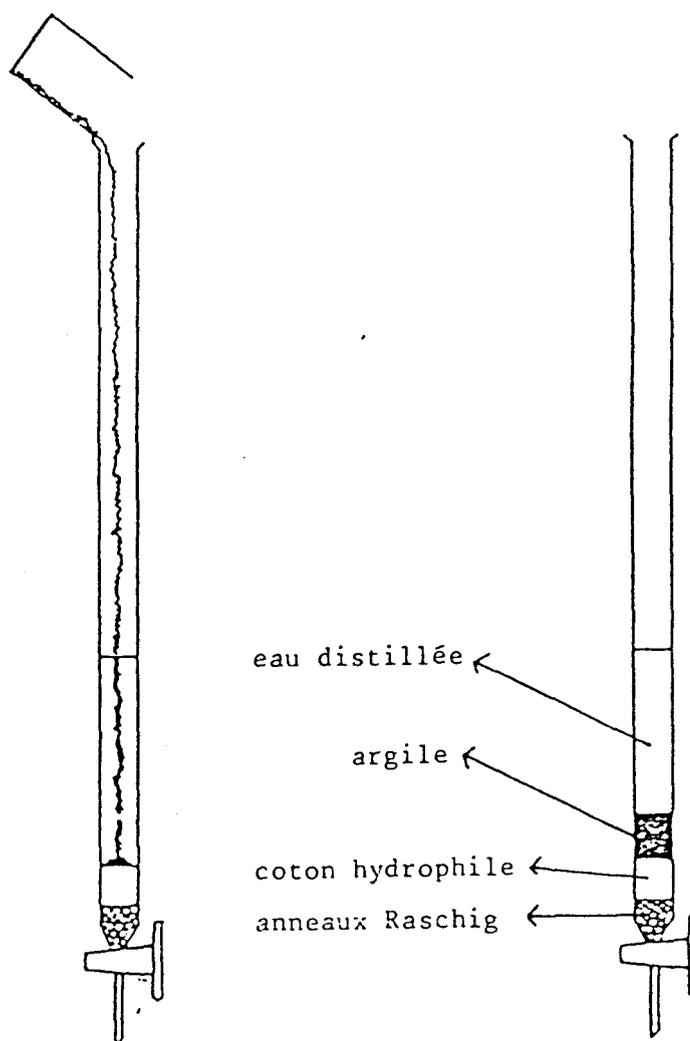


Figure 14 - Préparation des colonnes d'adsorption.

c. - Fixation des cations sur le substrat

Les valeurs des masses fixées (m_f) sont obtenues par différence entre celles introduites (m_i) et celles retrouvées dans l'éluat. Le dosage du polluant dans l'éluat permet de connaître la masse non adsorbée du fait que le volume final de solution est connu.

Connaissant la masse introduite et celle non adsorbée, il est facile d'en déduire la masse fixée. Les ions nitrates ne forment pas de complexe métallique et sont inertes vis à vis de l'argile, l'introduction des polluants dans la colonne se fait donc en utilisant des solutions décimolaires de nitrate de plomb, zinc et cadmium. Après percolation de la solution polluante, l'éluat est récupéré dans une fiole, la colonne est rincée à l'eau distillée afin d'entraîner tous les cations non adsorbés, jusqu'à l'obtention d'un volume final de 50 ml. Les expériences sont réalisées à 23°C.

1) Fixation du plomb

masse introduite m_i en mg	concentration dans l'éluat C en mg l^{-1}	masse fixée m_f en mg
104	0	104
166	0	166
207	5	207
311	430	289,5
415	1800	325
518	3605	338
622	5600	342
829	9680	345

Tableau IV

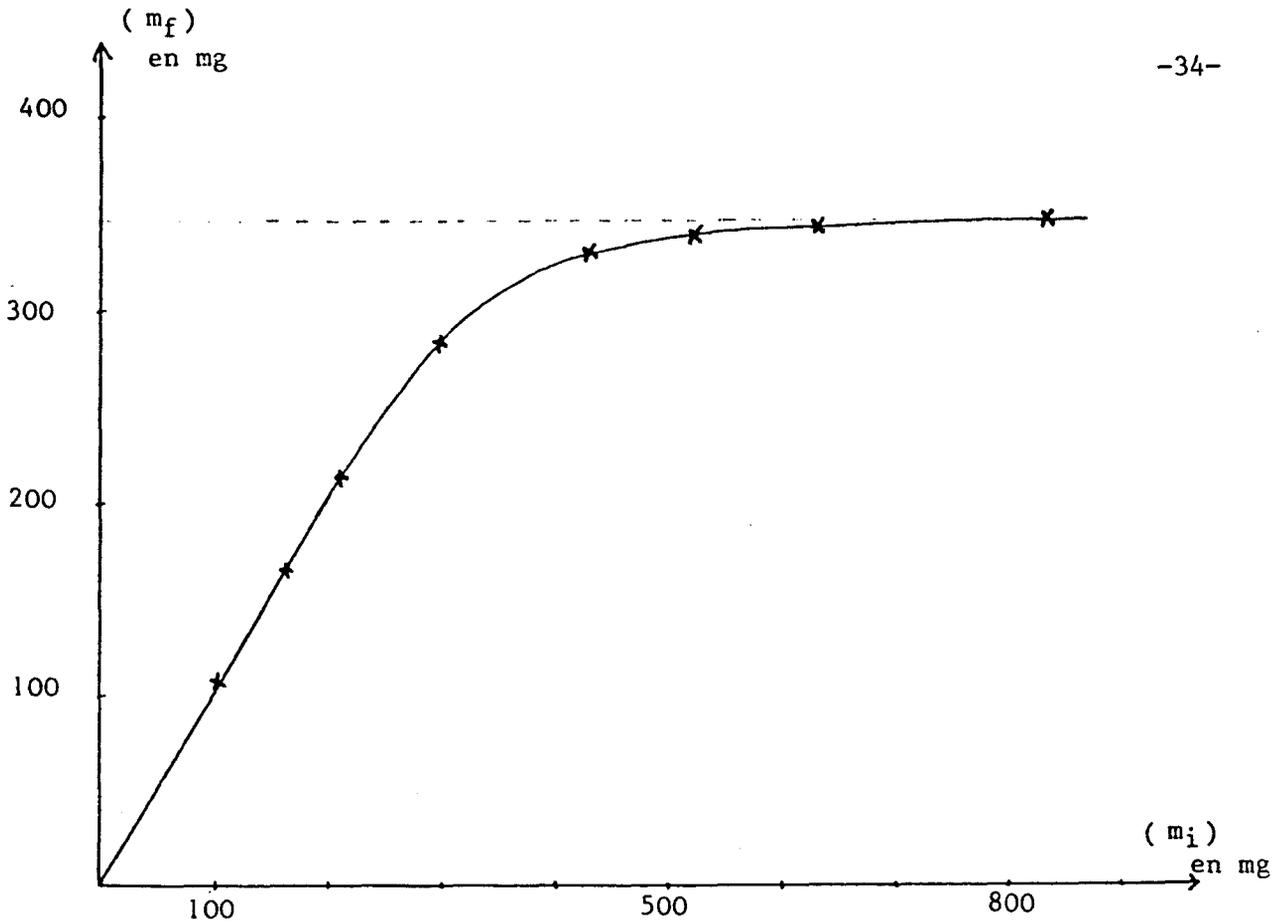


Figure 15 - Courbe de fixation du plomb.

La courbe de fixation (fig 15) représentant la masse de plomb fixée en fonction de celle introduite, présente un palier de saturation à environ 345 mg.

2 - Fixation du cadmium.



masse introduite m_i en mg	concentration dans l'éluat C en mg l^{-1}	masse fixée m_f en mg
5,6	0	5,6
11,2	0	11,2
33,7	0	33,7
40,5	24	39,3
56,2	230	44,7
78,7	720	42,7
112,5	1360	44,5

Tableau V

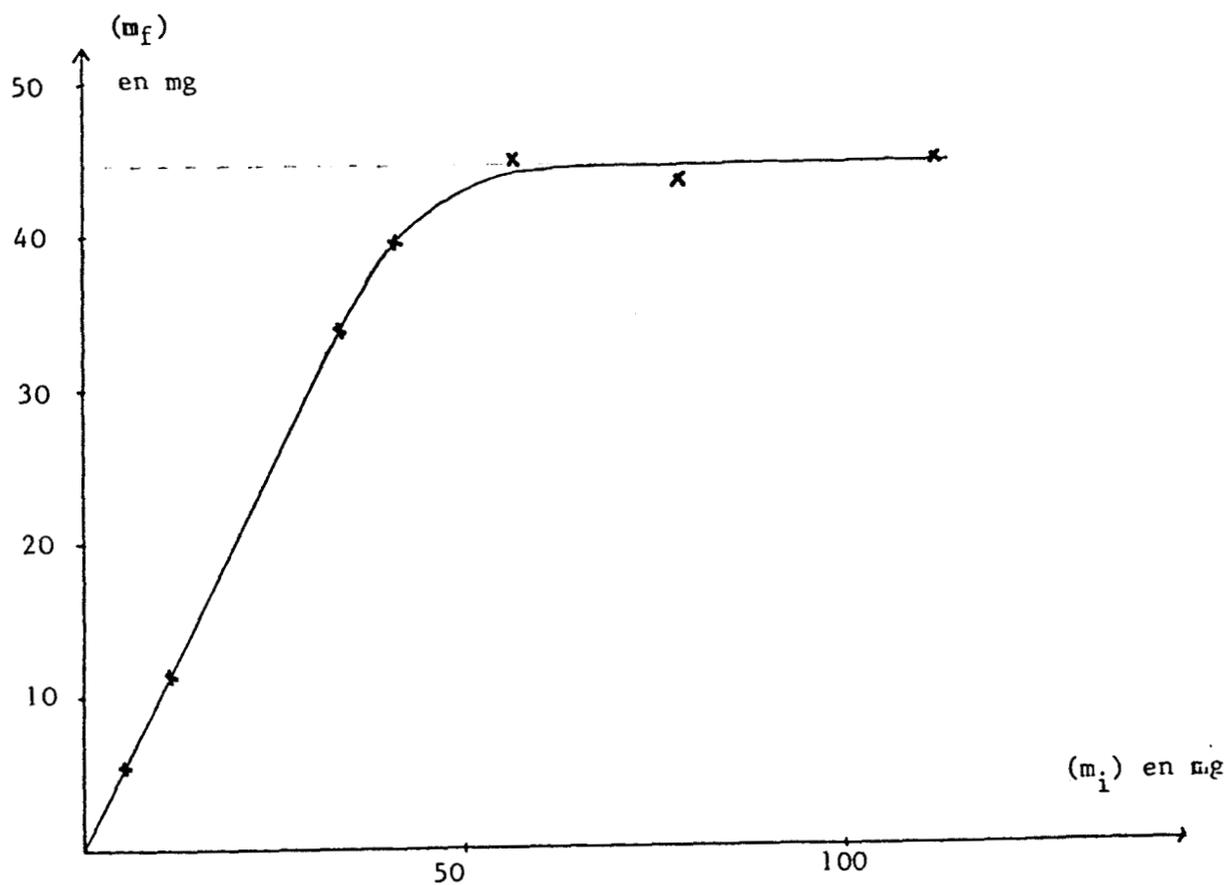


Figure 16 - Courbe de fixation du cadmium.



La courbe de fixation du cadmium présente également un palier de saturation se situant aux environs de 45 mg.

masse introduite m_i en mg,	concentration dans l'éluat C en mg l^{-1}	masse fixée m_f en mg
6,5	0	6,5
19,6	74	15,9
32,7	230	21,2
46	320	30
78,4	640	46,4
98	940	51
196,1	2250	83,6
261,4	3350	93,9
523	3510 (a)	172
980	3440 (b)	292

Tableau VI

(a): éluat de 100 ml

(b): éluat de 200 ml

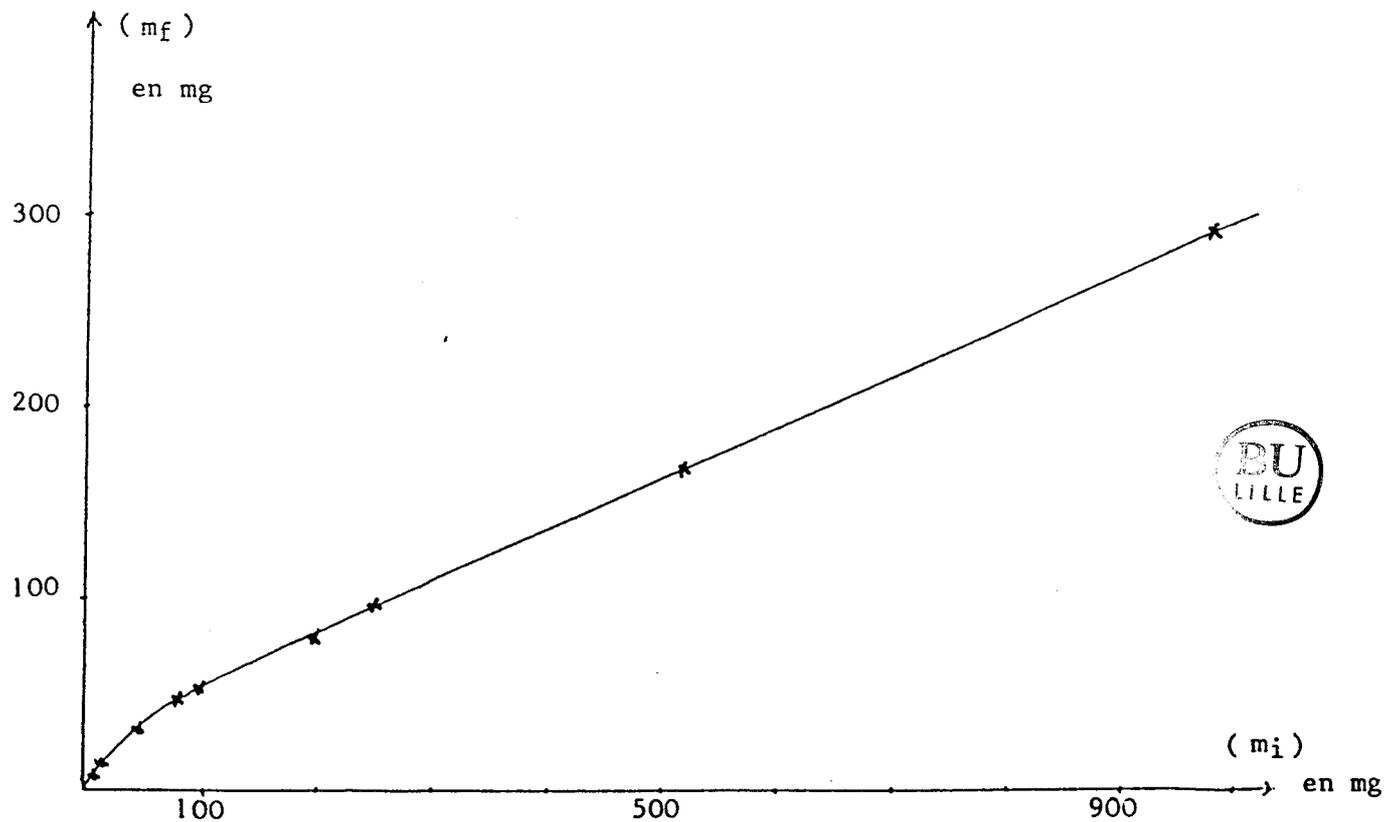


Figure 17 - Courbe de fixation du zinc.

Contrairement aux exemples précédents, la courbe de fixation du zinc ne présente pas de phénomène de saturation, car en plus de l'adsorption, le zinc précipite sous forme d'hydroxyde. (19).

Lors de l'ajout de quantités importantes de zinc, un dépôt blanchâtre apparait sur le haut de la colonne d'argile. Le pH de l'éluat est voisin de 7. A ce pH et à la concentration de 0,1 mole l⁻¹ en zinc qui est celle de la solution de percolation, il n'est pas surprenant que l'hydroxyde de zinc précipite et se dépose sur l'argile sans pour autant être fixé. Après dissolution du dépôt blanchâtre dans l'acide chlorhydrique 0,1 N, le dosage du zinc par polarographie montre que ce dépôt est de l'hydroxyde de zinc et qu'il représente pratiquement la totalité de la masse de zinc introduite dans la colonne.

2 - ETUDE DE L'ADSORPTION

a - Aspect théorique

L'adsorption étant un phénomène de surface, il faut l'évaluer par la masse m_f de fluide fixée par unité de surface du solide. Cette masse dépend de la température et de la concentration C , au sein du fluide de l'espèce adsorbée. A température stationnaire, la courbe $m_f=f(C)$ est appelée isotherme d'adsorption. Il en existe cinq types (fig 18).

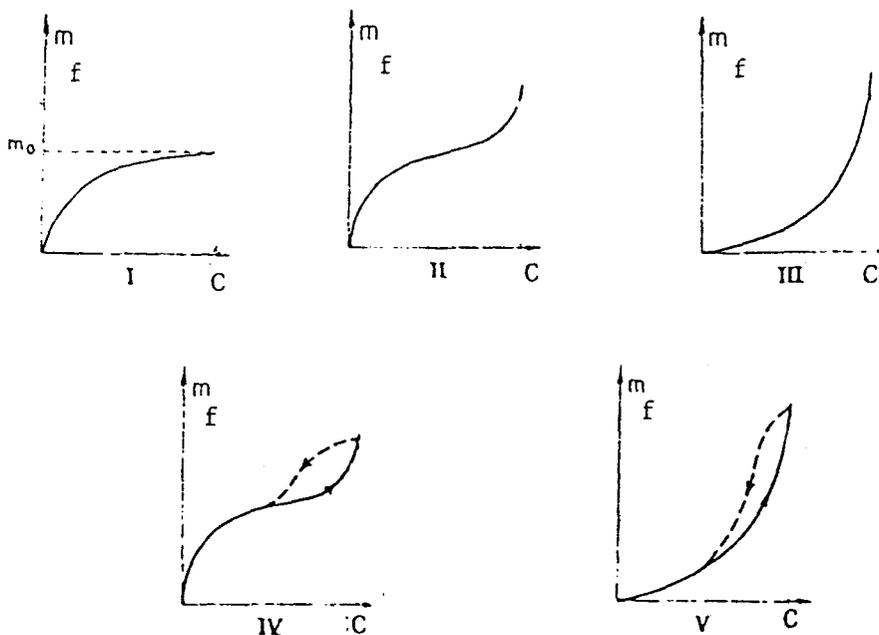


Figure 18 - Les différents types d'isothermes d'adsorption (20).

L'isotherme de type I correspond à la saturation de la surface par une couche de fluide monomoléculaire. LANGMUIR a établi son équation d'état:

$$m_f = m_o \frac{bC}{1+bC} \quad (1)$$

m_o est la masse fixée à saturation.

b est le coefficient d'adsorption sur le solide.

Le coefficient b est de même nature qu'une constante d'équilibre et est caractéristique, à une température donnée, de l'adsorbant et de l'espèce adsorbée. Il quantifie l'énergie d'adsorption de l'espèce par le solide (21). La relation(1) peut se mettre sous la forme :

$$C = m_o \frac{C}{m_f} - \frac{1}{b} \quad (2)$$

Si la loi d'adsorption est vérifiée, le tracé de $C=f\left(\frac{C}{m_f}\right)$ donne une droite de pente m_o et d'ordonnée à l'origine égale à $-\frac{1}{b}$. Une courbe de fixation correspondant à l'isotherme de LANGMUIR présente trois parties (fig 19).

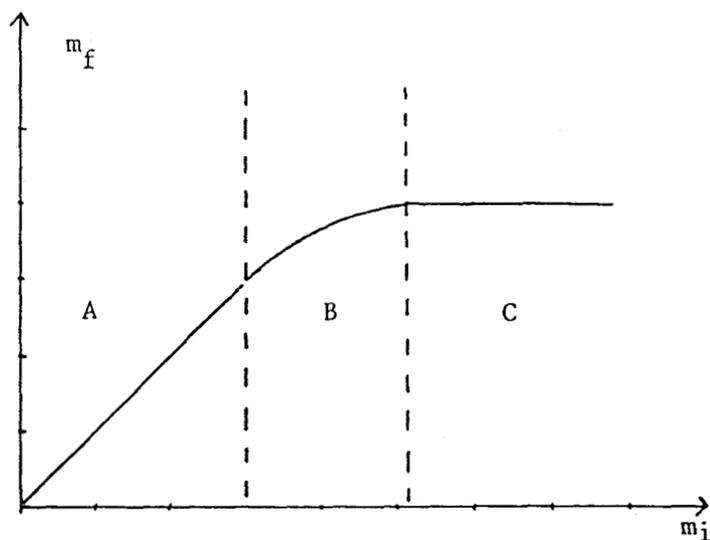


Figure 19 - Courbe de fixation correspondant à l'isotherme de type I.

- Dans la première zone (A), la totalité de l'espèce mise au contact du solide est fixée. La concentration C est donc nulle et le tracé de la relation (2) n'a aucune signification.

- Dans la partie (B), la masse fixée est inférieure à celle qui est introduite, il reste donc une certaine quantité de l'espèce adsorbée en solution. Le tracé de la droite permet d'évaluer m_o et b.

- Dans la zone de saturation (C) les termes m_f et m_o sont égaux ce qui entraîne que $\frac{l}{b}$ est nul, le tracé de $C=f(\frac{C}{m_f})$ n'a aucun intérêt.

Il apparait donc que seuls les couples (m_i, m_f) appartenant à la partie non linéaire de la courbe de fixation sont utilisables pour vérifier la loi d'adsorption.

b - Résultats expérimentaux

1 - Le plomb

Les valeurs choisies sur la courbe de fixation du plomb (fig 15) sont regroupées dans le tableau VII.

masse de plomb introduite en m_i en mg	masse de plomb fixée m_f en mg.
340	304
360	311
380	317
400	322
420	326
440	329
460	332
480	334
500	336



Tableau VII

A partir de chaque couple (m_i, m_f) sont déduits C et C/m_f du tableau VIII et le tracé de la figure 20.

C en $mg\ l^{-1}$	C/m_f en l^{-1}
720	2,4
980	3,2
1260	4,0
1560	4,8
1880	5,8
2220	6,8
2560	7,7
2920	8,7
3280	9,8

Tableau VIII

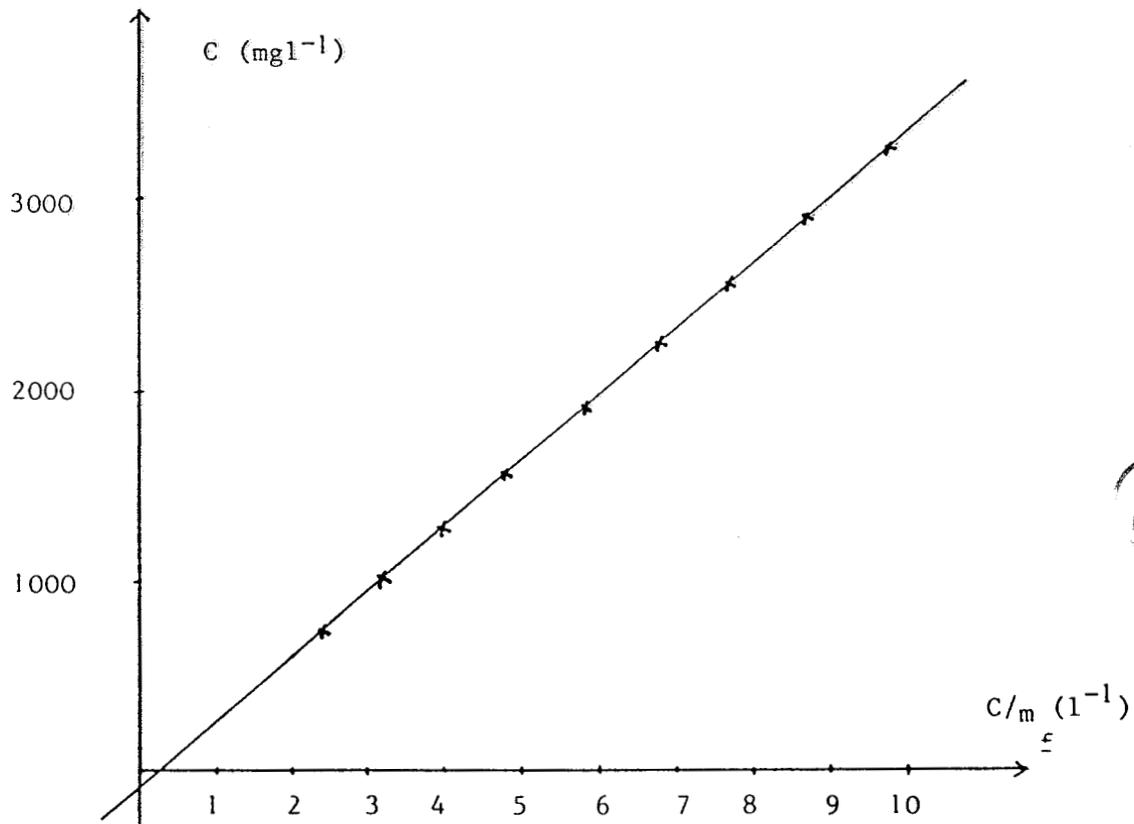


Figure 20 - Vérification de la loi d'adsorption pour le plomb.

La courbe $C = f\left(\frac{C}{m_f}\right)$ est une droite. La loi d'adsorption est donc vérifiée pour le plomb.

Une régression linéaire donne une pente m_0 égale à 348 mg, valeur voisine du palier de la figure 15; et une ordonnée à l'origine égale à -127 mg l^{-1} .

2 - Le cadmium

De la courbe de saturation (fig 16), sont déduits les tableaux IX et X et la figure 21.

masse de cadmium introduite m_i en mg	masse de cadmium fixée m_f en mg
42	40
45	41
50	42
55	42,3
60	42,5

Tableau IX



C en mg l^{-1}	C/m_f en l^{-1}
40	1
80	2
160	3,8
254	6
350	8,2

Tableau X

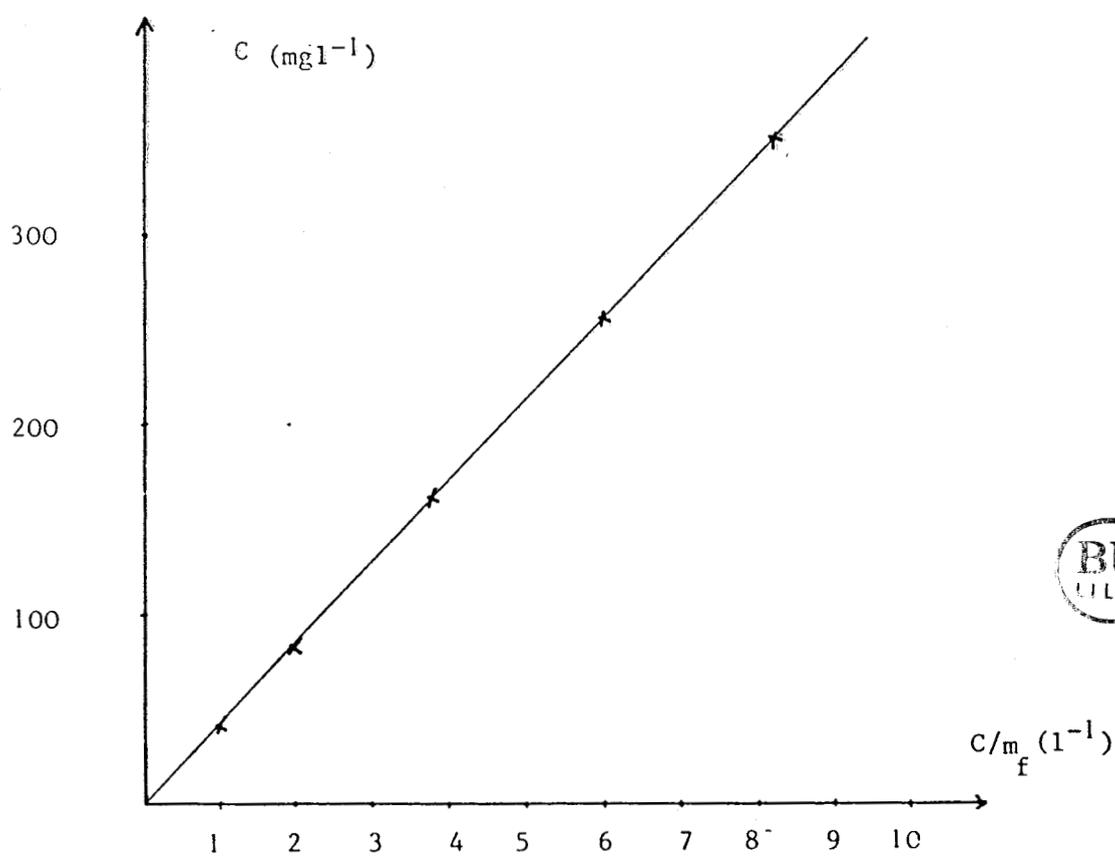


Figure 21 - Vérification de la loi d'adsorption pour le cadmium.

La loi d'adsorption est également vérifiée pour le cadmium, m_0 est égale à 45 mg, valeur identique à celle du palier de la figure 16 et $\frac{1}{b}$ a pour valeur $4,6 \text{ mgl}^{-1}$.

3 - LE ZINC

La courbe de saturation du zinc résultant de la superposition de deux phénomènes (adsorption et précipitation de l'hydroxyde de zinc), il est impossible de l'utiliser pour vérifier la loi d'adsorption.

c - Effets de la température.

L'influence de la concentration sur l'adsorption a été vérifiée précédemment, il apparaît nécessaire d'étudier celle de la température. Des expériences semblables aux précédentes doivent être réalisées à des températures différant entre elles d'une dizaine de degrés afin d'être concluantes. Pour rester proche des conditions naturelles, les températures sont choisies dans la fourchette des fluctuations saisonnières moyennes. Cependant seules les séries de mesures à 13°C et 36°C sont utilisables car à partir de 2°C , des phénomènes de précipitation se surperposent à ceux de l'adsorption.

Le cadmium est choisi comme polluant car il sature l'argile plus rapidement que le plomb. Les essais sont effectués dans des pièces thermostatées.

1- Essais à 36°C

masse de cadmium introduite m_i en mg	concentration dans l'éluat C en mgl^{-1}	masse de cadmium fixée m_f en mg
22,5	0	22,5
45	30	43,5
56,2	162	48,1
78,7	500	53,7
101,2	700	66,2
112,4	980	63,4
134,9	1338	68
168,6	2000	68,6

Tableau XI

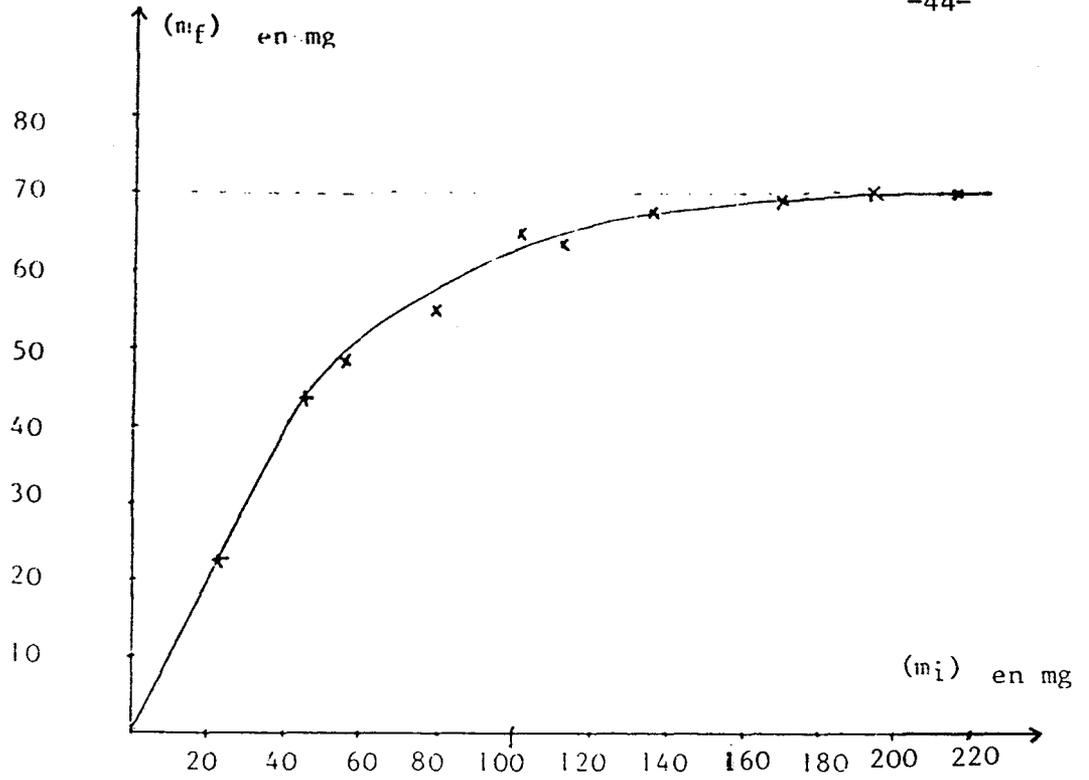


Figure 22 - Courbe de fixation du cadmium à 36°C.

Des valeurs choisies sur la figure 22, sont tirés les tableaux XII et XIII et la figure 23.

masse de cadmium introduite m_i en mg	masse de cadmium fixée m_f en mg
100	62,5
110	65
120	66
130	67
140	68
150	68,5
160	69
170	69,5



Tableau XII

Nous obtenons donc :

C en mg l^{-1}	C/m_f en l^{-1}
750	12
900	13,9
1080	16,4
1260	18,8
1440	21,2
1630	23,8
1820	26,4
2010	28,9

Tableau XIII

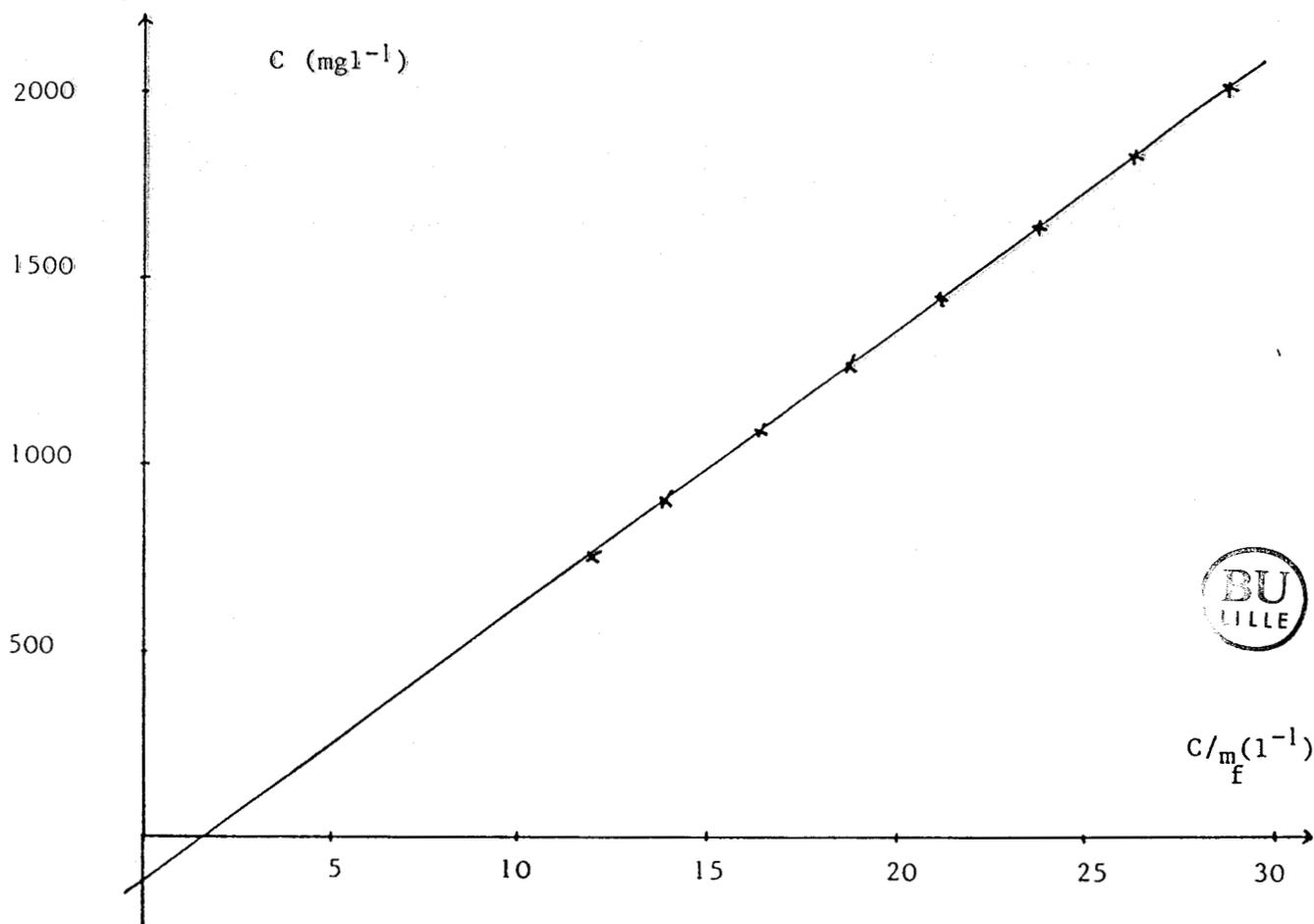


Figure 23 - Vérification de la loi d'adsorption à 36°C .

La courbe $C=f(C/m_f)$ est une droite, la loi d'adsorption est donc vérifiée à 36°C.

La pente m_0 est égale 70 mg et l'ordonnée à l'origine a pour valeur -136 mg l^{-1} .

La valeur de m_0 correspond à celle trouvée pour le palier de la courbe de saturation.

Par rapport à l'isotherme à 23°C, il y a une forte augmentation de la capacité de rétention de l'argile.

2 - Essais à 13°C.

masse de cadmium introduite m_i en mg	concentration dans l'éluat C en mg l^{-1}	masse de cadmium fixée m_f en mg
11,2	0	11,2
33,7	0	33,7
45	32	43,4
56,2	244	44,0
78,7	696	43,9
101,2	1144	44,0

Tableau XIV

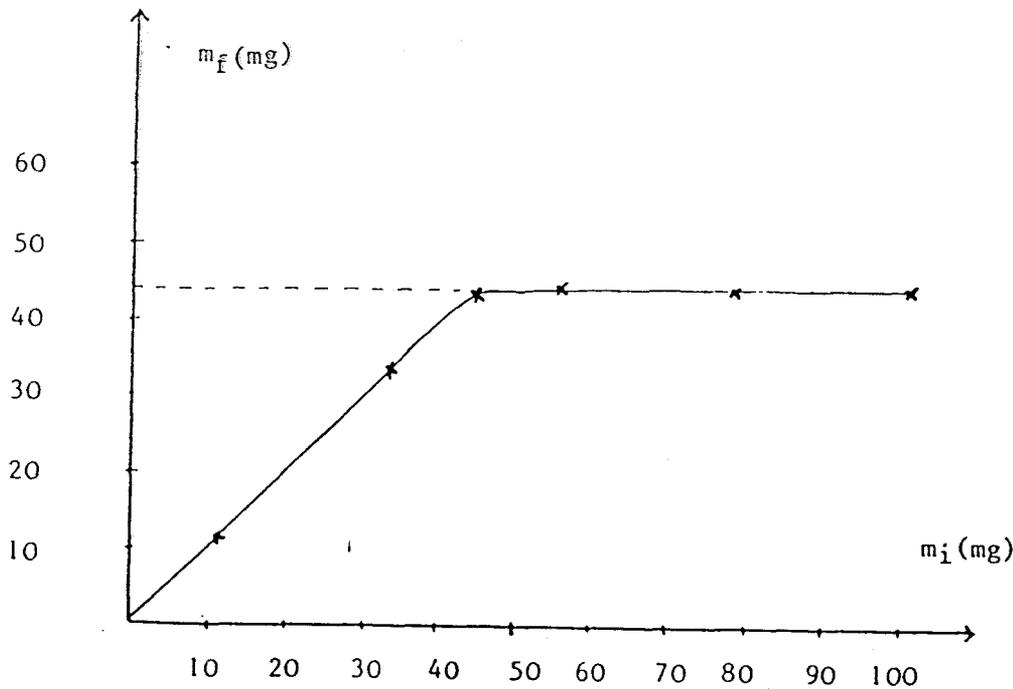


Figure 24 - Courbe de fixation du cadmium à 13°C.

La courbe de saturation est tout à fait similaire à celle obtenue à 23°C, les maximums d'adsorption sont très proches l'un de l'autre. De cette courbe sont obtenus le tableau XV et la courbe 25.

C en mg l^{-1}	C/m en l^{-1} f
20	0,5
30	0,7
50	1,15
85	1,95
120	2,75

Tableau XV

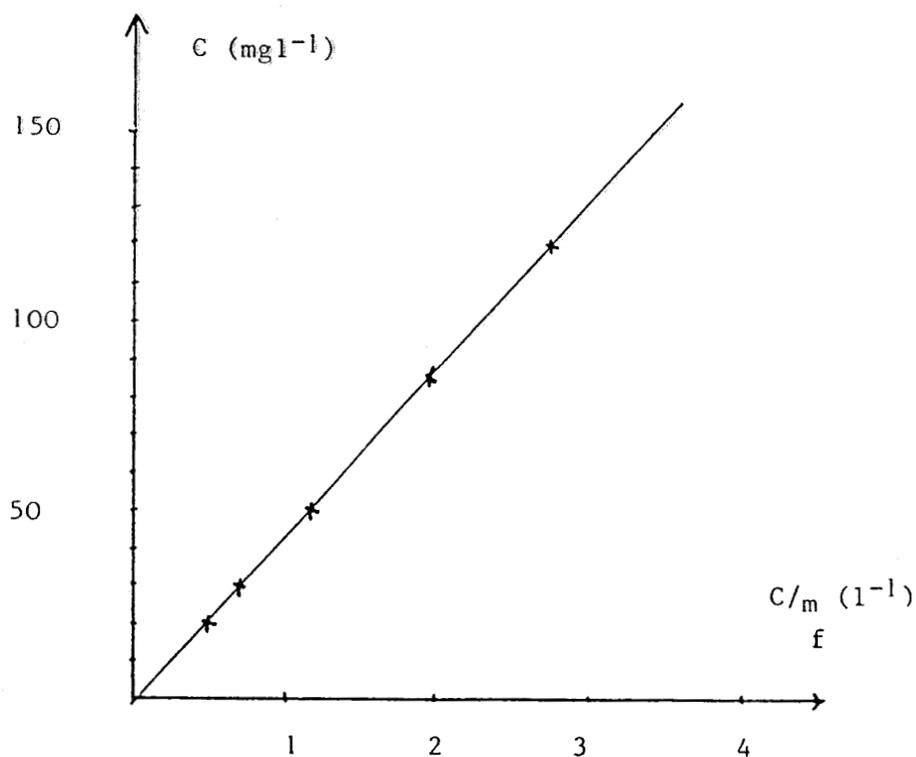


Figure 25 - Vérification de la loi d'adsorption à 13°C.

Une fois encore, le tracé de $C=f(C/m_f)$ donne une droite prouvant que la loi d'adsorption selon LANGMUIR est vérifiée. La pente m_0 est égale à 44 mg et l'ordonnée à l'origine est de $-1,35 \text{ mg l}^{-1}$.

Le tableau XVI regroupe les valeurs m_0 et b pour les températures auxquelles la validité de la loi d'adsorption a été vérifiée.

θ en °c	m_0 en mg	b en lmg^{-1}
13	44	0,74
23	45	0,22
36	70	0,01

Tableau XVI

La température a un effet sur l'adsorption, notamment sur le maximum de fixation. De même elle influe sur la valeur du coefficient d'adsorption cela en parfait accord avec la théorie de LANGMUIR.

Une augmentation de température renforce l'adsorption alors qu'elle diminue la valeur du coefficient propre à la nature de l'adsorbé et à la surface adsorbante.

d - Etude de la saturation après désorption.

L'argile est initialement saturée en ions Cd^{2+} , en faisant adsorber environ 50 mg d'ions Cd^{2+} par gramme d'argile, cette masse de cadmium étant suffisante pour saturer le substrat. La colonne est ensuite lavée à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'ions Cd^{2+} , puis traitée à l'acide chlorhydrique N/50 pour désorber les ions Cd^{2+} fixés sur l'argile.

Les passages de solution d'acide sont effectués jusqu'à ce que la totalité des ions Cd^{2+} soit récupérée dans l'éluat.

Afin d'avoir des conditions initiales identiques avant la deuxième saturation par le cadmium, l'argile est mise sous forme calcique. Cette opération est réalisée après élimination de l'excès d'acide chlorhydrique et rinçage de la colonne à l'eau distillée. Une nouvelle série d'essais de fixation est effectuée à la température de 23°C.

masse de cadmium introduite m_i en mg	concentration dans l'éluat C en mg l^{-1}	masse de cadmium fixée m_f en mg
22,5	158	14,6
45	436	23,2
56,2	602	26,1
67,4	768	29
78,7	954	31
89,9	1148	32,5

Tableau XVII

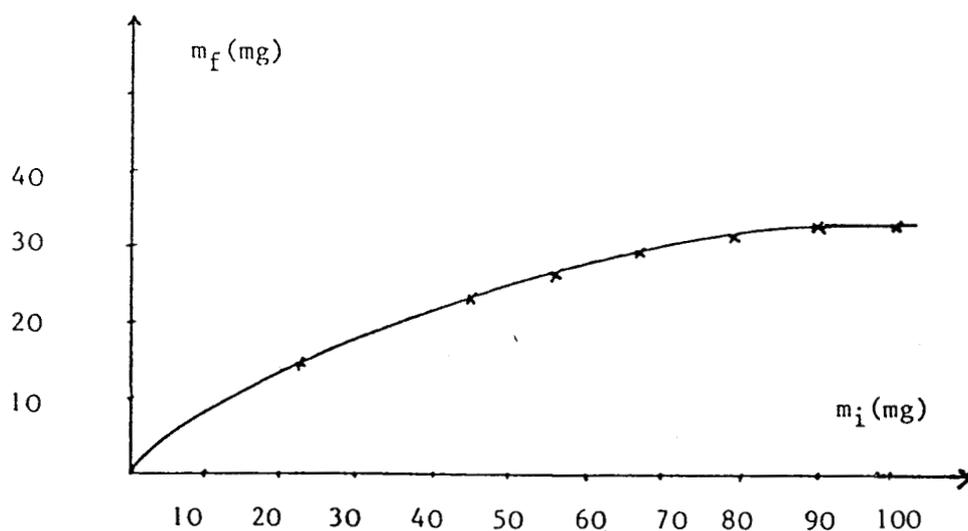


Figure 26 - Courbe de deuxième adsorption.

La courbe de saturation a un palier d'adsorption voisin de 33 mg.
De la figure 26 sont obtenus le tableau et la courbe 27.

C en mg l^{-1}	$\frac{C}{m}$ en l^{-1} f
720	24,8
810	27,5
905	30,4
1000	33,3

Tableau XVIII

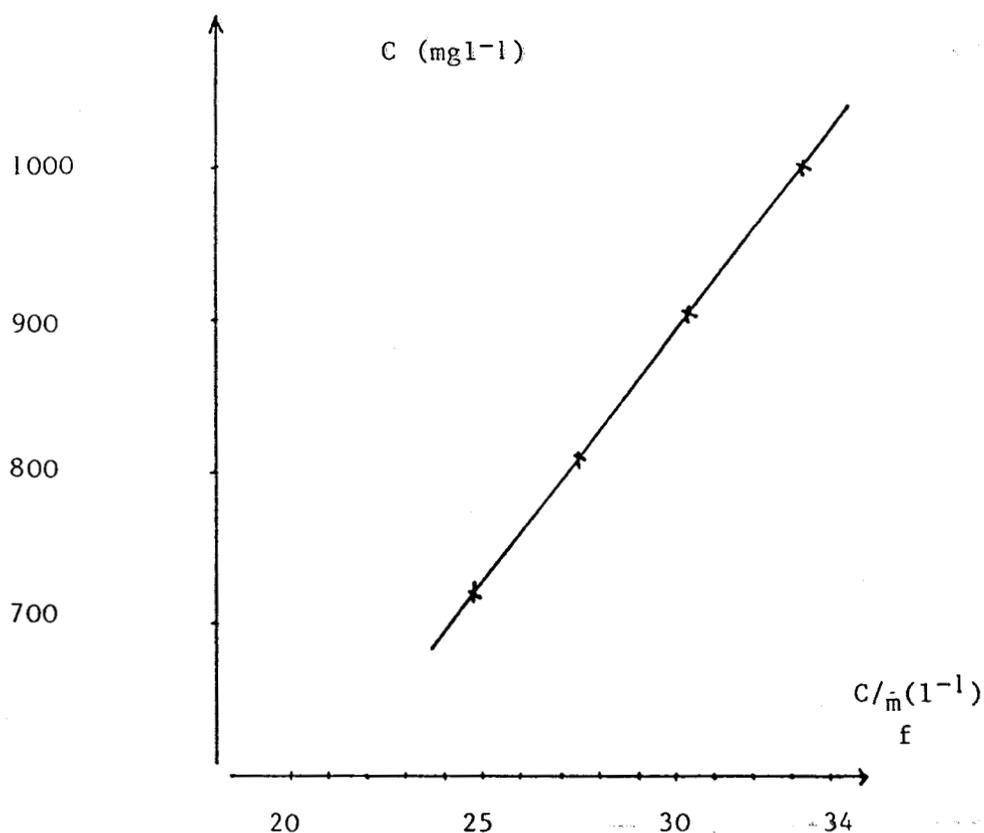


Figure 27 - Vérification de la loi d'adsorption.

Le tracé de $C=f(C/m_f)$ donne une droite, la loi de l'adsorption est donc encore vérifiée.

La pente m_o est égale à 33 mg et l'ordonnée à l'origine à -96 mg l^{-1} .

La valeur de m_o correspond à celle trouvée par la courbe de saturation, mais elle est nettement inférieure à celle obtenue à la première saturation.

Au vu de ces résultats, il n'est pas possible de conclure. Il faudrait réaliser plusieurs autres cycles de désorption pour connaître la tendance de variation de m_o .

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU pH ET DE DIVERS IONS SUR L'ADSORPTION

1 - INFLUENCE DU pH

Le passage des ions métalliques se faisant sur colonne, tout phénomène de précipitation en surface est assimilé à l'adsorption. La précipitation des hydroxydes de plomb, zinc et cadmium est fonction de l'acidité du milieu. Il est donc nécessaire d'en étudier leur fixation à différents pH.

Pour les mêmes raisons que précédemment, le cadmium est choisi pour cette étude.

Des solutions décimolaires de nitrate de cadmium sont préparées à différents pH, à l'aide d'acide nitrique ou d'hydroxyde de calcium. Dans chaque colonne 3,6 ml de solution, soit environ 40,5 mg de cadmium sont introduits. Tous les rinçages sont effectués au pH de la solution de départ jusqu'à un volume final de 50 ml. Le pH final est pris sur cette solution.

L'acide nitrique est choisi car le sel de cadmium utilisé est le nitrate. Le choix de l'hydroxyde de calcium tient du fait que l'argile est sous forme calcique, aucun ion supplémentaire n'est ajouté, une éventuelle compétition entre eux pour les phénomènes d'adsorption est ainsi évitée. (22).

Les résultats sont regroupés dans le tableau XIX.

masse de cadmium introduite m_i en mg	pH initial	pH final	masse de cadmium fixée m_f en mg
40,5	0,96	1,65	13
40,5	1,94	6,78	32,1
40,5	2,93	7,23	38,9
40,5	3,94	7,41	39,3
40,5	5,23	7,08	39,8
40,5	7,20	7,11	39,9
40,5	8,01	7,37	40,0
40,5	8,60	7,40	40,1
40,5	12,50	8,40	40,5

Tableau XIX

Pour les pH initiaux acides, il y a compétition dans l'adsorption entre les ions Cd^{2+} et H^+ , de ce fait la masse de cadmium adsorbée est plus faible que la masse théoriquement adsorbable. (23).

Ces phénomènes semblent être vérifiés par consommation d'ions H^+ , le pH final étant supérieur à celui de la solution de départ.

Pour des pH initiaux compris dans la zone 7,2 - 8,6 (valeurs expérimentales), il y a consommation d'ions OH^- , ce qui peut s'expliquer par formation d'ions hydroxylés $\text{Cd}(\text{OH})^+$ qui n'ont pas le même pouvoir de fixation sur l'argile que les ions Cd^{2+} et la saturation en cadmium n'est pas atteinte. (23).

Pour un pH initial de 12,5, les ions OH^- sont en grand excès par rapport aux ions Cd^{2+} et l'hydroxyde de cadmium précipite. On ne retrouve plus de cadmium en solution dans l'éluat. On ne peut pas parler d'adsorption de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ mais seulement de rétention du solide à la surface de l'argile. (24).

En portant le pH final en fonction du pH initial, la répartition de points expérimentaux montre que pour des pH initiaux inférieurs à 7, il y a consommation d'ions H^+ et que pour des pH initiaux supérieurs à cette valeur, il y a consommation d'ions OH^-

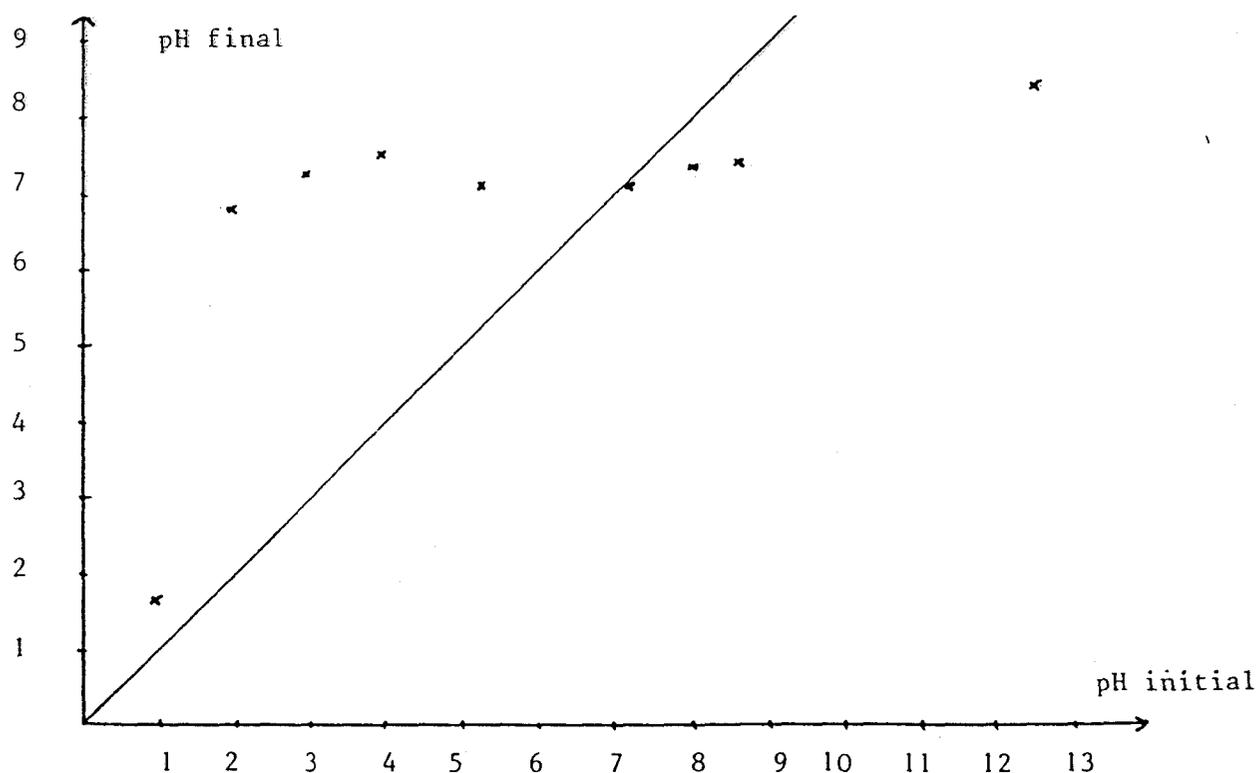


Figure 28 - Variation du pH après fixation du cadmium.

Afin d'évaluer la valeur du pH de précipitation de l'hydroxyde de cadmium des quantités constantes de cadmium (1g l^{-1}) sous forme nitrate, à différents pH, sont mises en solution et agitées pendant la durée moyenne d'une fixation sur colonne.

Le cadmium est ensuite dosé dans le filtrat, tableau XX.

pH initial	cadmium en solution en % de la masse introduite
1,01	100
2,01	100
2,99	100
3,98	100
5,70	100
9,27	100
10,46	100
11,52	96,7
12,72	0

Tableau XX

Les résultats des tableaux XIX et XX permettent de tracer les courbes de la figure 29.

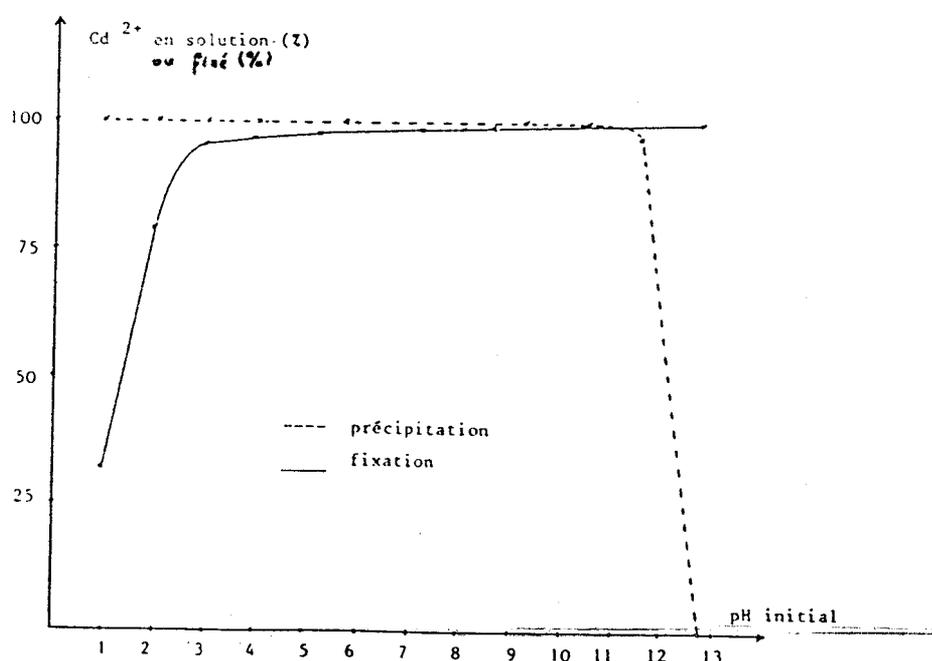


Figure 29 - Efficacité de la précipitation et de la fixation en fonction du pH

Les courbes obtenues confirment nos hypothèses sur l'adsorption du cadmium en fonction du pH, la fixation devenant totale aux pH où tout le cadmium est précipité sous forme d'hydroxyde.

2 - INFLUENCE DE DIVERS IONS

La présence d'électrolytes dans la solution contenant l'ion métallique à adsorber entraîne une diminution de l'adsorption de cet ion. Cet effet est dû à la compétition entre l'ion métallique et le cation de l'électrolyte (22). Afin de prévoir une éventuelle désorption du cation fixé, il est intéressant de vérifier si l'argile étudiée, préalablement saturée en cadmium peut relarguer des ions Cd^{2+} lors d'élutions de la colonne par des solutions contenant divers électrolytes.

Les ions choisis sont Na^+ , Ni^{2+} et Cu^{2+} pour étudier l'influence des cations. Pour l'étude de l'influence des anions, sont sélectionnés : Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , qui sont les principaux ions trouvés dans les eaux, et H_2PO_4^- qui est un des anions pouvant s'adsorber sur une argile.

Les résultats sont regroupés dans le tableau XXI, la colonne est saturée à 45 mg de cadmium par gramme d'argile et les solutions de percolation sont décimolaires.

électrolyte	masse de cadmium désorbée en mg
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	9
NaNO_3	10
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	22
NaHCO_3	0
NaH_2PO_4	1,5
Na_2SO_4	7,5
NaCl	11
NH_4Cl	11

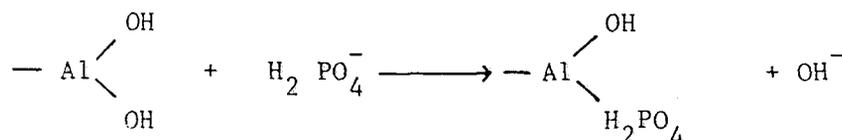
Tableau XXI

En comparant le pouvoir de désorption, il apparaît que celui-ci varie sensiblement en passant du nitrate de nickel au nitrate de cuivre. Les ions nitrate étant inertes vis à vis de l'argile, c'est donc le cation qui est responsable du phénomène de désorption du cadmium.

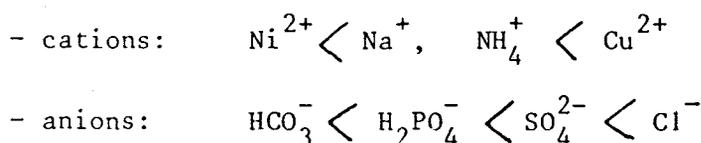
Cependant le rôle de l'anion n'est pas à négliger, car pour le même cation (Na^+), la désorption est nulle avec l'ion hydrogénocarbonate et semble légèrement renforcée, par rapport au nitrate, avec l'ion chlorure.

Ce renforcement peut s'expliquer par la tendance qu'à l'ion Cd^{2+} à former avec les ions Cl^- des complexes chlorés qui sont des espèces moins réactives que Cd^{2+} vis à vis de l'argile.

Dans le cas du dihydrogéoortho phosphate, certains auteurs émettent l'hypothèse de l'adsorption de cet anion avec libération d'ions OH^- , d'où le terme d'alcalinisation d'échange de la solution, donné à ce phénomène qui peut être schématisé par la réaction: (25).



Cette hypothèse est confirmée par une augmentation du pH de 5,4 à 6,2. lors d'un essai de fixation de cet anion sur l'argile. Le cation et l'anion de l'électrolyte introduit influent sur la désorption de Cd^{2+} , l'effet croît suivant l'ordre:



La concentration de l'électrolyte est également très importante. Les résultats d'essais de désorption avec des solutions de nitrate de cuivre à différentes concentrations sont donnés dans le tableau XXII. Le choix du nitrate de cuivre tient au fait que ce composé entraîne la désorption la plus importante (tableau XXI).

concentration en $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en mol l^{-1}	masse de cadmium désorbée en mg
0,1	22
0,01	15
0,001	3
0,0001	0

Tableau XXII

3 - ETUDE DE LA SELECTIVITE ENTRE POLLUANTS.

Une solution de nitrate de plomb (363 mg en Pb) percole sur une argile saturée en cadmium. Le plomb et le cadmium sont ensuite dosés dans l'éluat.

Les ions Cd^{2+} initialement adsorbés sont remplacés par les ions Pb^{2+} et la masse de plomb fixée est pratiquement égale à celle obtenue lors de l'étude de la rétention des ions Pb^{2+} . Il est donc clair que l'argile a une réactivité plus importante pour le plomb que pour le cadmium.

Lorsque les ions Cd^{2+} et Pb^{2+} sont ensemble dans la solution de percolation (45 mg de cadmium pour 104 mg de plomb), l'argile retient tout le plomb alors qu'environ 60% seulement du cadmium sont adsorbés. Ce résultat confirme que l'argile est plus sélective vis à vis du plomb que du cadmium (26).

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA PHASE CARBONATE DE CALCIUM SUR LA FIXATION DES CATIONS.

Le minéral contient environ 30% de carbonate de calcium, aussi est il intéressant d'étudier l'influence de cette phase sur les phénomènes d'adsorption. Le substrat est donc soumis à décarbonatation et de nouveaux essais de fixation sont réalisés.

1 - PREPARATION DU MATERIAU DECARBONATE.

Il est traité par l'acide chlorhydrique 0,2N en quantité suffisante pour détruire le carbonate de calcium sans altérer la phase argileuse. Le traitement est renouvelé, puis l'argile est récupérée et rincée abondamment à l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide. Le substrat est ensuite saturé en calcium et séché à 200°C.

La recherche des carbonates dans l'argile ainsi préparée est négative. La comparaison des spectres de diffraction X de l'argile calcique utilisée précédemment et de celle obtenue après élimination des carbonates montre que les raies caractéristiques des aluminosilicates sont toujours présentes. Il n'y a donc pas de changement de structure notable dans la phase argileuse. Par contre les raies du carbonate de calcium sont absentes. Le traitement de décarbonatation est bien efficace et se révèle non dégradant pour l'argile.

2 - FIXATION DES CATIONS.

Le mode opératoire est le même que celui décrit au chapitre III.

a - Fixation du cadmium.

masse introduite m_i en mg	masse fixée m_f en mg
34	21
45	26
56	28
79	39
101	51
140	59
180	62
202	60

Tableau XXIII

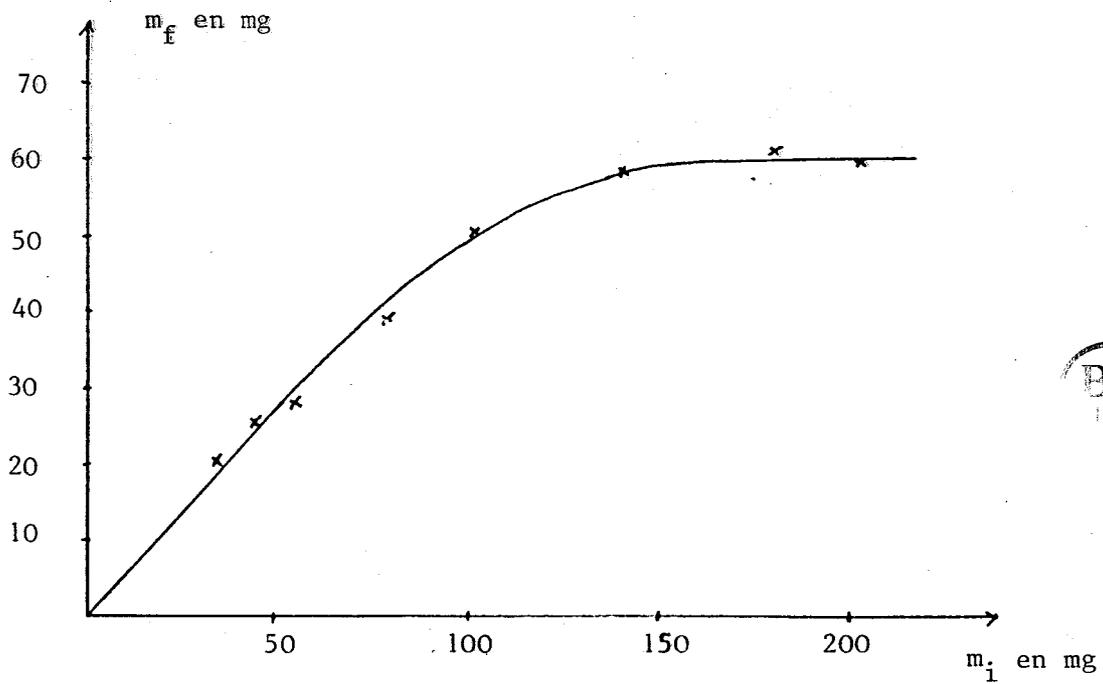


Figure 30 - Courbe de fixation du cadmium.

La courbe de fixation du cadmium présente un palier de saturation aux environs de 60 mg.

b - Fixation du plomb.

masse introduite m_i en mg	masse fixée m_f en mg
100	75
205	135
305	185
405	250
510	260
830	280
1220	270

Tableau XXIV

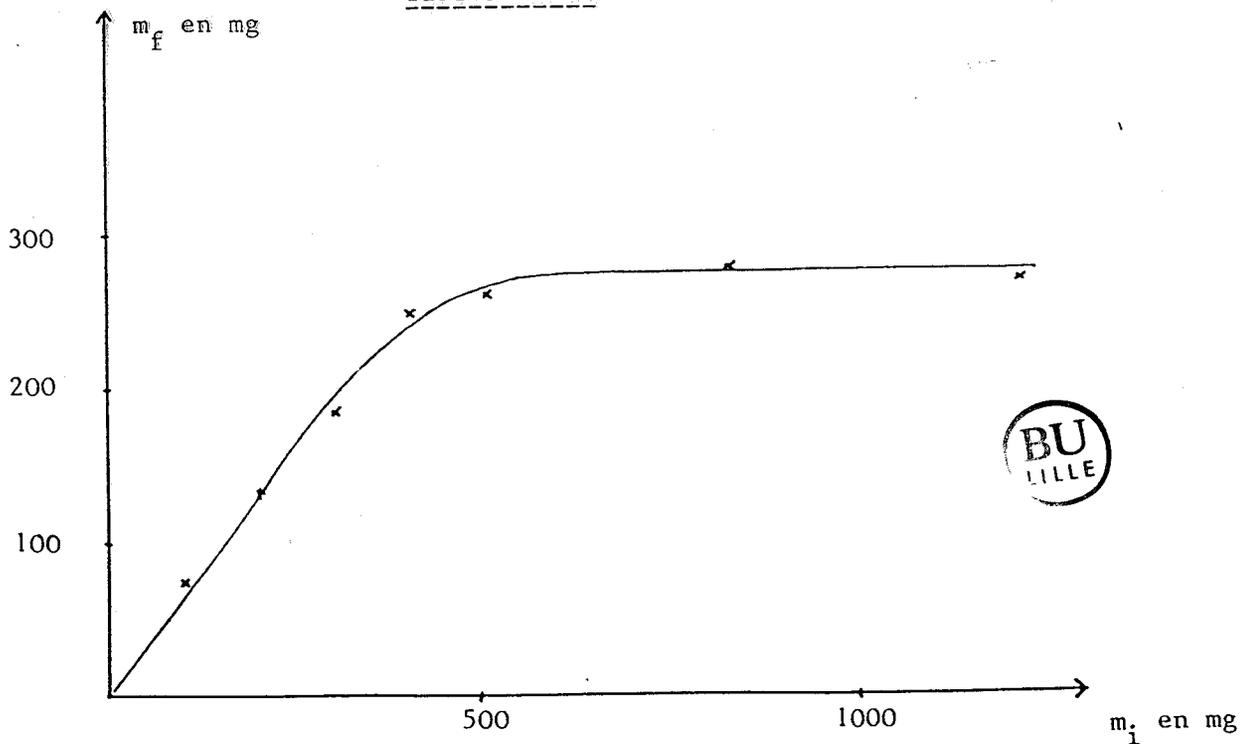


Figure 31 - Courbe de fixation du plomb.

La courbe de fixation du plomb présente un palier de saturation aux environs de 280 mg.

c - Mode de fixation.

Lors des premiers essais, vu la présence du carbonate de calcium, la masse argileuse dans la colonne ne représentait que 0,8 gramme. Il est donc normal que la quantité maximale de cadmium fixée par le matériau décarbonaté soit supérieure à 45 mg. (fig 16). Par contre, il est surprenant que pour le plomb, la quantité maximale fixée soit inférieure à 345 mg. (fig 15).

Une étude par diffraction des rayons X nous a permis d'élucider cette anomalie.

Le spectre du minéral non décarbonaté (fig 32a) et celui du même minéral chargé en cadmium (fig 32b) sont identiques. Le minéral chargé en plomb (fig 32c) a un spectre différent des deux premiers. Les raies supplémentaires sont caractéristiques du carbonate de plomb (fig 32d). Le minéral décarbonaté chargé en calcium (fig 32e), cadmium (fig 32f) et plomb (fig 32g) donne trois spectres identiques.

Dans le cas du cadmium, quel que soit le substrat, seule l'adsorption est à l'origine de la rétention des ions Cd^{2+} . A l'adsorption des ions Pb^{2+} par la fraction argileuse du minéral non décarbonaté se superpose la formation de carbonate de plomb.

La précipitation de carbonate de plomb semble se produire au sein du substrat, au contraire l'hydroxyde de zinc se dépose sur la surface supérieure de la colonne de substrat.

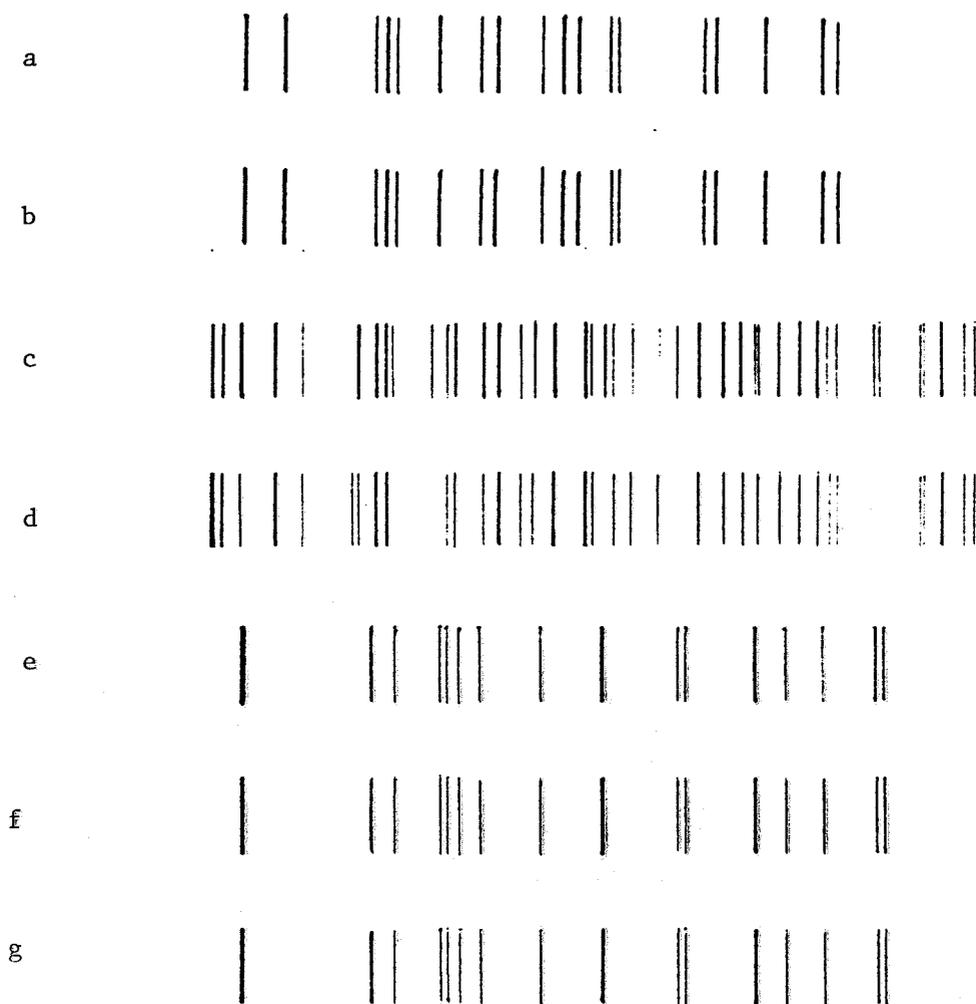


Figure 32 - Spectres de diffraction des rayons X.

a - minéral chargé en calcium

b - minéral chargé en cadmium

c - minéral chargé en plomb

d - carbonate de plomb

e - argile chargée en calcium

f - argile chargée en cadmium

g - argile chargée en plomb

Ceci est confirmé par l'étude par microsonde électronique d'échantillons d'argile (minéral décarbonaté) chargée en plomb (fig 33) ou en zinc (fig 34). Chaque particule argileuse contient du plomb, ce qui n'est pas le cas de l'argile chargée en zinc, pour laquelle la répartition en ion métallique est aléatoire, la précipitation de l'hydroxyde de zinc avant percolation, empêchant les ions Zn^{2+} d'atteindre le substrat.

Il est donc possible de mettre en évidence une saturation pour le plomb (fig 15), mais pas pour le zinc (fig 17).

La masse maximale de plomb fixée par un gramme de matériau dépend donc de sa teneur en carbonate, la figure 35 montre l'influence de cette dernière sur la fixation.

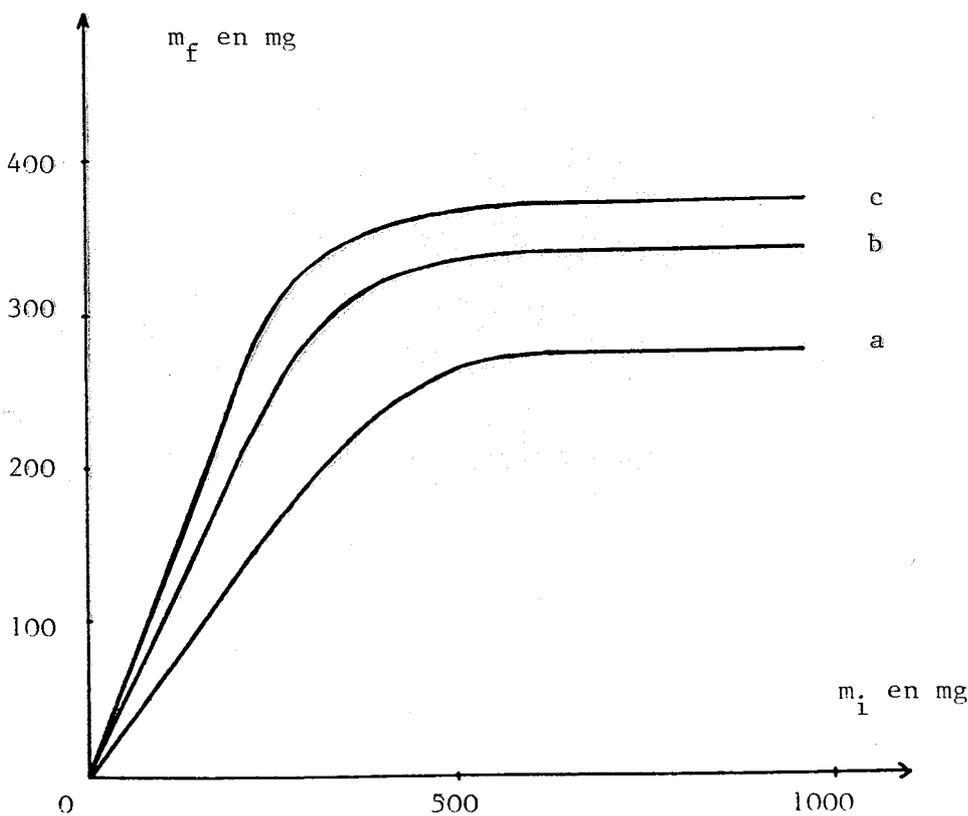
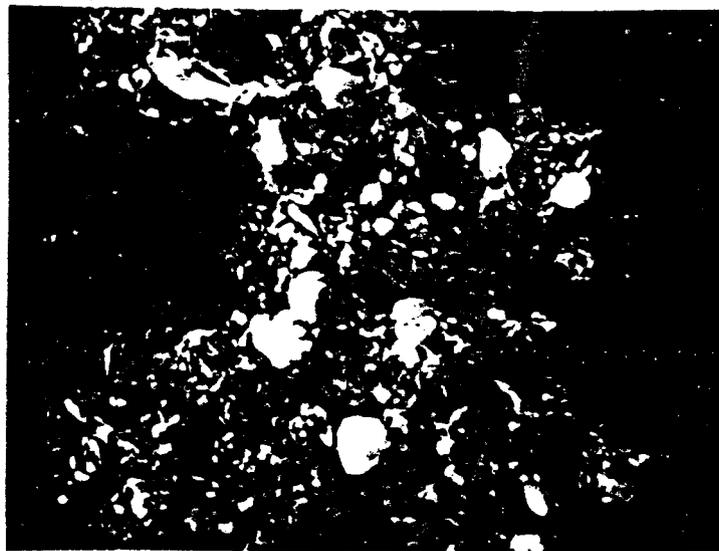


Figure 35 - Courbes de fixation du plomb.

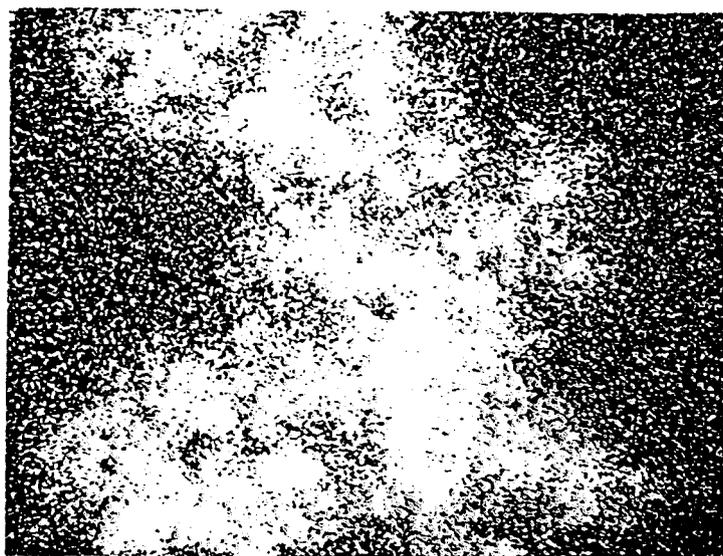
- a - minéral décarbonaté
- b - minéral à 20% en $CaCO_3$
- c - minéral à 30% en $CaCO_3$

a



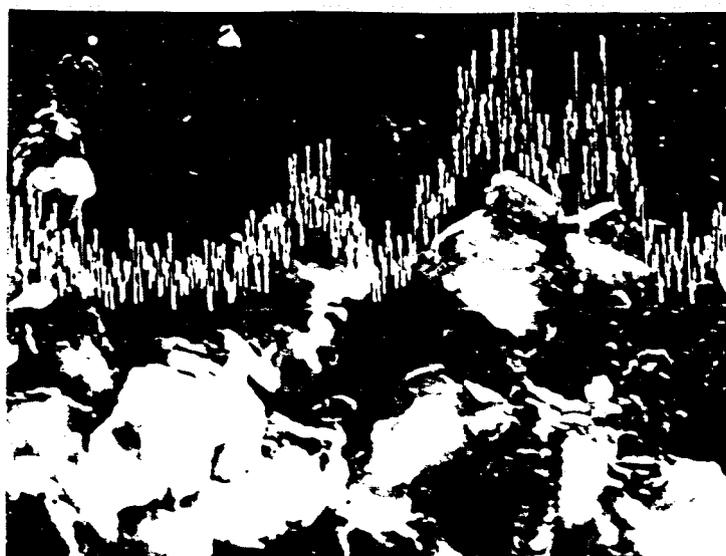
↔
10 μm

b



↔
10 μm

c



↔
2 μm

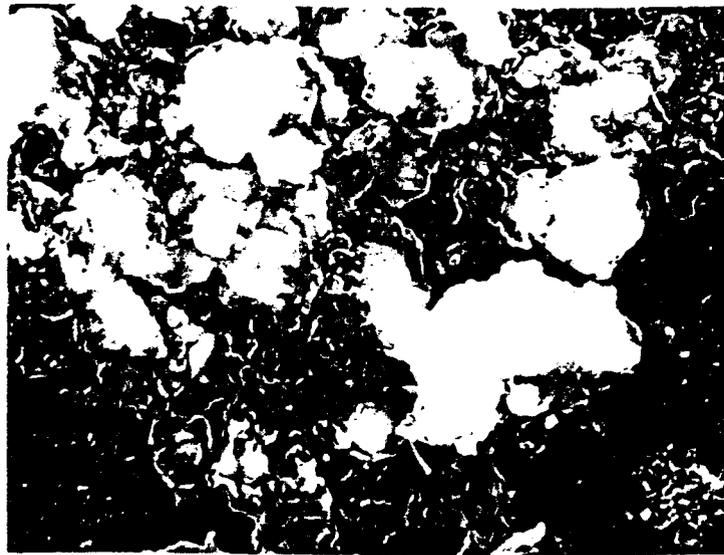


Figure 33 - a - Image électronique des particules analysées.

b - Image X de la répartition du plomb.

c - Répartition du plomb par particule.

a



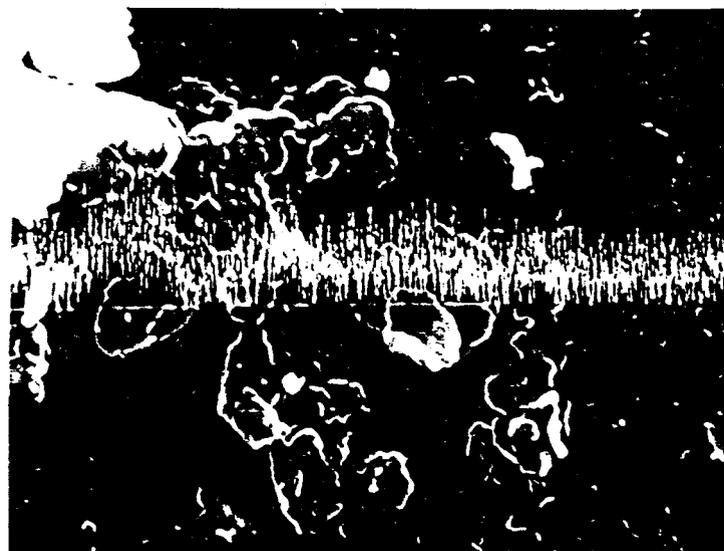
↔
2 μm

b



↔
2 μm

c



BU
LILLE

↔
2 μm

Figure 34 - a - Image électronique des particules analysées.

b - Image X de la répartition du zinc.

c - Répartition du zinc par particule.

d - Sites d'adsorption.

Pour une argile ayant fixé en plomb le tiers de la quantité maximale de rétention, le spectre de diffraction X présente une large bande entre 1,5 et 2 nm avec plusieurs pics (fig 36).

Il y a variation de l'équidistance de la montmorillonite lors de l'adsorption des ions, qui a donc lieu dans l'espace interfoliaire des particules argileuses. La saturation n'étant pas atteinte, les particules ne sont pas toutes chargées uniformément en plomb. Il existe différentes équidistances, suivant le degré de saturation des espaces interfoliaires, produisant chacune un pic.

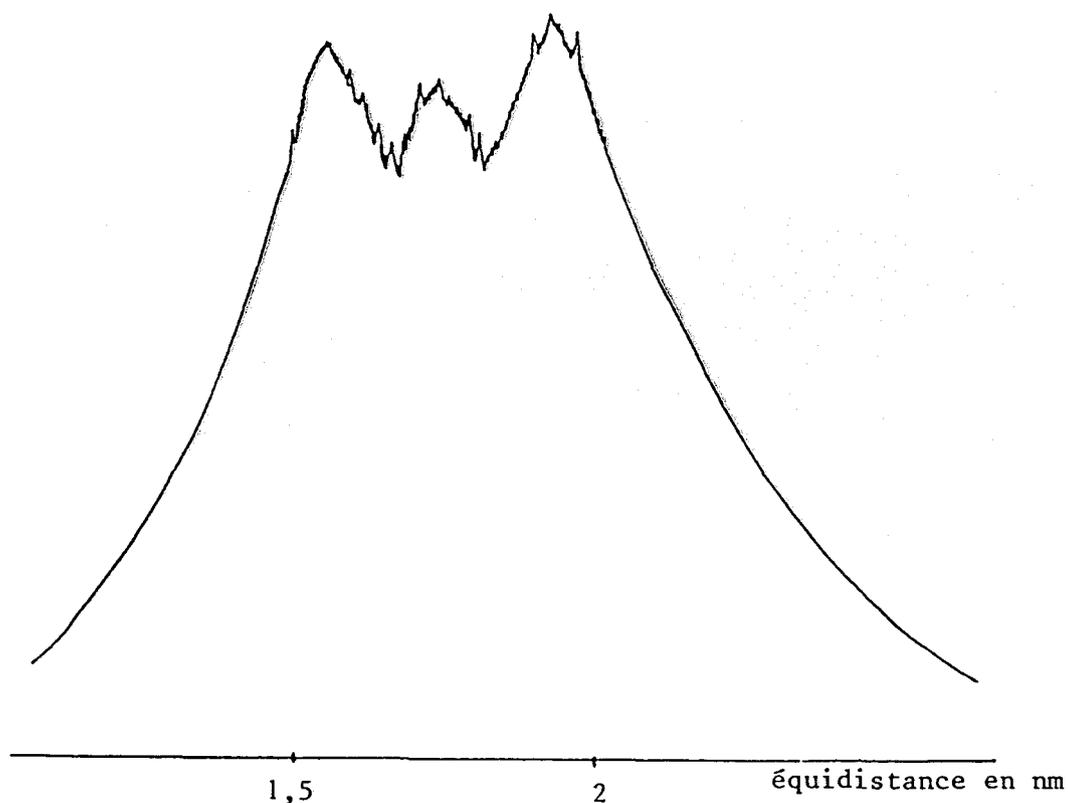


Figure 36 - Spectre de diffraction X d'une argile chargée en plomb (1/3 de la saturation).

L'image électronique obtenue par microscopie électronique en transmission d'une particule argileuse chargée en plomb et chauffée par le faisceau vers 400°C montre qu'il se produit un départ d'eau. (fig 37).



Figure 37 - Image électronique obtenue par microscopie électronique en transmission d'une particule argileuse chargée en plomb et chauffée vers 400°C.

Une courbe d' A.T.G réalisée dans les mêmes conditions que dans le chapitre II présente une perte de masse semblable à celle attribuée précédemment à un départ d'eau d'hydratation interfoliaire.

Le gonflement de la montmorillonite observé en diffraction X semble donc dû à une adsorption d'ions Pb^{2+} hydratés sur la surface interne des feuillets comme l'indiquent les nombreux articles traitant de l'adsorption d'ions métalliques sur des argiles en suspension.

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA PENETRATION DES POLLUANTS DANS L'ARGILE

La principale difficulté de cette étude réside dans l'analyse des polluants adsorbés sur des tranches de colonne d'argile dont l'épaisseur doit être minimale mais susceptible de donner des résultats notables. Afin de faciliter la récupération des différentes fractions, les essais sont réalisés avec une colonne formée par un tuyau d'exacanal de 6 mm de diamètre intérieur.

L'extrémité inférieure se termine par un robinet à corps en téflon précédé d'un morceau de coton hydrophile. A l'extrémité supérieure se trouve un entonnoir en verre qui facilite l'introduction de l'argile et des solutions.

Une masse de 3 grammes d'argile est introduite dans la colonne humide, après décantation et dans les conditions de l'expérience, la partie argileuse a une hauteur de 13 cm. L'introduction des polluants se fait par ajout d'un volume connu de solution décimolaire de nitrate du polluant étudié. La masse de plomb ou cadmium introduite ne doit pas permettre la saturation de l'argile sinon on ne pourrait constater qu'une concentration constante au sein de celle-ci.

La percolation terminée, la colonne est rincée plusieurs fois à l'eau distillée. Dix tranches de 1,3 cm sont coupées, l'argile est récupérée puis séchée à l'étuve à 200°C. Chaque fraction est minéralisée à chaud au bain de sable avec de l'acide nitrique (7N). Le dosage du polluant est effectué sur la solution de minéralisation dont le volume final est ajusté à 50 ml. Les essais sont réalisés à 23°C, la tranche n°1 est celle du haut de colonne.

1 - LE CADMIUM.

78,7 mg de cadmium sont introduits sur le substrat, la répartition de l'ion Cd^{2+} en son sein est donnée dans le tableau suivant:

tranche	masse de cadmium fixée m_f en mg
1	12,7
2	12,7
3	12,2
4	11,4
5	11,3
6	8,5
7	3,8
8	0
9	0
10	0

Tableau XXV

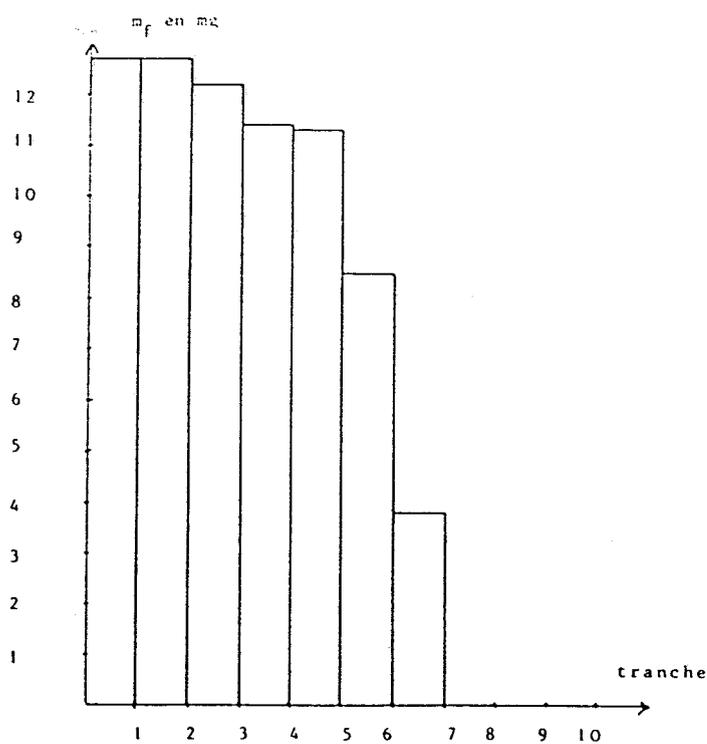


Figure 38 - Masse de cadmium fixée par tranche d'argile.

Il est à noter que pour la première tranche, la masse de cadmium fixée est de 12,7 mg, ce qui donne 42,3 mg de Cd^{2+} fixé par gramme d'argile. Cette valeur est tout à fait comparable avec la masse maximale de Cd^{2+} que l'argile peut adsorber (fig 16).

La masse totale de cadmium fixée (m_t) est de 72,6 mg qui représente un rendement de récupération de 92%, ce qui est acceptable dans les conditions opératoires.

A partir des résultats du tableau XXV, il est possible d'évaluer la masse de cadmium fixée par rapport à la masse totale. (tableau XXVI).

tranche	m_f/m_t en %	m_f/m_t cumulé en %
1	17,5	17,5
2	17,5	35
3	16,8	51,8
4	15,7	67,5
5	15,6	83,1
6	11,9	94,8
7	5,2	100
8	0	100
9	0	100
10	0	100

Tableau XXVI



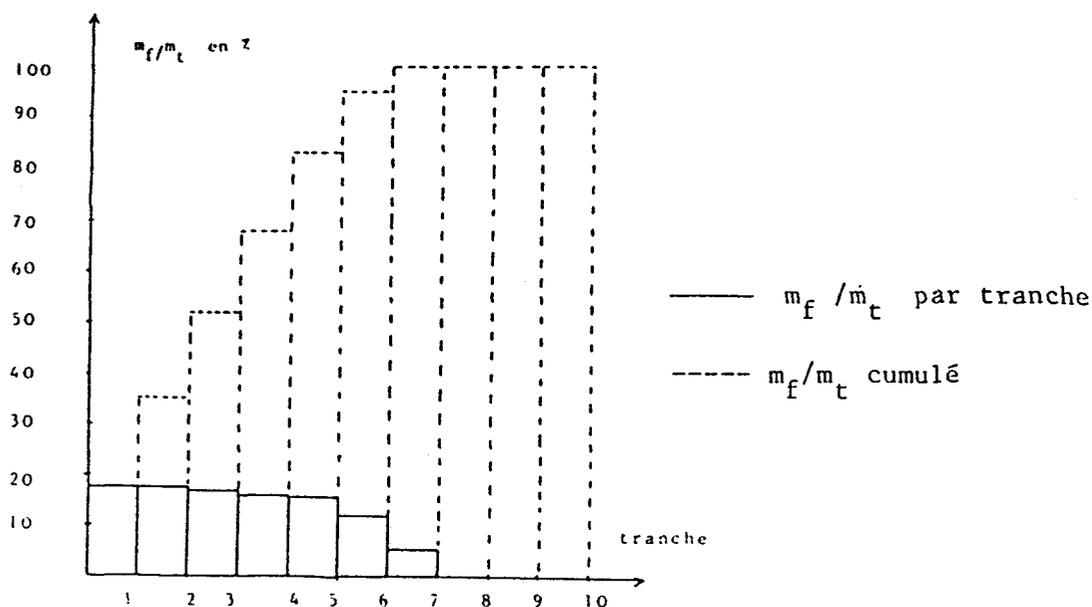


Figure 39 - Répartition du cadmium par tranche par rapport à la masse totale fixée.

En admettant que la première tranche est saturée, il est possible de déduire l'efficacité de fixation. Pour chaque tranche de la colonne, en prenant un rendement égal à 100% pour une masse fixée de 12,7 mg en cadmium. (tableau XXVII).

tranche	efficacité de fixation en %
1	100
2	100
3	96,1
4	89,8
5	89
6	66,9
7	29,9
8	0
9	0
10	0



Tableau XXVII

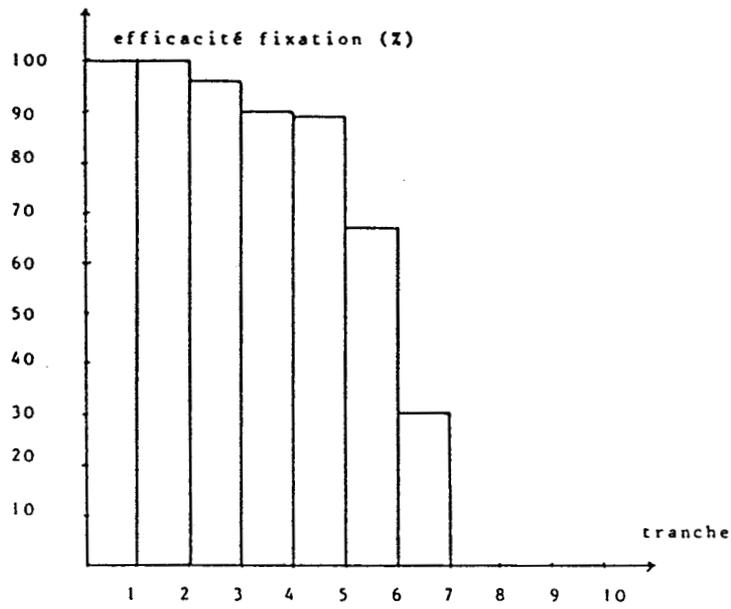


Figure 40 - Efficacité de la fixation par tranche.

Des résultats précédents est déduite la pénétration du cadmium dans l'argile. (tableau XXVIII).

profondeur en cm	masse de cadmium fixée en mg
1	9,7
2	9,7
3	9,7
4	9,4
5	8,8
6	8,7
7	7,6
8	5,8
9	2,9
10	0,3
11	0
12	0
13	0

Tableau XXVIII



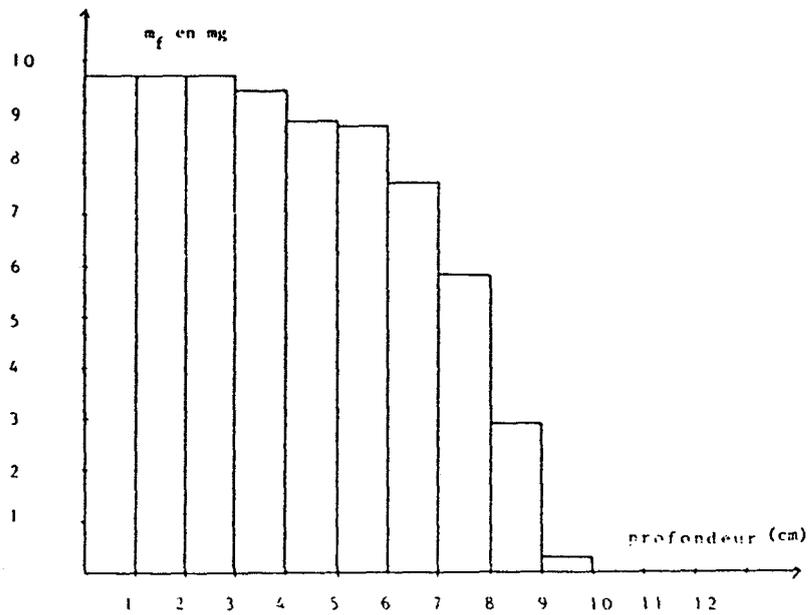


Figure 41 - Pénétration du cadmium dans l'argile.

2) LE PLOMB

456 mg de plomb sont introduits sur le substrat, la répartition de l'ion Pb^{2+} en son sein est donnée dans le tableau suivant:

tranche	masse de plomb fixée en mg
1	103,5
2	96,9
3	95,2
4	86,2
5	29,3
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0

Tableau XXIX



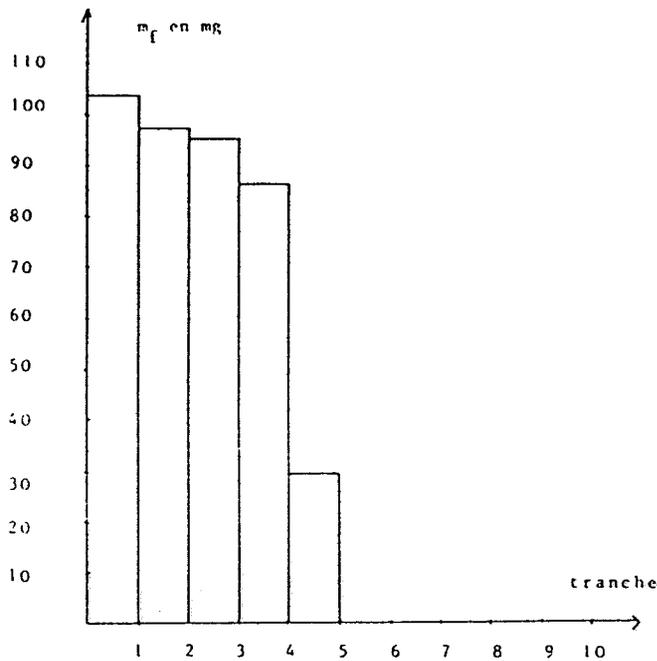


Figure 42 - Masse de plomb fixée par tranche d'argile.



La masse de plomb fixée sur la première tranche est de 103,5 mg, ce qui donne 345 mg de Pb^{2+} fixé par gramme d'argile. Cette valeur est tout à fait comparable avec la masse maximale de Pb^{2+} que l'argile peut adsorber (fig 15).

La masse totale de plomb fixée (m_t) est de 411,1 mg ce qui représente un rendement de récupération de 90,2%.

A partir du tableau XXIX, il est possible d'évaluer la masse de plomb fixée par rapport à la masse totale (tableau XXX).

tranche	quantité de plomb fixée par tranche en %	quantité de plomb fixée cumulée en %
1	25,2	25,2
2	23,6	48,8
3	23,1	71,9
4	21,0	92,9
5	7,1	100
6	0	100
7	0	100
8	0	100
9	0	100
10	0	100

Tableau XXX

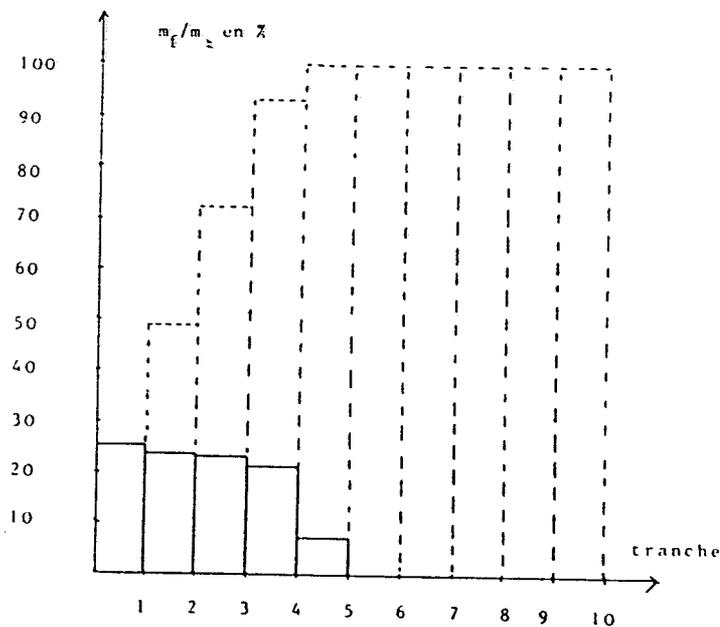


Figure 43 - Répartition du plomb par tranche par rapport
à la masse totale fixée

De même que pour le cadmium une efficacité de fixation du plomb est définie (tableau XXXI).

tranche	efficacité de fixation en %
1	100
2	93,6
3	92,0
4	83,3
5	28,3
6	0
7	0
8	0
9	0
10	0

Tableau XXXI

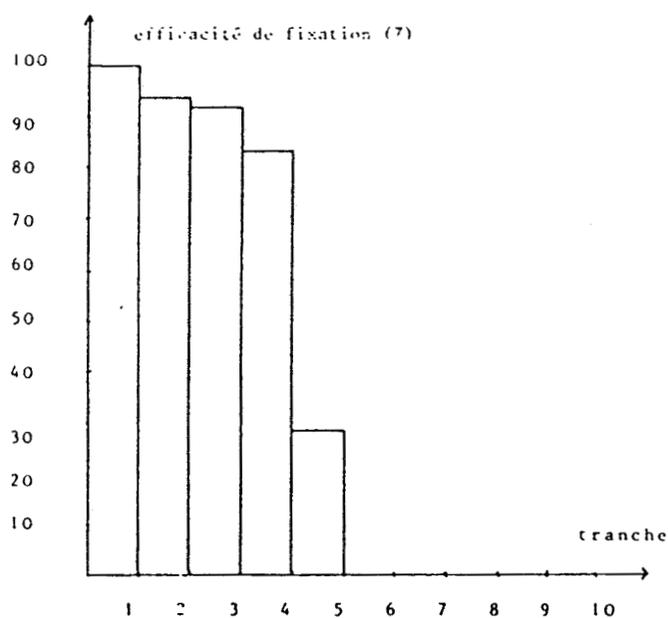


Figure 44 - Efficacité de la fixation par tranche.

A partir des résultats précédents, la pénétration du plomb dans l'argile est évaluée (tableau XXXII).

profondeur en cm	masse de plomb fixée m_f en mg
1	79,6
2	76,1
3	74
4	72,5
5	66,3
6	31,3
7	11,3
8	0
9	0
10	0
11	0
12	0
13	0

Tableau XXXII

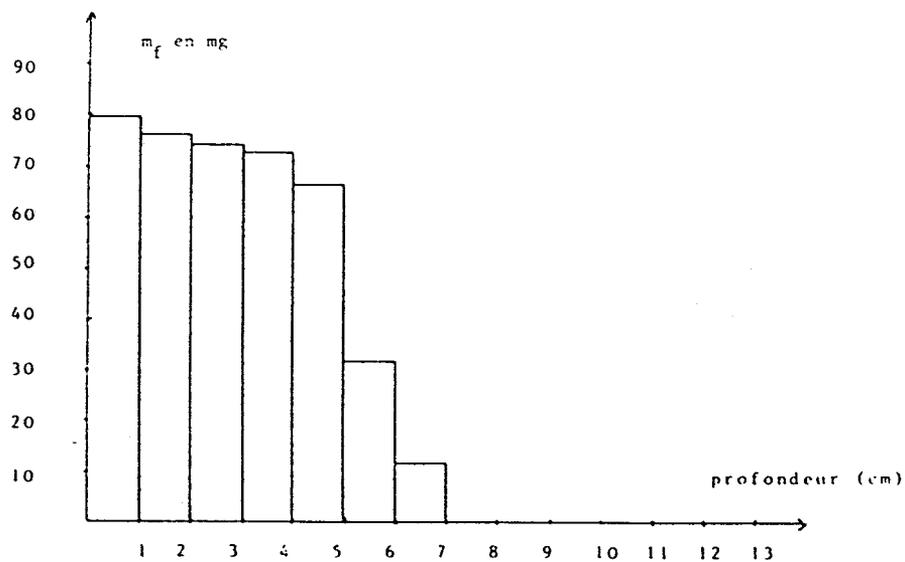


Figure 45 - Pénétration du plomb dans l'argile.

Les résultats contenus dans les tableaux XXVIII et XXXII montrent que l'argile peut jouer un rôle primordial dans la fixation de la pollution par le cadmium et le plomb.

La pénétration maximale d'un polluant peut être prévue en utilisant un "facteur de pollution" f_p défini comme la masse de polluant déposé par unité de surface entraînant une pollution à une profondeur de un mètre.

Ce facteur est calculé à partir des résultats de pénétration du polluant (tableaux XXVIII et XXXII).

Si m_t est la masse totale de l'ion métallique fixée sur l'argile (exprimée en kg), s la section de la colonne (en m^2) et l la profondeur maximale de pénétration dans la colonne (en m), le coefficient est donné par la formule:

$$f_p = \frac{m_t \times 1}{s \times l}$$

Dans le cas du substrat du site de Menneville, ce facteur est estimé pour le cadmium et le plomb.

$$f_p \text{ Cd} = 25 \text{ kg m}^{-2}$$
$$f_p \text{ Pb} = 202 \text{ kg m}^{-2}$$

3 - EFFET DE L'EAU DE PLUIE

Il est intéressant de prévoir une éventuelle propagation de la contamination, dans une argile chargée en polluant, sous l'action de l'eau de pluie.

Les polluants sont dosés dans l'eau de pluie utilisée comme lixiviat.

Les résultats sont donnés dans le tableau XXXIII.

polluant	concentration en mg l^{-1}
plomb	<0,1
zinc	3,6
cadmium	<0,1

Tableau XXXIII

La présence plus importante de zinc s'explique car la récupération de cette eau de pluie se fait par l'intermédiaire de gouttières en zinc.

Le pH de l'eau utilisée est de 6,05.

Trois colonnes, contenant chacune 1 gramme d'argile, sont chargées en plomb, zinc et cadmium (207 mg, 65 mg et 22mg). L'eau de pluie n'a pas entraîné la désorption de ces métaux. Lors d'une mise en décharge de ces polluants, la lixiviation par l'eau de pluie ne va donc pas propager la pollution en profondeur.

CONCLUSION

Les travaux réalisés dans le cadre de ce mémoire permettent de caractériser le sol de la décharge du site de Menneville et d'en constater l'hétérogénéité. Il est constitué de trois argiles différentes, de carbonate de calcium et de silice. La fraction argileuse adsorbe les cations par simple phénomène d'échange d'ions alors que la phase carbonate de calcium fixe certains polluants (notamment le plomb) par formation de carbonates.

Les résultats des essais effectués en laboratoire montrent que le substrat possède une capacité d'adsorption dépendant du pH, de la température et des électrolytes présents dans le milieu. Pour prévoir la pénétration d'un polluant dans le sol, il est donc indispensable de connaître tous ces paramètres. Ceux ci sont facilement déterminables lors des essais en laboratoire. Lors d'expériences réalisées sur le terrain, il faudrait également tenir compte de facteurs aussi aléatoires que les conditions météorologiques et aussi divers que les phénomènes physico-chimiques et biologiques susceptibles de se produire dans un sol naturel.

De plus les déchets industriels recouvrent une vaste gamme de produits organiques et minéraux et peuvent former des mélanges très complexes et réagir entre eux. Certaines réactions peuvent être bénéfiques (neutralisation de déchets acides par des déchets alcalins ou de la chaux), d'autres sont indésirables (réactions exothermiques, émanation de gaz toxiques, solubilisation de métaux lourds,...).

La caractérisation des polluants est insuffisante, car c'est l'eau provenant des déchets, des précipitations ou du ruissellement qui les entraîne dans le sol de la décharge. Il est donc important de connaître le bilan hydrique de l'exploitation. Certaines grandeurs, telle l'humidité initiale des déchets sont assez facilement quantifiables, d'autres le sont beaucoup moins (ruissellement, évaporation,...).

Tous ces phénomènes montrent la complexité du problème de mise en décharge, aussi celle ci implique des précautions particulières:

- Etude de la capacité de fixation qui est fonction de la composition minéralogique du sol, de l'épaisseur de la couche argileuse et des conditions climatiques.

- Bonne prévision des quantités admissibles sur le site et un contrôle continu des lessivats.

- Bonne gestion de la décharge afin d'éviter les mélanges incompatibles (acides et métaux lourds, solvants et goudrons,...).

Les résultats obtenus demandent à être complétés par la poursuite des études en laboratoire, particulièrement au niveau de l'adsorption, et à être confirmés par des essais sur le site même.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Recherche en casiers expérimentaux sur le comportement de résidus industriels polluants en décharge étanche. Conventions M.E.C.V n° 7847 et 7853 (1978).
- 2 - L. LEVESQUE, Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport n° 3. A.F.E.E.
- 3 - L. LEVESQUE, Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales. Rapport n° 4. A.F.E.E.
- 4 - JOURNAL OFFICIEL DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES, 229, 1980, p. 1-29.
- 5 - L. FISHBEIN, The science of the total environment, 1974, p. 341-371.
- 6 - S. CAILLERE et S. HENIN, Minéralogie des Argiles, Masson, Paris, 1963, p. 26-62.
- 7 - K.B. KRAUSKOPF, Introduction to geochemistry, International Student Edition, 1967, p. 176-201.
- 8 - S. HENIN, Décharge industrielle et milieu naturel, Colloque International, Lyon, 1981, p. 45-66.
- 9 - S. CAILLERE et S. HENIN, Minéralogie des Argiles, Masson, Paris, 1963, p. 200.
- 10 - S. CAILLERE et S. HENIN, Minéralogie des Argiles, Masson, Paris, 1963, p. 213.
- 11 - S. CAILLERE et S. HENIN, Minéralogie des Argiles, Masson, Paris, 1963, p. 172.
- 12 - S. CAILLERE et S. HENIN, Minéralogie des Argiles, Masson, Paris, 1963, p. 93.
- 13 - S. CAILLERE et S. HENIN, Minéralogie des Argiles, Masson, Paris, 1963, p. 173.

- 14 - T. HOLTZAPFFEL, Thèse, Lille, 1983.
- 15 - S. CAILLERE et S. HENIN, Minéralogie des argiles, Masson, Paris, 1963, p. 201.
- 16 - H. W. VAN DER MAREL et H. BEUTELSPACHER, Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 154-155.
- 17 - S. CAILLERE et S. HENIN, Minéralogie des Argiles, Masson, Paris, 1963, p. 101.
- 18 - L. R. MOREL, Thèse, Paris, 1956.
- 19 - H. FARRAH et W. F. PICKERING, Aust. J. Chem, 1976, 29, 1649-1656.
- 20 - G. PANNETIER et P. SOUCHAY, Chimie Générale, Cinétique Chimique, Masson, Paris, 1964, p. 264.
- 21 - G.S. UPADYA, C.C. BIDDAPA et N.G. PERUR, Proc. Indian, Natl, Sci. Acad, Part B, 1974, 40, (3), 311-314.
- 22 - J. WOLD et W.F. PICKERING, Chemical Geology, 1981, 33, 91-99.
- 23 - H. FARRAH et W.F. PICKERING, Chemical Geology, 1979, 25, 317-326.
- 24 - H. FARRAH et W.F. PICKERING, Aust, J. Chem, 1977, 30, 1417-1422.
- 25 - T. JACOBS, Revue de l'agriculture, Institut de Recherche Chimique, Tervuren, 1975, 6, 1556-1561.
- 26 - H. FARRAH et W.F. PICKERING, Water, Air and Soil Pollution, 1978, 9, 491-498.

A N N E X E

A partir des mesures de concentration par microsonde électronique des divers éléments chimiques de particules répertoriées (fig 46), a été réalisé une détermination de la formule minéralogique de la montmorillonite et de l'illite. La proportion en kaolinite dans l'échantillon est trop faible pour obtenir un résultat satisfaisant.

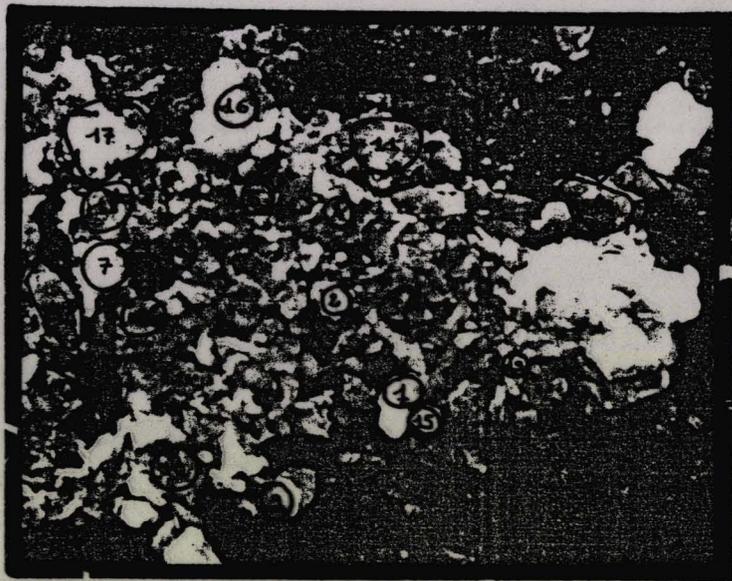


Figure 46 - Image électronique de l'échantillon analysé.

MONTMORILLONITES

N°	SiO2	Al2O3	MgO	Fe2O3	TiO2	K2O	Na2O	CaO
6	58,05	23,82	3,20	7,67	0,18	4,87	0,63	1,58
5	58,19	25,58	2,85	6,34	0,31	4,92	0,43	1,39
15	58,79	27,69	2,35	4,51	0,24	4,64	0,80	0,98
4	58,99	23,34	2,73	7,61	0,31	4,67	0,35	1,99
9	59,08	23,88	3,66	7,36	0,38	2,85	0,54	2,26
11	59,61	25,21	2,99	6,24	0,34	3,64	0,67	1,30
12	59,77	23,70	3,45	6,22	0,39	4,36	0,57	1,53
10	60,55	23,47	2,36	6,33	0,21	4,59	0,79	1,71
3	61,13	21,70	2,67	7,30	0,35	4,80	0,22	1,84
17	61,43	24,69	2,21	4,13	0,22	5,82	0,48	1,02
MOYENNE	59,56	24,31	2,85	6,37	0,29	4,51	0,55	1,56

16	69,07	18,55	2,14	4,26	0,36	4,04	0,65	0,92
1	74,15	14,89	1,77	3,69	0,30	3,92	0,20	1,07
2	76,74	13,42	1,64	3,48	0,31	3,19	0,19	1,02

ILLITES

19	52,99	31,66	1,88	2,98	0,39	9,18	0,36	0,57
20	54,03	31,12	2,10	3,21	0,26	8,17	0,38	0,73
18	55,56	29,88	2,17	3,36	0,27	7,50	0,51	0,76
13	60,84	22,08	2,02	5,10	0,52	7,88	0,54	1,01
14	56,75	24,78	2,14	6,17	0,95	7,39	0,65	1,25
7	54,90	23,88	2,27	7,73	0,07	9,69	0,36	1,09
8	54,35	23,55	2,72	6,68	0,16	7,97	0,38	2,00
MOYENNE	55,63	26,71	2,19	5,35	0,37	8,24	0,45	1,06

MONTMORILLONITES

	% massique	Form. Struct.
SiO2	59.56	3.859
Al2O3	24.31	1.760
MgO	2.85	0.261
Fe2O3	6.37	0.294
TiO2	.29	0.013
K2O	4.51	0.354
Na2O	.55	0.066
CaO	1.56	0.103

(SI AL) (AL FE MG TI) (K NA CA) O (OH) 2
3.86 0.34 1.42 0.29 0.26 0.01 0.35 0.07 0.10 10 2

ILLITES

	% massique	Form. Struct.
SiO2	55.63	3.493
Al2O3	26.71	1.977
MgO	2.19	0.205
Fe2O3	5.35	0.253
TiO2	.37	0.017
K2O	8.24	0.662
Na2O	.45	0.055
CaO	1.06	0.071

(SI AL) (AL FE MG TI) (K NA CA) O (OH) 2
3.49 0.51 1.47 0.25 0.20 0.02 0.66 0.05 0.07 10 2



Christian BARDEL : Etude de la fixation du cadmium, du plomb et du zinc
par un sol argileux de la région de Desvres

Diplome supérieur de recherche 1987

La fixation des polluants métalliques cadmium, plomb et zinc par un sol est fonction de sa composition minéralogique et chimique.

Les capacités de rétention dépendent de la nature du polluant, de la température, du pH et des électrolytes présents dans les lessivats.

La fraction argileuse du substrat, à forte teneur en montmorillonite, fixe les cations métalliques par échange d'ions. Ce processus suit la loi d'adsorption de LANGMUIR. Le carbonate de calcium contenu dans le sol retient le plomb par formation de carbonate. Dans la zone de pH considérée, qui est celle d'une eau de pluie normale, le zinc est principalement retenu en surface sous forme d'hydroxyde.

Les résultats obtenus en laboratoire, avec des échantillons de sol naturel, montrent que la propagation des polluants vers la nappe phréatique peut être stoppée si la couche argileuse est suffisamment épaisse.

Cependant ces conclusions demandent confirmation par des essais avec des quantités de polluants plus importantes sur le site de prélèvement du substrat étudié, durant plusieurs années.

Mots-clés : Pollution, Rétention, Adsorption, Sol, Argile.

Keywords : Pollution, Retention, Adsorption, Soil, Clay.

